

鉛および鉛合金の新化学研磨法とそのケーブル 鉛被への応用

山路賢吉* 大畠芳昭**

New Chemical Polishing Method of Lead and Its Alloys, and Their Applications for Lead Sheathed Cables

By Kenkichi Yamaji and Yoshiaki Ohata

Hitachi Electric Wire and Cable Works, Hitachi, Ltd.

Abstract

Largely due to their too much ductility or softness lead and its alloys have been considered difficult to make into specimens for microscopic examination. Several methods for obtaining them, such as the mechanical polishing method, microtome method, electrolytic or chemical polishing method, etc., have so far been studied, but none of them has emerged satisfactory. The mechanical or microtome method, for instance, demands a great skill if a wellpolished surface of the metal is to be produced.

On the other hand, the electrolytic polishing method is attended with an explosion hazard. Again, the conventional chemical polishing method with all its merits is open to the complaint that the mixture of glacial acetic acid and hydrogen peroxide used in the process tends to stink and develop undesirable heat during polishing. A new chemical method, in which a solution of the following composition is employed, has lately been developed by the writer as a result of the experimental research, and it promises high degree of adaptability to the chemical polishing:

| | | |
|-------------------------|-----------|--------|
| Hydrogen peroxide (35%) | | 20~40% |
| Lactic acid (75%) | | 60~80% |

Distinctive features of this method may be summarized as follows:

- (1) Being simple, it requires no specific skill for its application.
- (2) The polishing degree has little, if any, susceptibility to the composition of the bath.
- (3) No heating is caused during polishing.
- (4) This method is applicable to various types of lead alloys.

〔I〕 緒 言

鉛およびその合金の検鏡用研磨は、従来種々行われているが、実際にはなかなか困難なことである。非常に軟かいものであるから、一応平滑面をうるのは容易であるが、機械的研磨により表面にすりきずや塑性的流れを生じ、この影響をとりぞくことは容易ではない。

J. R. Vilella⁽¹⁾はエメリー紙にパラフィンと油の混合物をぬって研磨し、最後にバフで研磨する方法を述べているが、この方法では研磨面が加工されてその組織は変

化する。またガラス面に鑄造して平滑面をうる方法もあるが、鑄造し直す必要があるため一般的ではない。

マイクロームによる方法⁽²⁾、電解研磨法^{(3)~(6)}なども用いられているが、いずれも非常な熟練を要したり、また薬品が爆発する危険があつたりして簡便な方法とはいえない。また氷醋酸—過酸化水素による化学研磨法もよく用いられているが、非常な臭気を伴うこと、研磨中に発熱すること、液の組成および温度に非常に敏感であり、かつエッチングピット (etching pit) を生じやすいなどの欠点をもっている。

われわれは鉛およびその合金系の化学研磨法について

* ** 日立製作所日立電線工場

種々研究した結果、乳酸—過酸化水素による新しい化学研磨法により最も良好な研磨面をうることを見出したので、その方法およびそのケーブル鉛被への応用例について報告する。

〔II〕 従 来 の 研 磨 法

鉛および鉛合金の検鏡用研磨法として従来用いられている方法を大別し簡単に説明を加えると下記のようなになる。

(1) 機械的研磨法

一般の金属および合金を研磨する方法であり、まずエメリー紙で磨き、つぎにバフ研磨をした後最後の仕上げ研磨としてフェルト、ネルなどの上で軽く擦り金属光沢面をうることができる。

エメリー紙で磨く場合軟い材料であるから注意を要する点は、このエメリーの粉が鉛に象眼され、組織を誤認しやすいことである。また回転バフ仕上げは速度が大きいため研磨に際し力を入れると表面組織に流れを生じやすい。研磨材としては、最初は良質のアルミナ粉または酸化クロムを用い、後清水のみを使用する。仕上げ研磨として、新しい乾燥したフェルト、ラシヤまたはネルなどの上で軽く擦ると光沢面がえられる。この場合、布類が湿っていると金属光沢面をえられないことが多い。なお上記のような機械的研磨の際に滑剤としてガソリン、アルコール、油または流動パラフィンを用いると好結果がえられる⁽¹⁾⁽⁷⁾。しかし、この方法は、非常な熟練と時間を要することが欠点である。

(2) ミクロトームによる方法

(1) による方法では、顕微鏡組織の観察に適する面をうるのは困難である。それ故鋭利な双物で表面をうすく切りとつて平らな面をえようとするミクロトームによる方法⁽⁸⁾が種々考案されている。しかしミクロトームで切断した後、そのまま腐蝕を行い、顕微鏡によつて組織の観察ができるような切断をうるためには、双のとぎ方と、ミクロトームの操作に熟練を必要とする。

E. E. Schumach と G. M. Bouton⁽²⁾ は特別な試料の保持法と木のみで行う方法を考案している。また J. F. Christmann⁽⁶⁾ は旋盤によつても回転速度を適当に選り適切な切削角をもつて行えば良好な面をうるといわれている。

(3) 電解研磨法

鉛の電解研磨については J. A. Jacquet⁽³⁾ が過塩素酸と氷醋酸の混合液を用いて電解研磨を始めて行った。

その後 L. Koch と H. Staunau⁽⁹⁾ は鉛の電解研磨について研究し、99.99% 鉛板の研磨液としてつぎのようなものを報告している。

| | |
|-------------------|--------|
| 過塩素酸 ($d=1.67$) | 107 cc |
| 無水醋酸 | 385 cc |
| 水 | 20 cc |

温 度: 20°C

電解時間: 15 min

電流密度: 10 A/dm²

その後、C. Chalin と I. Epelboin⁽¹⁰⁾ は鉛の電解研磨液としてつぎのようなものを提案している。

(a)

| | |
|------|--------|
| 過塩素酸 | 352 cc |
| 無水醋酸 | 628 cc |
| 水 | 20 cc |

電流密度: 14 A/dm²

(b)

| | |
|------|--------|
| 過塩素酸 | 105 cc |
| 無水醋酸 | 388 cc |
| 水 | 20 cc |

電流密度: 11 A/dm²

また A. W. Moulen⁽⁵⁾ は硼弗化水素酸を用いて Pb—Sn 合金の顕微鏡組織観察用試料の電解研磨について報告している。

以上のべた方法についてわれわれは研磨を行つてみたが、板のような簡単な形状のものは電解研磨によつて非常に良好な面をうることができるが、複雑な形状のものは電流密度を一様にすることができず、また過塩素酸と醋酸の混合液は爆発の危険があり、硼弗化水素酸は有毒であるから簡便な方法とはいへない。

(4) 化学研磨法

鉛および鉛合金の化学研磨液としては過酸化水素水と氷醋酸の混液が推奨されている⁽¹¹⁾。その液組成はつぎのようである。

| | |
|--------------|----------|
| 過酸化水素水 (35%) | 100 cc |
| 氷 醋 酸 | 20~25 cc |

しかしわれわれの実験したところでは、この場合氷醋酸の量を 30~50 cc にした方が好結果がえられた。また氷醋酸の量は Sn, Sb などの含有量によつて変化させる必要がある。液温は発熱により上昇するから固体炭酸ガスなどによつて冷却し、常に 30°C 以下に保つことが大切である。この方法を行うには、まず研磨紙に流動パラフィンを流したもので 0 番まで試料を研磨し、その後ガソリンで清浄にし、上記の研磨液で化学研磨を行つた後腐蝕、検鏡する。この方法によれば短時間でなんらの熟練を必要とせず、またどのような複雑な形状のものでも容易に研磨できるが、いちどるしく刺戟性の臭気を発する故ドラフトのあるところで研磨することが賢明である。

〔III〕 新しい化学研磨法 (著者の方法)

上述したように鉛および鉛合金の研磨には種々の方法があるが、簡便な方法としては化学研磨法が良好であるが氷酢酸一過酸化水素法は刺戟の強いガスの発生のため研磨には相当の忍耐を必要とする。

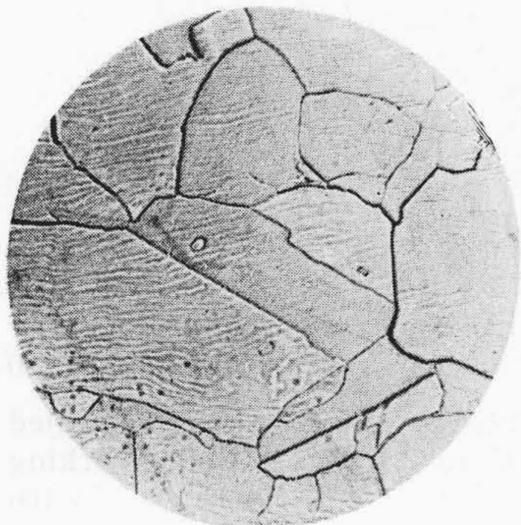
われわれは種々実験を重ねた結果、乳酸一過酸化水素による新しい化学研磨法を見出したので、以下その概要ならびにこれに附随した腐蝕法について述べる。

まず試料を流動パラフィン滑剤としてエメリー紙の00番まで磨く。この際発熱したり研磨面の組織変化を防ぐためには、試片をエメリー紙の上で力を加えず軽く動かす必要がある。つぎにベンゼンで表面を清浄にし下記のような腐蝕液に数秒間浸漬した後研磨液に数分間浸漬する。このような操作を2~3回くり返すと純鉛(99.98%)については第1図に示すような組織がえられ、結晶粒界は明瞭に現われる。同じ試料を氷酢酸一過酸化水素

で研磨する際、冷却剤を使用しなければ液温の上昇のため結晶粒の成長が起り第2図のようになる。第3図は乳酸一過酸化水素水の研磨液に20分間浸漬したもので全面的に小さなエッチング・ピットが認められる。

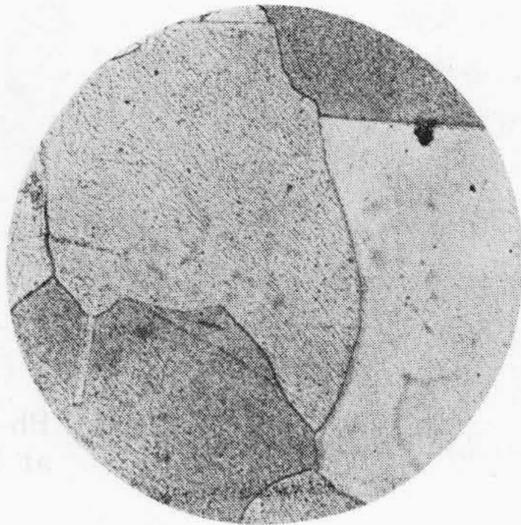
| | | | |
|-----|---|------------|-------------|
| 研磨液 | { | 35% 過酸化水素水 |20~40% |
| | | 75% 乳酸 |60~80% |
| 腐蝕液 | { | モリブデン酸 |15 g |
| | | 硝酸 |150 cc |
| | | 水 |450 cc |

なお、研磨後腐蝕液に1分間浸漬すると第4図および第5図に示すようなマクロ組織がえられる。第4図は金型鑄造の試料で第5図はイソライト鑄型に鑄込んだ徐冷試料である。この方法を使用する場合注意しなければならないことは新しく作製した研磨液では研磨は良好でなくエッチング・ピットが発生しやすいが、使用するにしたがい少量の鉛が溶解込み良好な結果がえられるようになる。またこの研磨液の寿命は相当長い1時間くらい



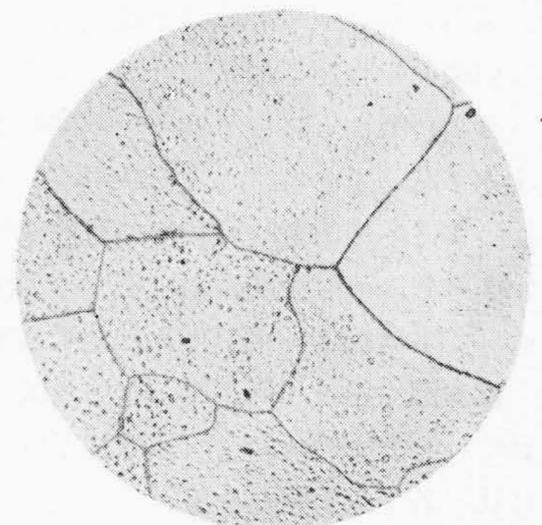
第1図 著者の方法で研磨した純鉛 (×100)

Fig. 1. Pure Lead Polished by Writer's Method (×100)



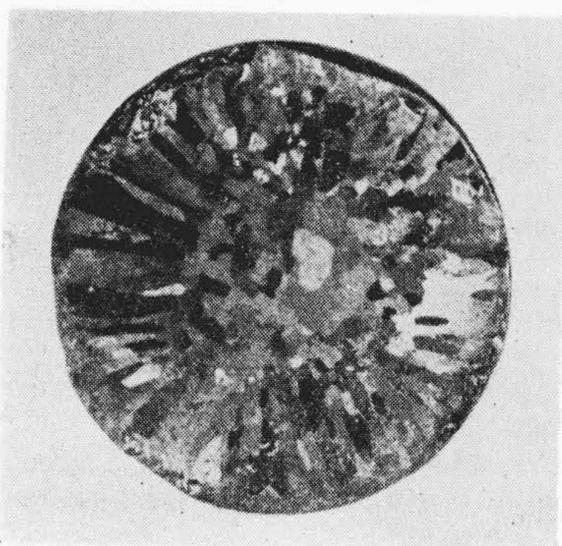
第2図 従来の方法で研磨した純鉛 (×100)

Fig. 2. Pure Lead Polished by Former Method (×100)



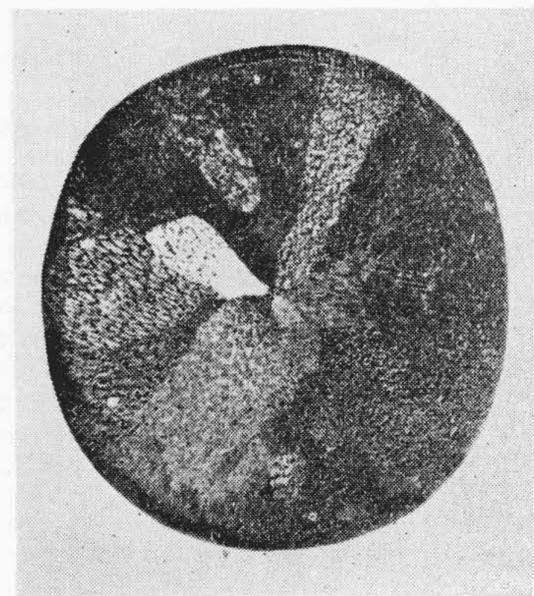
第3図 著者の方法で研磨した純鉛 研磨時間 20分 (×100)

Fig. 3. Pure Lead Polished by Writer's Method Polishing Time: 20 min (×100)



第4図 純鉛のマクロ組織 (急冷) ×2

Fig. 4. Macro Structure of Pure Lead (Rapid Cooled) ×2



第5図 純鉛のマクロ組織 (徐冷) ×2

Fig. 5. Macro Structure of Pure Lead (Slow Cooled) ×2

使用すると過酸化水素水を少量補充する必要がある。この方法の特長は、設備を要せず、臭気がなく、発熱量も少く、したがって組織変化のおそれがなく、比較的各種の鉛合金について行うことができ、また従来の方法に比べて熟練を要しない点である。

〔IV〕 新研磨法と従来の研磨法との比較

種々の鉛合金を乳酸-過酸化水素系（新しい研磨法）および氷醋酸-過酸化水素系で研磨し、それぞれ研磨可能な成分範囲を定め、両法を比較した。その結果を概括すると第1表のようになる。

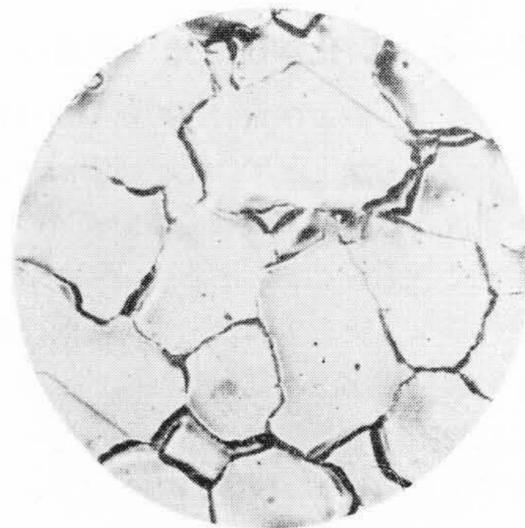
この表に示すように著者の新化学研磨法は従来の研磨法に比べて適用範囲も広く良好な研磨面をうることができる。しかし添加元素量が多くなってくると研磨は漸次困難となる。

〔V〕 新化学研磨法の応用

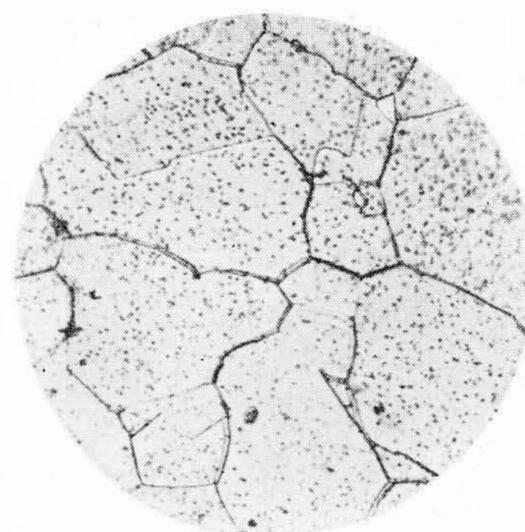
著者の新化学研磨法は上述のように非常に簡便で良好な研磨面を容易に得ることができるので、各種鉛被用鉛合金の研究ならびにケーブル鉛被の事故究明などに利用すると有効である。

つぎに応用例として数種の鉛被用合金、鉛被内の酸化物の挙動、流動模様、偏析部分および疲労破壊部などについて本研磨法を用いてえた顕微鏡写真を示す。

第6図は鉛被用鉛合金として我国において広く用いられている Pb-Sn 合金の顕微鏡写真で、結晶粒界が純鉛に比べ若干太く現われる。



第6図 Pb—1.88% Sn 合金 ×100
Fig.6. Pb—1.88% Sn Binary Alloy ×100

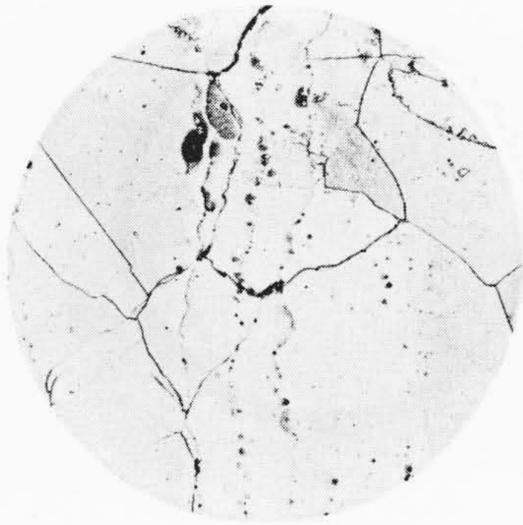


第7図 Pb—0.1% As 合金 (加工後 200°C×1h 焼鈍) ×100
Fig.7. Pb—0.1% As Binary Alloy, Annealed at 200°C for 1h. after Cold Working ×100

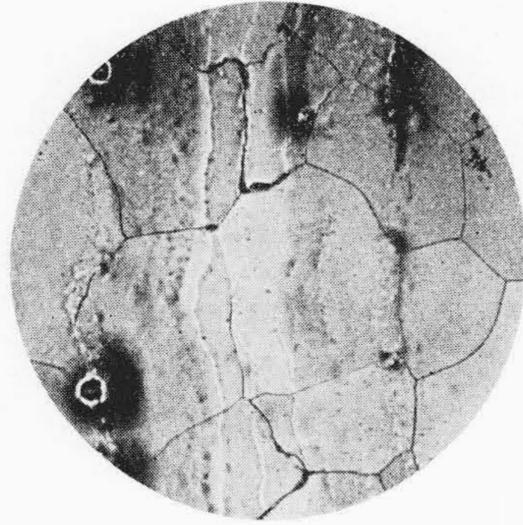
第1表 新旧化学研磨法の比較

Table 1. Comparison between New Developed and Former Chemical Polishing Method

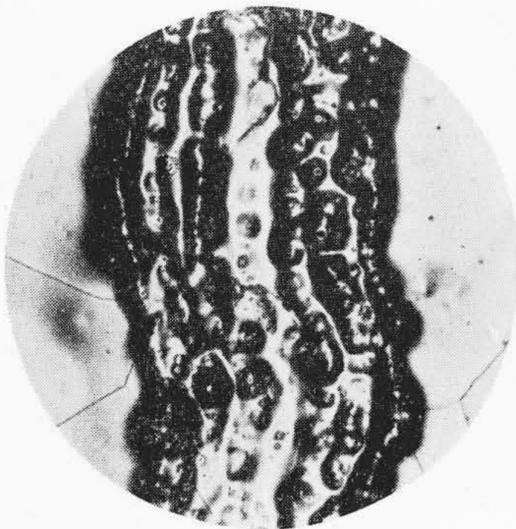
| 添加元素 | 従来の研磨法 (醋酸-過酸化水素系) | | 著者の研磨法 (乳酸-過酸化水素系) | |
|------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|------------------------------|
| | 適用範囲 | 研磨状態 | 適用範囲 | 研磨状態 |
| (純鉛) | — | 良好な研磨面をうるが粒界が太く出る。 | — | 非常に良好な研磨面をうる。エツチング・ピットも少い。 |
| Sb | <2.0% | Sb>0.5%以上では腐食生成物が粒界に網状に生じ、研磨面は良好でない。 | <0.5% | 研磨面はあまり良好でない。エツチング・ピットが多い。 |
| Sn | <2.5% | 液温、液の組成敏感で etching pit が生じやすい。 | <2.5% | 氷醋酸-過酸化水素系に比べ良好である。 |
| Bi | — | 良好な研磨面をうることはできない。 | <1.0% | 結晶粒界が明瞭でない。 |
| Zn | — | 良好な研磨面をうることはできない。 | <0.2% | 非常に良好な研磨面をうる。 |
| Cd | — | 良好な研磨面をうることはできない。 | <0.2% | 非常に良好な研磨面をうる。 |
| As | <1.5% | 良好な研磨面をうるが液温、液の組成に敏感で熟練を要す。 | <1.0% | 良好である。 |
| Cu | — | 過共晶組成では研磨できない。亜共晶では可能であるが、良好でない。 | <0.1+ | 過共晶組成では粒界に腐食生成物が生じ、あまり良好でない。 |
| Ag | <0.7% | あまり良好ではない。 | <0.7% | 良好である。 |
| Ca | — | 良好な研磨面をうることはできない。 | <0.2% | 非常に良好な研磨面をうる。結晶粒界も明瞭である。 |
| Na | — | 良好な研磨面をうることはできない。 | <1.0% | 非常に良好な研磨面をうる。結晶粒界も明瞭である。 |



第 8 図 Fig. 8



第 9 図 Fig. 9



第 10 図 Fig. 10



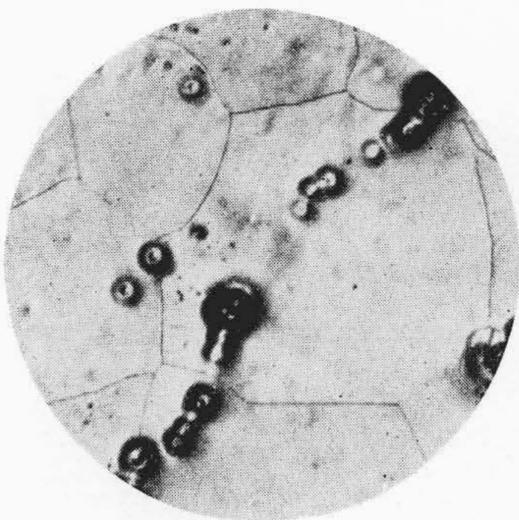
第 11 図 Fig. 11

第 8~11 図

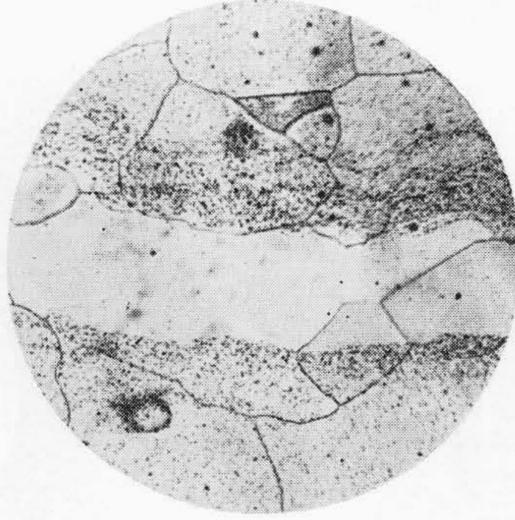
ヒドロリック被鉛機で押出した
鉛被溶着部における酸化物の挙動
×100

Fig. 8~11.

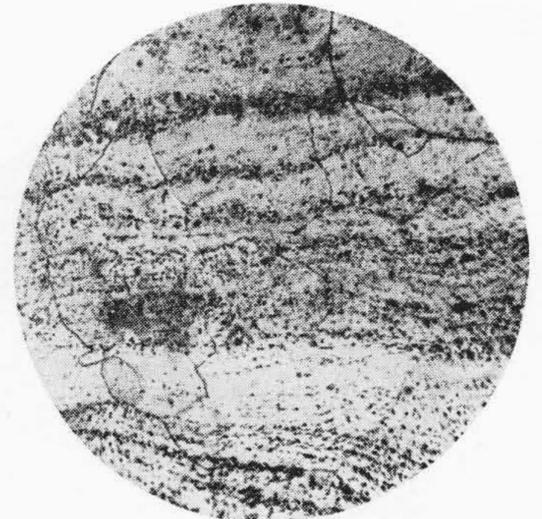
Behaviour of Oxides at Weld
Part in a Lead Sheath Ex-
truded on a Hydraulic Press
×100



第 12 図 Fig. 12



第 13 図 Fig. 13



第 14 図 Fig. 14

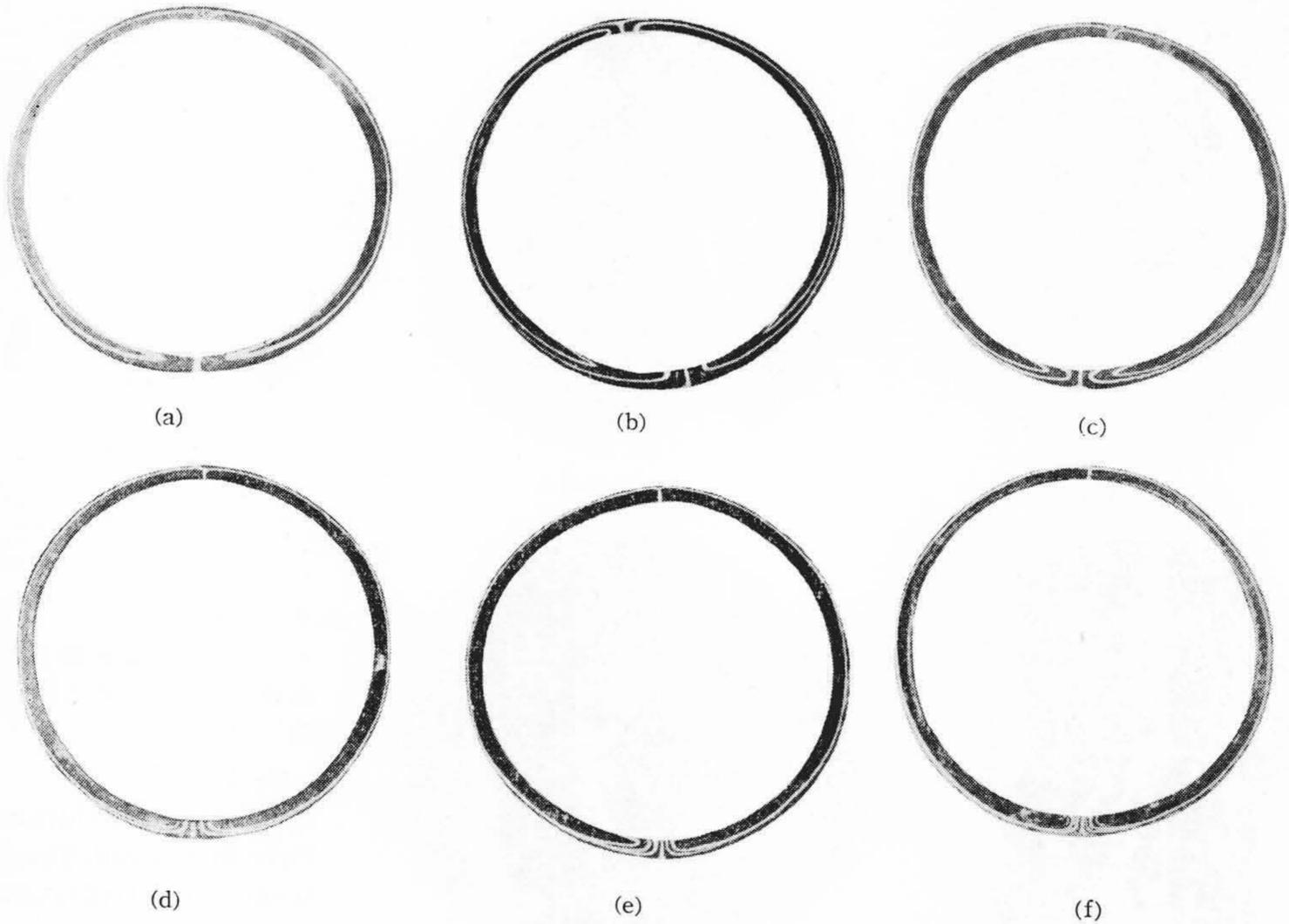
第 12~14 図 連続被鉛機で押出した鉛被溶着部における酸化物および非金属介在物の挙動
×100Fig. 12~14. Behaviour of Oxides and Non-Metallic Inclusions at Weld Part in
a Lead Sheath Extruded on a Screw Press
×100

第 7 図は 25% 冷間加工後 200°C×1 h 焼鈍した Pb—0.1% As 合金の写真で β 相の全面的析出ならびに結晶粒界移動 (Grain Migration) が見られる。

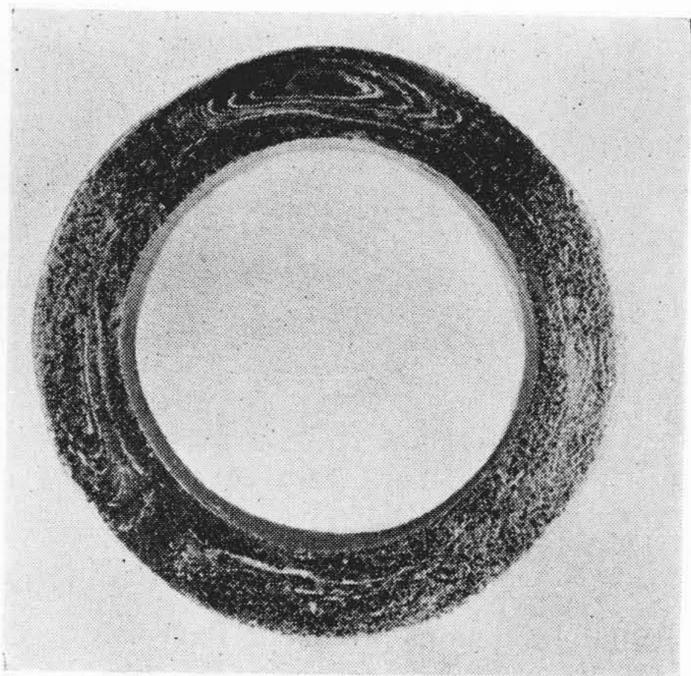
第 8 図~第 11 図にヒドロリック型被鉛機で押出した鉛被溶着部における酸化物の挙動を示す。図中周囲のぼけた黒い部分が鉛の酸化物で、第 8 図ならびに第 9 図には酸化物が少なく、第 10 図、第 11 図になるにしたがい酸化物の多いことがわかる。第 11 図中央部の結晶粒が著しく小

さいのは微小酸化物のためである。被鉛作業の際溶着部に酸化物が集まると、鉛被事故の原因を形成するので、この方法によつて鉛被中に存在する酸化物をたえず監視することが健全な鉛被を製造する上に最も必要である。

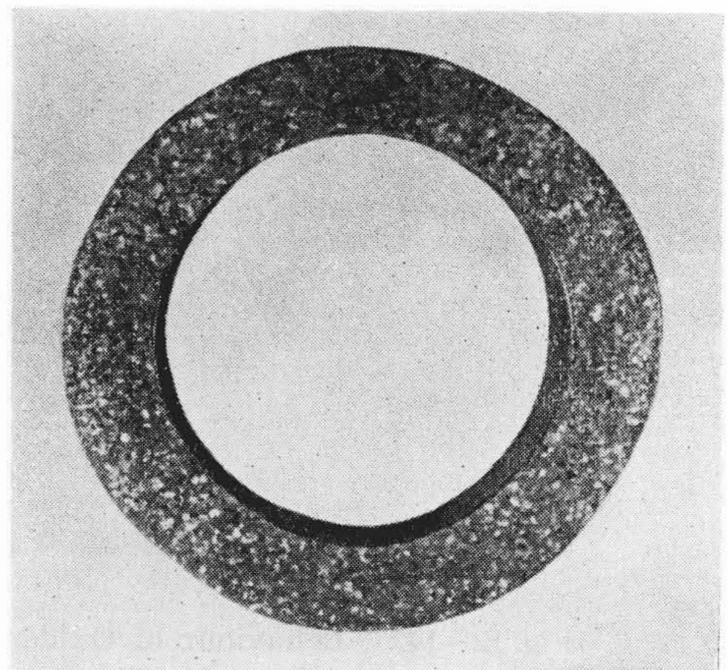
第 12 図~第 14 図に連続被鉛機で押出した鉛被溶着部における酸化物および非金属介在物の挙動を示す。第 12 図は黒斑状の酸化物の存在を示し、第 13 図および第 14 図は微細な酸化物および非金属介在物の層状に存在する状態



第15図 ヒドロリック被鉛機で押出した鉛管の横断面
 (新, 旧両チャージの境界の変化) ×1/2
 Fig. 15. Cross-Section of Lead Tube Extruded on a Hydraulic
 Press (Progressive Elimination of Old Change, Following
 Renewal of the Metal) ×1/2



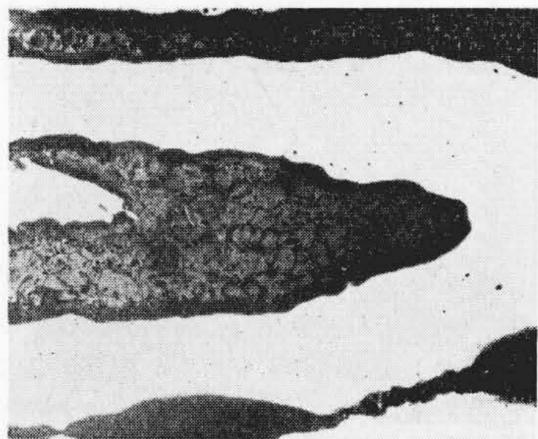
第16図 連続被鉛機で押出した鉛管の横断面
 (研磨のまゝ)
 Fig. 16. Cross-Section of Lead Tube Ex-
 truded on a Screw Press
 (Polished State)



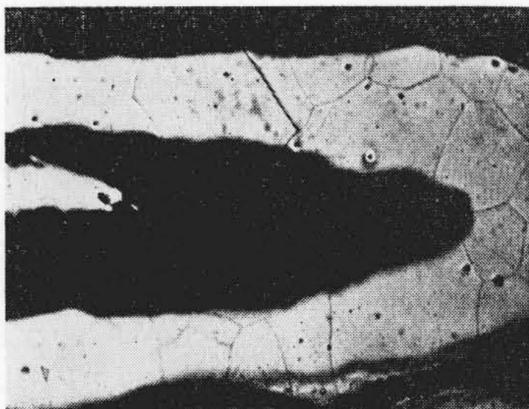
第17図 連続被鉛機で押出した鉛管の横断面
 (研磨後腐蝕)
 Fig. 17. Cross-Section of Lead Tube Ex-
 truded on a Screw Press
 (Etched after Polishing)

を示す。これらが溶着部附近における流線模様を形成するわけであるが、この際注目できることは鉛の結晶粒界はこれらを横切つて存在し、結晶粒の成長をあまりさまたげていない点である。

第15図はヒドロリック型被鉛機で押出した鉛管の横断面を示す。新旧両チャージの境界には微細な酸化物およびその他の非金属介在物のために流線模様が現われる。まず新チャージは(a)に示すように鉛被の内側に現わ



第18図 Fig. 18



第19図 Fig. 19

第18~19図 連続被鉛機で押出した Pb—0.8% Sb 合金鉛被内の偏析部分

Fig. 18~19. Segregation Part in a Antimonial Lead (0.8%Sb) Sheath Extruded on a Screw Press ×50



第20図 疲労破壊した鉛表面

Fig. 20. Surface Crack of Lead by Fatigue Failure

れ、押出しの進むにしたがい漸次 (b), (c), (d), (e) と変化し、新旧両チャージの境界は下部溶着線へ移行し、遂に (f) のようになる。

第16図および第17図に連続被鉛機で押出した鉛管の横断面を示す。前者は研磨のままであり、後者は研磨後腐蝕したもので、流動模様およびマクロ組織がそれぞれ明瞭に現われている。

第18図および第19図は連続被鉛機で押出した Pb—0.8% Sb 合金鉛被内に現われた偏析部分を示す。中央部に示した Sb の多く偏析した部分はきわめて腐蝕されやすく、軽く腐蝕すると第18図に示すように偏析した部分内の組織がうかがわれるが、偏析しない部分の結晶粒界は未だ判明しない。その後腐蝕を進めると第19図のように中央部は真黒になるが、偏析しない部分に結晶粒界が現われてくる。この偏析部分を化学分析してみると 5.7% の Sb を含んでいた。

第20図は曲げ疲労により破壊した純鉛の表面組織を示す。この図からわかるように破壊は粒界から進行していることがわかる。

[VI] 結 言

鉛および鉛合金の化学研磨法について種々研究した結果、乳酸—過酸化水素混合液を用いる新しい方法を見出した。この新しい方法は従来の化学研磨法に比べて下記のような種々のすぐれた特色をもっている。

(1) この方法は簡便で熟練を要しない。

(2) 研磨状態は液の組成にあまり影響されない。

(3) 研磨中に熱を発生しない。

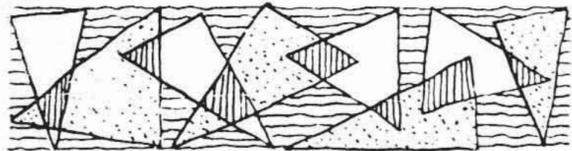
(4) この方法は種々の鉛合金に適用できる。

終りに御鞭撻を頂いた日立製作所日立電線工場久本課長、山本主任ならびに種々実験上援助を頂いた厨川、藤田、大内の諸君に厚く御礼申し上げる次第である。

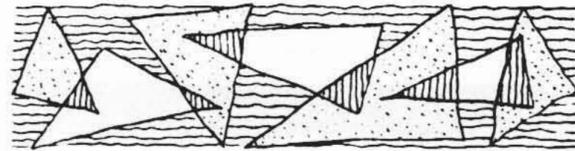
参 考 文 献

- (1) J.R. Vilella: Metals Hand-book, 955 (1948)
- (2) G. M. Bouton: Proc. A.S.T.M., 32, 569 (1932)
- (3) 田島榮: 電解研磨と化学研磨 86 (産業図書, 昭 27)
- (4) J. R. Vilella, D. Beregekoff: Ind. Eng. Chem., 19, 1049 (1927)
- (5) A. W. Moulen: J. Electro Chem. Soc., 99, 133 (1952)
- (6) J.F. Christmann: C.I.G.R.E., 231 (1952)
- (7) 田中, 吉広: 金属, 22, 196 (1952)
- (8) D. Beregekoff: Ind. Eng. Chem., 19, 1049 (1927)
- (9) L. Koch, H. Staunau: Metallwirtschaft, 20, 752 (1941)
- (10) C. Chalin, I. Epeiboin: Rev. Gén. élec., 57, 254 (1948)
- (11) 三島, 深沢: 金属, 23, 468 (1953)





特許の紹介



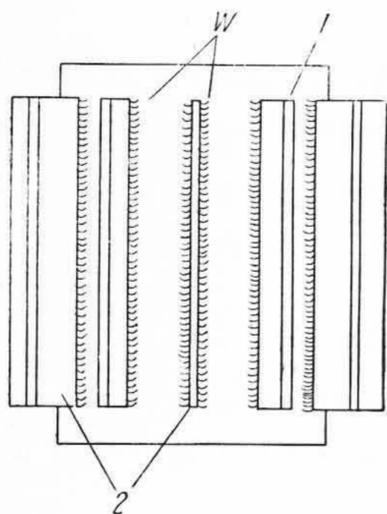
特許 第 205685 号

山口 又 右 衛 門

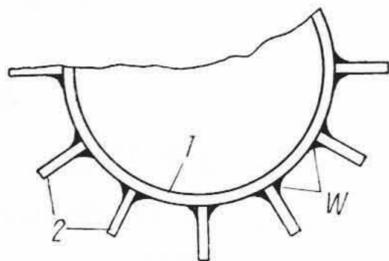
溶 接 冷 却 ヒ レ

タンクの外周に直状隆骨形の冷却ヒレを溶接によつて固定するにあたりベタ溶接でゆくと歪曲しないで仕上げるのが至難である。これを逃げる方法として所々間をおいて溶接することやヒレの左右両側面を点々交互に溶接する千鳥型などが試みられるが、前者はタンクからヒレへの導熱作用が悪く、また後者は溶接作業に難渋する上さらに導熱作用も万全とはいえないものである。第1図および第2図はヒレ付タンクの正面図および平面図、第3図はタンク1にヒレ2をWのごとくベタ溶接したときのヒレの歪曲を点線で示し、第4図は千鳥型溶接を示す。本発明は第5図および第6図に示すように所々間

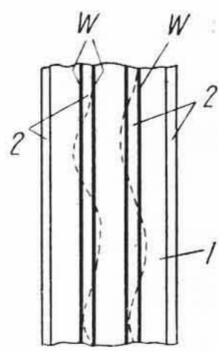
をおいた溶接によつてヒレの歪曲をさけ、溶接箇所 W_1 , W_2 , W_3 の間をグラファイト G (水硝子で練合せたもの) で埋め、その上に F のごとく接着剤 (フラン樹脂) をほどこして安定ならしめたものである。かくすれば特別煩鎖な溶接施工によらずとも薄肉のヒレでも仕上り形状を良好となし、また熱伝導性もきわめて良好なヒレがえられる。(宮崎)



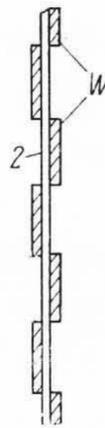
第1図



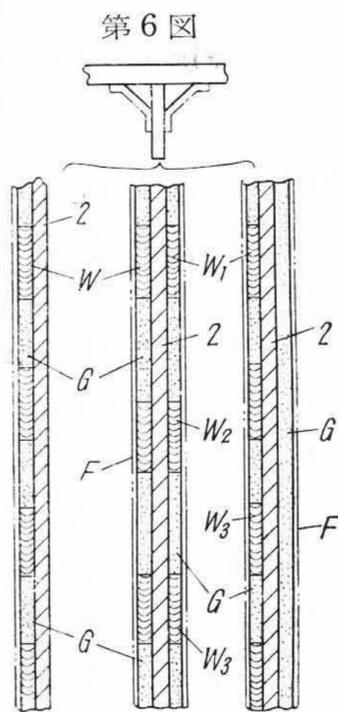
第2図



第3図



第4図



第5図

第6図

Vol. 16

日 立 造 船 技 報

No. 2

◇ 目 次 ◇

| | |
|--|-------------|
| 溶接による収縮変形ひずみの研究 (2)..... | { 山 内 俊 平 |
| 切削液の注油方式の研究..... | { 中 井 恒 男 |
| 亜鉛メタリコンの海水腐蝕試験およびはく離に関する研究..... | { 倉 田 忠 雄 |
| 船用ディーゼル機関主要しゅう動部の表面あらさに関する研究..... | { 中 村 直 重 |
| ペンストックの縦溶接継手の残留応力緩和法..... | { 倉 田 忠 雄 |
| アルミニウム管を拡管法にてアルミニウム管板に取りつけた場合の固着力について..... | { 伊 藤 義 典 |
| | { 山 内 俊 平 |
| | { 中 国 井 恒 男 |
| | { 斎 藤 敏 之 |
| | { 斎 藤 禎 三 郎 |

製品紹介
特許・新案紹介 (25)

本誌につきましての御照会は下記発行所へ御願致します。

発行所

日立造船株式会社技術研究所

大阪市此花区桜島北之島町60