

# ケーブル被覆用鉛の結晶成長におよぼす 各種元素の影響

山路賢吉\* 大畠芳昭\*\*

## The Effect of Various Elements on Grain Growth of Lead for Cable Sheathing

By Kenkichi Yamaji and Yoshiaki Ōhata  
Hitachi Electric Wire and Cable Works, Hitachi, Ltd.

### Abstract

The addition of some elements to pure lead results in a certain degree of grain refinement, producing fine-size grains. It may be said that, all other factors being equal, over a wide range of sizes, the smaller the grain-size of the material under stress the poorer its creep resistance, but the greater its ductility as indicated by its extension to failure. Notwithstanding, a fine, even grain size is considered desirable in general to ensure the adequate ductility and resistance to fatigue of the lead sheath. As the extrusion temperature of most cable presses ranges from 200 to 250°C, the lead grain is liable to start growing during extrusion process, with consequent loss in ductility. For this reason, control of extrusion temperature is very important for the manufacture of lead and its alloy if a better lead sheath is to be obtained.

The writers studied the effect of the addition of small amount of such common elements as Sn, Sb, As, Ca and Cu, on the growth of its grain at 150, 200 and 250°C. The results of the experiments are as summarized below:

- (1) From the process of grain growth of lead and its alloys the mean diameter of grain,  $D$ , was found to follow the relationship  $D=At^n$ , where  $A$  represents constant,  $n$  grain growth exponent and  $t$  annealing time.
- (2) Grain growth exponent of pure lead is about 0.5 at the temperature 100 to 150°C but beyond this range,  $n$  increases rapidly with temperature rise.
- (3) In case other elements are added to pure lead, the grain growth exponent becomes smaller according as the annealing temperature is lowered and the amount of any specific addition percent is increased. The degree of change, however, has proved to be dependent upon the kind and amount of element added and phase change.
- (4) When the amount of addition is 0.1% by atomic weight, the addition of Cu, and particularly of Ca proved to have favourable suppressing effect on the grain growth of pure lead than Sn, Sb, or As at 250°C.

### 〔I〕 緒 言

近來電力ケーブルの発達にともない OF ケーブル、ガス圧ケーブルなどに使用される鉛被に対しては、高度の材料的性質特に耐クリープ性、耐疲労性が要求されてい

る。このために多くの鉛合金が研究されているが、著者などは被鉛温度が鉛被の機械的性質に大きな影響をおよぼすことに着目し、この問題を被鉛温度附近における結晶成長の観点よりとりあげ研究を行うこととした。

L. M. T. Hopkin 氏<sup>(1)</sup>によれば Pb—0.85% Sb 合金において押出温度の上昇とともに結晶粒の大きさは増大

\* \*\* 日立製作所日立電線工場

し、疲労強度は減少することを述べている。また Pb-Cu (Cu: 0.005~0.1%) 合金ではある範囲内で結晶粒度が大きくなるにしたがいクリープ強度が低下することを認めている。R. C. Gifkins 氏は<sup>(3)</sup> Pb-Tl 合金において結晶粒の大きくなるにしたがい最小クリープ速度は若干減少した後いぢるしく上昇すると報告している。

鉛の耐疲労性は S. Beckinale 氏, H. Waterhouse 氏などによれば<sup>(4)</sup>他元素の添加により改良される効果が大いだが、結晶粒度には無関係であると報告している。しかしながら鉛およびその合金の耐クリープ性は結晶粒度により大きく左右され、結晶粒度が微細な材料は一定の応力下ではクリープ抵抗が低い破断までの伸びにより示されるようにじん性は大きくなる<sup>(2)</sup>。それ故一般的にいつて鉛被が適当なじん性と耐疲労性を保つためには微細で均等な結晶粒度を示すことが望ましい。他の諸性質を改良するために鉛に他元素を添加すると普通結晶粒の微細化が生ずる。しかしある種の合金、たとえば E 合金 (Sn: 0.4%, Sb: 0.2%) では押出時にかなりの結晶粒成長が生じ、その結果じん性が少くなるので、押し後ただちに水冷して結晶粒の成長をふせぐことも行われている。<sup>(5)</sup> また鉛および鉛合金について押出温度と結晶粒度の対数とは、ほぼ直線的関係を示すことも知られている。<sup>(5)</sup>

以上のように押出温度により鉛被の結晶粒度が変化

し、このため鉛被の諸性質を左右することになるので押出作業時における結晶粒の調整が必要となる。しかしながらこの点については未だほとんど研究されていないので著者などは 100~250°C における純鉛の結晶成長およびそれにおよぼす各種添加元素ならびにその量の影響について実験を行った。

なお一般に金属結晶粒の成長に影響をおよぼす因子としては温度、合金組成、不純物、方位、加工歪などが考えられるが<sup>(6)</sup>著者などは本実験では加工歪を一定とし、温度および合金組成などの影響のみについて調べることとした。

## 〔II〕 試料および実験方法

実験に供した鉛の純度は 99.98% であり、各種合金元素はできるだけ高純度のものをえらんだ。

第1表に供試添加元素の種類と量を示す。なお表中の%はすべて分析値である。

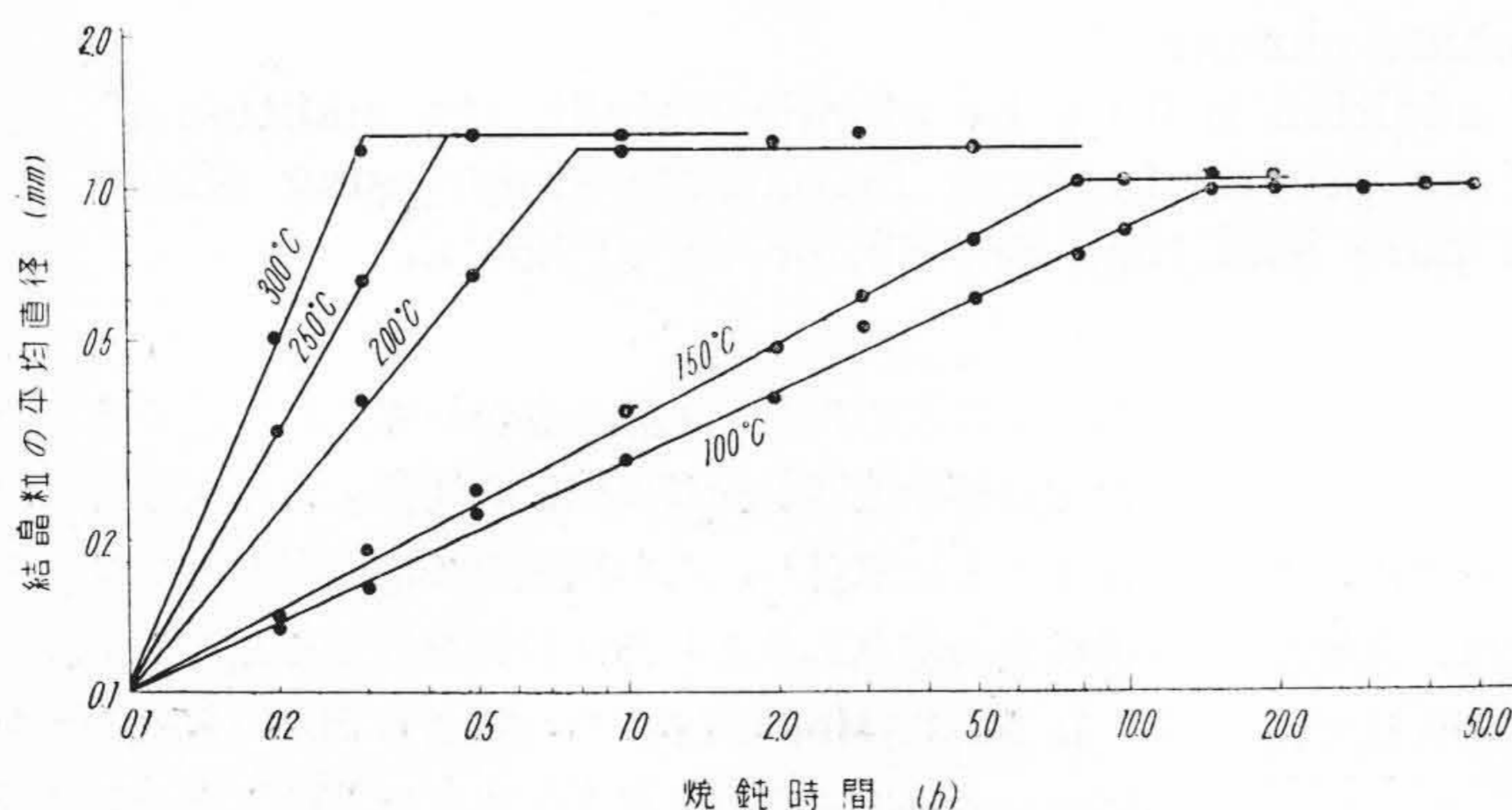
試料の鑄造温度は融点より 100°C 高くし、鑄鉄製鑄型 (20 mm×20 mm×150 mm) を使用した。えられた鑄物を常温に1週間放置した後オルゼン型圧縮試験機で25%常温で加工し、これを切断して実験試片とした。

試片の加熱にはニクロム線巻き電気炉を用い、温度誤差範囲は ±1°C にとどめた。また結晶粒度の測定には著者などの見出した新しい化学研磨法<sup>(7)</sup>を用いて顕微鏡

第1表 使用した添加元素の分析結果  
Table 1. Analytical Results of Adding Elements Used

添加元素	分 析 結 果 (重量%)						
	1	2	3	4	5	6	7
Sn	0.10 (0.17)	0.21 (0.33)	0.47 (0.87)	1.02 (1.73)	2.00 (3.44)	3.02 (5.10)	3.97 (6.80)
Sb	0.11 (0.17)	0.18 (0.34)	0.51 (0.85)	1.03 (1.69)	2.02 (3.36)	2.97 (5.00)	—
As	0.03 (0.08)	0.05 (0.14)	0.09 (0.28)	0.15 (0.41)	0.32 (0.83)	0.69 (1.91)	1.02 (2.72)
Ca	0.005 (0.025)	0.010 (0.05)	0.016 (0.07)	0.023 (0.12)	0.035 (0.18)	0.047 (0.26)	0.10 (0.52)
Cu	0.02 (0.07)	0.04 (0.10)	0.06 (0.20)	0.08 (0.26)	0.10 (0.33)	0.19 (0.61)	—

注: ( ) は原子%である。



第1図  
種々の焼鈍温度における純鉛の結晶成長

Fig. 1.  
Grain Growth of Pure Lead at Various Annealing Temperatures

組織を検出し、ある一定の長さの直線 ( $l$ ) によって切られる粒の数 ( $N$ ) を求め  $\frac{l}{N}$  の値を結晶粒の平均直径とした。なお測定は諸片の 9 箇所について行いその平均値を求めた。

〔III〕 純鉛の結晶成長

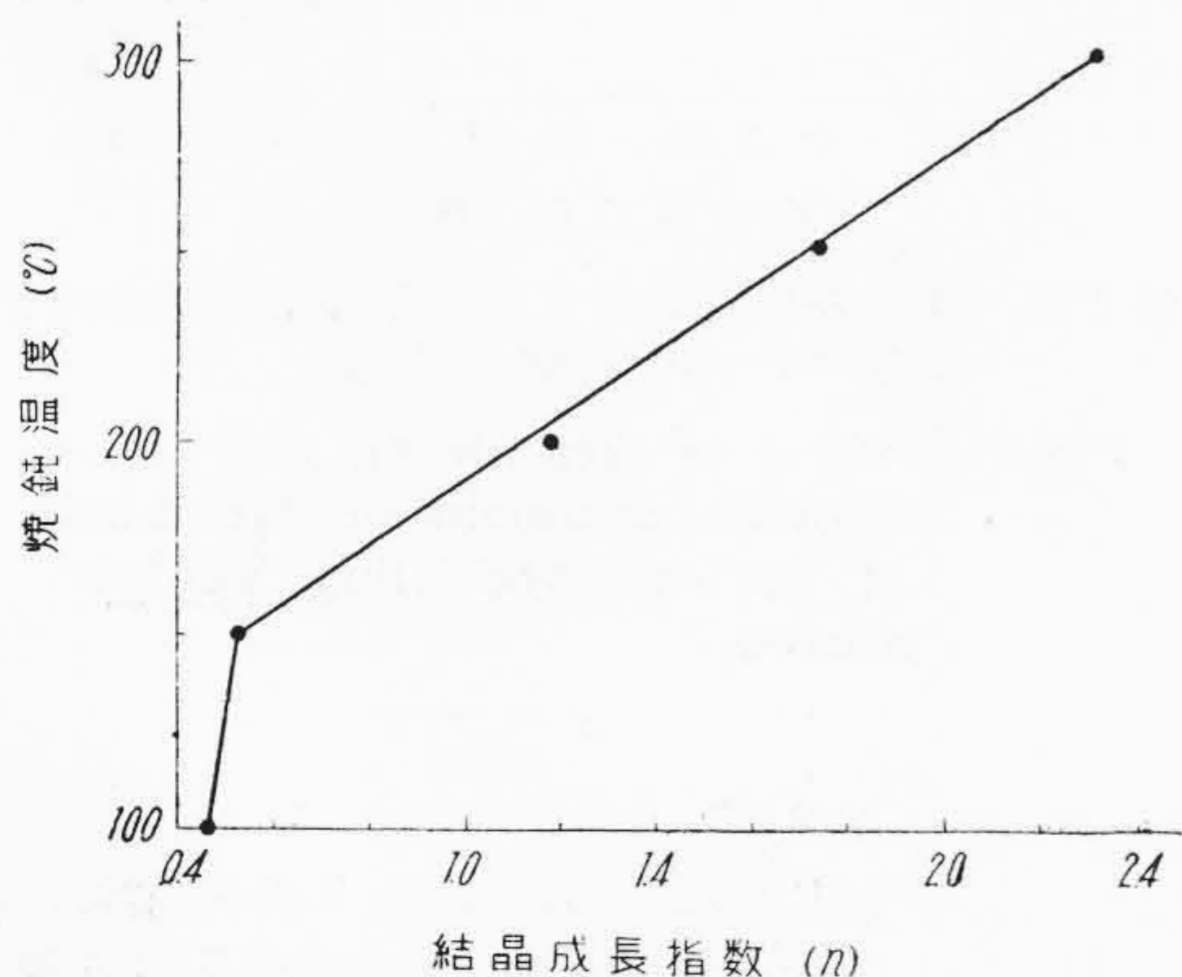
第 1 図に純鉛の結晶成長過程を示す。実験結果について調べてみると、この図に示すように横軸に時間 ( $h$ ) の対数をと、縦軸に結晶粒の平均直径 ( $D$ ) の対数をとると、ある範囲内では結晶粒の成長は一つの直線で示される。その後長時間焼鈍すると、分散している不純物粒子の結晶成長阻止作用かまたは粒界エネルギーの消滅により結晶粒の成長はほとんど停止する。したがって結晶が成長している状態では次式が成立する。

$$D = At^n$$

- ただし  $D$ : 結晶粒の平均直径
- $t$ : 焼鈍時間
- $n$ : 結晶成長指数
- $A$ : 恒数

第 1 図から結晶成長過程における直線の傾斜すなわち  $n$  を求め、その焼鈍温度との関係を図示すると第 2 図のようになる。150°C までは  $n$  の値はほぼ 0.5 くらいで一定であるが、これ以上の温度になると急激に直線的に増大する。すなわち 150°C 以上の温度になると結晶成長速度はいちぢるしく大きくなることわかる。

以上のように結晶成長指数  $n$  は温度とともに変化するので Al または Al 合金の場合<sup>(8)</sup>と同様に単一の活性化エネルギーからだけでは論ぜられない。



第 2 図 純鉛の結晶成長指数 ( $n$ ) と焼鈍温度との関係

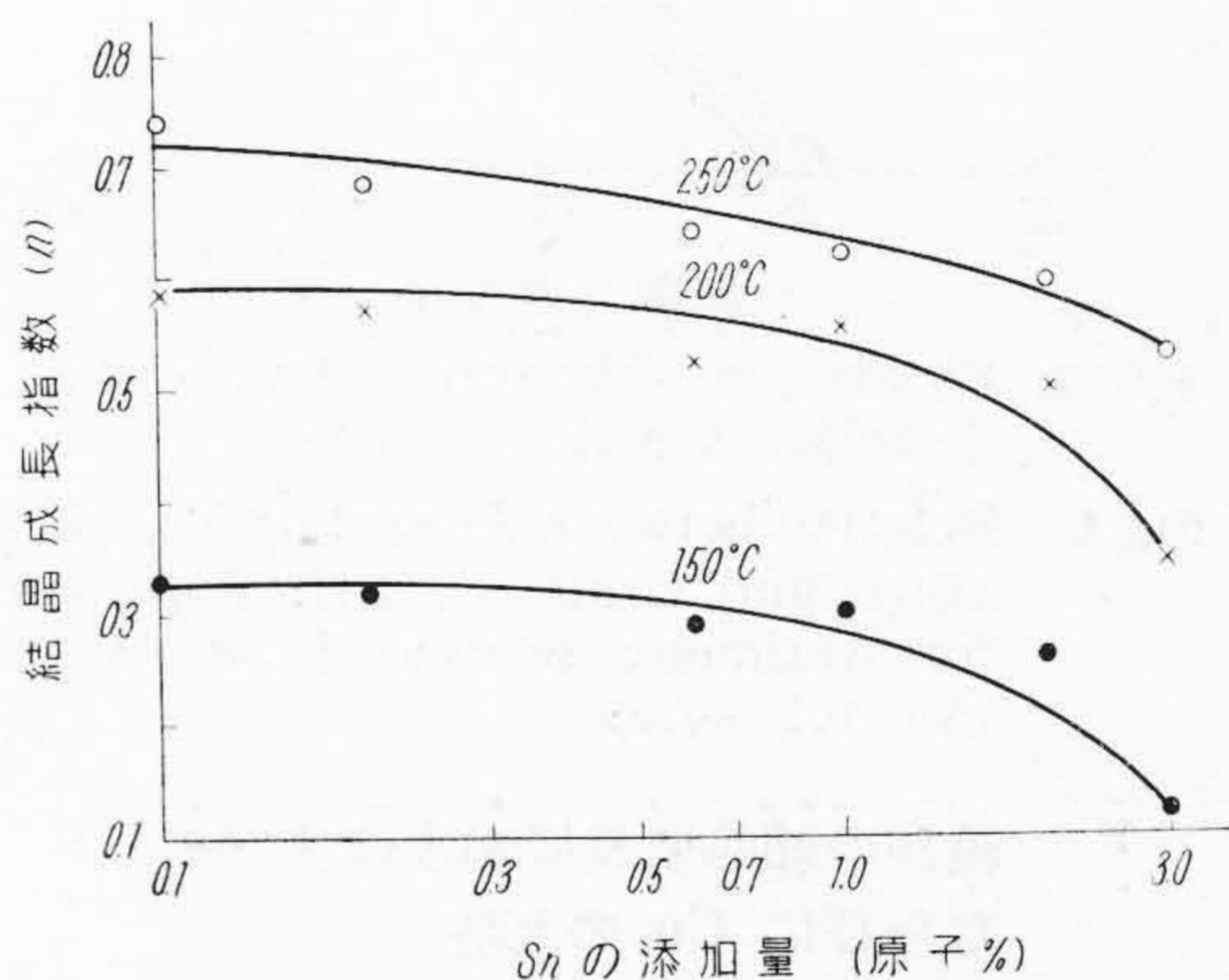
Fig. 2. Relation between Grain Growth Exponent ( $n$ ) of Pure Lead and Annealing Temperature

〔IV〕 純鉛の結晶成長におよぼす Sn, Sb の影響

鉛被用合金として我国では Sn, Sb などを含む鉛合金が広く使用されているので、これら元素の純鉛の結晶成長におよぼす影響を調べた。実験結果を第 3 図～第 6 図 (次頁参照) に示す。

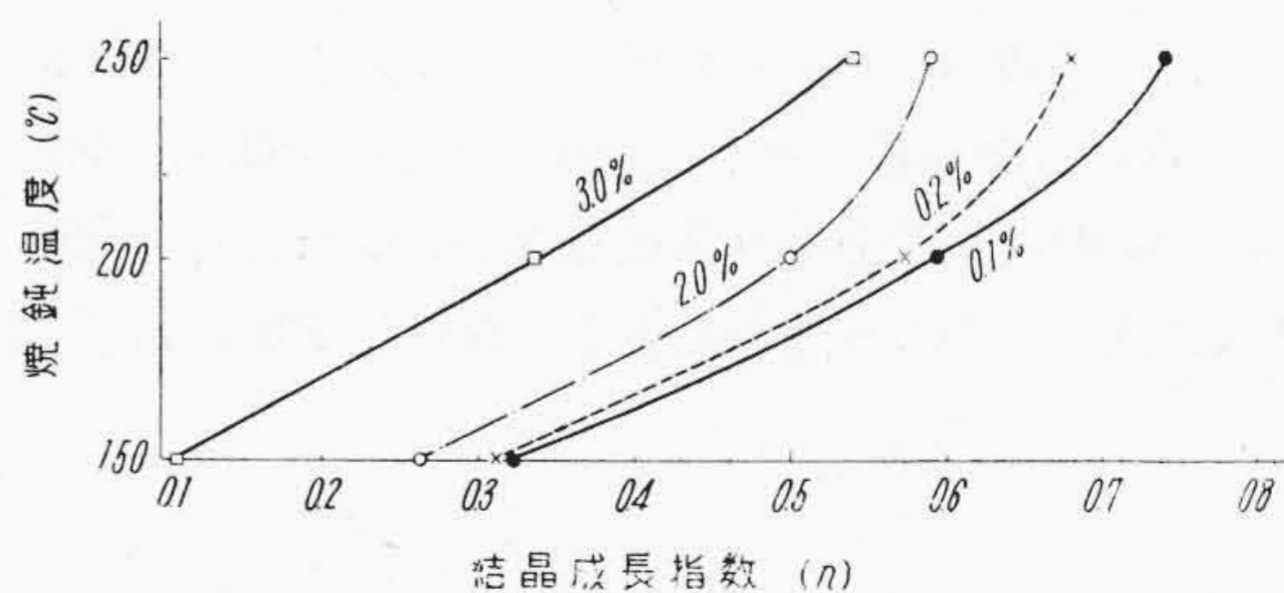
第 3 図に示すように結晶成長指数  $n$  は Sn 添加量 0.1~3% の範囲内では (以下すべて原子%で示す), Sn の添加により若干減少する傾向があるが、その効果は Sn 1% 附近よりいちぢるしい。第 4 図に  $n$  と焼鈍温度との関係を示す。この図より純鉛の場合と同様に温度の上昇にしたがい  $n$  の値も大きくなることわかる。

Sb 添加の場合の実験結果を第 5 図および第 6 図に示す。図からわかるように  $n$  の値は Sb 0.17~7% の範囲内ではあまり変化しない。



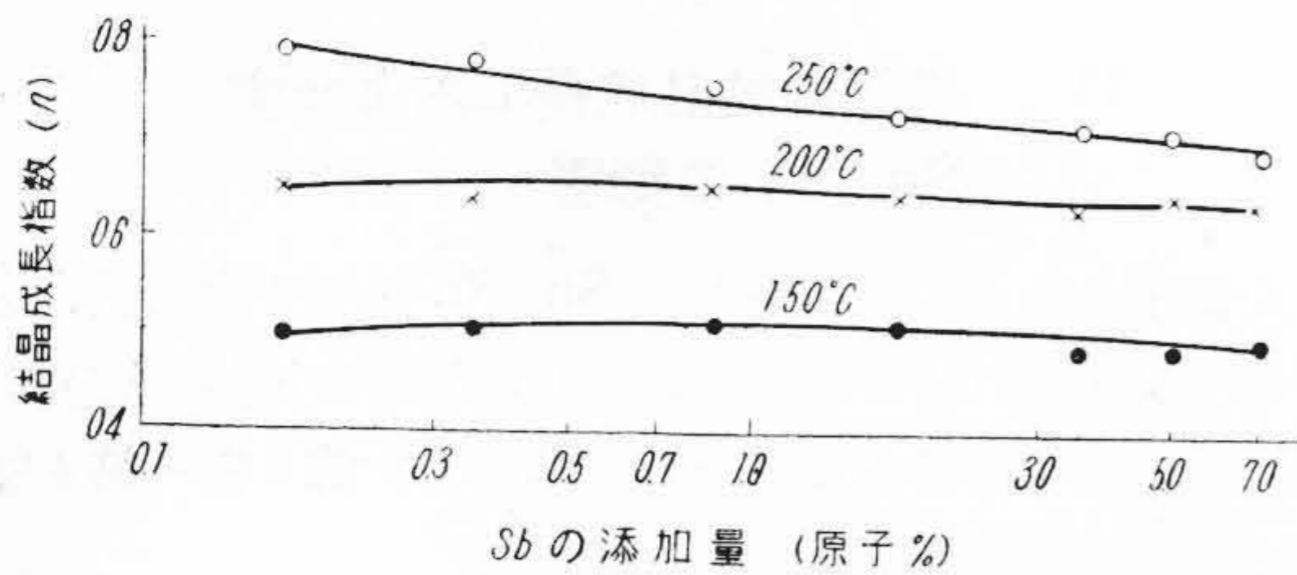
第 3 図 種々の焼鈍温度における純鉛の結晶成長指数におよぼす Sn の影響

Fig. 3. Effect of Tin on the Grain Growth Exponent of Pure Lead at Various Annealing Temperatures



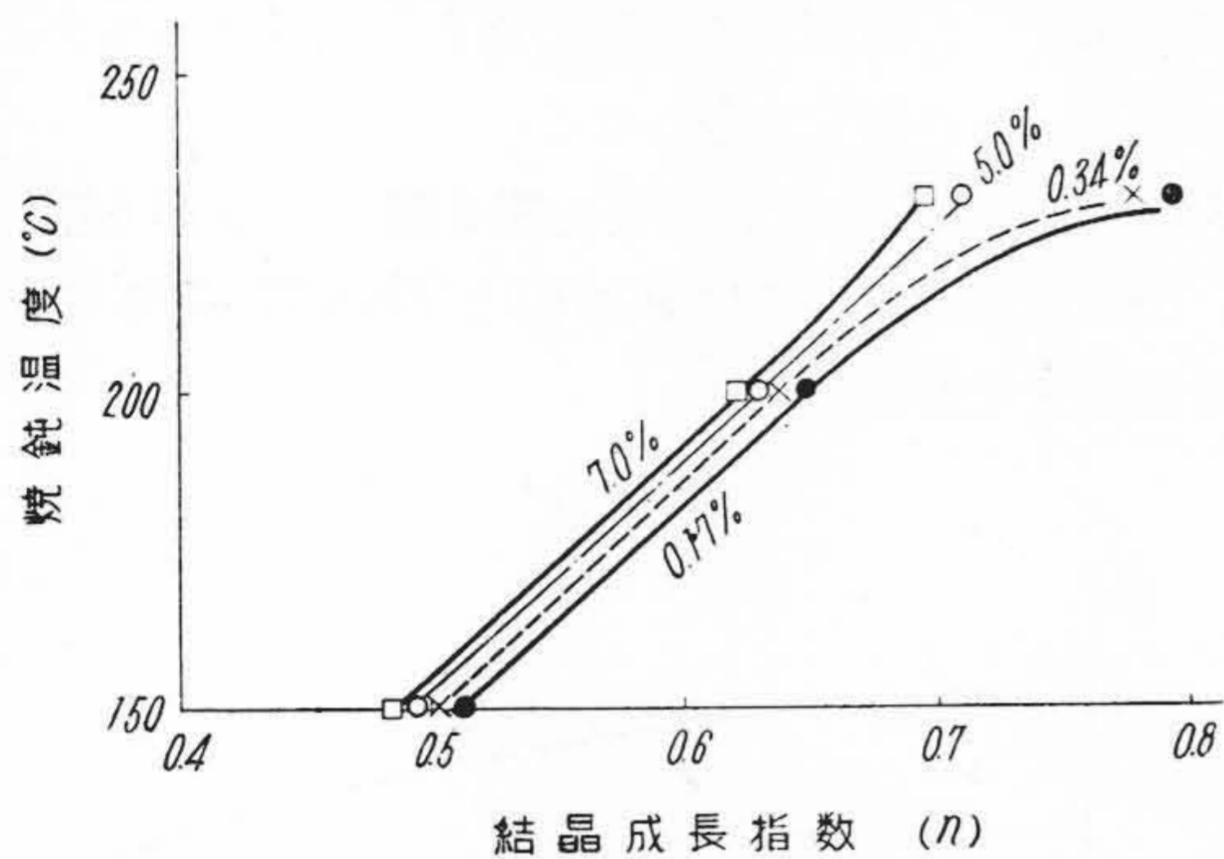
第 4 図 Pb-Sn 合金 (Sn: 0.1~3.0%) の結晶成長指数と焼鈍温度との関係

Fig. 4. Relation between Annealing Temperature and Grain Growth Exponent for Tin Bearing Lead Alloys (Sn: 0.1~3%)



第5図 種々の焼鈍温度における純鉛の結晶成長指数におよぼすSbの影響

Fig.5. Effect of Antimony on the Grain Growth Exponent of Pure Lead at Various Annealing Temperatures



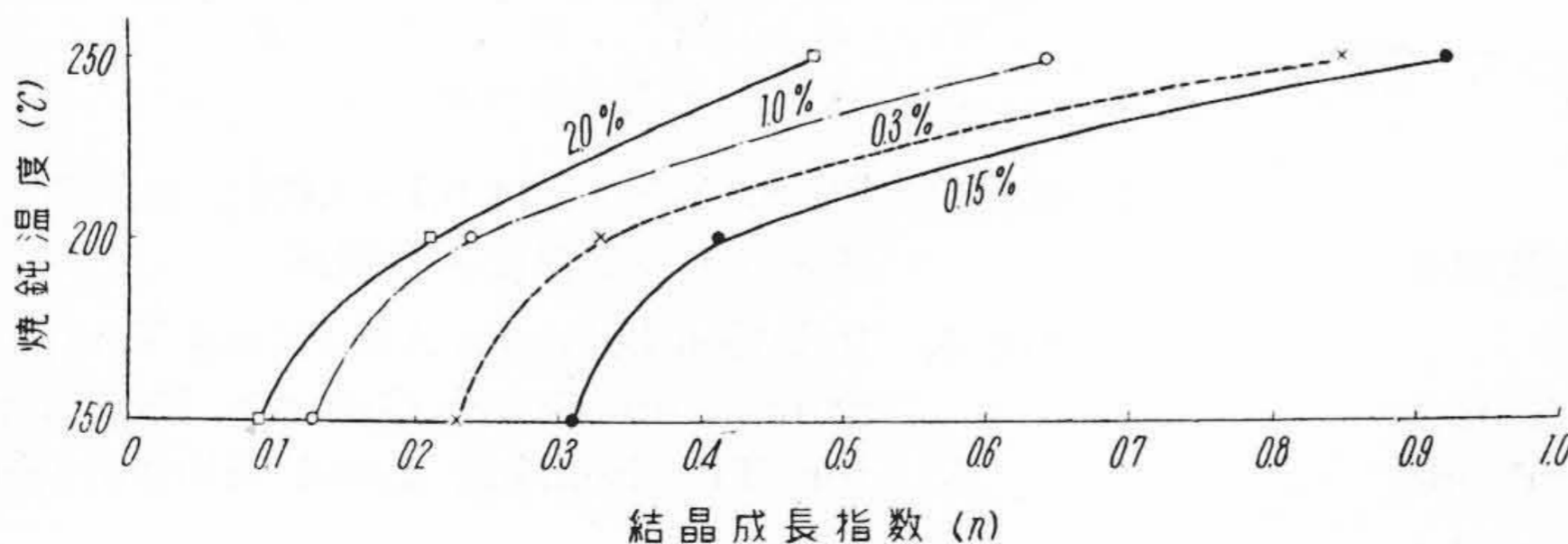
第6図 Pb-Sb合金 (Sb: 0.17~7.0%) の結晶成長指数と焼鈍温度との関係

Fig.6. Relation between Annealing Temperature and Grain Growth Exponent for Antimony Bearing Lead Alloys (Sb: 0.17~7.0%)

[V] 純鉛の結晶成長におよぼすAs, CaならびにCuの影響

As, Ca および Cuなどは純鉛の耐クリープ性, 耐疲労性を改善するために添加する合金元素であるが, 純鉛の結晶成長におよぼすこれらの影響について行った実験結果を第7図~第12図に示す。

Asの効果については第7図および第8図に示すように結晶成長指数  $n$  は 200°C 付近まではあまり大きくならないが 250°C ではいちぢるしく増大する。また  $n$  の値は As の添加量とともに減少するが, 150°C, 200°C では1% 附近からあまり変化しない。これに対し 250°C では急激な減少の一途をたどる。As の Pb に対する固



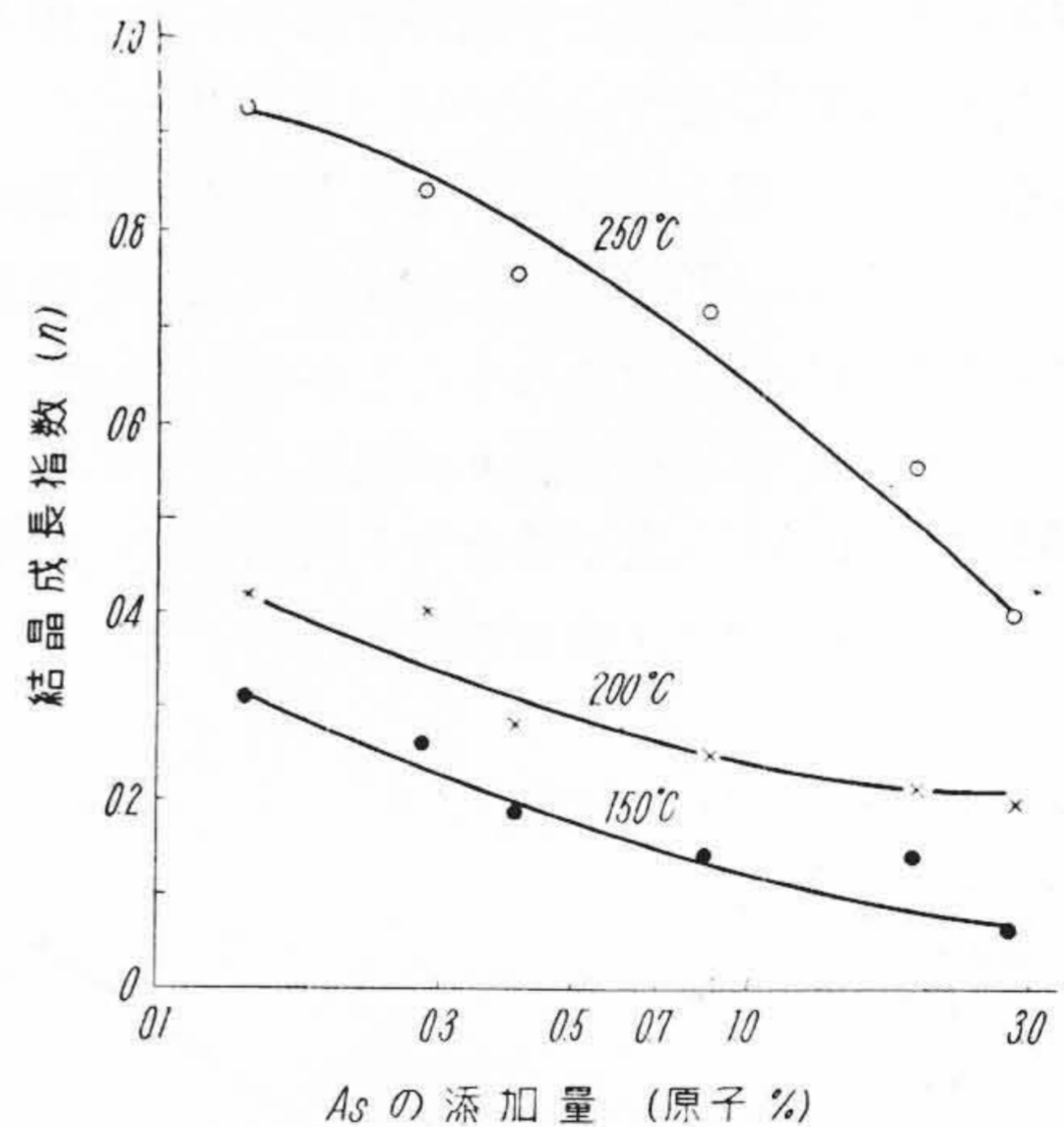
第8図 Pb-As合金 (As: 0.15~2.0%) の結晶成長指数と焼鈍温度との関係

Fig.8. Relation between Annealing Temperature and Grain Growth Exponent for Arsenic Bearing Lead Alloys (As: 0.15~2.0%)

溶限は 25°C において 0.03%, 290°C において 0.41% であるから<sup>(11)</sup>, 第8図において下の2本は固溶体合金の場合, 他は二相合金の場合ということになる。両者の相違は結晶粒成長に大きく影響し,  $n$  の値に差異を生じている。

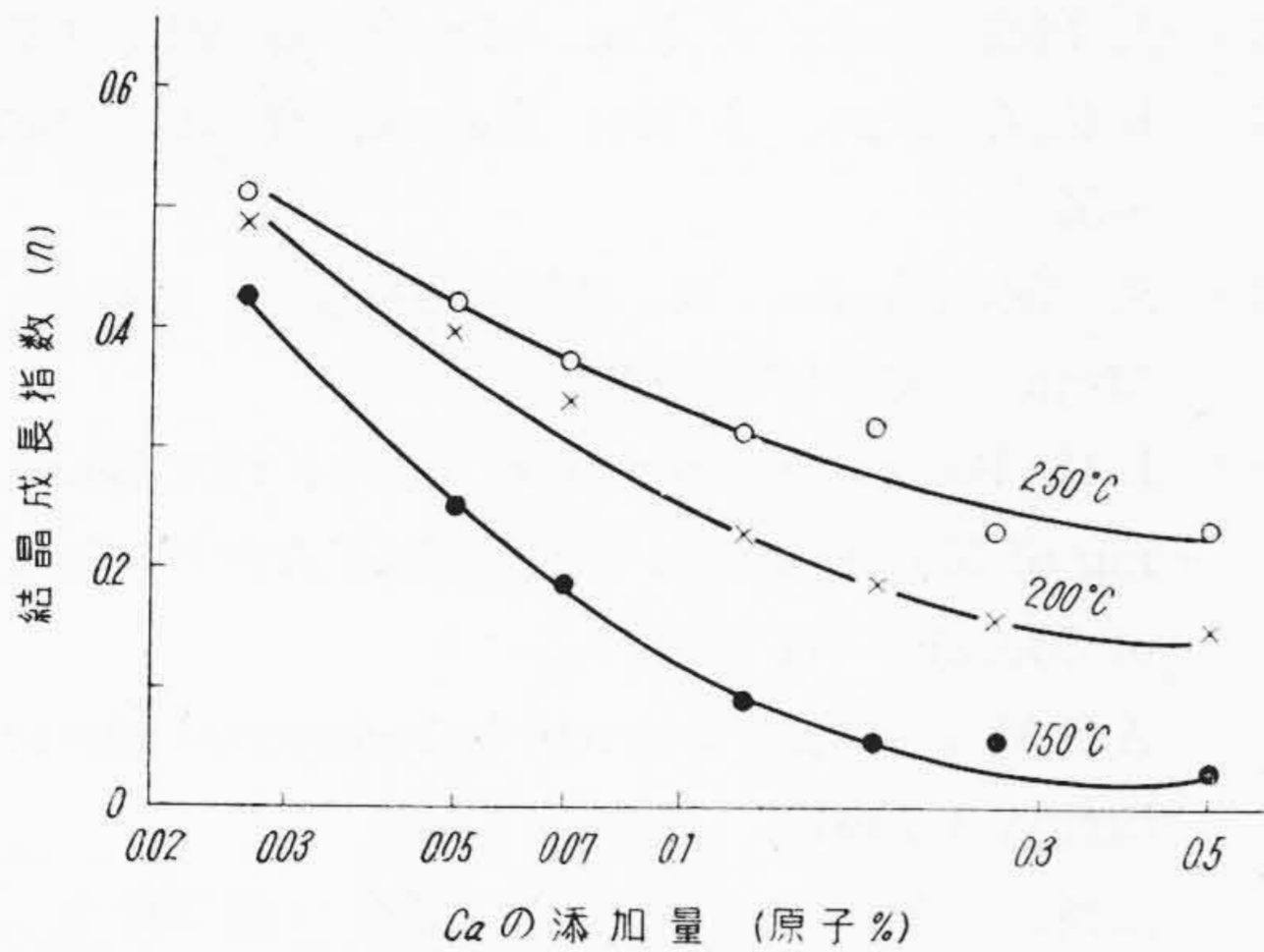
Ca の効果を第9図および第10図に示す。図よりあきらかなように Ca の添加は,  $n$  の値をいちぢるしく減少させる効果がある。Ca の Pb に対する固溶限は 150°C において 0.07%, 328.3°C で 0.49% であるから<sup>(11)</sup> As の場合と同様に合金組成が二相範囲に入るとその結晶成長速度は非常に小さくなる。

Cu を添加した場合の実験結果を第11図および第12図に示す。Cu の添加もまた Pb の結晶成長阻止に効果的である。これは Pb-Cu 二元系状態図において Cu の Pb に対する固溶限は 0.02% 以下といわれており, また 0.2% で共晶をつくるので供試材はすべて共晶を含む合金である。故に供試材は純鉛にくらべていちぢるしい結晶微細化を示しており, これにより 150°C 附近まで結晶はほとんど成長しないが, 200°C, 250°C と温度の上昇するにつれ  $n$  の値も増大してくる。



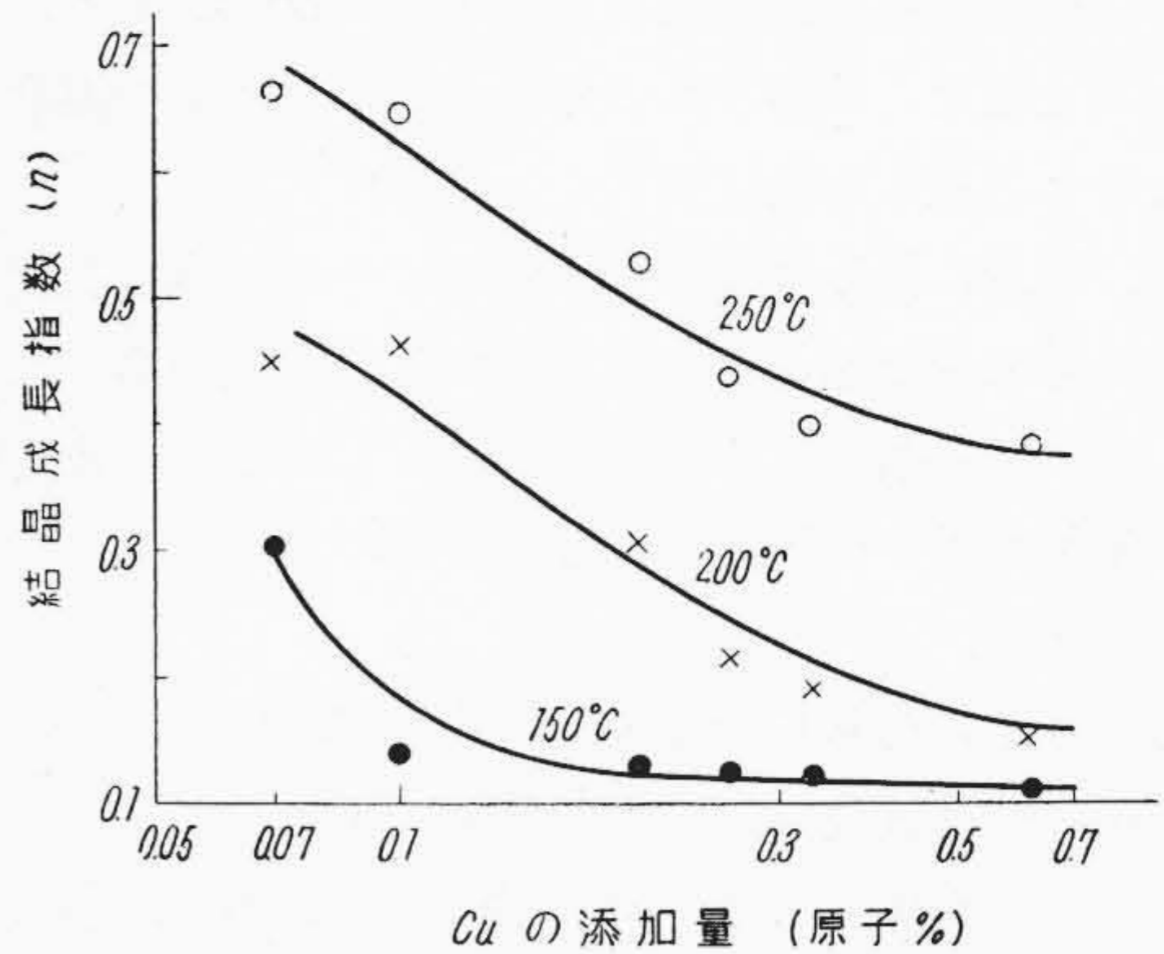
第7図 種々の焼鈍温度における純鉛の結晶成長指数におよぼすAsの影響

Fig.7. Effect of Arsenic on the Grain Growth Exponent of Pure Lead at Various Annealing Temperatures



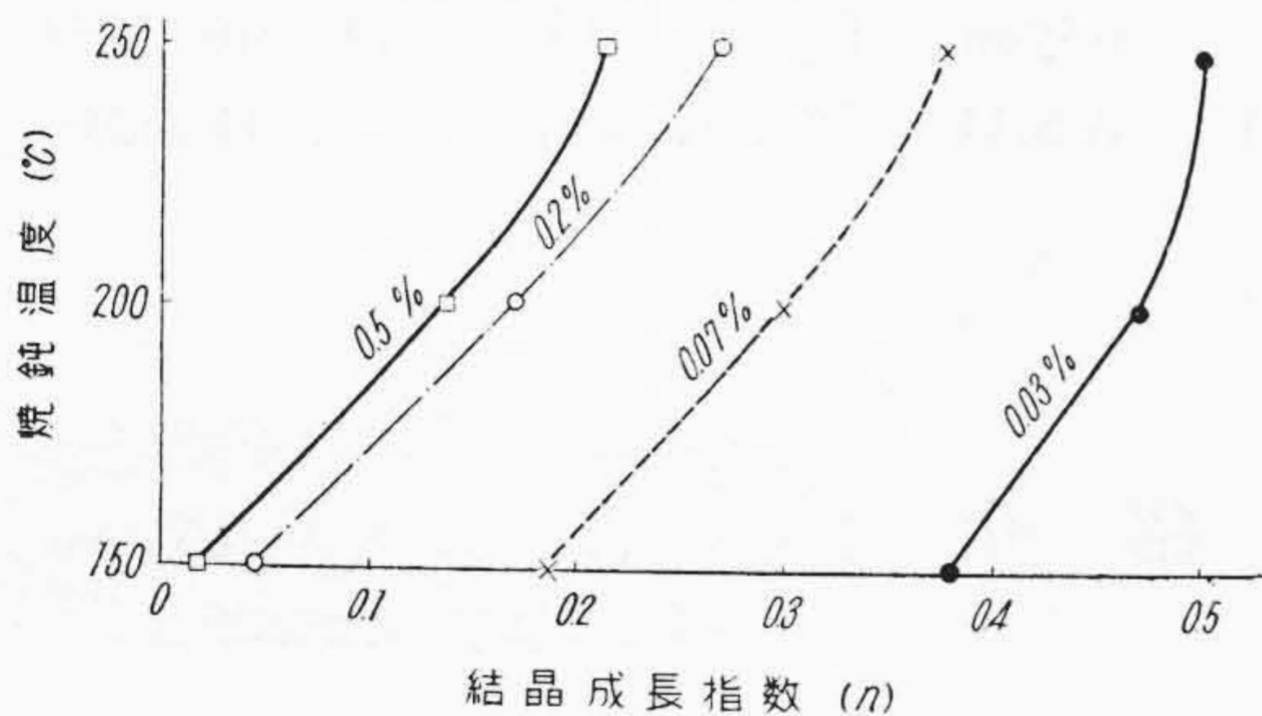
第9図 種々の焼鈍温度における純鉛の結晶成長指数におよぼすCaの影響

Fig.9. Effect of Calcium on the Grain Growth Exponent of Pure Lead at Various Annealing Temperatures



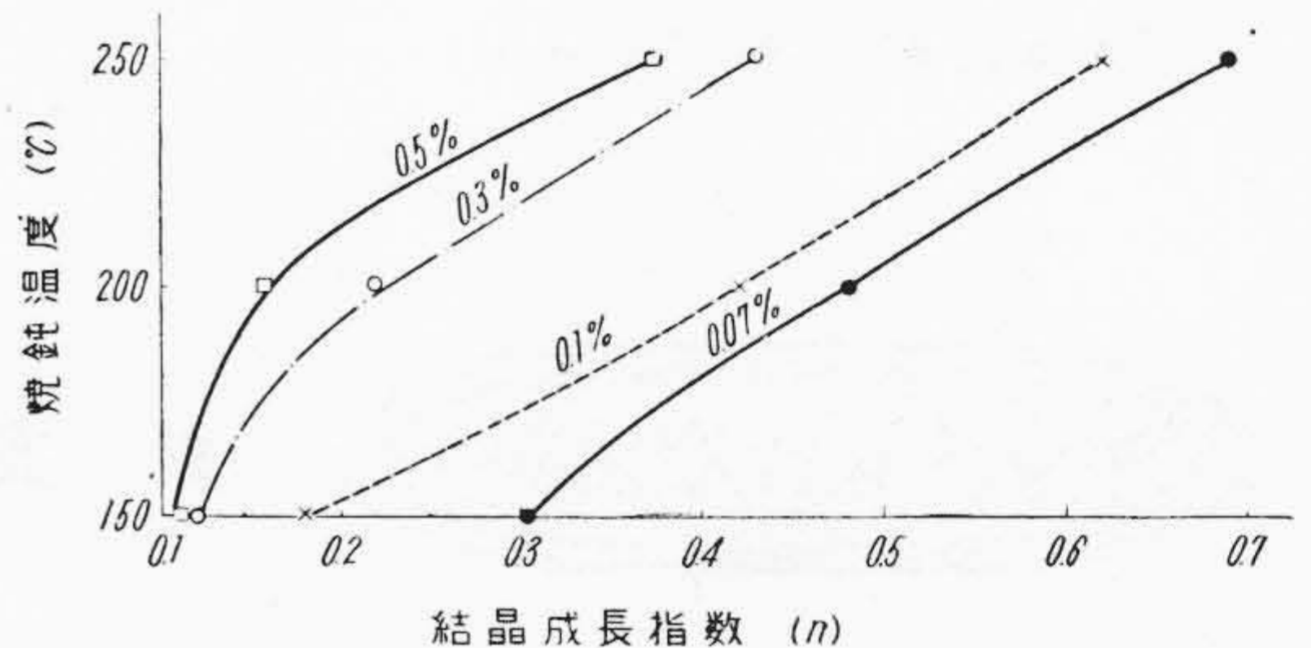
第11図 種々の焼鈍温度における純鉛の結晶成長指数におよぼすCuの影響

Fig.11. Effect of Copper on the Grain Growth Exponent of Pure Lead at Various Annealing Temperatures



第10図 Pb-Ca 合金 (Ca: 0.03~0.5%) の結晶成長指数と焼鈍温度との関係

Fig.10. Relation between Annealing Temperature and Grain Growth Exponent Calcium Bearing Lead Alloys (Ca: 0.03~0.5%)



第12図 Pb-Cu 合金 (Cu: 0.07~0.5%) の結晶成長指数と焼鈍温度との関係

Fig.12. Relation between Annealing Temperature and Grain Growth Exponent for Copper Bearing Lead Alloys (Cu: (0.07~0.5%))

第2表に各元素を0.1%添加した場合の各温度における純鉛の結晶成長におよぼす効果を示す。表中の数字は純鉛に各添加元素を0.1%含んだ場合の結晶成長指数に対する純鉛の結晶成長指数の比を示したものである。

第2表 純鉛の結晶成長におよぼす添加元素の影響

Table 2. Effect of Various Adding Elements on the Grain Growth of Pure Lead (Content of Adding Element: 0.1%)

添加元素	n'/n		
	150°C	200°C	250°C
Sn	0.63	0.50	0.42
Sb	0.96	0.58	0.45
As	0.77	0.43	0.53
Ca	0.23	0.22	0.17
Cu	0.37	0.36	0.35

注 n': 各元素を0.1%添加した場合の結晶成長指数  
n: 純鉛の結晶成長指数

この表よりわかるように純鉛の結晶成長を阻止する効果は各温度においてCaが最も大きく、Cuがこれにつき、Sn, Sb および As はあまり効果的ではない。

[VI] 結 言

被鉛温度附近における鉛被の結晶成長を研究するために、純鉛ならびにこれに少量の Sn, Sb, As, Ca および Cu を添加した場合の 150°C, 200°C, 250°C における結晶成長過程について実験した結果下記のような結論をえた。

(1) 純鉛ならびに供試合金の結晶成長過程は、試験温度範囲内ではほぼ次式にしたがうことがわかった。

$$D = At^n$$

ただし D: 結晶粒の平均直径

t: 焼鈍時間

n: 結晶成長指数

A: 恒数

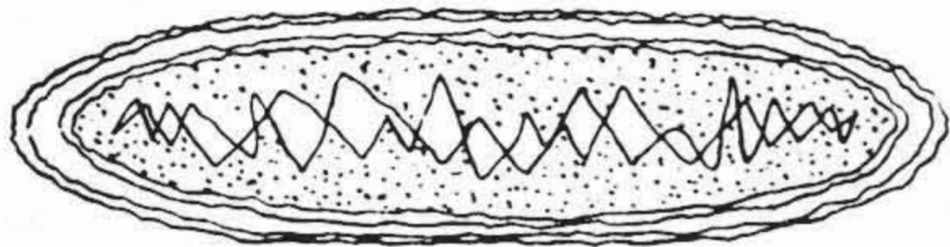
- (2) 純鉛の場合結晶成長指数  $n$  は  $150^{\circ}\text{C}$  まではほぼ一定値をとり約 0.5 であるが、これ以上の温度になると急激に増大する。
- (3) 純鉛に他元素を添加すると、その結晶成長指数  $n$  は添加量の増加とともに減少し、温度の高くなるにしたがい増大する傾向がある。しかしその変化度は添加元素の種類、量ならびに相の変化によつて差異がある。
- (4) 各元素を 0.1% 添加した場合、 $250^{\circ}\text{C}$  における純鉛の結晶成長を阻止する効果は Ca が最も大きく、つぎに Cu であり、Sn, Sb および As はあまり効果的ではない。

終りにのぞみ、本研究を行うに当り御指導、御鞭撻を戴いた久本、山本両博士および実験に協力された大内敬次君に御礼申し上げます。

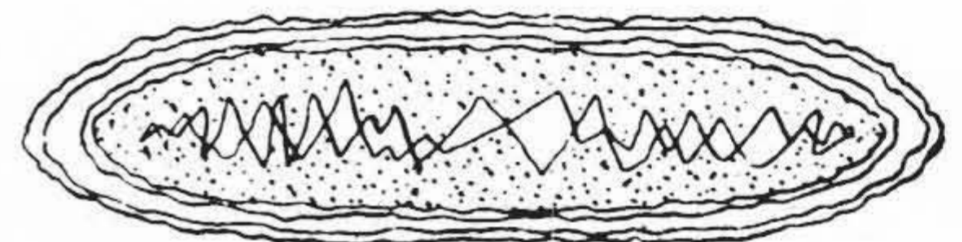
参考文献

- (1) L. M. T. Hopkin, C. J. Thwaites: J. Inst. Metals, 82 181 (1953~54)

- (2) J. Mckeown: J. Inst. Metals, 60 201 (1937)
- (3) R.C. Gifkins: J. Inst. Metals, 81 417 (1952~53)
- (4) S. Beckinsale, H. Waterhouse: J. Inst. Metals, 39 375 (1928)
- (5) L.H. Back: Symposium on the Hot Working of Non-Ferrous Metals and Alloys, Inst. of Metals, 141 (1951)
- (6) A.S.M.: Grain Control in Industrial Metallurgy, 1 (1949)
- (7) 山路, 大島: 日立評論 37 963 (昭 30)
- (8) P. A. Beck, et al.: Trans. A.I.M.E., 175 372 (1948)
- (9) L.F. Hickernell, C.J. Snyder: Trans. A.I.E.E., 65 563 (1946)
- (10) R. W. Atkinson, L. Meyerhoff, W. H. Cortelyou: Trans. A.I.E.E., 72 246 (1953)
- (11) A.S.M.: Metals Handbook. 1145 (1948)



新案の紹介



実用新案 第 412527 号

川崎 広

機器据付用基礎ボルト

発電所、工場その他において機器を床面に据付る際、従来は単一体の基礎ボルトを機器と一体にしたるものをコンクリート打ちした据付床面にグラウトを流し込んで固定していた。

本案は基礎ボルトを埋込部  $a$  と調節部  $b$  の二体としてあらかじめ埋込部のみを床面に埋込み固定しておき、しかるのち調節部を埋込部上面に乗せ機器の位置を調節部により調節し、埋込部  $a$  と調節部  $b$  とを固着して据付けを行うものである。この方法によれば機器の据付位置を正確に保つことが容易になり、かつ据付に要する期間を短縮することができる。

図において1はコンクリート床、2は機器取付部で埋込部  $a$  は彎曲部3と座板4からなっており、あらかじめコンクリートピット5内に座板4の上面を露呈した状態に埋込まれている。調節部  $b$  はネジ部6と座板7からなり、これに調節用ナット8と締付用ナット9とが嵌挿せられている。機器の位置を正位置に保つためには座板4に対する座板7の位置をかえたり、調節ナット9を上下せしめるなどにより行う。位置が決定したら座板4と7とを溶接あるいはボルト締めなどにより固定し、ついで間にグラウトを流し込んで据付を完了する。

現在発電所建設などに実用され効果を挙げている。

(高橋)

