

ケーブル鉛被の熱間脆性に関する研究

Studies on Hot-Shortness of Lead Sheathing

大 昌 芳 昭*
Yoshiaki Ohata

内 容 梗 概

鉛被用 Pb-Sb 系合金は耐疲労性の高い合金であるが鉛被押出の際に「ソゲ」といわれる熱間脆性を起す欠点がある。筆者はその原因を究明する目的で「ソゲ」の外観および顕微鏡組織を調査してその性状を明確にした。

さらに模型実験によってその原因が Sb の逆偏析によることを明らかにするとともに、この偏析に影響すると考えられる諸因子、すなわち鋳造温度、鋳型温度、鋳造速度などの影響、Cu, Na, As など第三元素の影響を究明した。

得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 「ソゲ」の発生箇所は大別すると二種になる。すなわち新旧チャージ境界部に酸化物の混在を伴って発生するものと、酸化物の混在はないが微細結晶および結晶粒界の太くなっている箇所に発生するものとがある。
- (2) 「ソゲ」の発生原因は Sb の逆偏析によるものであり、特定の冷却速度の場合に逆偏析が著しくなる。
- (3) Cu の添加は逆偏析を軽減する効果がある。
- (4) Na 処理は逆偏析には影響しないが混入酸化物を除去するので、押出性が改善されて「ソゲ」の発生が少なくなる。

1. 緒 言

ケーブル鉛被としては耐食性および可撓性の良いこととともに耐疲労性、耐クリープ性の良好なことも望ましい。耐疲労性の高い鉛被用合金としては Pb-Sb 系合金があるが、周知のように本系合金は被鉛機で押出す際「ソゲ」といわれている熱間脆性を起して押出能率を著しく低下させる欠点がある。

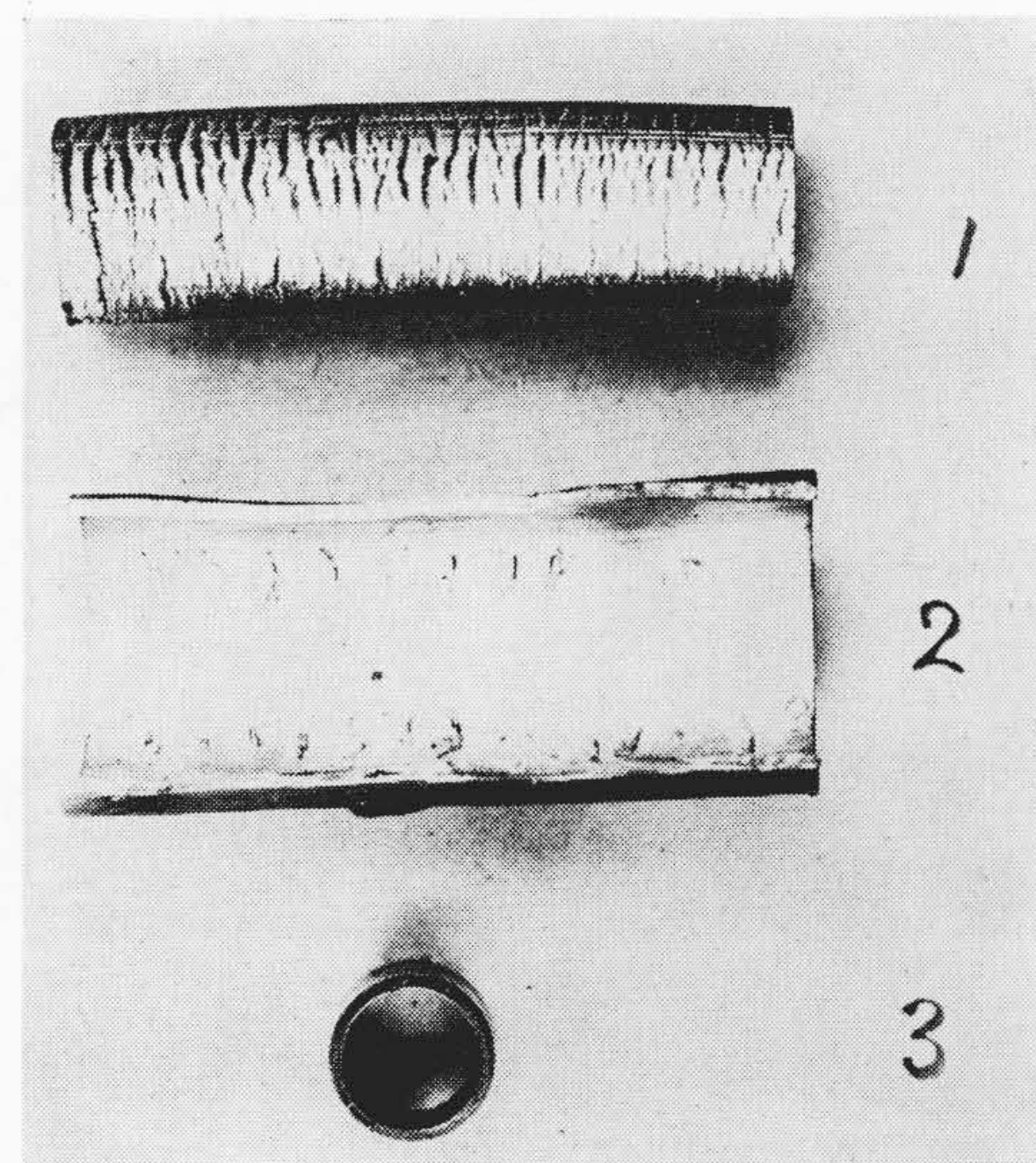
この事実は古くから知られているにもかかわらず、「ソゲ」の発生機構および防止対策などに関する系統的研究は少なく不明の点が多い。ただこれまでの製造経験などによれば、この「ソゲ」といわれている熱間脆性は被鉛機の1回の押出過程の中である特定の時期に発生しやすいこと、さらに「ソゲ」の箇所を化学分析すると著しく Sb が偏析していることなどが明らかである⁽¹⁾。また B. B. Reinitz 氏⁽²⁾らの研究によれば、鉛被の酸化物混入防止対策として提案された Na 処理はこの熱間脆性を軽減する効果もあるといわれているが、その詳細な機構などに関しては明らかでない。一方 E. E. Schumacher 氏⁽³⁾は Pb-1% Sb 合金に 0.008% の As を添加した材料を、実験室的規模の押出機で押出した際、著しい熱間脆性を起したと報告している。さらに筆者の経験によれば、本系合金の押出圧力を低下させて押出性を改善する Cu の添加も「ソゲ」の発生を軽減するようである。

上述のように Pb-Sb 系合金の熱間脆性については系統的研究が少なく、したがってその防止対策なども明確でない。

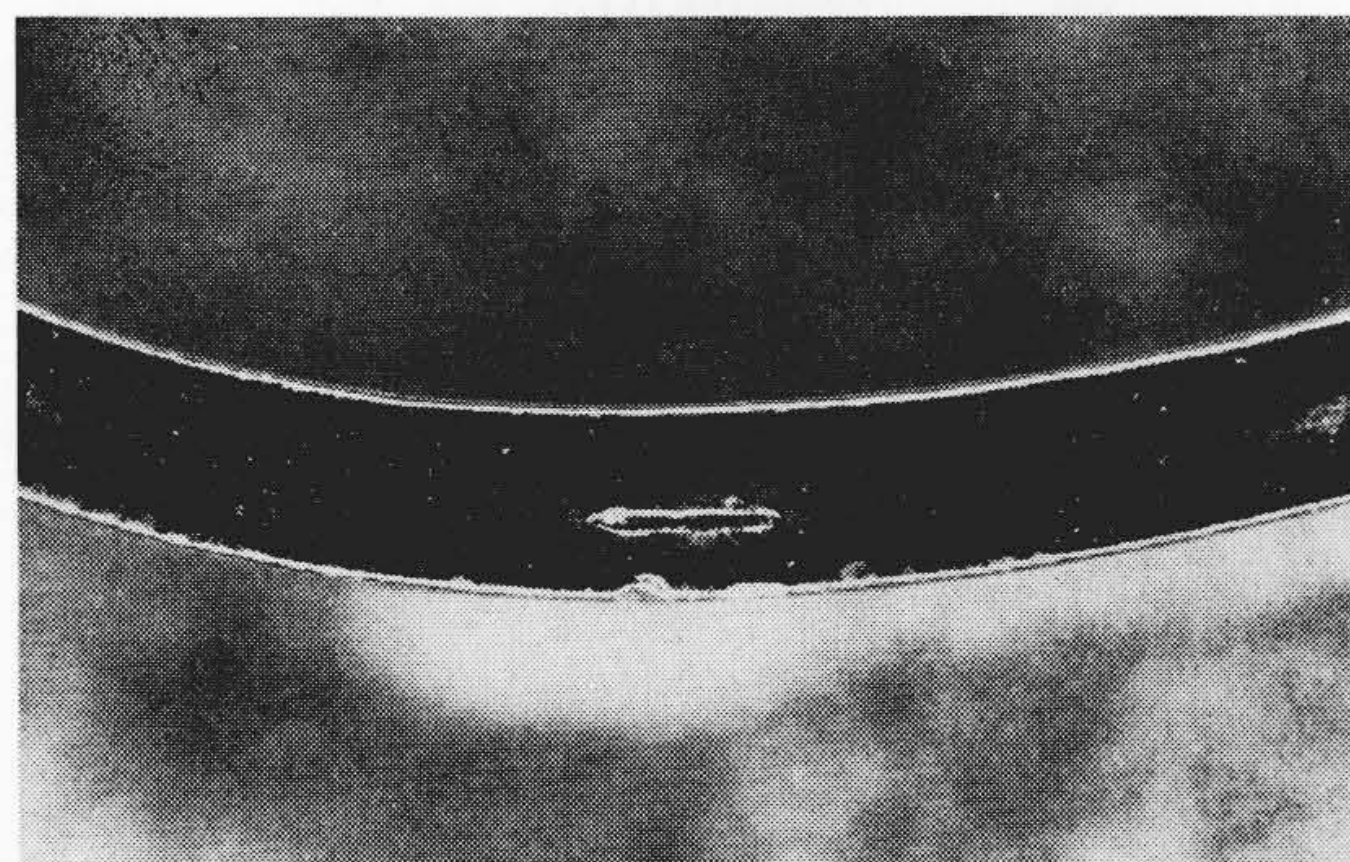
このため本論文では「ソゲ」の発生機構を明らかにする目的で、まず「ソゲ」の発生した箇所を顕微鏡観察、化学分析などによって詳細に検討し、さらに模型実験によってその発生機構を検討した。また同時に上述の微量添加元素 Cu, Na, As などの影響も合わせて検討した。

2. 「ソゲ」の外観および顕微鏡組織

押出過程に発生する「ソゲ」の外観は第1図に示すように種々の形状があり一定ではない。第1図の中で(1)は鉛被外面に発生した「ソゲ」である。また(2)は鉛被内面の一定箇所にケーブルの長さ方向に発生した「ソゲ」である。(3)は鉛被の内部に発生し、そ



第1図 鉛被に発生したソゲの外観

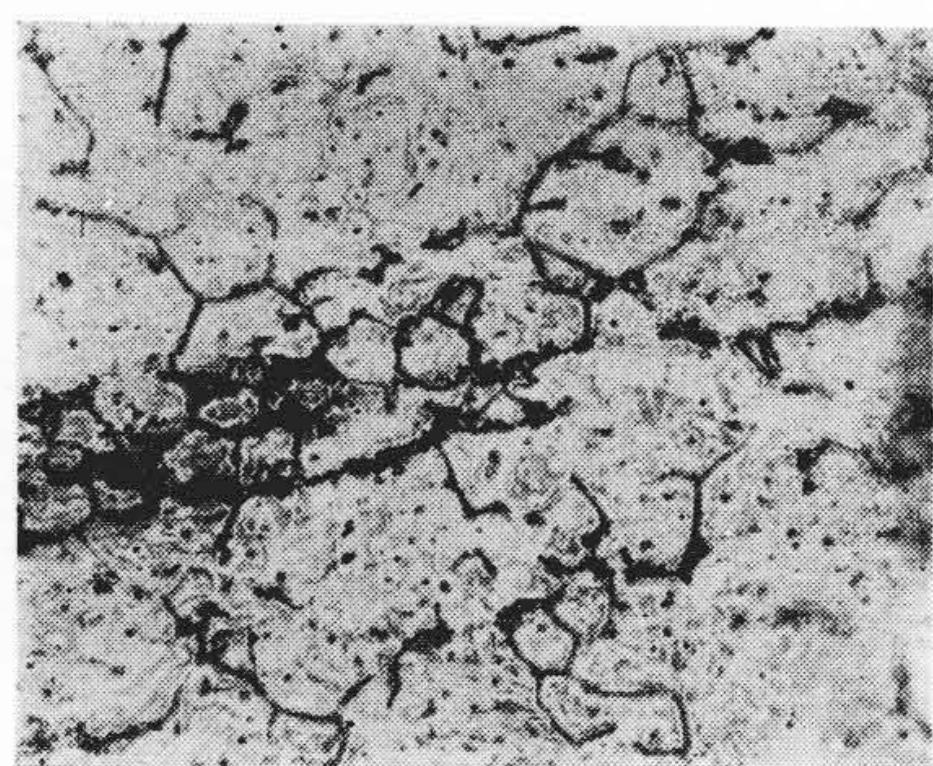


第2図 鉛被の内部に発生したソゲ

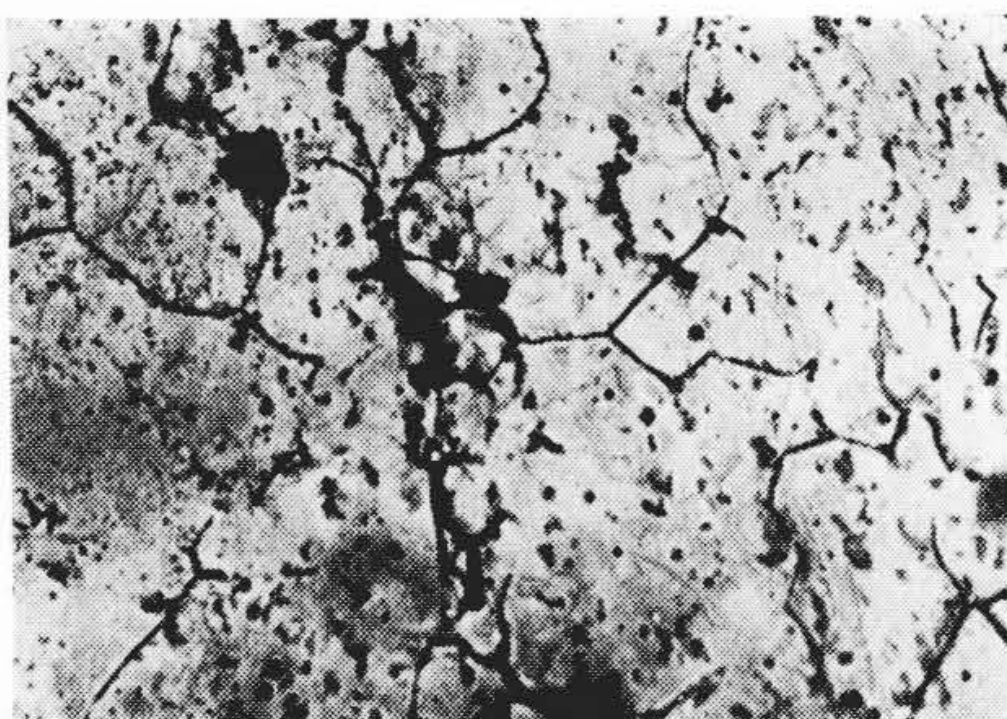
の箇所がふくれてピンホールのような外観をしたものである。

これらの「ソゲ」は鉛被押出中に鉛被の外観を観察すれば容易に判別されるものであるが、まれには第2図に示したように鉛被内の中央部に発生して押出中の外観からは判別できないものもある。以上のように「ソゲ」の形状には種々のものがあり、これは被鉛機のダイボックスの形状と押出す合金によってそれぞれ固有の外観を示

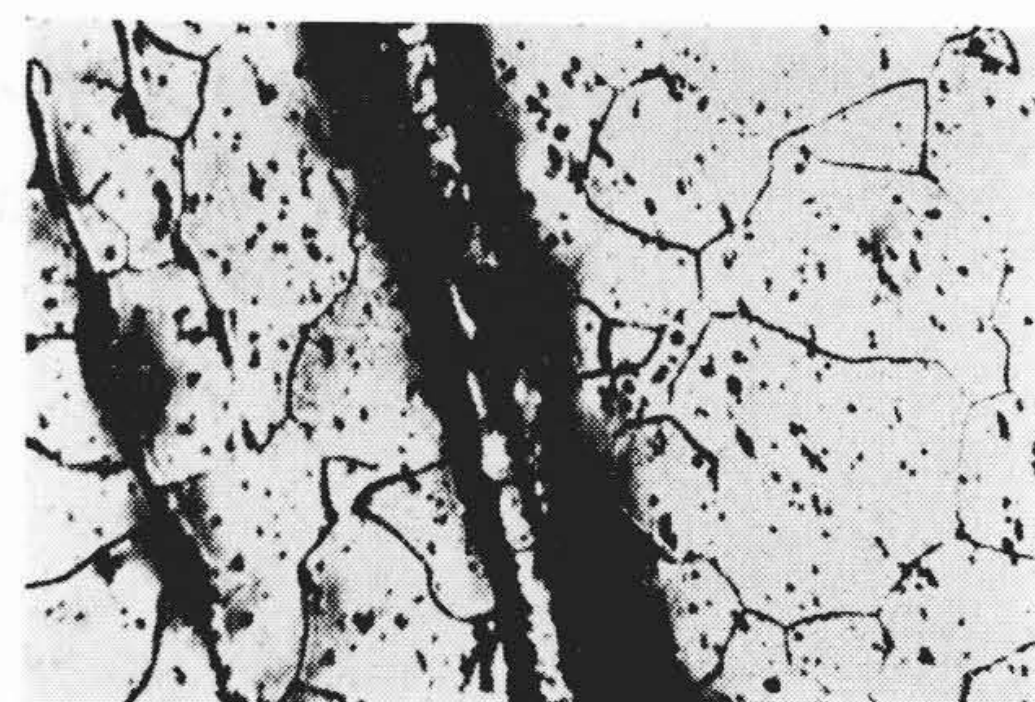
* 日立電線株式会社電線工場



(1)

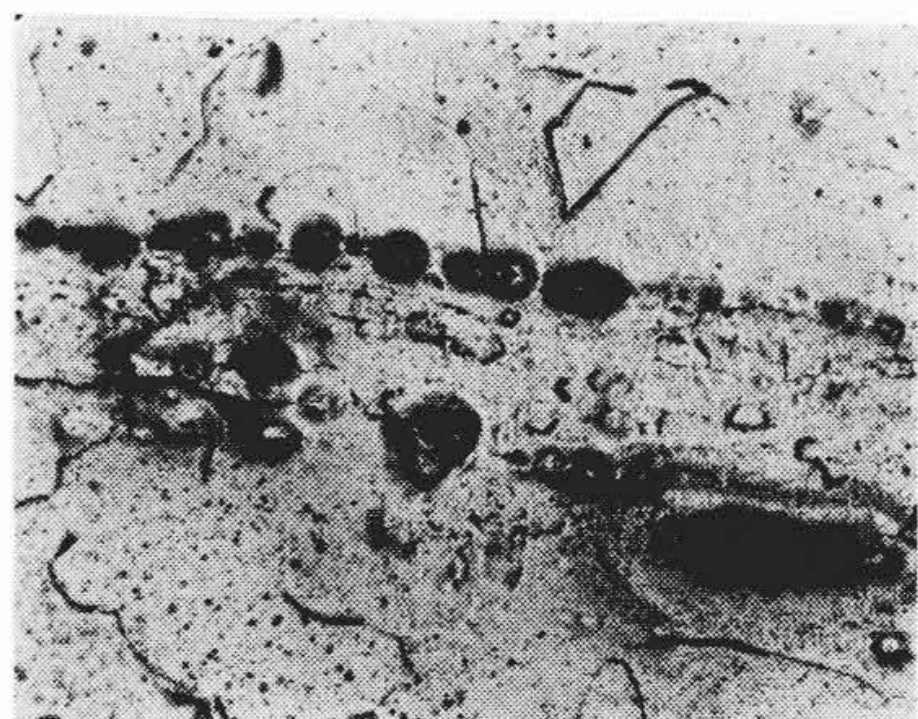


(2)

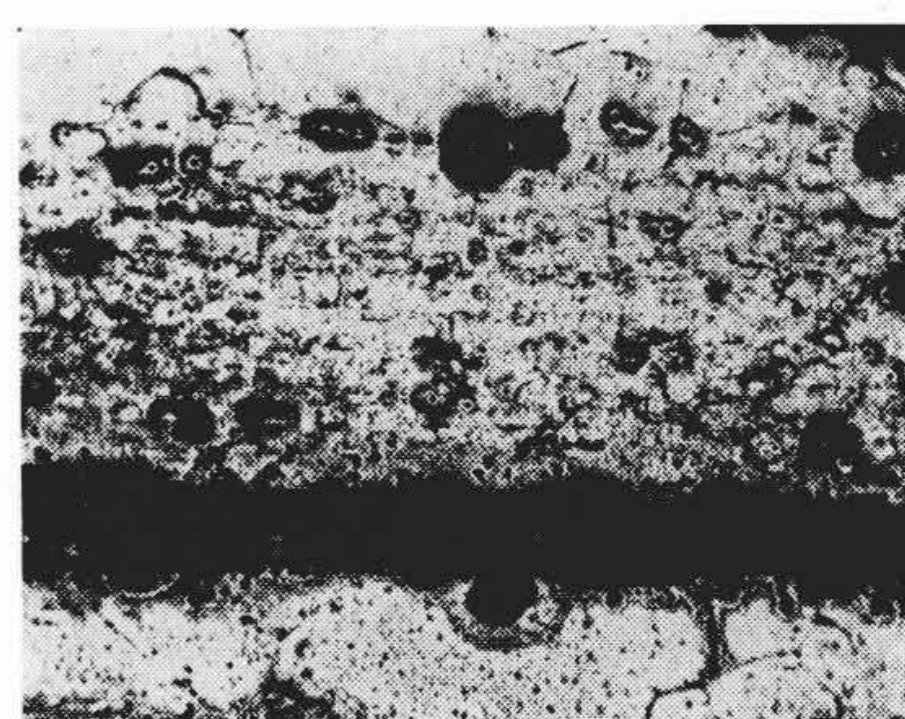


(3)

第3図 「ソゲ」を発生した箇所の顕微鏡組織

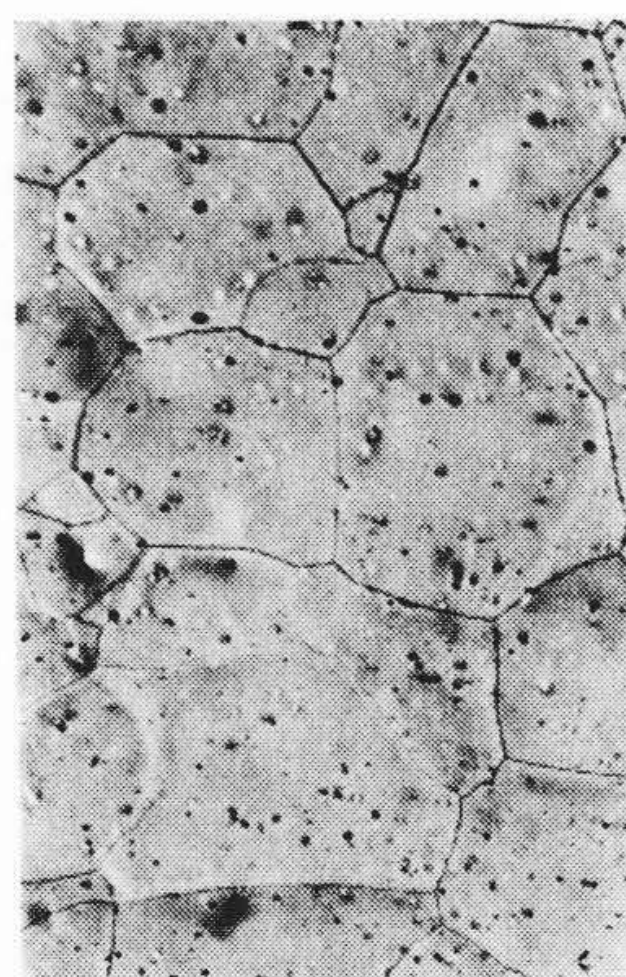


(1)

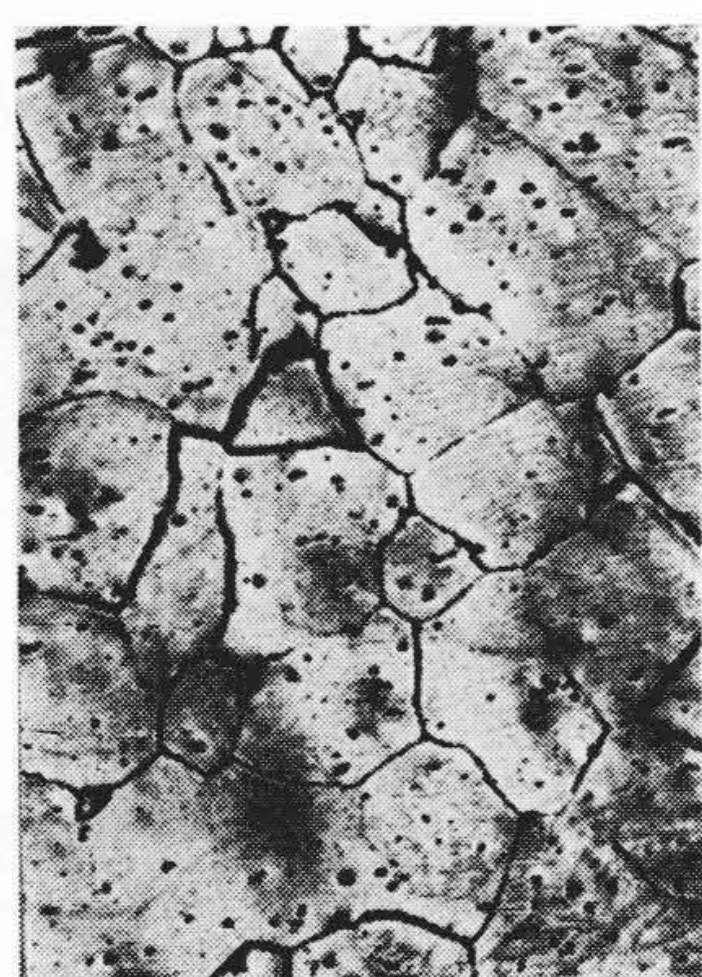


(2)

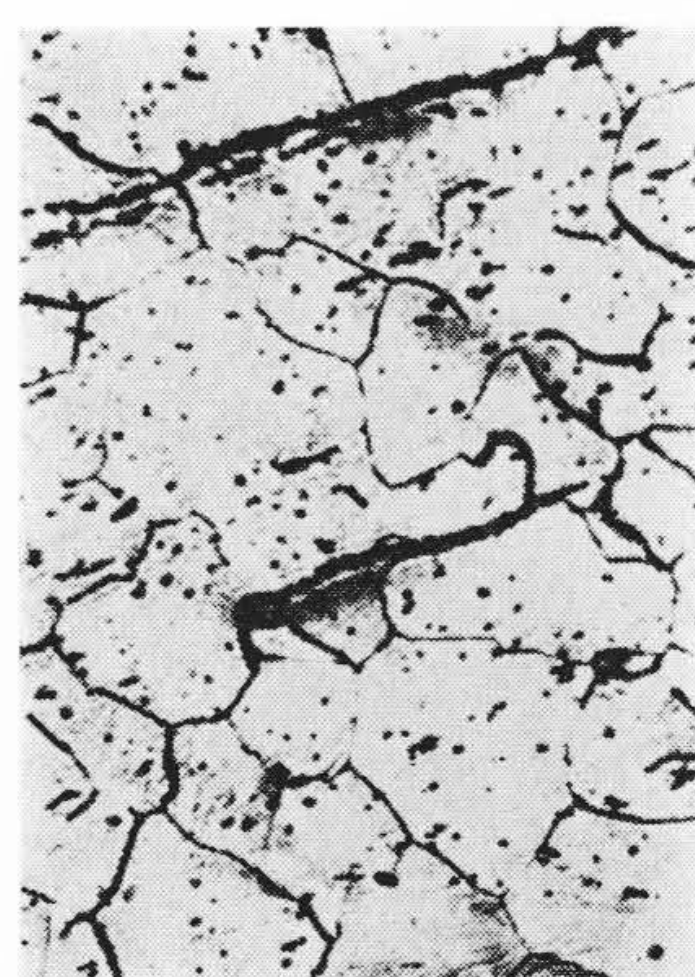
第4図 新旧チャージの境界部に発生した「ソゲ」の顕微鏡組織



(1)



(2)

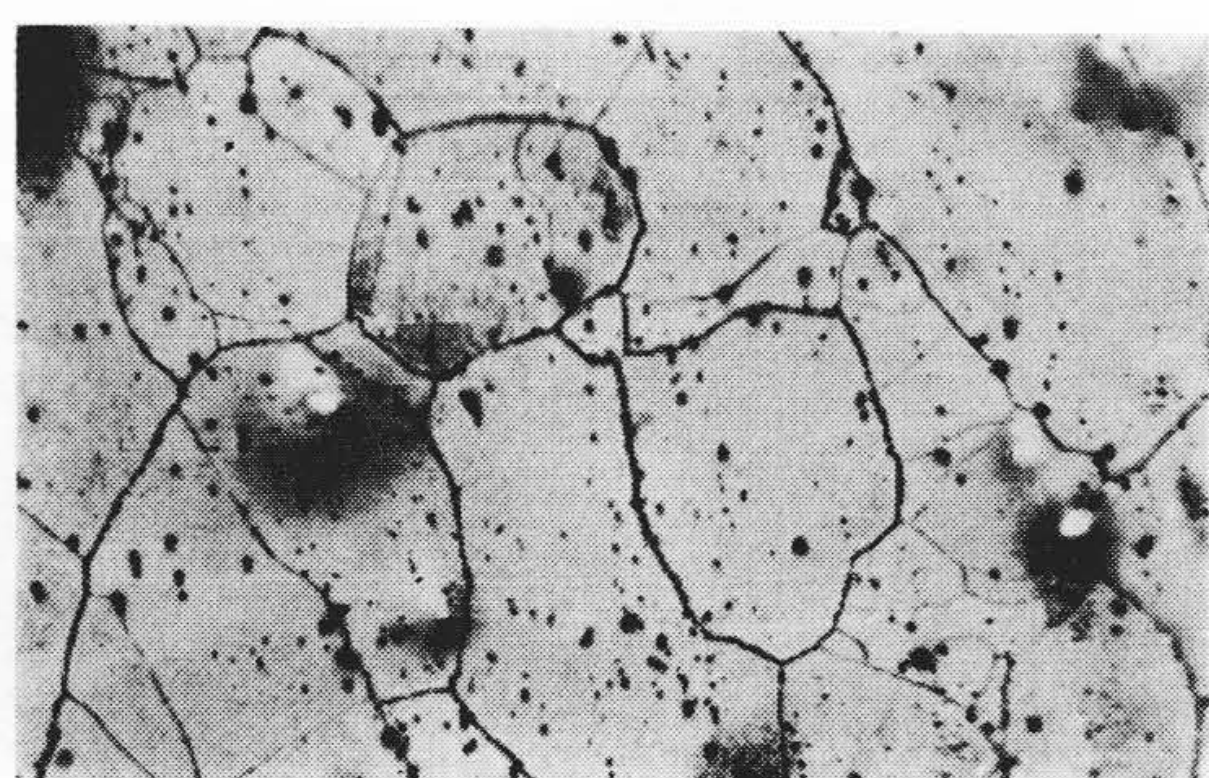


(3)

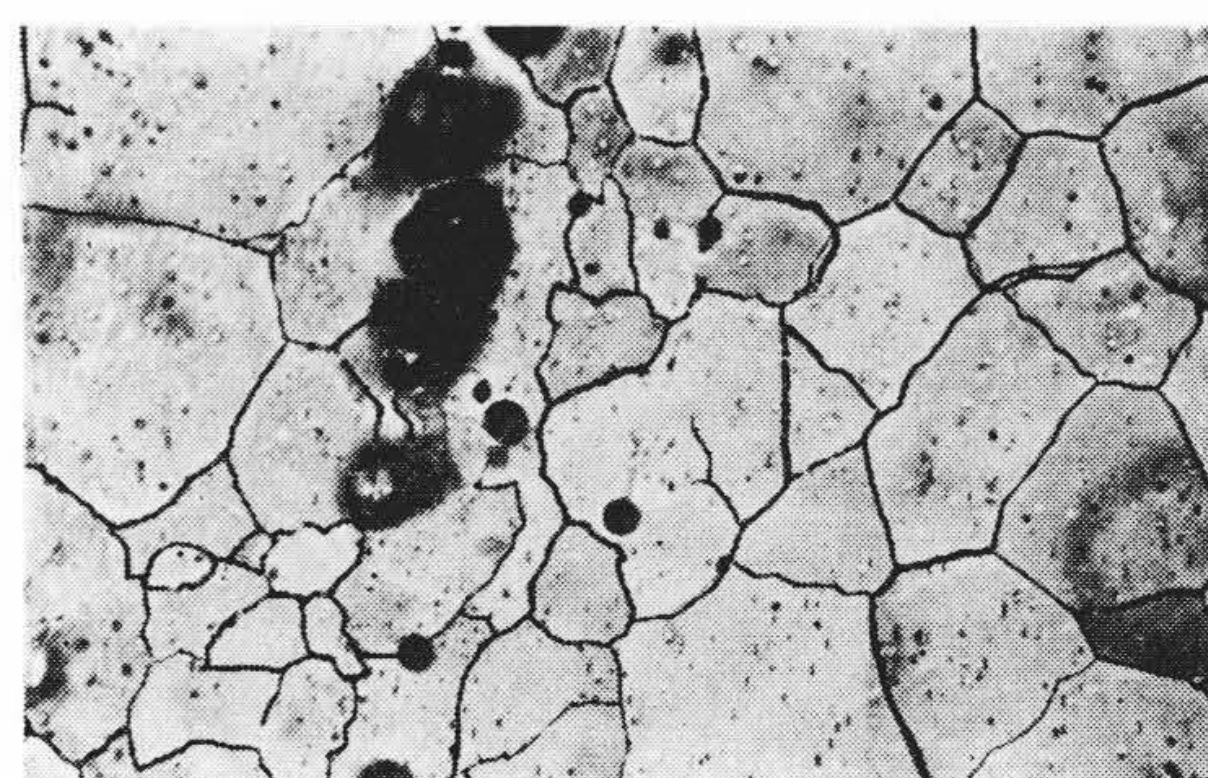


(4)

第5図 「ソゲ」の発生する箇所を押出速度を低下させて製造した鉛被の顕微鏡組織



(1)



(2)

第6図 新旧チャージ境界部を押出速度を低下させて製造した鉛被の顕微鏡組織

第1表 ソゲの箇所の化学分析結果

試料名	分析成分 (%)								
	Sb	Cu	Sn	Bi	Ag	Fe	Zn	As	Pb
ソゲの箇所	2.05	0.102	tr.	0.007	0.001	0.0003	0.0009	tr.	bal.
使用合金	0.98	0.04	tr.	0.003	tr.	0.0003	0.0006	tr.	bal.

すものである。またこの「ソゲ」の箇所を化学分析すると第1表のようになる。この結果からわかるように Sb 含有量がほかの箇所に比較して著しく高い。そのほか Cu, Bi, Ag などの不純物もこの箇

所に集まっていることがわかる。次に「ソゲ」の箇所の顕微鏡組織を第3, 4図に示す。第3図の(1)は「ソゲ」の発生初期のもので結晶粒が局部的に小さく、かつ粒界が太くなっている。

第3図の(2)および(3)はさらに「ソゲ」が進行した箇所で微細結晶の箇所およびその近傍の結晶粒界が溶解している。

第4図の(1)および(2)は新旧チャージの境界部に発生した「ソゲ」の顕微鏡組織で、酸化物および微細結晶が混在した箇所の粒界に発生している。これら「ソゲ」の発生する箇所を押出速度を低下させて押出すと第5図のような顕微鏡組織となる。第5図の(1)は

「ソゲ」の発生しない箇所の組織である。(2)～(4)は「ソゲ」の発生する箇所、いずれも結晶粒界が太く特に局部的に著しく太い箇所があり Sb 含有量が局部的に高いことが予想される。第6図は新旧チャージ境界部を同様にして製造した鉛被の顕微鏡組織で酸化物の混在と局部的に結晶粒界の太い箇所が認められる。

以上の観察結果から「ソゲ」の発生箇所には2種あることがわかる。すなわち新旧チャージ境界部に酸化物の混在を伴って発生するものと、酸化物の混在はないが微細結晶および粒界の太くなっている箇所に発生するものがある。また「ソゲ」の箇所を化学分析すると著しく Sb 含有量が高く、さらに Cu, Bi, Agなどの元素もこの部分で高くなっていることがわかった。

3. 実 験 方 法

本実験はすべて Pb-1%Sb 合金について行ったが、試料の溶製に使用した地金は第2表に示すように高純度のものである。また試料の溶解は鉛地金 15 kg を黒鉛ルツボに入れてニクロム線巻き管状電気炉で行い、溶落後 450°C に加熱して Pb-11% Sb 母合金を所定量だけ配合しよくかく拌したのち実験温度に 10 分間保持して casting した。また Cu, Na, As の添加にはそれぞれ高純度の地金から溶製された Pb-1% Cu, Pb-2% Na, Pb-1% As の母合金を使用した。

鋳型は直径 85 mmφ、高さ 200 mm、肉厚 20 mm の鋼製で、第7図に示すようにニクロム線巻き管状電気炉の中央に入れて実験温度に保持した。鋳造温度は 400, 450, 500°C、鋳型温度は 20, 50, 100, 150, 200, 250°C の各温度で行った。

また鋳造速度を変化させるため第7図の(A), (B) 2 個の歯車を適当に選んで 0.4～2.4 kg/s の速度で実験した。

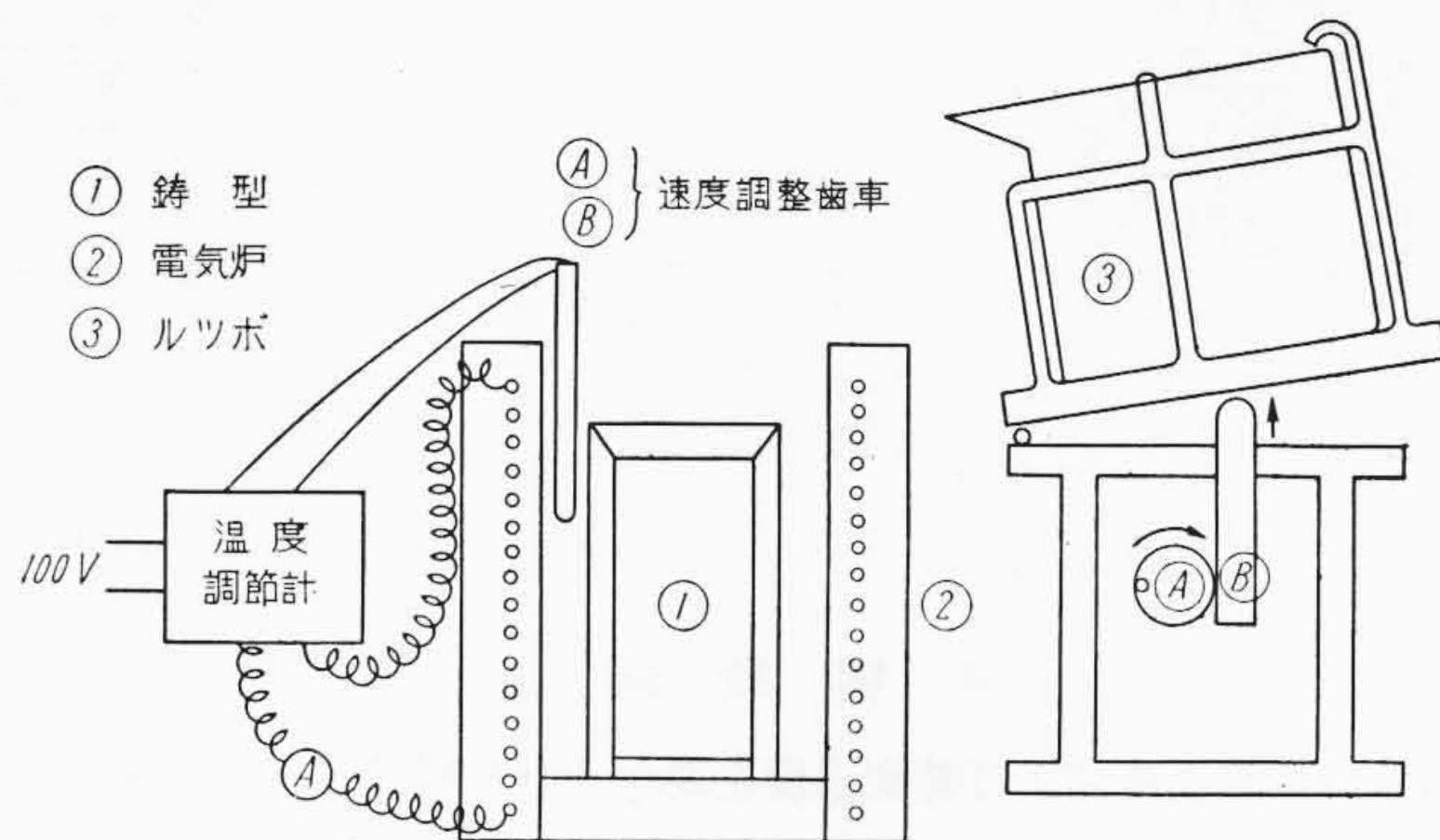
鋳造された試料は中心より 2 分割し片面は第8図に示す箇所から直径 4 mmφ のドリルで深さ 5 mm けずり分析試料を採取した。ほかの断面は筆者らの考案した方法⁽⁴⁾で化学研摩して肉眼的ならびに顕微鏡的組織を観察した。

また Sb 含有量の分析は臭酸法で行ったことを付記する。

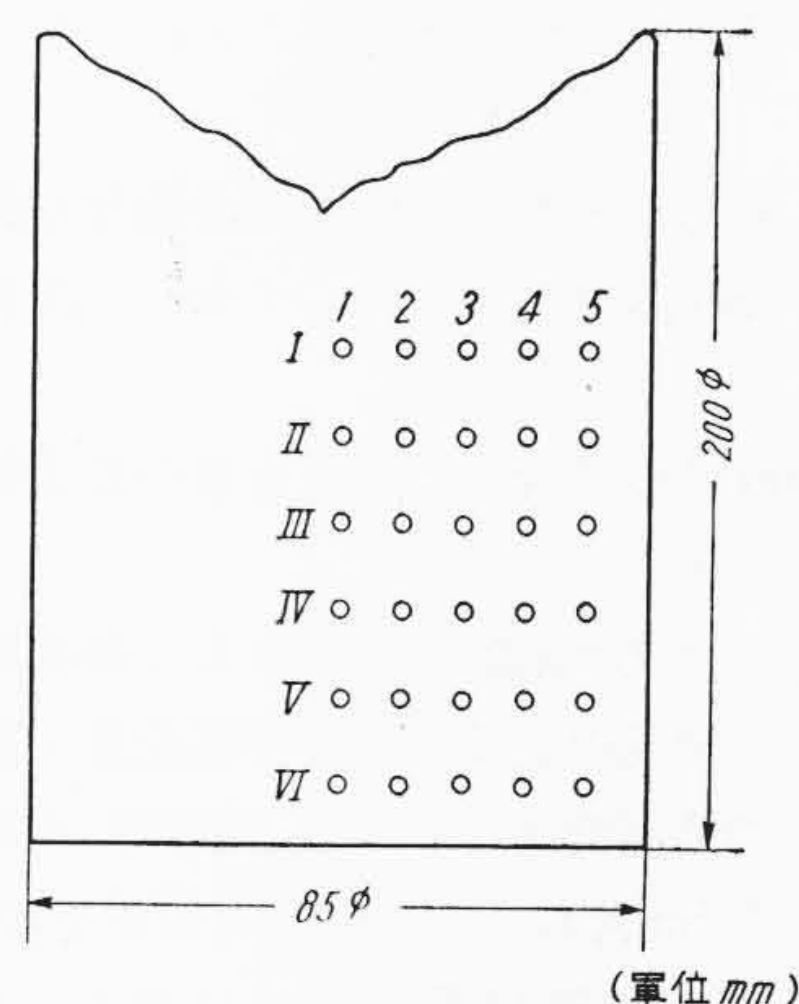
第2表 使用地金の分析結果

(1) 鉛 地 金								
分析元素	Fe	Cu	Zn	Bi	Sb+Sn	As	Ag	Pb
分析値 (%)	0.0013	0.0008	0.0006	0.003	0.003	tr.	tr.	bal.

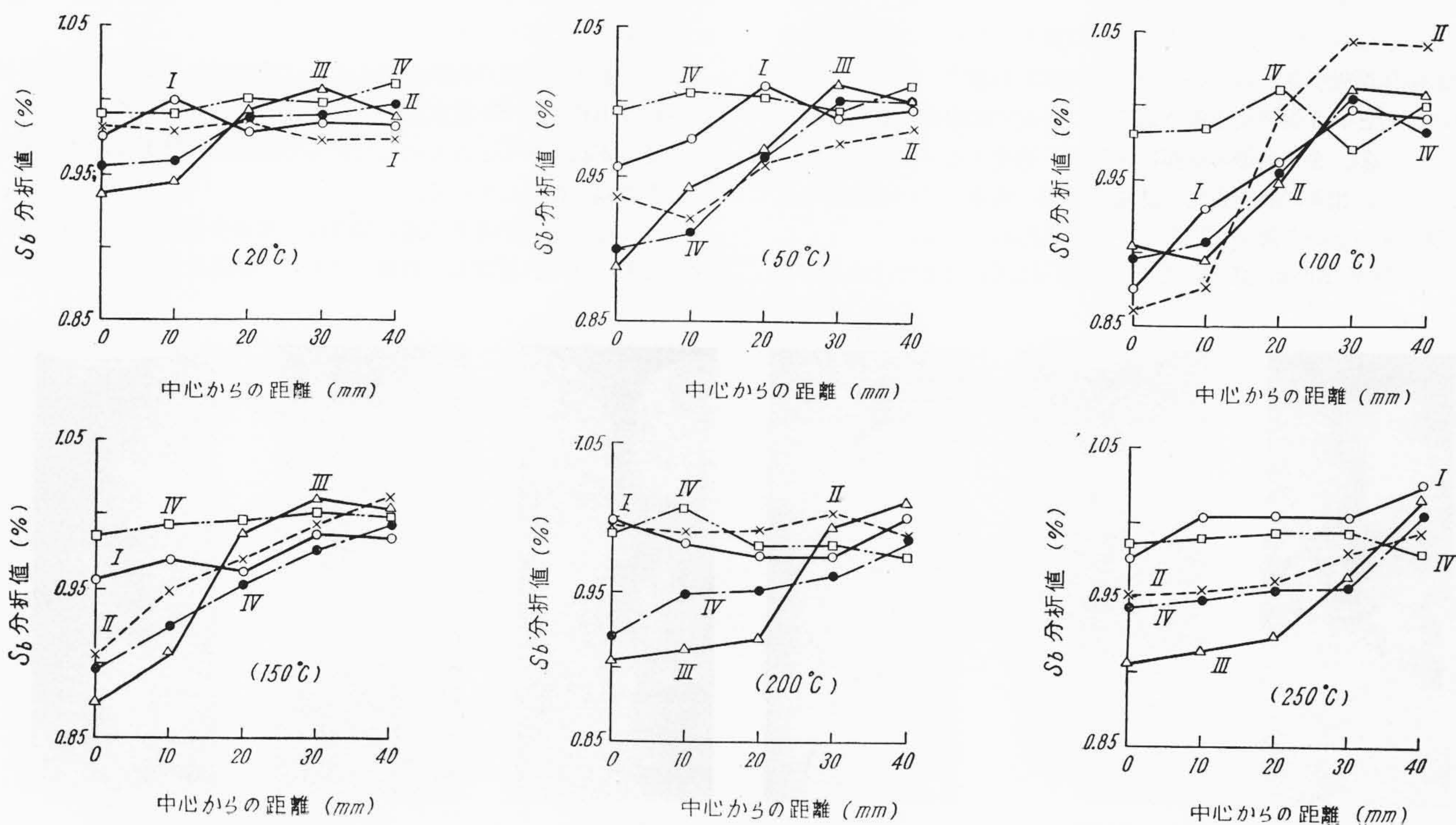
(2) アンチモン地金								
分析元素	Fe	Pb	As	S	SiO ₂	Cu	Ni	Sb
分析値 (%)	0.088	0.046	0.092	0.082	tr.	tr.	tr.	bal.



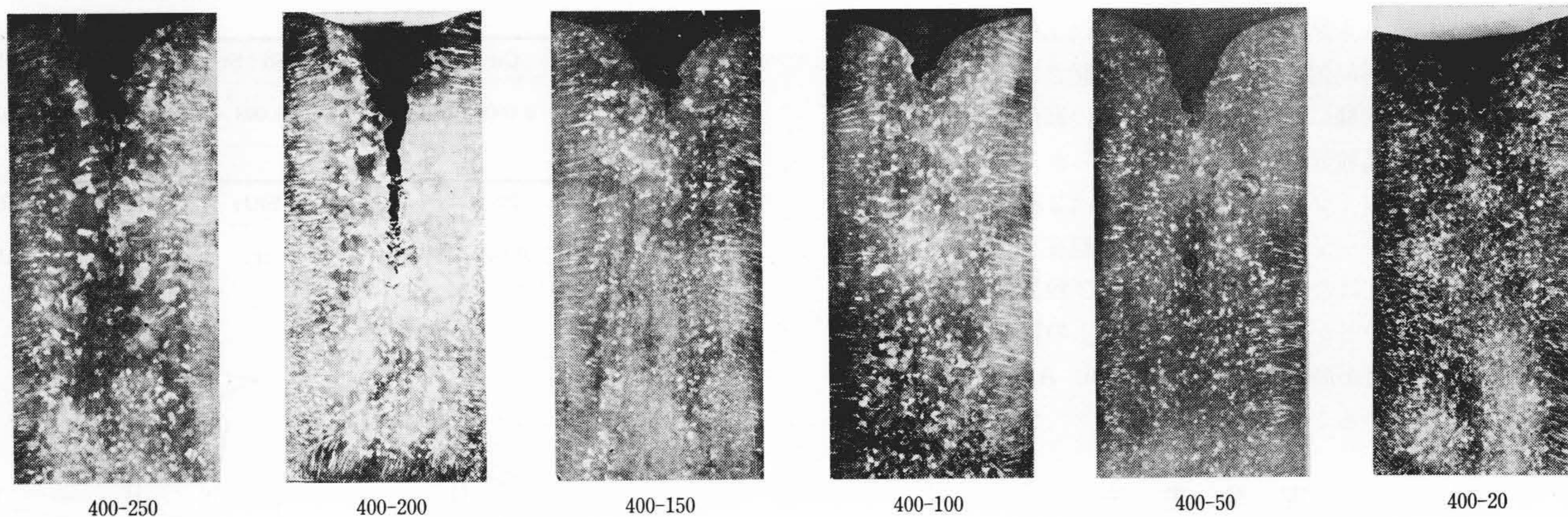
第7図 実験装置説明図



第8図 分析試料採取位置



第9図 鋳造温度400°Cの場合の鋳塊断面のSb含有量の変化



第 10 図 鋳塊断面のマクロ組織 ($\times 1/2$) (写真下右側の数字は鋳型温度, 左側の数字は鋳造温度を示す)

4. 実験結果

4.1 鋳造温度および鋳型温度を変化させた場合

鋳造温度を 400°C として, 鋳型温度を $20\sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲に変化させた場合の鋳塊断面の Sb 含有量を第 9 図に, そのマクロ組織を第 10 図に示す。なお本実験では特にことわらない限り鋳造速度は 1.2 kg/s である。

第 9 図の結果からわかるようにいずれの場合も鋳塊の中心部よりも周辺部のほうが Sb 濃度が高くなっており, 逆偏析を起していることがわかる。

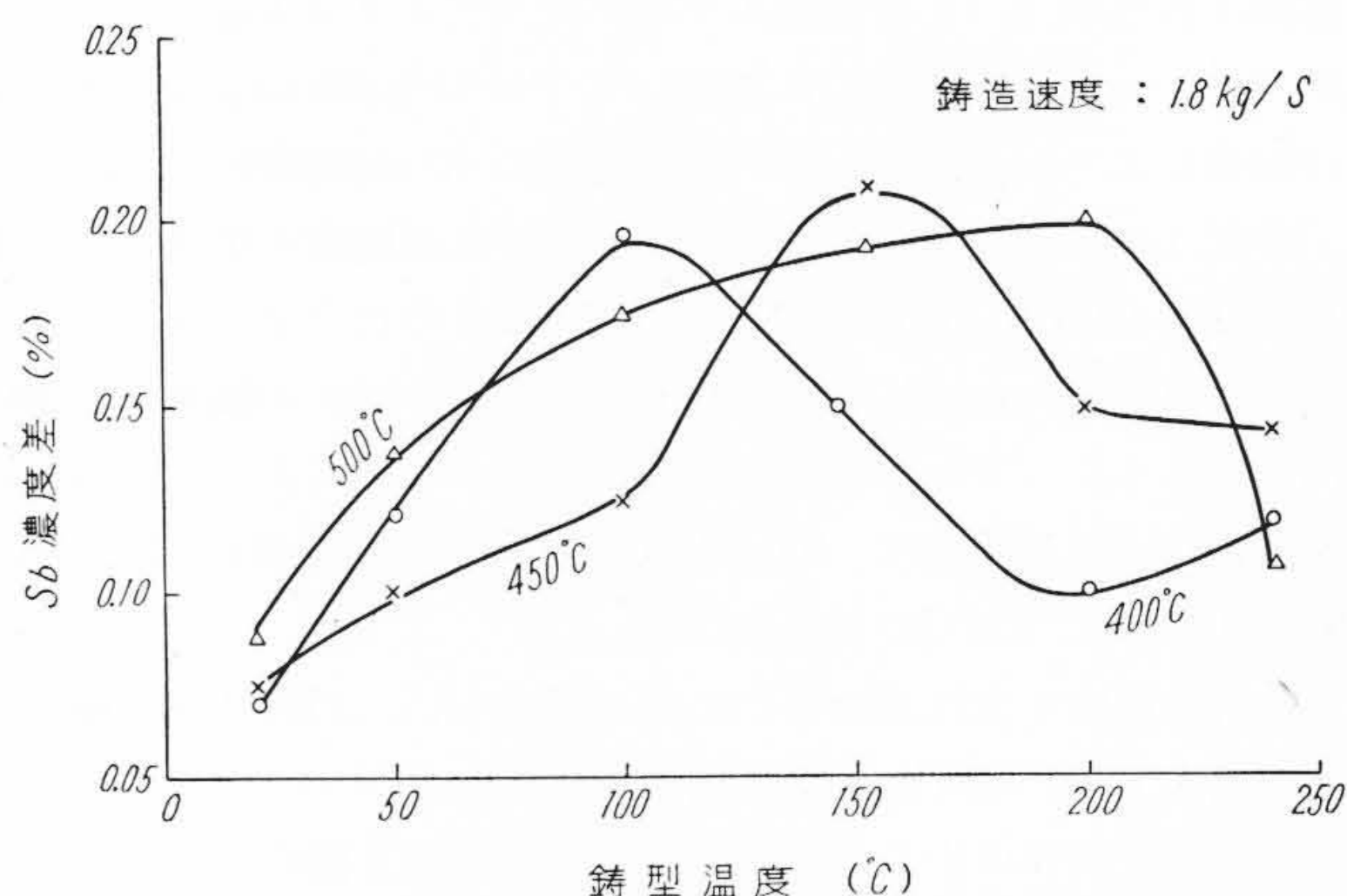
また鋳型温度 100°C の場合が Sb 含有量の最大値と最小値との差が最も大きいことも明らかである。

一方, 第 10 図のマクロ組織を観察すると鋳型温度が高いほど結晶粒は大きい, 柱状品の発達には逆に鋳型温度が低いほど著しいことがわかる。また鋳造温度 450°C および 500°C の場合で, 各鋳塊の中心部と周辺部との Sb 含有量の差の最大値をその温度における Sb 濃度差として図示すると第 11 図のようになる。また各鋳塊断面のマクロ組織は第 12, 13 図に示す。

これらの結果について考察すると次のようなことが考えられる。

一般に逆偏析の原因については種々の説⁽⁵⁾, たとえば結晶粒界に残留溶融体が吸引されるという説⁽⁶⁾, 収縮圧力説⁽⁷⁾, 溶解しているガスによるという説⁽⁸⁾など種々あるが, 最近では鋳型に溶融金属が注入された際, まず鋳型の壁面に柱状品が発達するがこれが温度の降下とともに相互に収縮して, 鋳塊中心部に残留している低融点組成を吸引するという説が妥当なものと考えられている。

さらに D. E. Adams 氏⁽⁹⁾によれば, Al-7% Cu 合金では逆偏析の



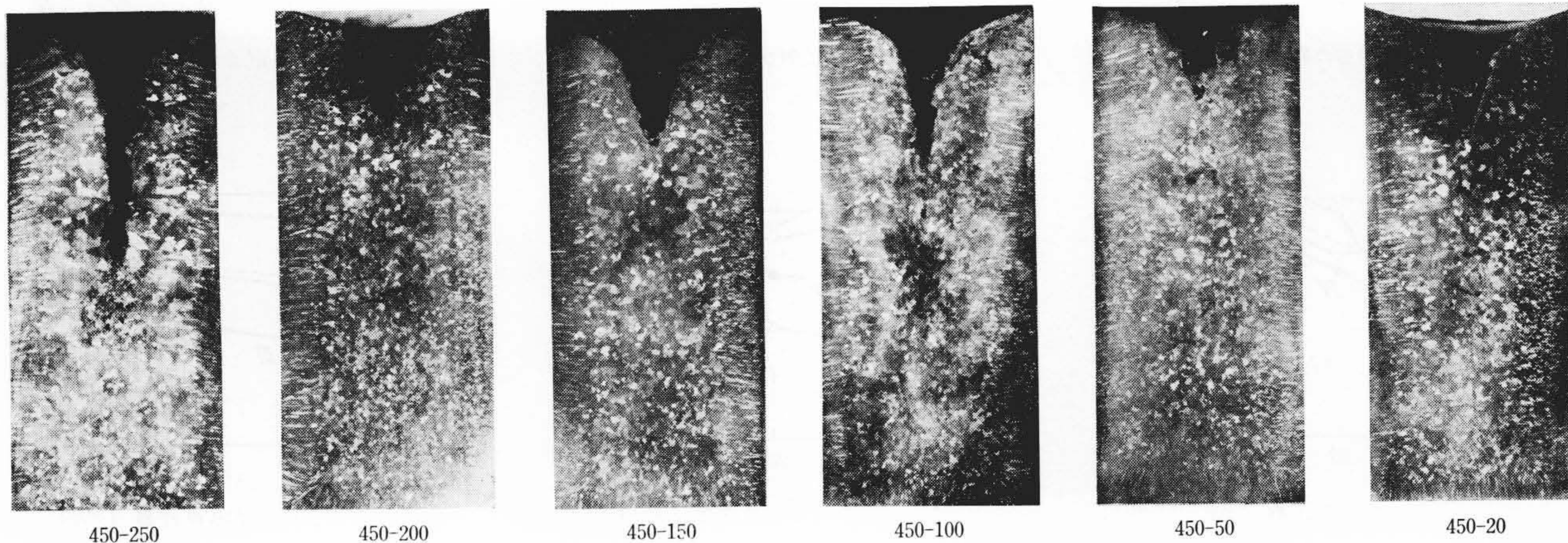
第 11 図 各鋳造温度における Sb 濃度差と鋳型温度との関係

程度は冷却速度に正確に関連はしないが, 徐冷した鋳塊では周辺部から中心部に向かって組成が徐々に変化しているのに対し, 急冷した鋳塊では周辺および中心部で急激に組成が変化するといわれる。

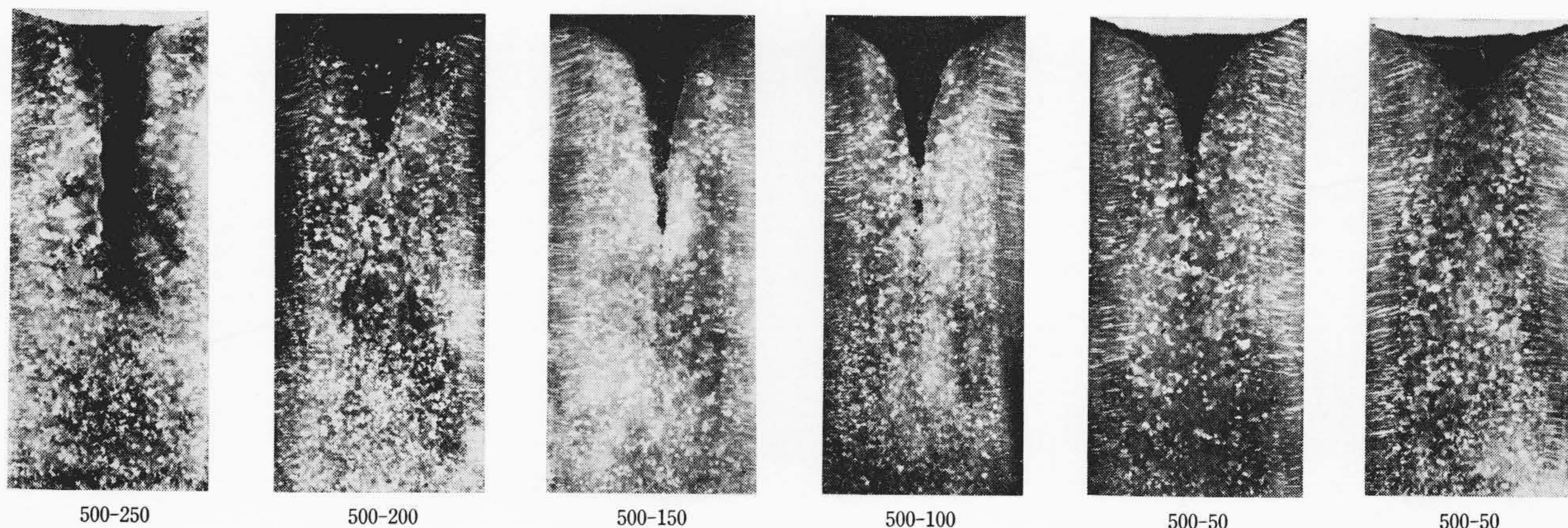
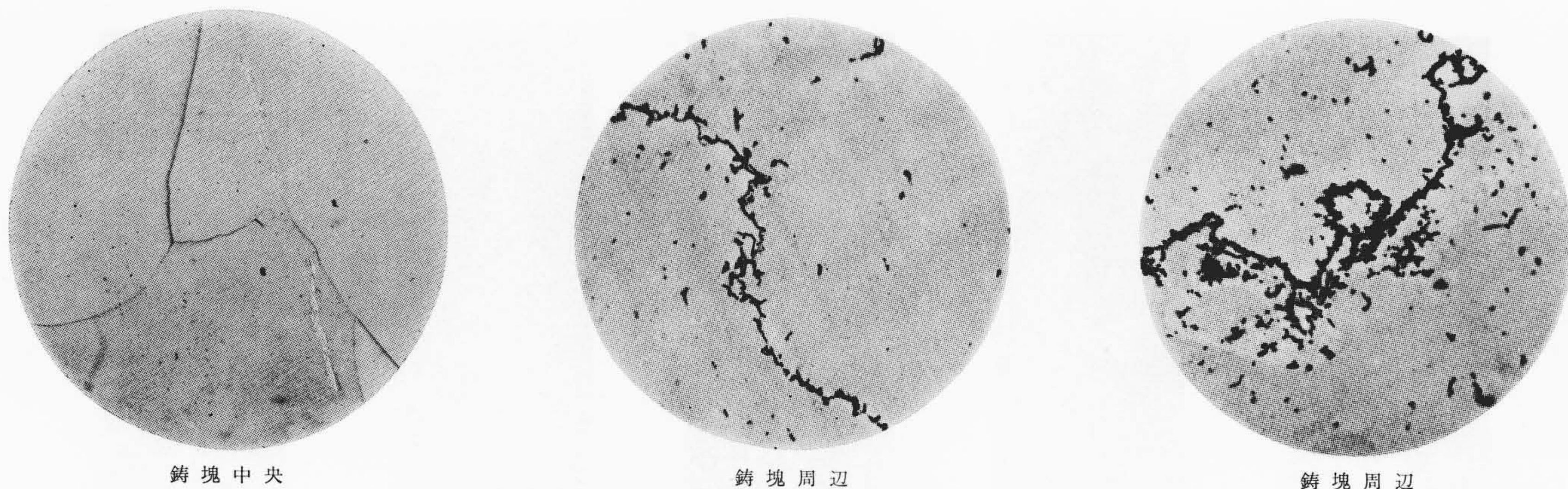
また, H. Bohner 氏⁽¹⁰⁾は Al-Cu 合金の偏析について研究し, 冷却速度を変化させるとそれに対応して正偏析から逆偏析まで広範囲に変化すると述べている。

一方, 上述の筆者の実験結果によれば鋳造温度 400°C の場合には鋳型温度 100°C で Sb 濃度差が最も大きいことがわかる。さらに鋳造温度が $450, 500^{\circ}\text{C}$ となるにしたがって濃度差の最大を示す鋳型温度は高温側へ移行している。

これは冷却速度が非常に速い場合は, 溶湯全体がほぼ一様に凝固するであろうから柱状品が収縮してもその結晶粒間に吸引すべき溶



第 12 図 鋳塊断面のマクロ組織 ($\times 1/2$) (写真下右側の数字は鋳型温度, 左側の数字は鋳造温度を示す)


 第13図 鋳塊断面のマクロ組織 ($\times 1/2$) (写真下右側の数字は鋳型温度, 左側の数字は鋳造温度を示す)

 第14図 鋳塊断面の顕微鏡組織の比較 ($\times 100$)

融金属はすでに凝固を完了しているであろう。またきわめて徐冷した場合には柱状晶も発達せず, またたとえ凝固直後には偏析があってもその後熱拡散によって組成が均等化されるであろう。

以上の理由によってある特定の冷却速度の場合に偏析が極大に達するものと思われる。

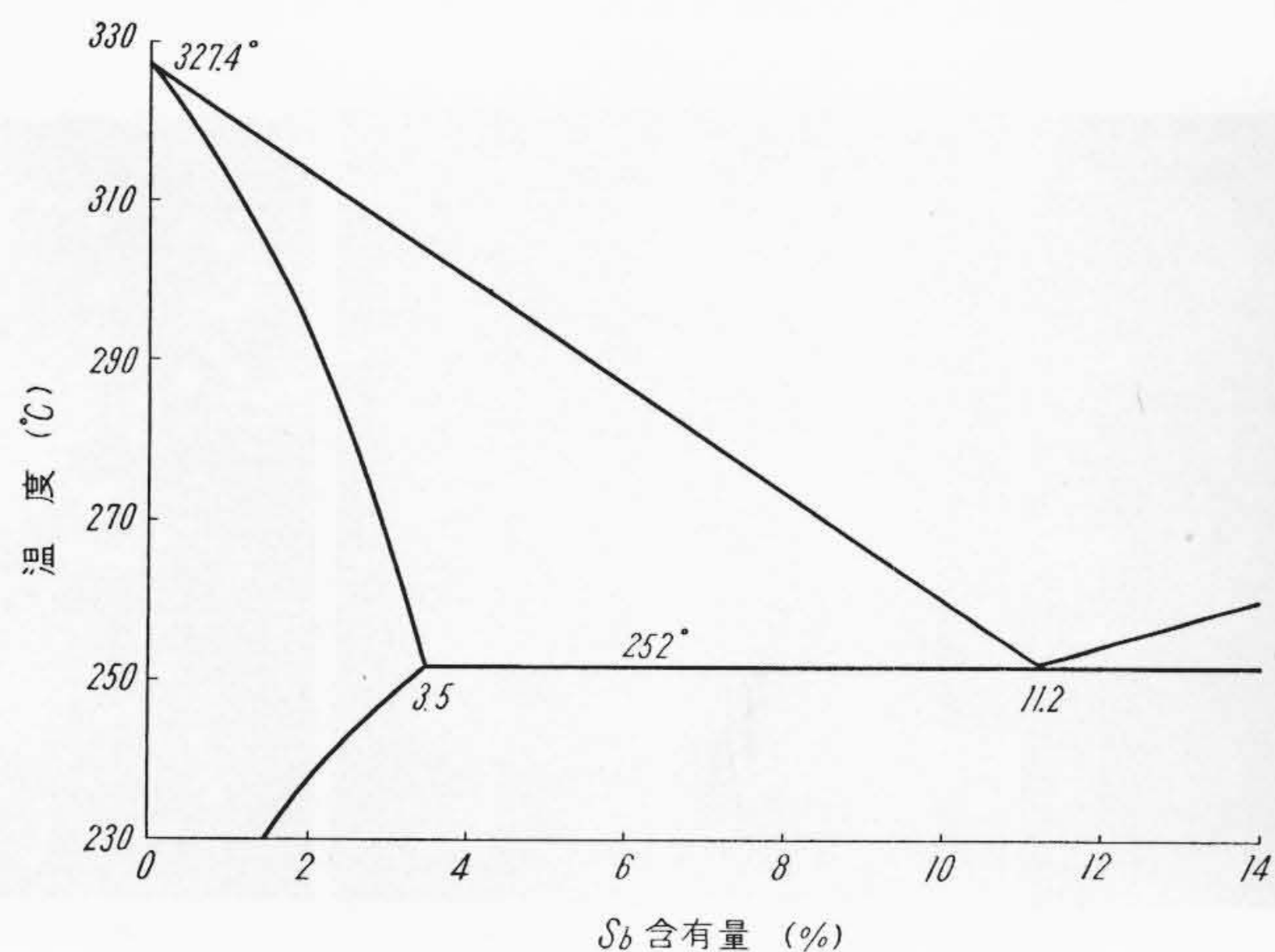
鋳塊断面の周辺部と中心部の顕微鏡組織を比較すると第14図のようになる。この図からわかるように中心部の組織は通常の固溶体合金の組織であるが, 周辺部の組織では結晶粒界が不規則となり共晶組織が認められる。

一方 Pb-Sb 二元系平衡状態図の Pb 側は F. N. Rhines 氏⁽¹¹⁾を始め, 多くの研究者⁽¹²⁾⁽¹³⁾によって第15図のように求められている。この状態図からわかるように Pb-1%Sb 合金の場合には平衡状

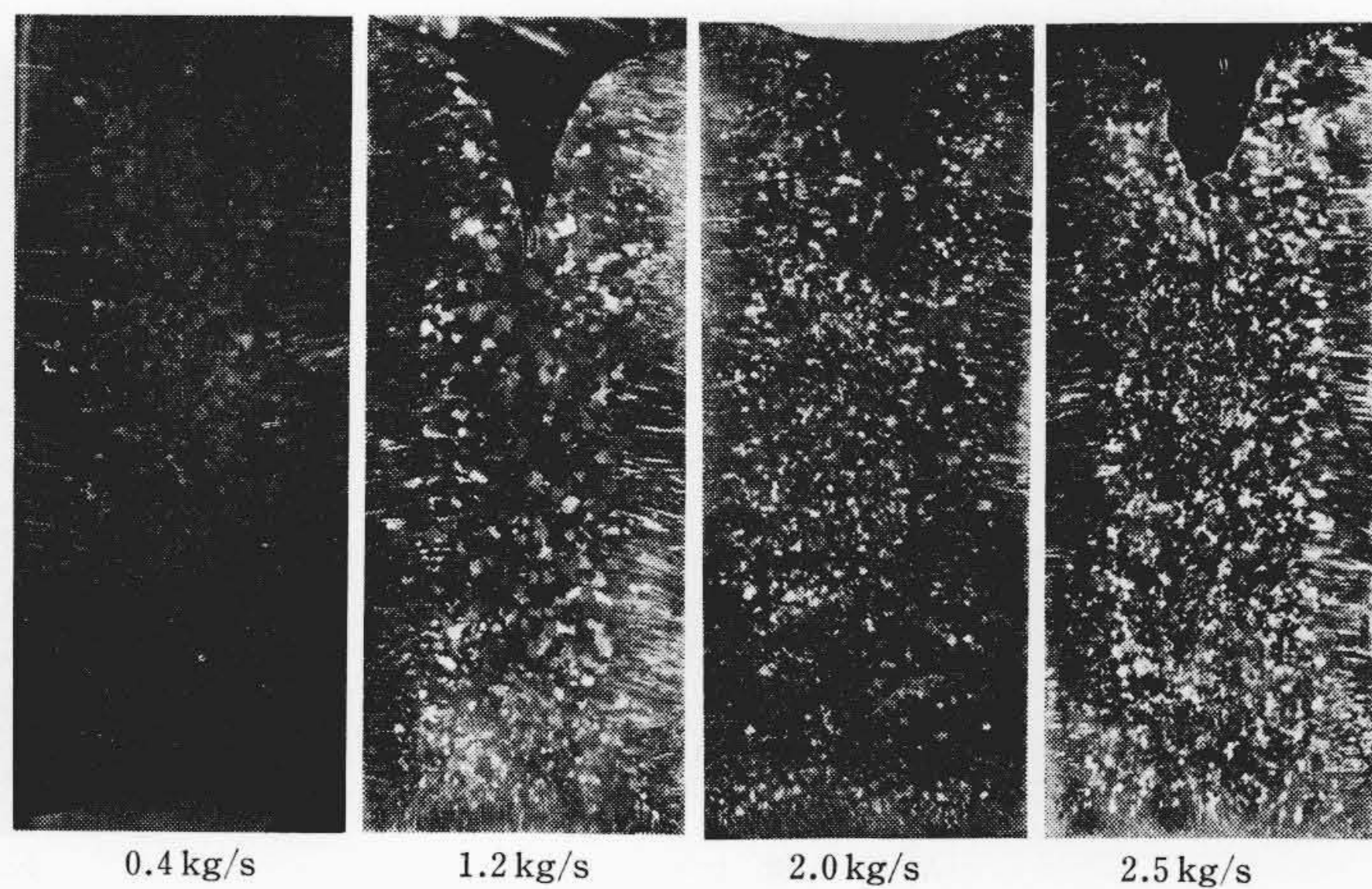
態では共晶組成は生じないはずである。しかし Pb-Sb 系合金は凝固の際平衡状態をとりにくく, 過冷されて凝固過程の終期には共晶組成が発生し柱状晶の粒界に吸引されるものと思われる。また A. C. Simon 氏⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾らは蓄電池用の亜共晶範囲の Pb-Sb 合金の偏析について研究して逆偏析を起すことおよび柱状晶の粒界に析出しているのは共晶組成ではなく Sb の初晶であることなどを見出している。しかし粒界に Sb の初晶が析出することは状態図から予想するのは困難であり検討の余地がある。

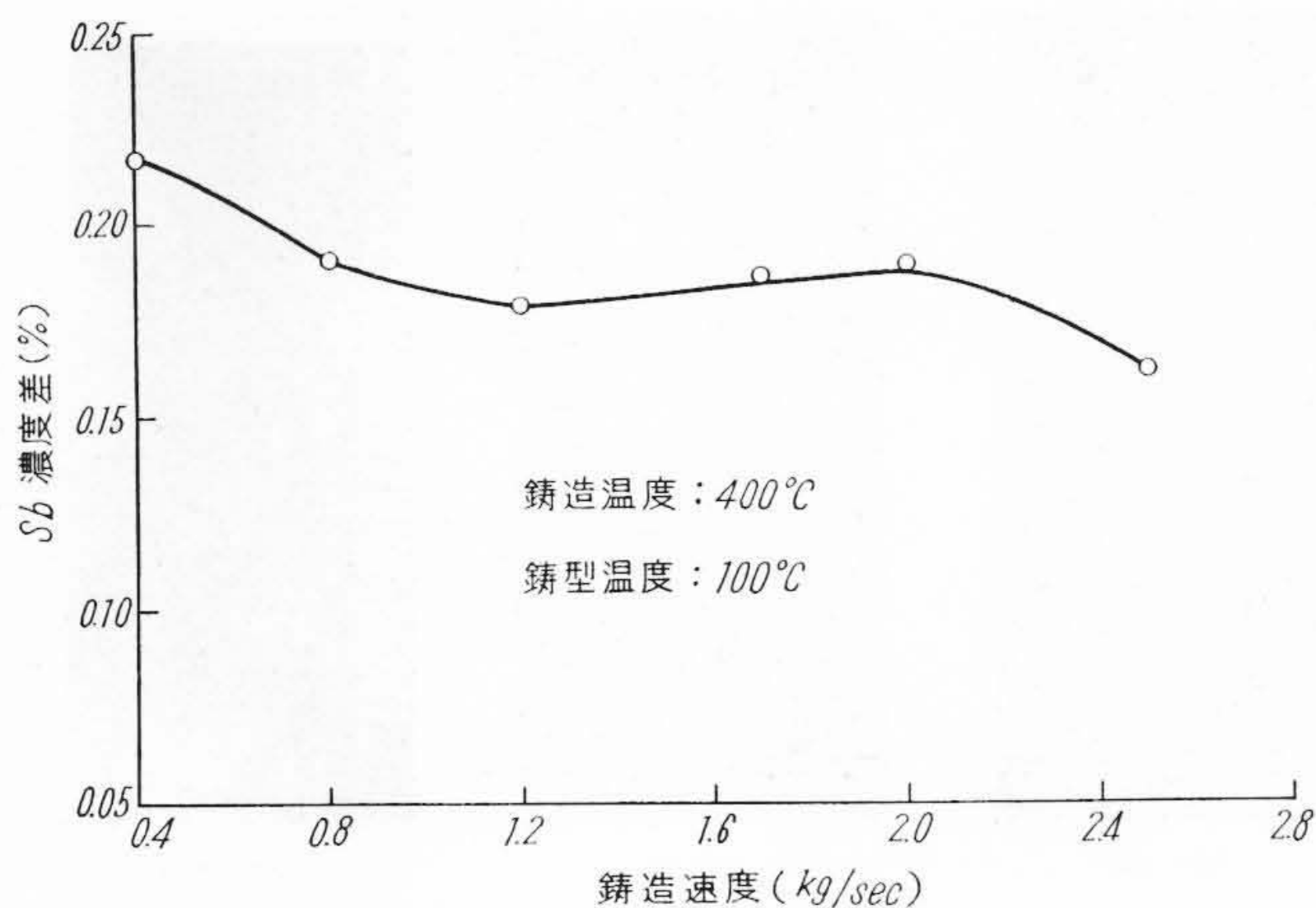
4.2 鋳造速度を変化させた場合

鋳造速度を 0.4~1.2 kg/s の範囲に変化させて, 鋳造温度 400°C, 鋳型温度 100°C で実験した。各鋳塊断面のマクロ組織を第16図に, 鋳造速度と Sb 濃度差との関係を第17図に示す。

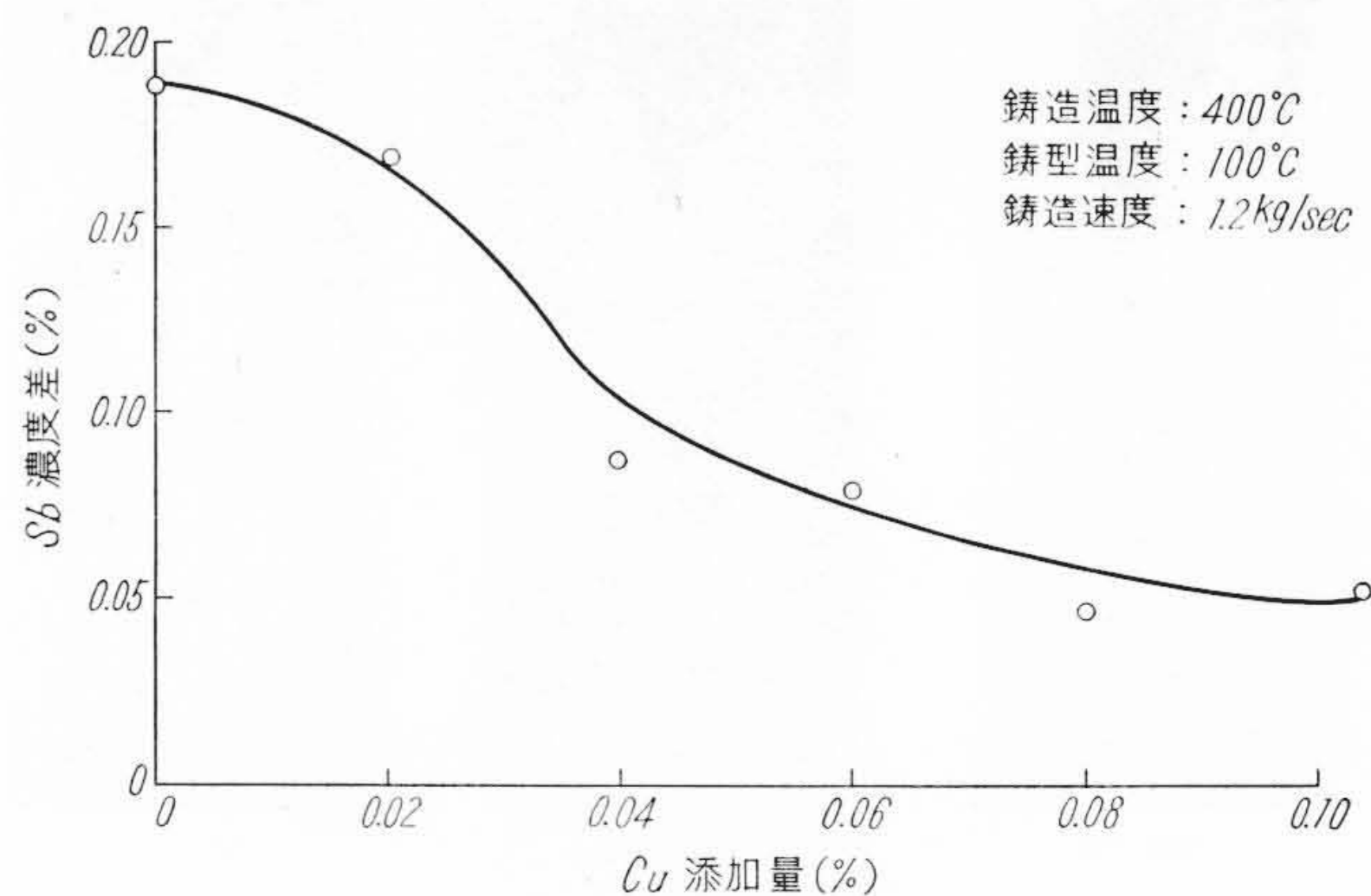


第15図 Pb-Sb 二元系平衡状態図の Pb 側

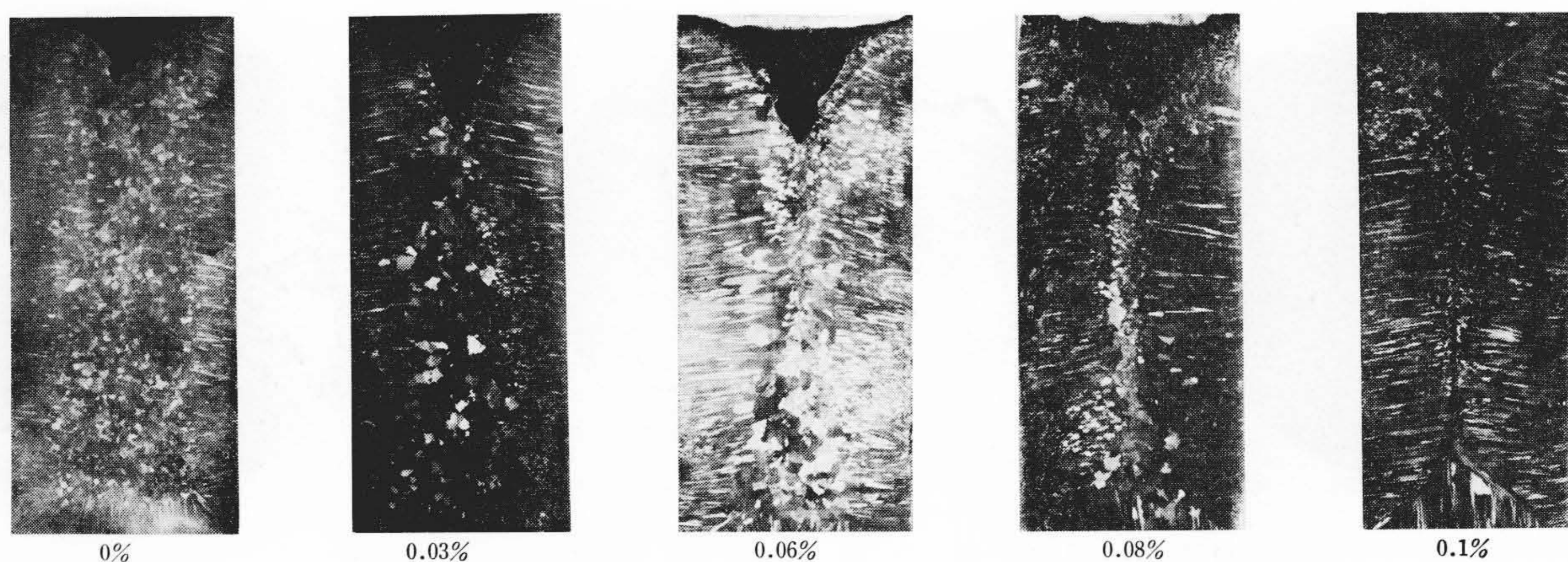

 第16図 鋳造速度を変化させた場合のマクロ組織の比較 ($\times 1/2$)



第 17 図 Pb-1% Sb 合金の逆偏析に及ぼす鋳造速度の影響



第 18 図 Pb-1% Sb 合金の逆偏析に及ぼす Cu 添加の影響



第 19 図 Pb-1% Sb 合金のマクロ組織に及ぼす Cu 添加の影響

これらの実験結果からわかるように鋳造速度が遅いほど逆偏析が著しくなる傾向がある。同様な傾向は S. M. Woronoff 氏⁽¹⁶⁾もジュラルミンの偏析について認めており、その原因は N. B. Vaugham 氏⁽⁵⁾によれば、鋳造速度が遅いと鋳塊の冷却を促進するからであろうと述べている。しかし筆者はマクロ組織の観察から冷却作用のほかに、鋳造速度の遅い場合には鋳型内に注入された溶湯をかきまぜる作用が少ないので、柱状晶の発達を促進することも影響するよう思う。

4.3 Cu 添加の影響

Pb-1% Sb 合金に Cu を 0.02~0.1% の範囲で添加し、鋳造温度 400°C、鋳型温度 100°C、鋳造速度 1.2 kg/s で実験した。実験結果を第 18, 19 図に示す。第 18 図は Cu 添加量を変化させた場合の Sb 濃度差の変化を示したものである。この図からわかるように Cu を 0.04% 以上添加すると逆偏析が減少する傾向がある。また Cu 添加量を変化させた場合のマクロ組織の変化を第 19 図に示す。この図からわかるように 0.06% 以上添加すると著しく柱状晶が発達し、さらに結晶粒も粗大化している。これら二つの図からその原因を検

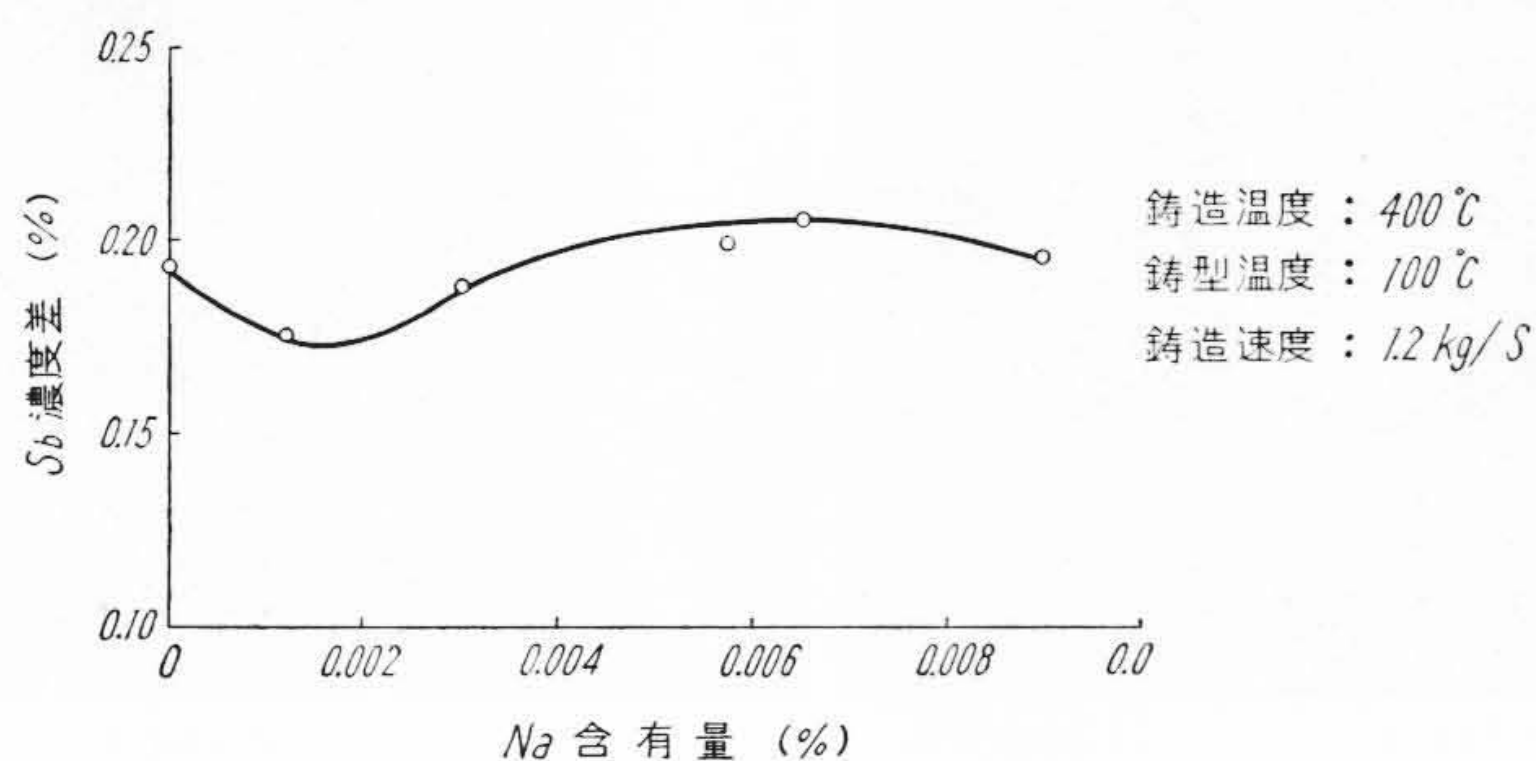
討すると次のことが考えられる。

すなわち Pb-1% Sb 合金に Cu を添加すると、Pb-Sb-Cu 三元系平衡状態図⁽¹⁷⁾からわかるように Cu_2Sb となって存在する。一方、 Cu_2Sb の融点は 585°C であるから実験温度では一部は溶湯中に微粒となって存在しているであろう。

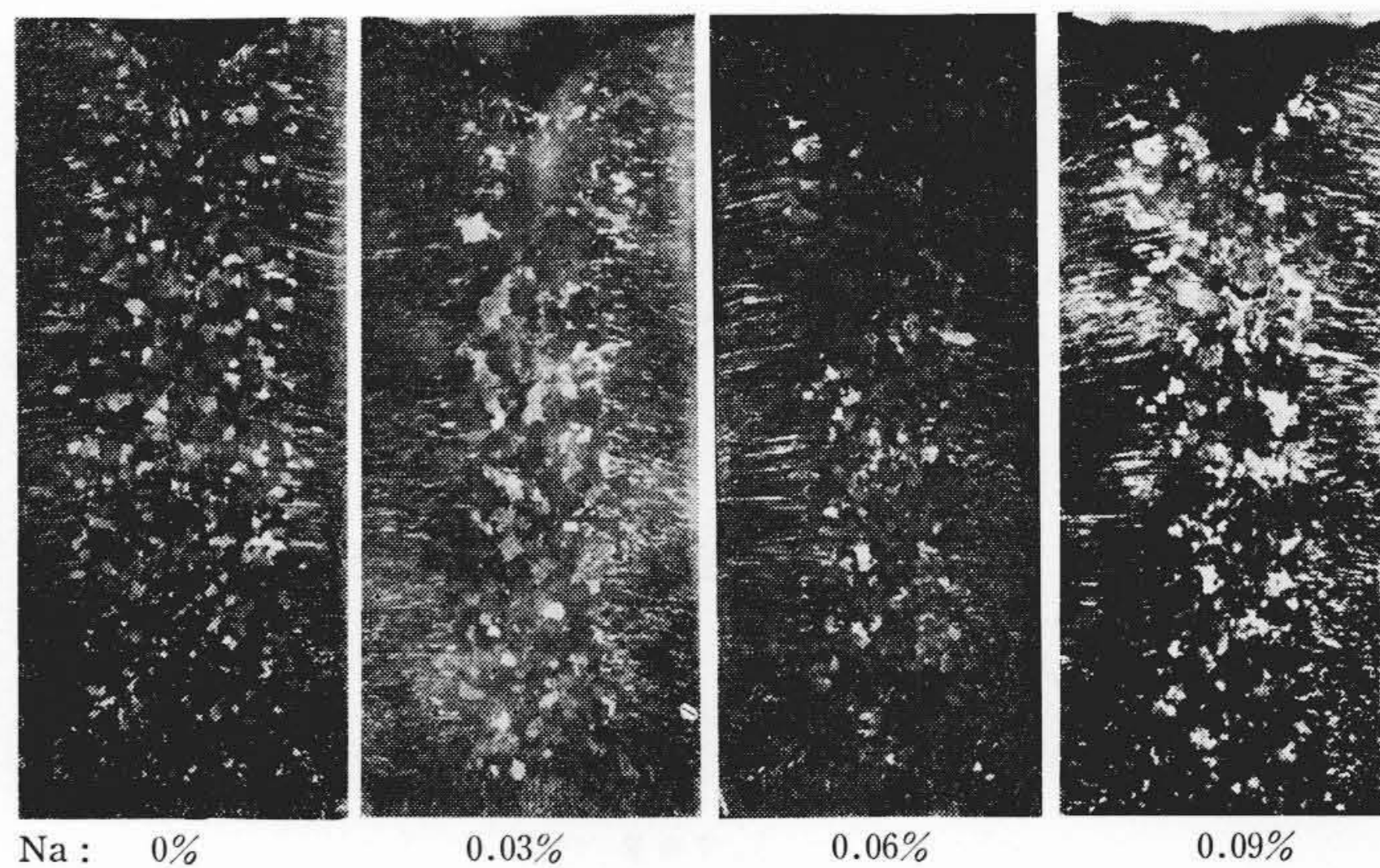
したがって鋳型内で溶湯が凝固を開始する際、これらの Cu_2Sb は結晶核となるであろう。このため Cu を添加しない場合に比較して溶湯が過冷されることが少なく平衡状態に近い凝固過程をとるので偏析が少なくなるものと考えられる。

4.4 Na 添加の影響

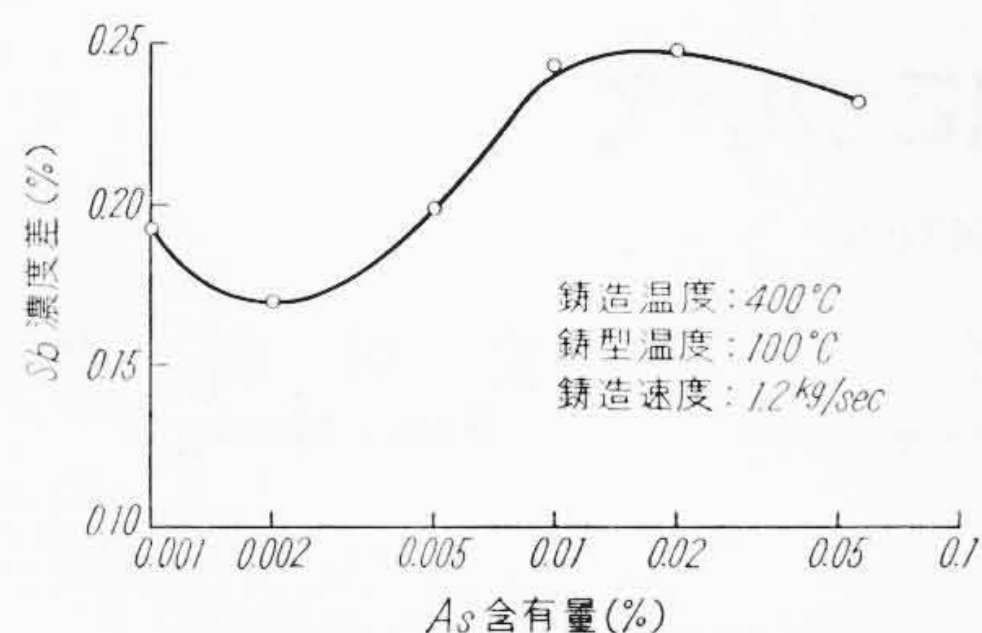
Na を 0.001~0.01% の範囲で添加し、鋳造温度 400°C、鋳型温度 100°C、鋳造速度 1.2 kg/s で実験した。実験結果を第 20, 21 図に示す。第 20 図は Na 添加量を変化させた場合の逆偏析の変化を示



第 20 図 Pb-1% Sb 合金の逆偏析に及ぼす Na 添加の影響



第 21 図 Pb-1% Sb 合金のマクロ組織に及ぼす Na 添加の影響



第22図 Pb-1%Sb合金の逆偏析に及ぼすAs添加の影響

したものであり、Naはほとんど影響しないことがわかる。第21図はNa添加量を変化させた場合のマクロ組織の変化を示したものである。この図からわかるようにNaを添加した場合にはやや結晶粒が粗大になる傾向が認められるがそのほかには著しい影響はない。

以上のように本実験ではB. B. Reinitz氏⁽²⁾らが認めたようなNa添加による偏析の減少効果は認められなかった。

しかしNaを添加すると押出の際の熱間脆性が軽減されるのは、あとで述べるように混入酸化物が排除されて押出性が改善されるため間接的に熱間脆性が軽減されるものと思う。

4.5 As添加の影響

Asを0.001~0.1%の範囲で添加し、鑄造温度400°C、鑄型温度100°C、鑄造速度1.2 kg/sで実験した。実験結果を第22, 23図に示す。これらの実験結果からわかるようにAsを0.01%以上添加すると、偏析を助長する傾向が認められる。これはE. E. Schumacher氏⁽³⁾が実験室で0.008%のAsを含むPb-1%Sb合金を押出す際に認めた結果とよく一致する。しかしその原因は彼が述べているようにPb-Sb-Asの三元共晶組成ができるためかどうかは、さらに検討しなければ本実験の結果から推定することは困難である。

5. 「ソゲ」の発生原因についての考察

以上述べた「ソゲ」の外観および顕微鏡組織の観察結果と、種々の模型実験の結果からその発生原因を考察すると次のようになる。

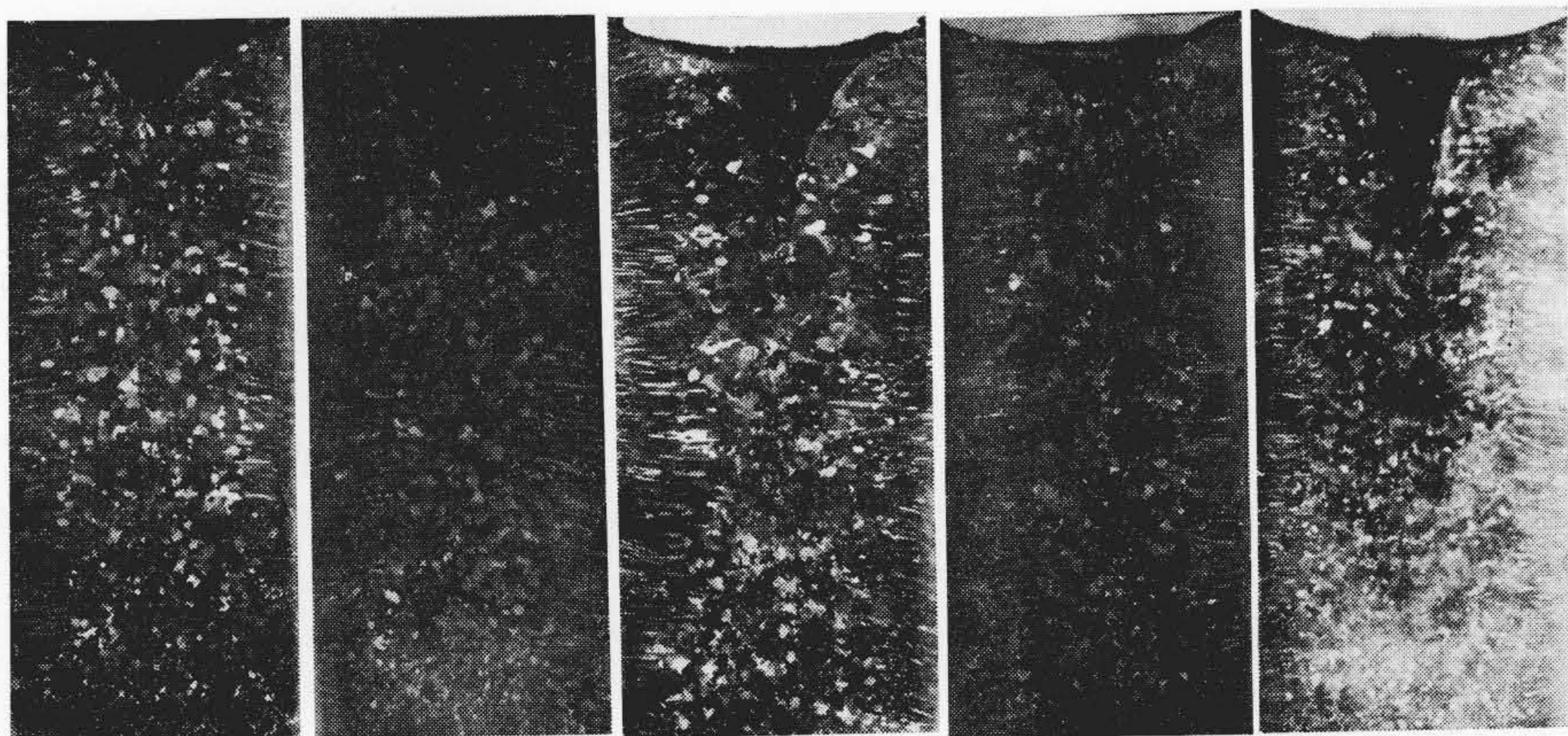
鉛被用Pb-Sb系合金は被鉛機の溶解炉からコンテナへ注入されて凝固する際逆偏析を起し、コンテナ壁面近傍の結晶粒界には共晶組成が現われる。この箇所が押出される場合、心金および口金部の温度が共晶温度(252°C)以上であれば結晶粒界が溶解して「ソゲ」を発生する。さらにコンテナ壁面上部の合金は次の押出過程では新旧チャージの境界部となる部分であるが、この箇所は偏析に加えて混入酸化物も多い箇所である。したがって押出される際変形抵抗が大きく、摩擦による心金および口金部の温度上昇も高いので著しい「ソゲ」を発生すると思われる。また第三元素の影響について述べれば、Cuを0.04%以上添加すると偏析が軽減されるほかにF. Glander氏⁽¹⁸⁾らの実験結果からわかるように、7%ほど押出性が改善されるので押出時の摩擦による心金および口金部の温度上昇も少なく、したがって「ソゲ」の発生も軽減されるものと思われる。

Naの添加は偏析には影響を与えないが、筆者らがすでに報告した⁽¹⁹⁾ように混入酸化物が著しく減少して押出性が改善されるため「ソゲ」の発生も少なくなるものと思う。

最後にAsの添加は、0.01%以上になると偏析を助長して「ソゲ」の発生を増大するようになるがその原因はさらに検討しなければ明りようでない。

6. 結 言

鉛被用Pb-Sb合金は耐疲労性の高い合金であるが、押出の際に



第23図 Pb-1%Sb合金のマクロ組織に及ぼすAs添加の影響

「ソゲ」といわれる熱間脆性を起す欠点がある。筆者はその原因を究明する目的で「ソゲ」の外観および顕微鏡組織の観察を行ってその性状を明確にした。さらに模型実験によって鑄造の際の諸因子、すなわち鑄造温度、鑄型温度、鑄造速度などの影響および第三元素の影響(Cu, Na, As)を検討して「ソゲ」の発生原因を考察した。

得られた結果を要約すると次のとおりである。

- (1) 「ソゲ」の発生箇所は大別すると二種になる。すなわち新旧チャージ境界部に酸化物の混在を伴って発生するものと、酸化物の混在はないが微細結晶および結晶粒界の太くなっている箇所に発生するものとがある。
- (2) 「ソゲ」の発生原因はSbの逆偏析によるものであり、特定の冷却速度の場合に逆偏析が著しくなる。
- (3) Cuの添加は逆偏析を軽減する効果がある。
- (4) Na処理は逆偏析には影響しないが混入酸化物を除去するので、押出性が改善されて「ソゲ」の発生が少なくなる。

終りに臨み、ご指導をいただいた日立電線株式会社電線工場山野井部長、水上副部長ならびに実験上種々ご援助をいただいた関係者各位に深謝する。

参 考 文 献

- (1) 金属工業統制会電線技術部被鉛技術改善委員会資料(昭17-1)
- (2) B. B. Reinitz, R. J. Wiseman: Trans. A. I. E. E., 59, 165 (1940)
- (3) E. E. Schumacher: Trans. A. I. M. E., 188, 1097 (1950)
- (4) 山路, 大昌: 日立評論 37, 963 (昭30-6)
- (5) N. B. Vaughn: J. Inst. of Metals, 47, 35 (1937)
- (6) G. Masing, C. Haase: Z. Metallkunde, 17, 251 (1925)
- (7) R. Kühnel: Z. Metallkunde, 14, 462 (1922)
- (8) R. Genders: J. Inst. of Metals, 37, 241 (1927)
- (9) D. E. Adams: J. Inst. of Metals, 74, 809 (1948)
- (10) H. Bohner: Metallwirtschaft, 11, 437 (1932)
- (11) F. N. Rhines, W. S. Pellini: Trans. A. I. M. E., 152, 65 (1943)
- (12) E. E. Schumacher: Trans. A. I. M. E., 77, 195 (1927)
- (13) E. E. Schumacher, G. M. Bouton: Metals Handbook, 1237 (1948, A. S. M.)
- (14) A. C. Simon, E. L. Jones: J. of Electrochemical Soc., 100, 1 (1953)
- (15) A. C. Simon, E. L. Jones: J. of Electrochemical Soc., 101, 536 (1954)
- (16) S. M. Woronoff: Z. Metallkunde, 21, 310 (1929)
- (17) W. Hofmann: Blei und Bleilegierungen: p. 72, J. Springer Berlin (1941)
- (18) F. Glander, W. Glander: Z. Metallkunde, 46, 552 (1955)
- (19) 山路, 大昌: 日立評論 38, 57 (昭31-12)