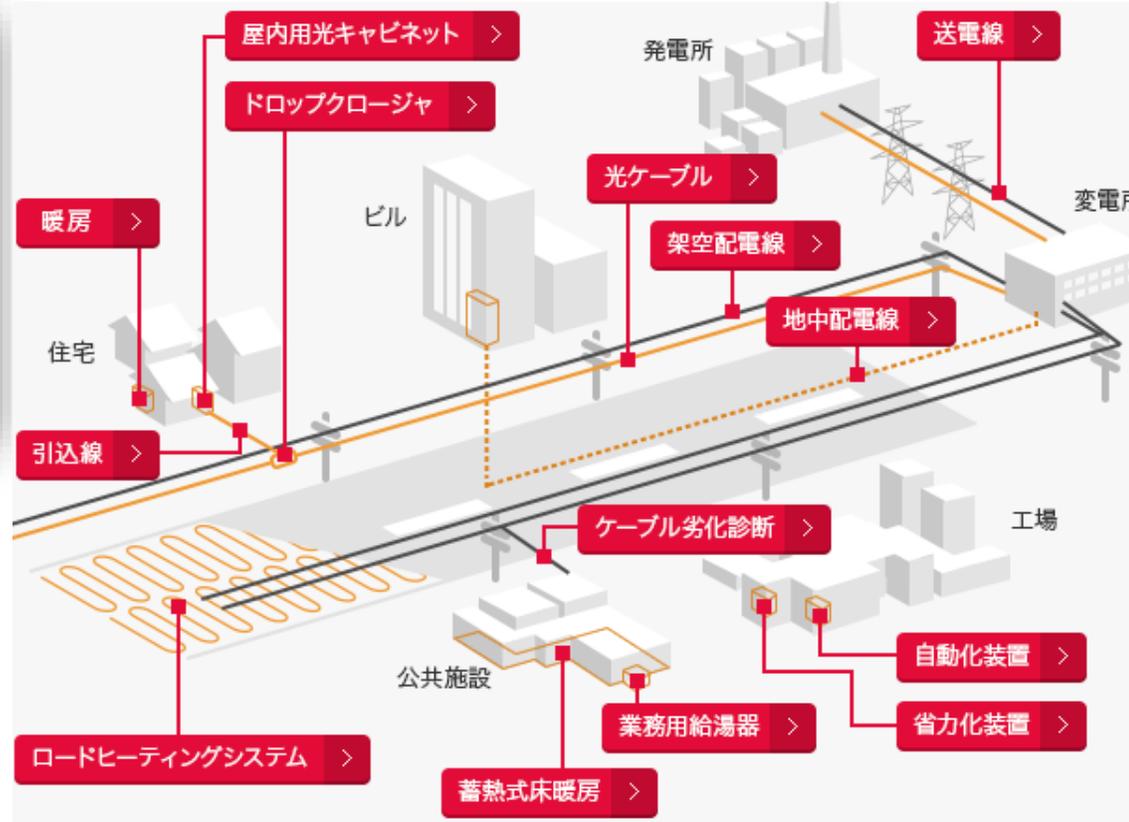


# 銅電線の防錆処理メカニズムの解析

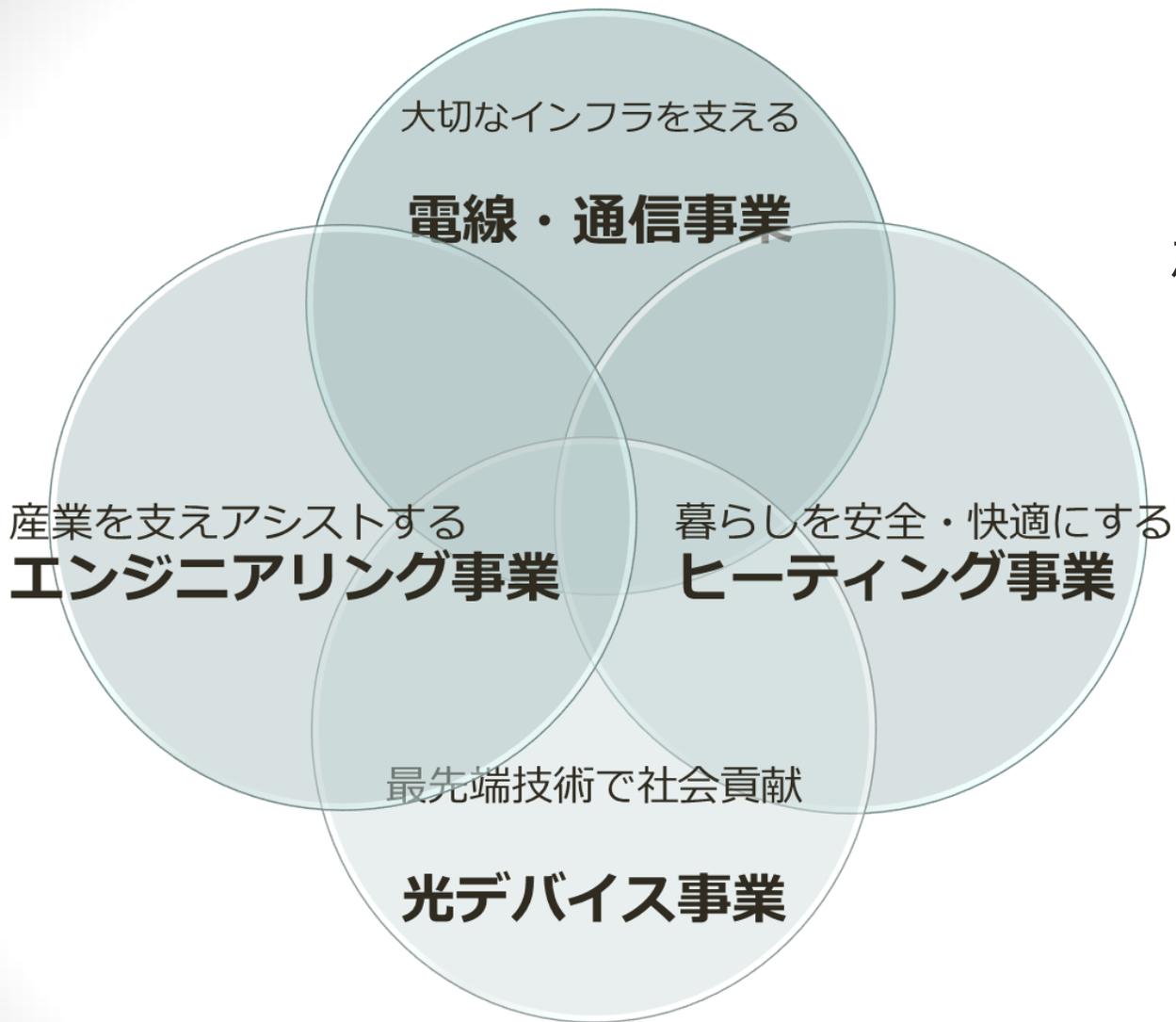
1. 会社紹介
2. 研修参加の経緯
3. 事前準備
4. 放射光による分析結果と成果
5. 苦勞した点
6. 謝辞
7. 宮城県産業技術センター 曾根様より



商号 北日本電線株式会社  
代表者 取締役社長 田苗 博  
創立 1946年7月11日  
資本金 135百万円  
従業員数 374名 (2020年7月1日現在)

## 経営理念

# 社会の繁栄に貢献する価値の創造



研究支援



技術研究 G



放射光を有効活用したい！



当社のもものづくり

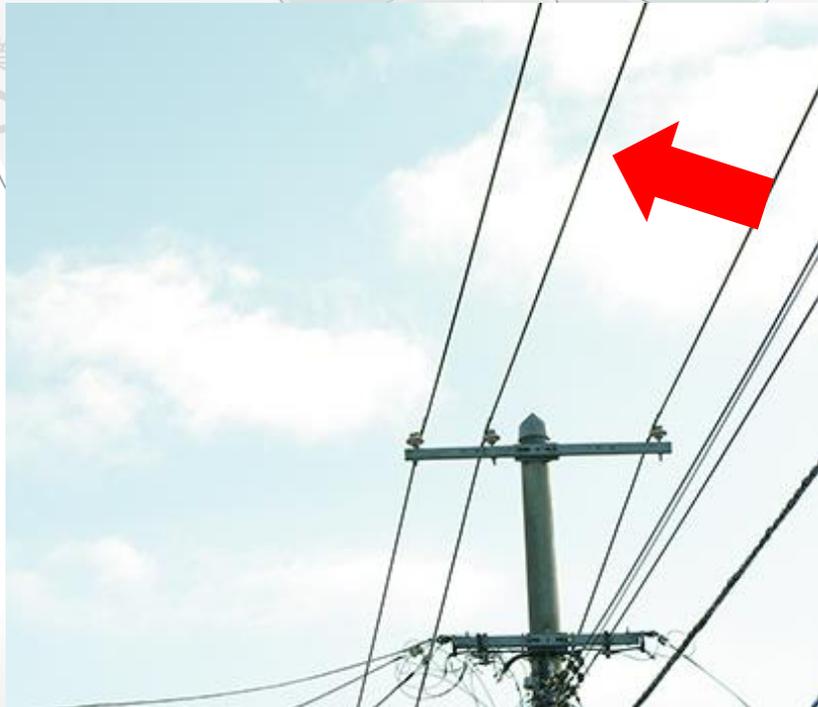
放射光分析



製造工程の効率化  
新商品開発

大切なインフラを支える

**電線・通信事業**



安全・快適にする  
インフラ事業



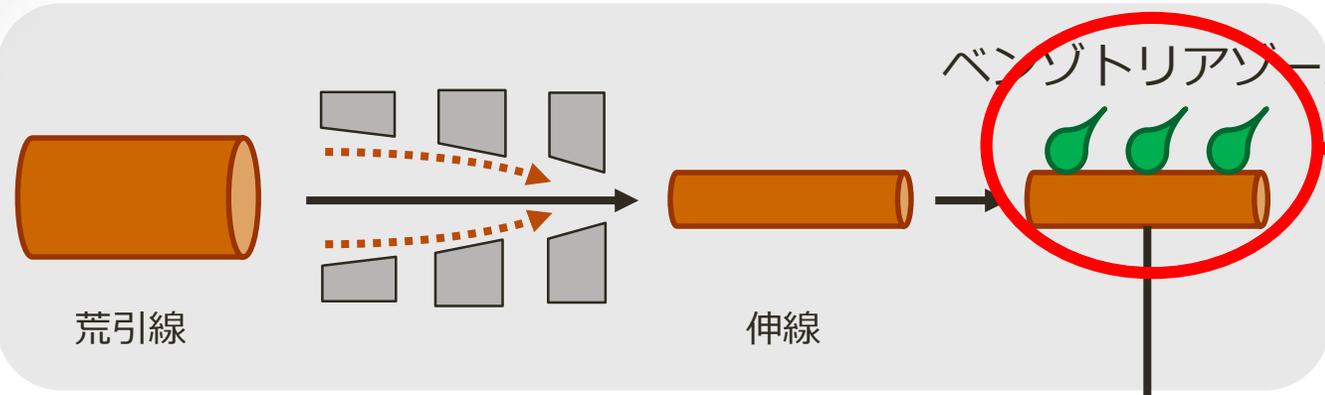
当社のもものづくり



放射光分析

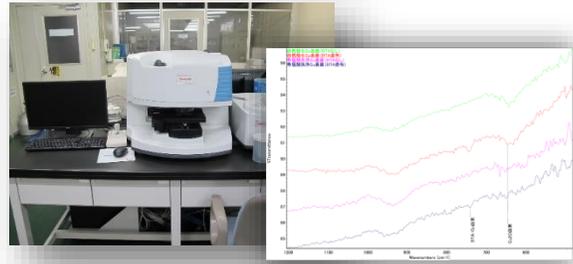
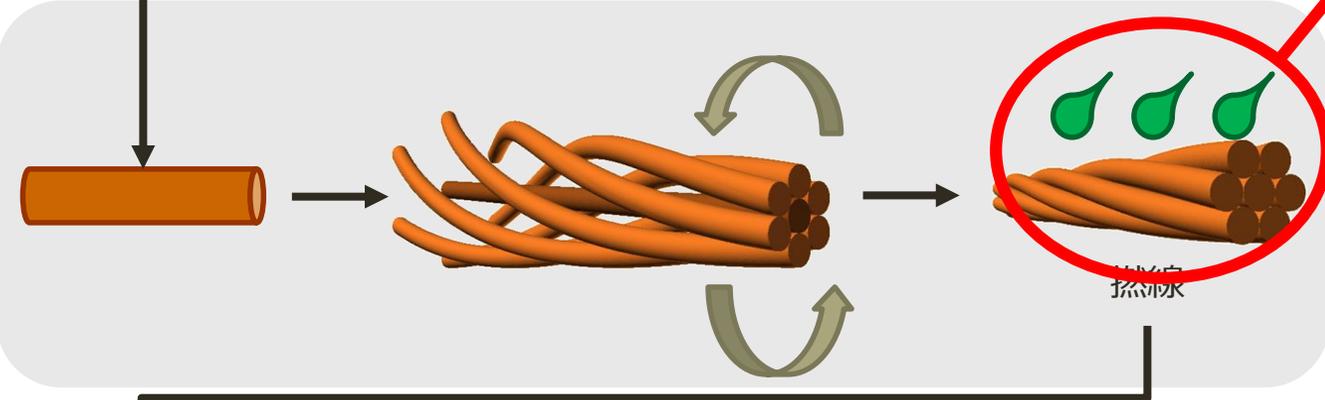
製造工程の効率化  
新商品開発

伸線工程



銅表面の防錆皮膜

撚合工程



当社内の分析では  
わからなかった

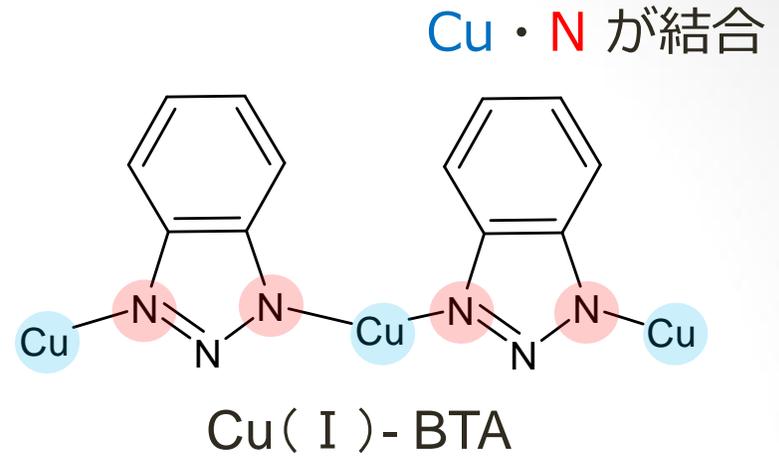
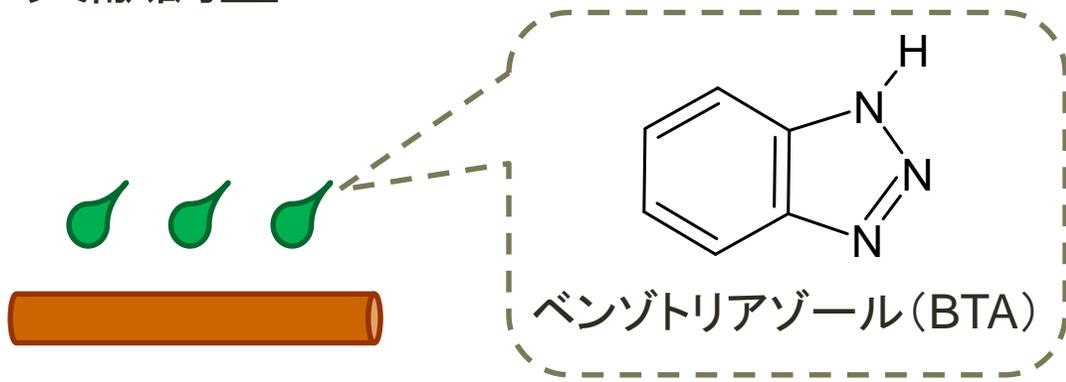


何回も塗布

絶縁工程



文献調査



原子の結合状態を見るなら放射光が最適



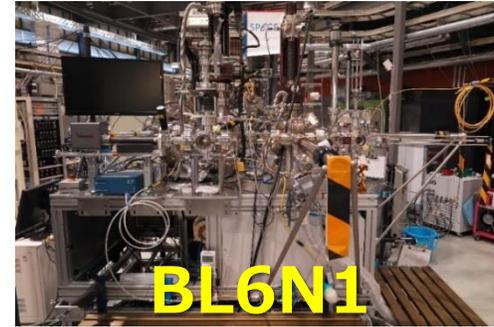
あいちトライアルユースへ応募・採用



原子の結合状態を見るなら

**X線吸収微細構造 (XAFS) 測定が有効**

**軟X線 XAFS用ビームライン**



**硬X線 XAFS用ビームライン**

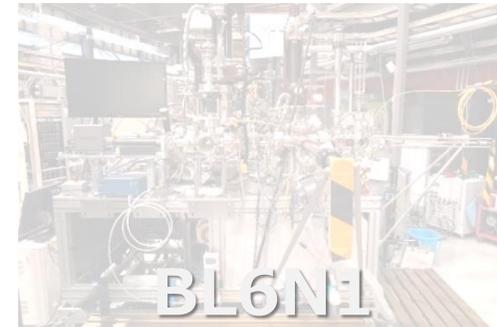




原子の結合状態を見るなら

**X線吸収微細構造 (XAFS) 測定が有効**

**軟X線** XAFS用ビームライン



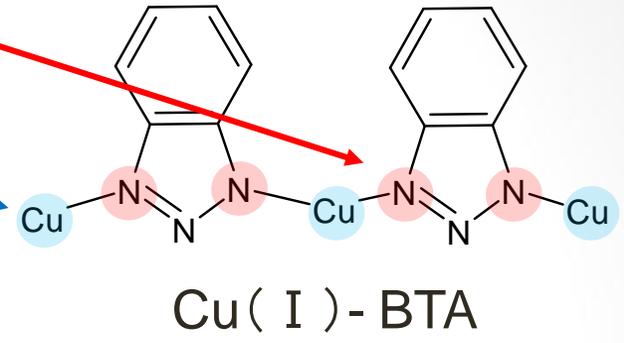
硬X線 XAFS用ビームライン





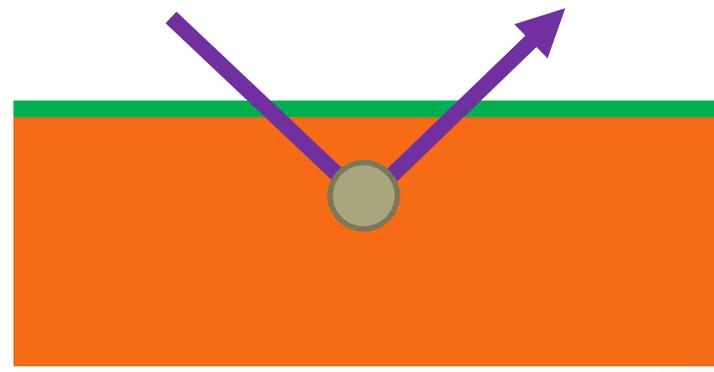
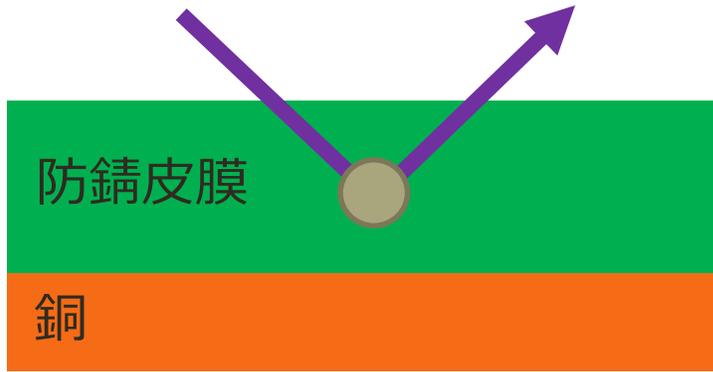
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 La-Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn						

K吸収端  
 L吸収端



軟X線を用いる際の注意点

エネルギーが低いため、試料の **極表面** の観察に限られる





防錆皮膜の厚さを

**X線光電子分光 (XPS)**

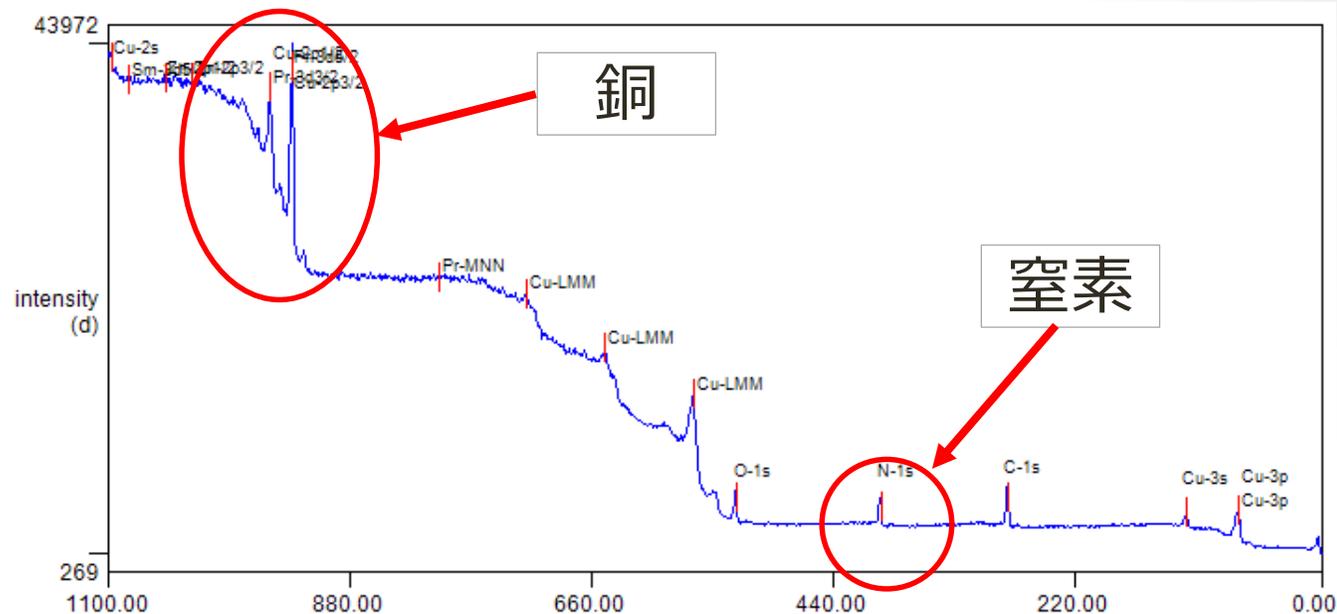
で事前測定

防錆皮膜

銅

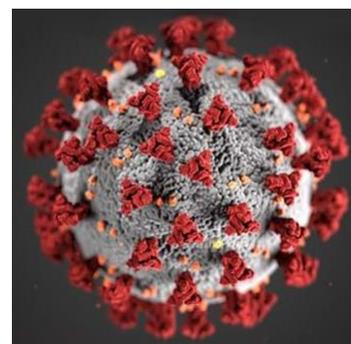


X線光電子分光（XPS）



皮膜の厚さ

数nm ~ 数十nm  
(Arイオンエッチングで推定)



100nm  
~ 200nm

(c)AFP PHOTO /CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION/ALISSA ECKERT/HANDOUT



軟X線での

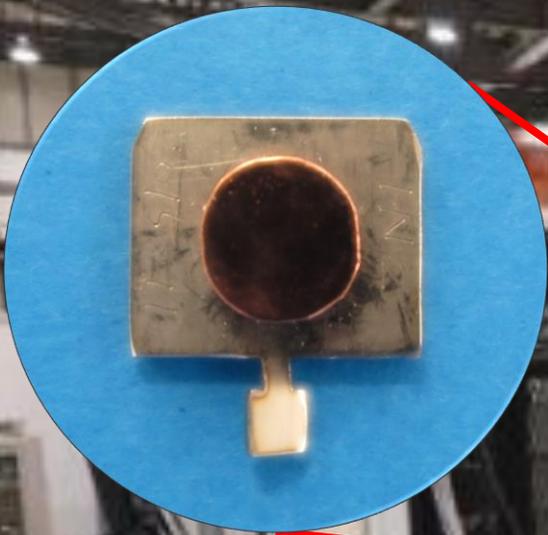
# X線吸収微細構造（XAFS）測定

が可能

数nm ~ 数十nm  
(Arイオンエッチングで推定)



(c)AFP PHOTO /CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION/ALISSA ECKERT/HANDOUT



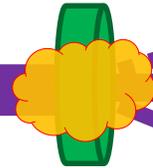
# 軟X線XAFS測定ブース「BL1N2」

# 4-1. X線吸収微細構造 (XAFS) とは



X線

X線の吸収



回折

透過

散乱

吸収係数

X線エネルギー

**X線吸収微細構造**  
X-ray Absorption Fine Structure

今回用いた解析手法

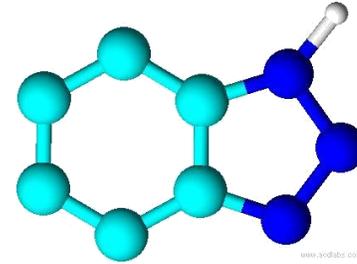
**標準試料**

**実製品**

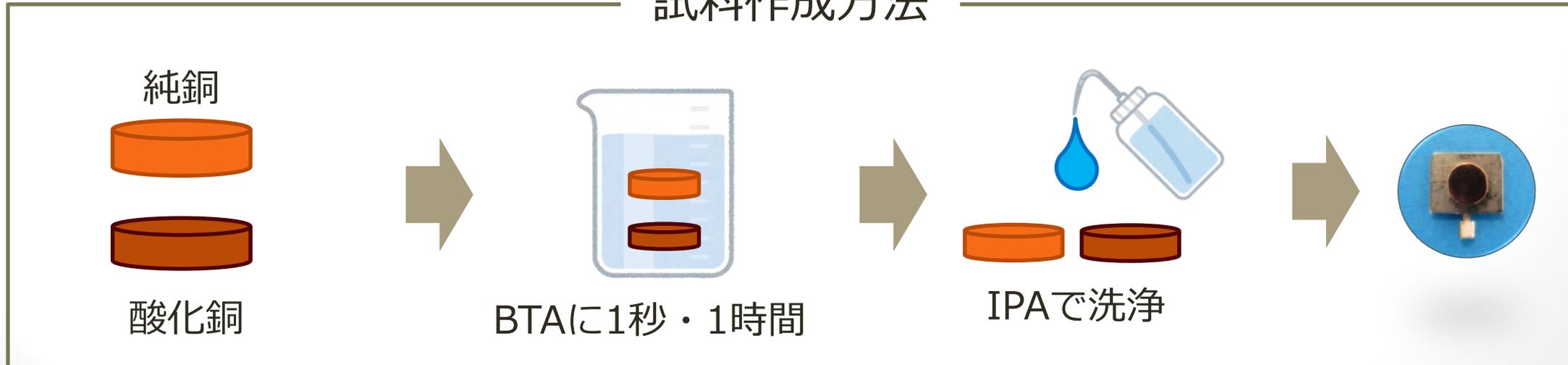
窒素Nの波形を比較する

## 標準試料

- 防錆剤：ベンゾトリアゾール (BTA)
- 銅板：銅電線の原材料 (Φ10mm) を、3mm厚さにカット

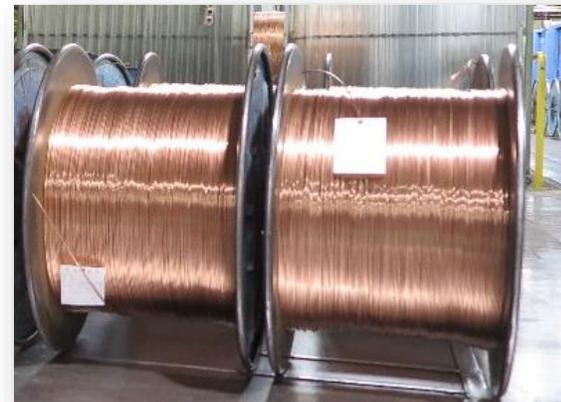
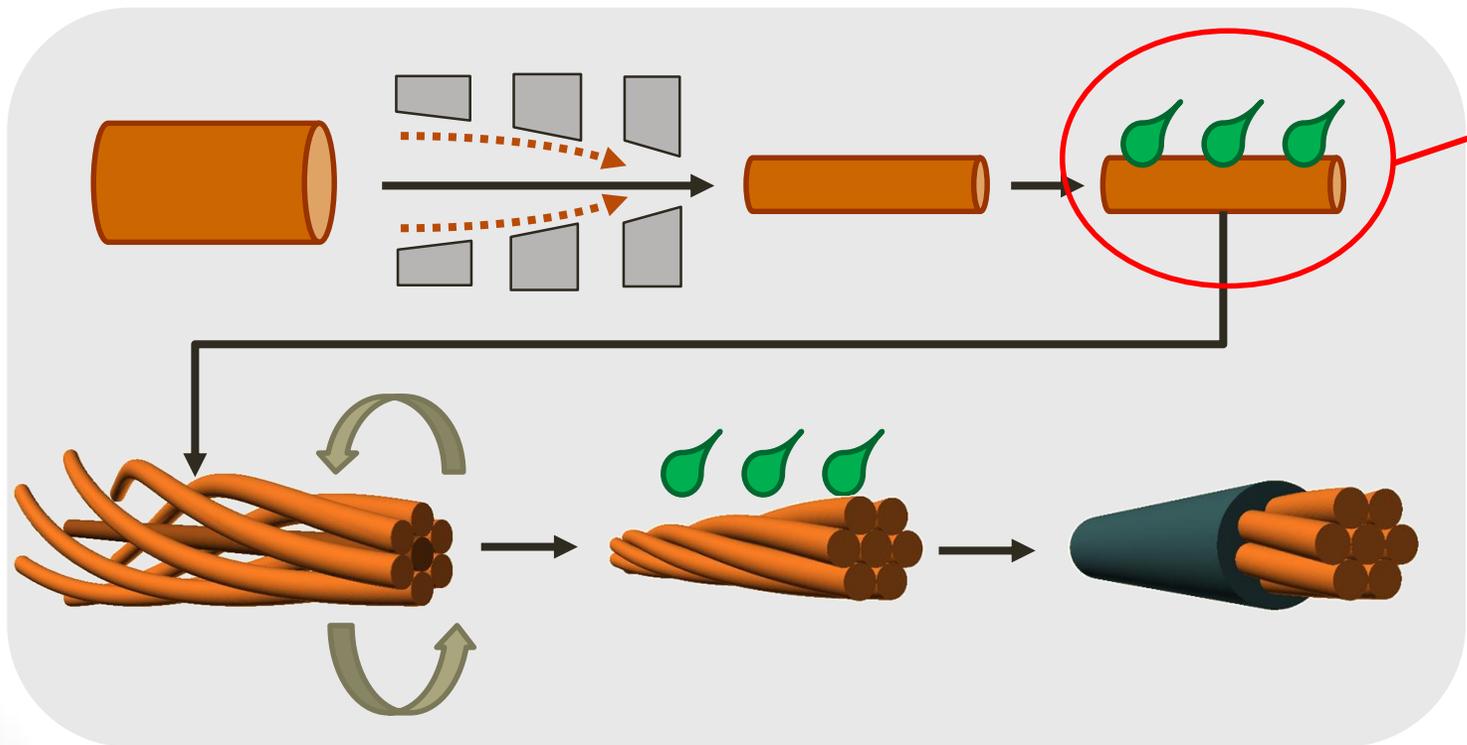


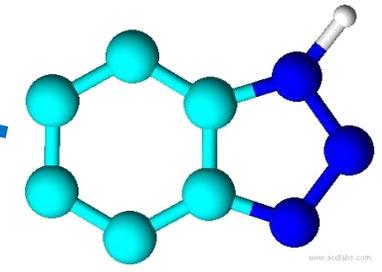
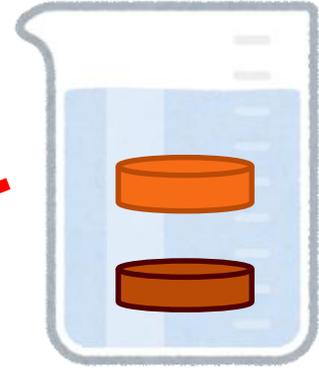
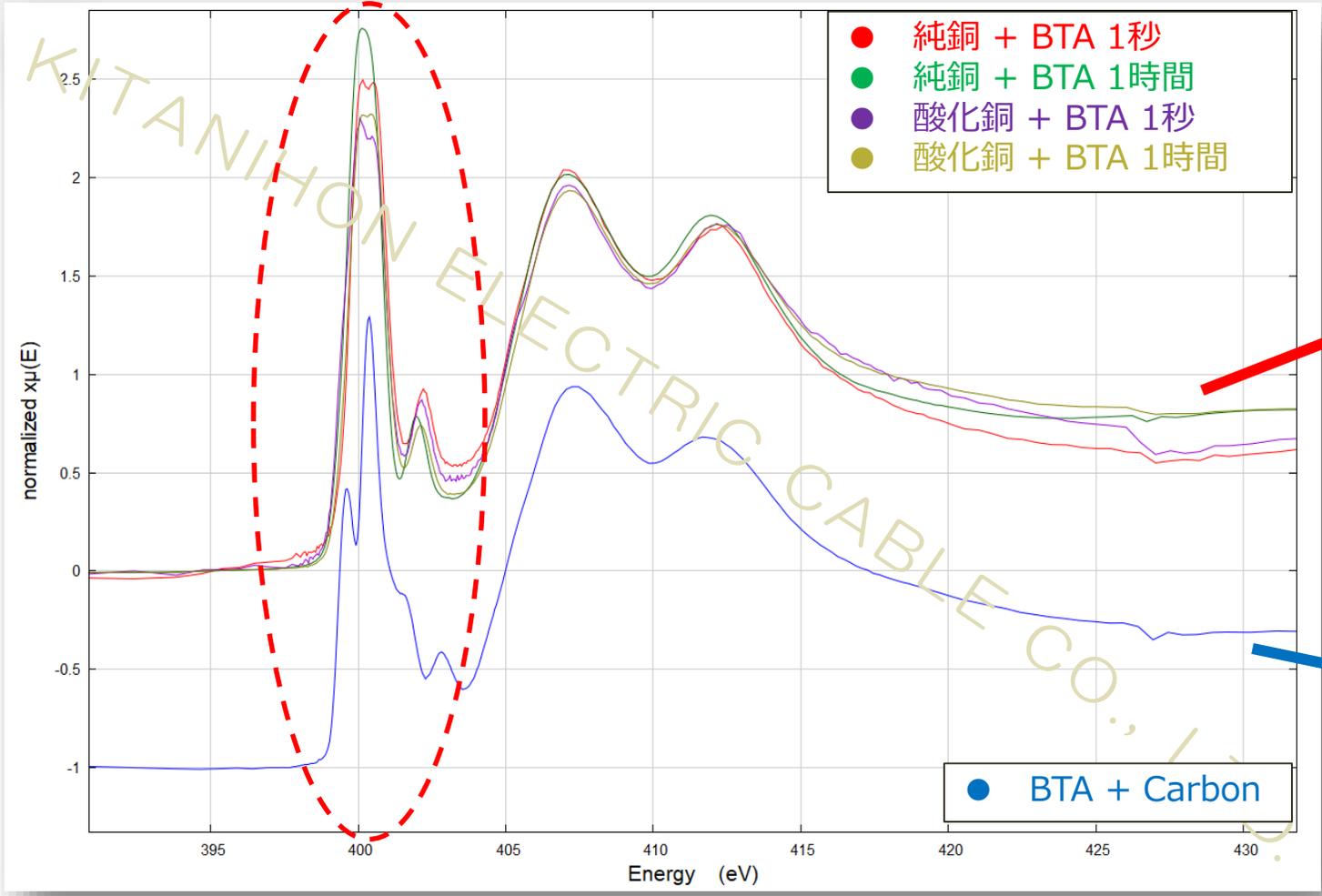
## 試料作成方法



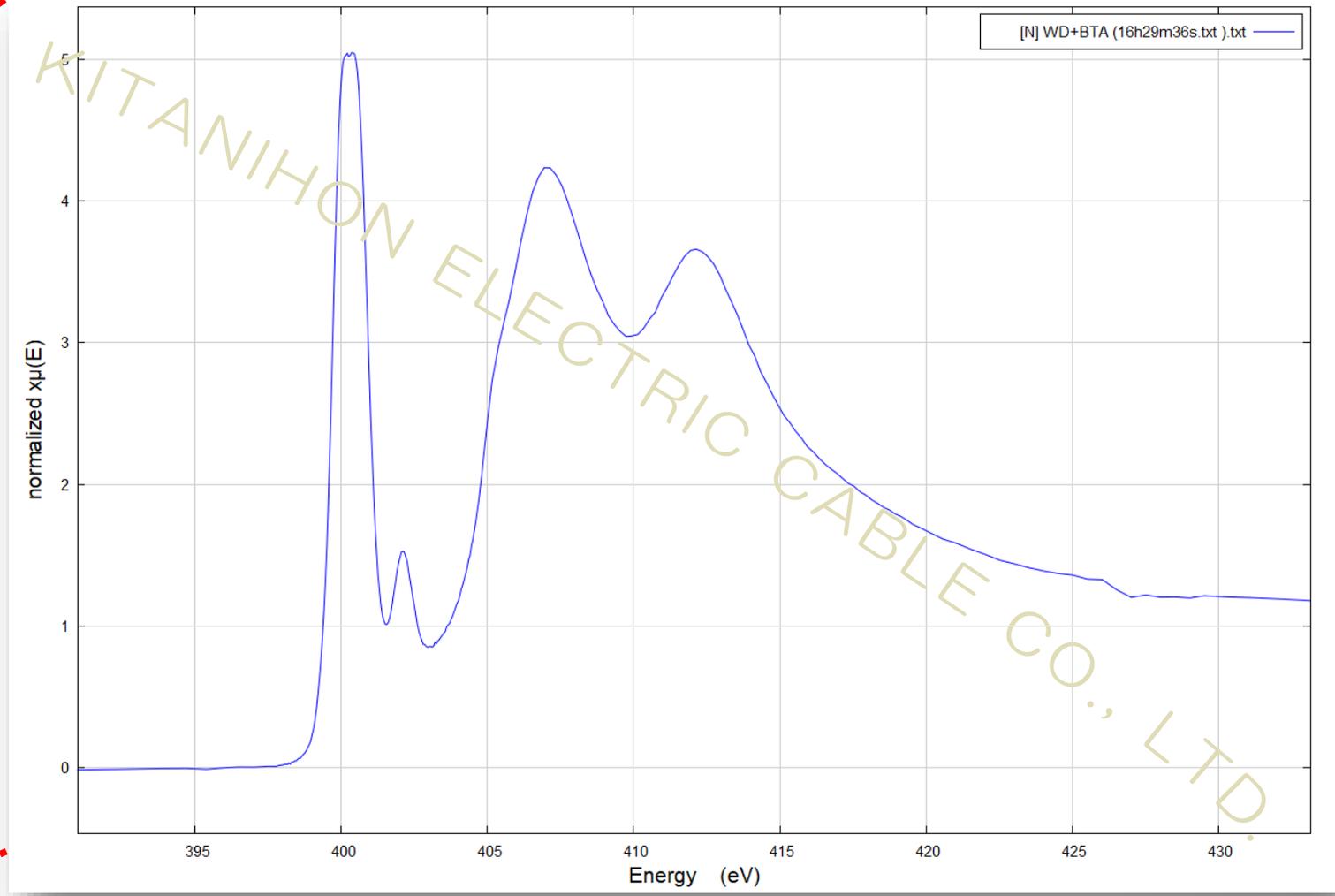
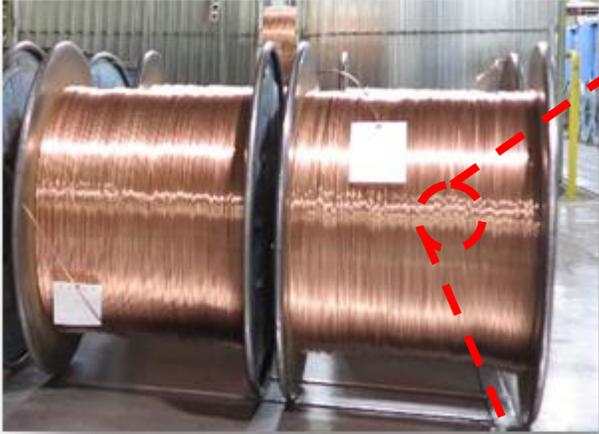
実製品

- 製造現場から採取したサンプル（伸線）



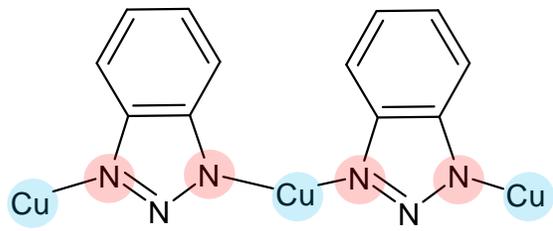
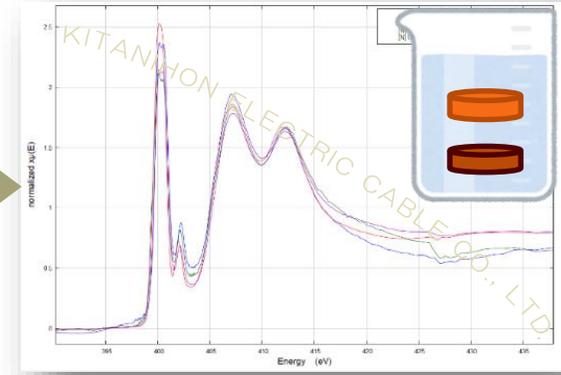
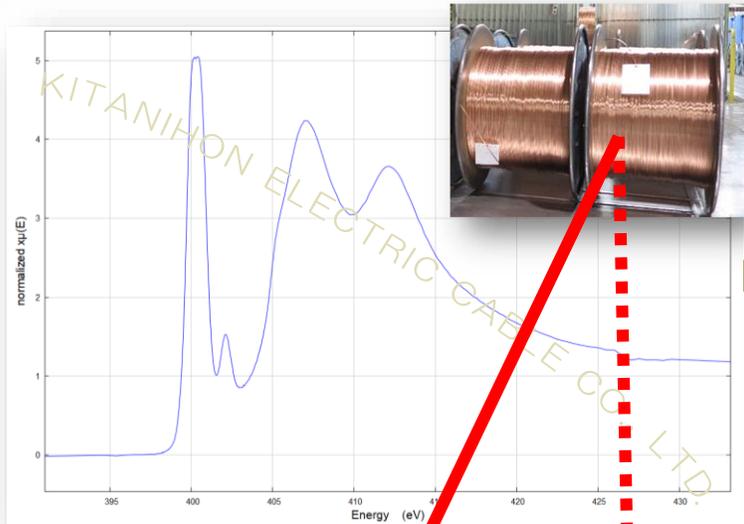


原材料の窒素と、銅板上の窒素は、波形が異なる

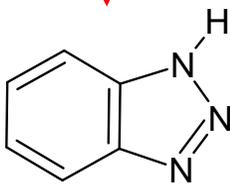


# 4-6. 標準試料と実製品の測定結果比較

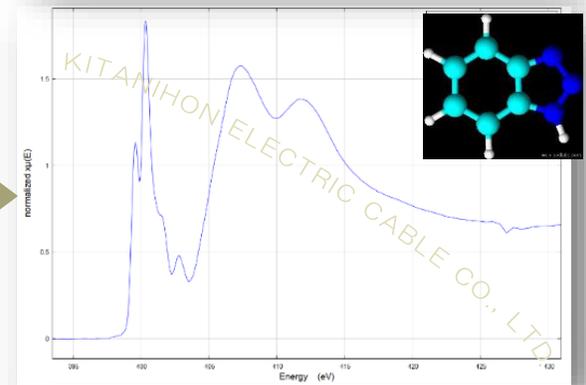
## 4. 放射光測定

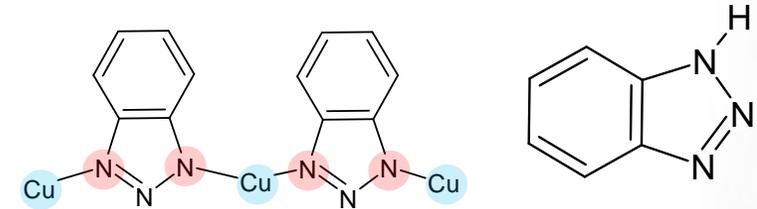
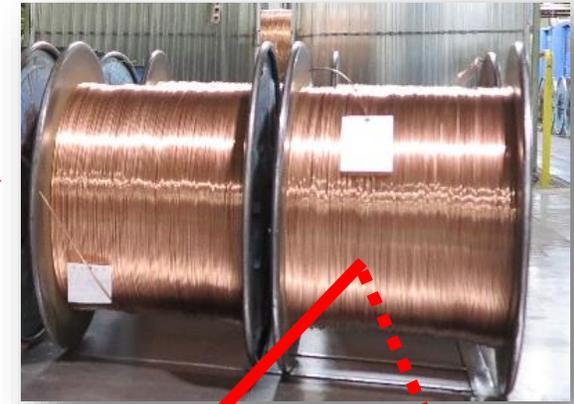
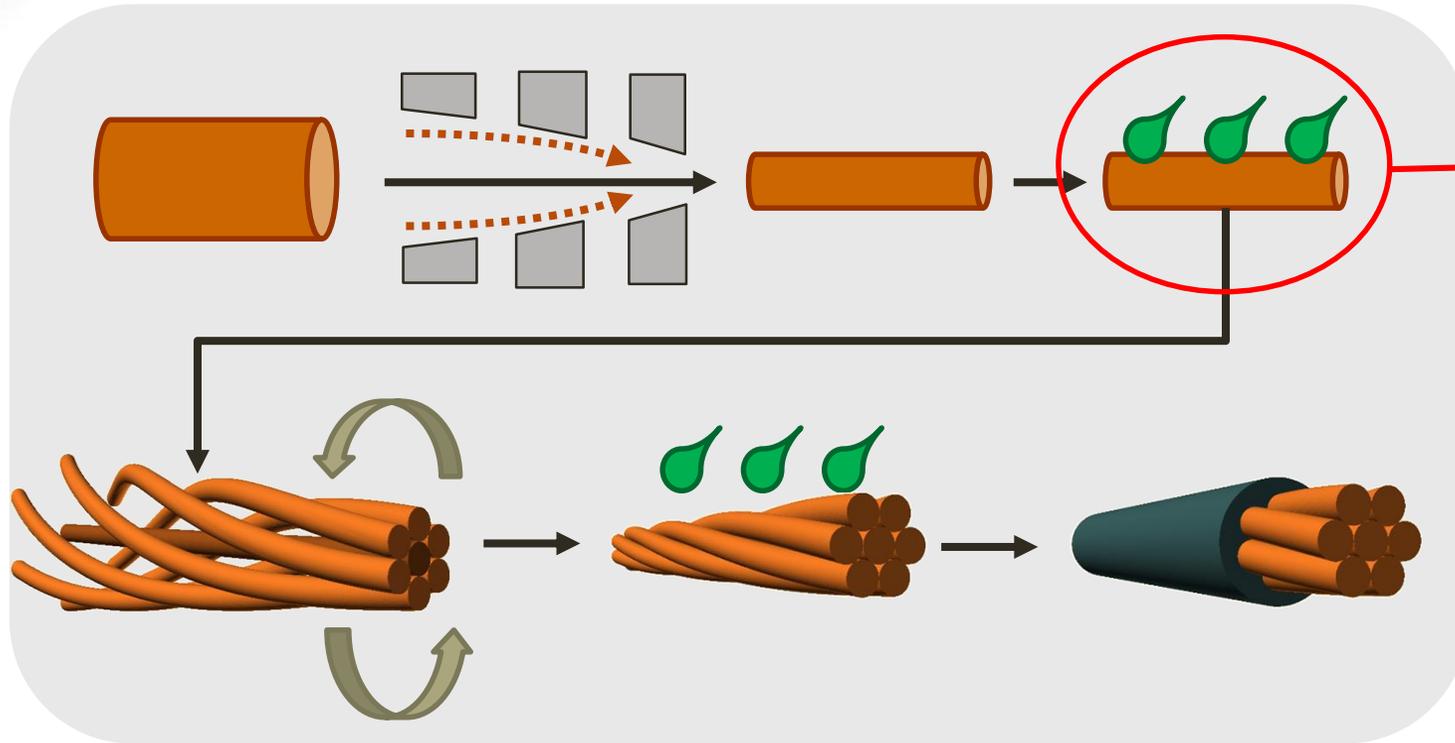


Cu・N が結合している



単体のBTAも存在している





防錆剤の塗布工程に  
改良できる可能性 がある？

塗布方法を工夫して

**防錆剤使用量を最適化**

2回目以降の塗布をカットして

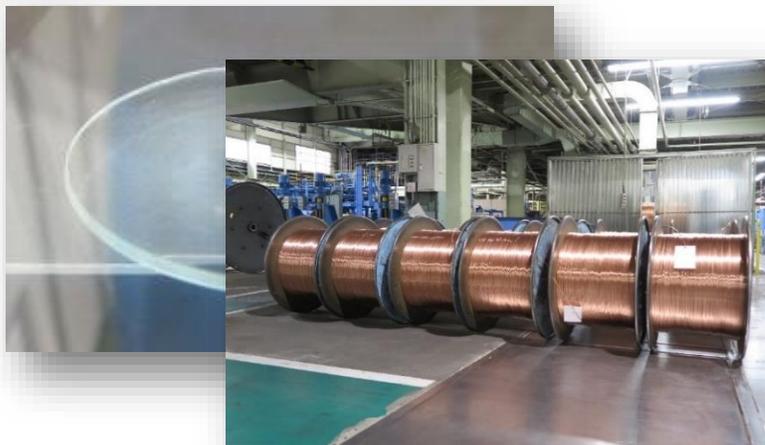
**製造工程の工数削減**

製造コストの低減だけでなく

有機溶剤の使用低減による **環境負荷低減** にもつながる

放射光で分析することで

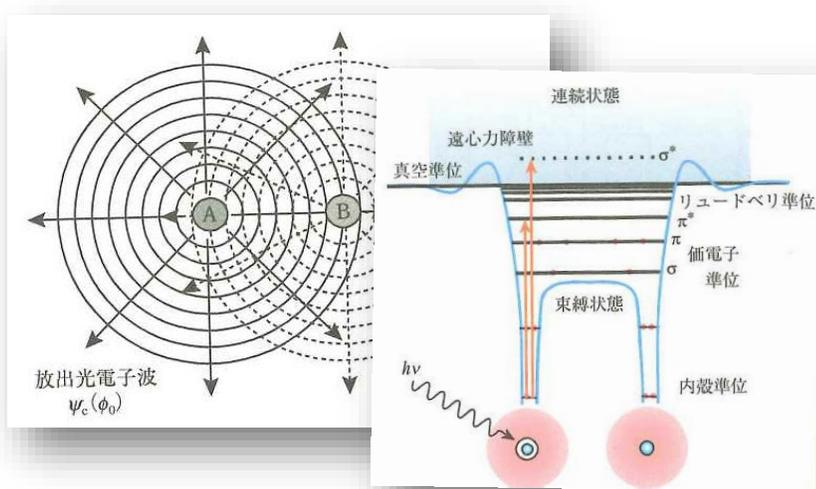
科学的根拠に基づいた **“カイゼン”** が可能に



銅とBTAの反応に関する知見

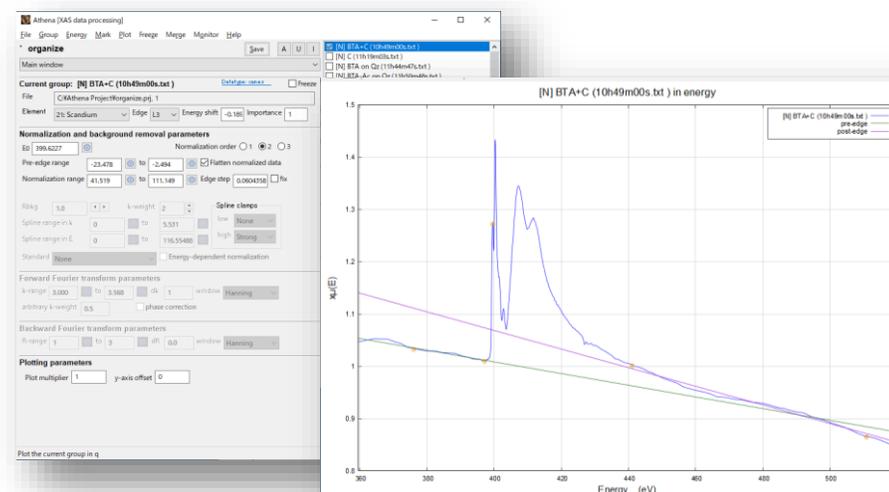


試料の作成・調整法

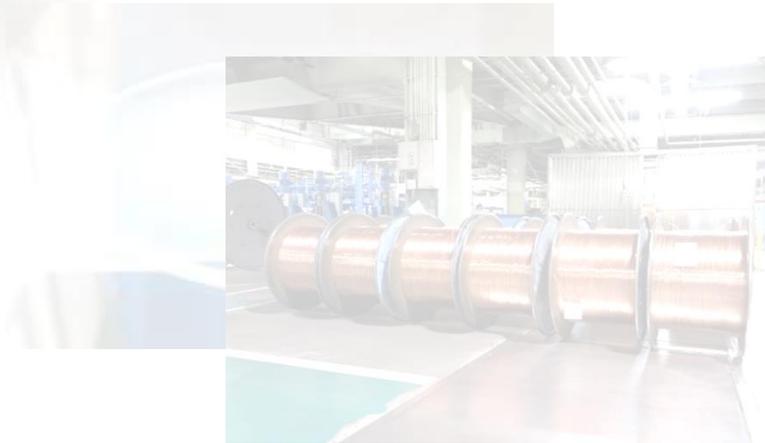


XAFSに関する知見

「XAFSの基礎と応用」日本XAFS研究会[編] P12, P116



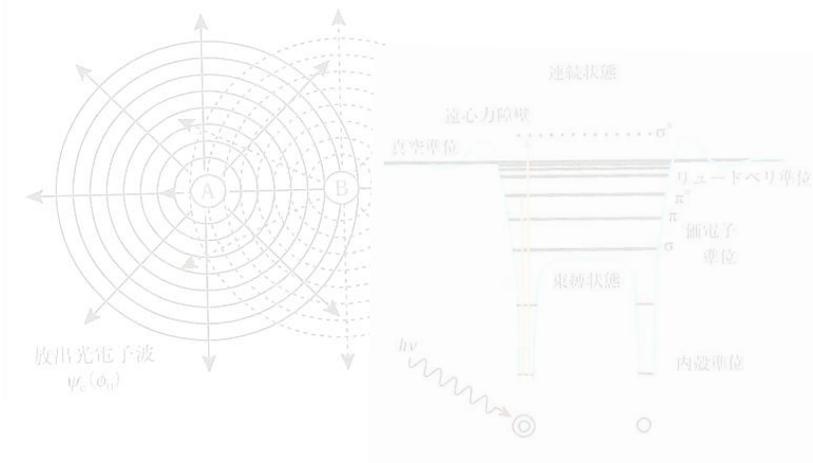
データの解析方法



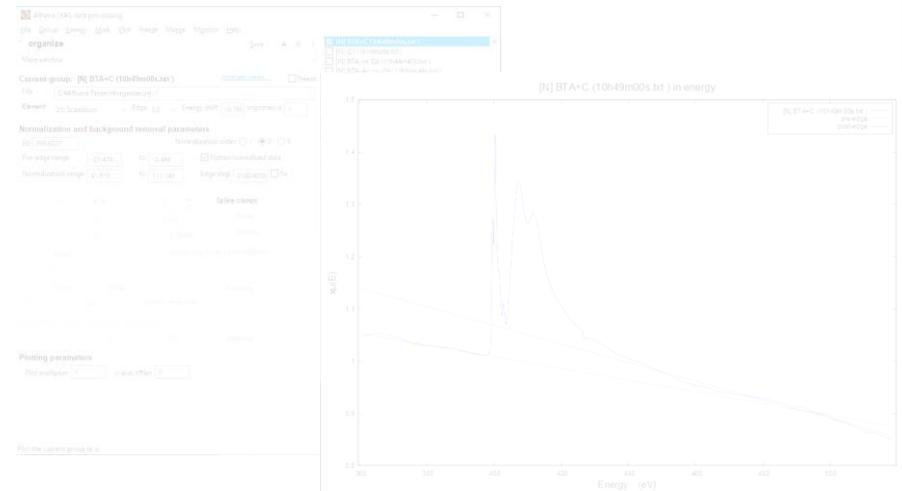
銅とBTAの反応に関する知見



試料の作成・調整法



XAFSに関する知見



データの解析方法





装置内は **超高真空**

試料の **極表面の観察** になる



試料表面の汚染に **非常に敏感**

装置内は 超高真空

申込

事前相談  
事前測定

放射光  
測定①

事前  
測定

放射光  
測定②

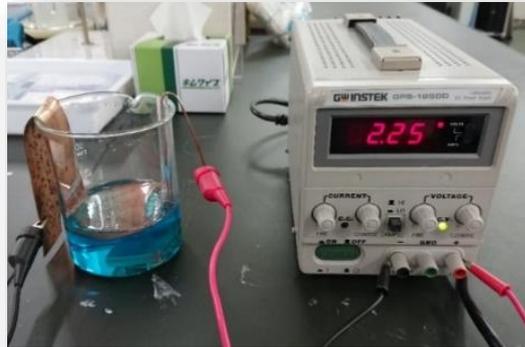
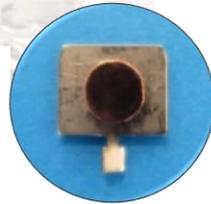
事前  
測定

放射光  
測定③

測定結果解析

報告

# 純銅の作成方法



電解研磨



Ar イオンエッチング



無酸素

失敗

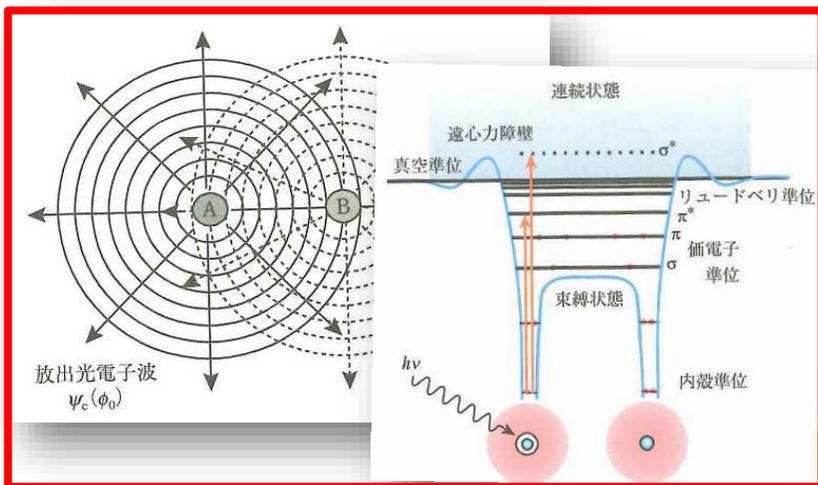
成功



銅とBTAの反応に関する知見

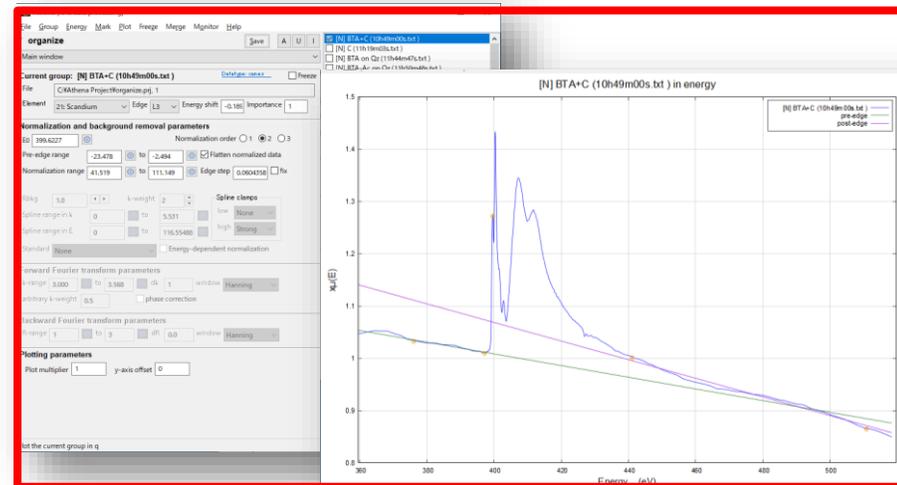


試料の作成・調整法



XAFSに関する知見

「XAFSの基礎と応用」日本XAFS研究会[編] P12, P116



データの解析方法

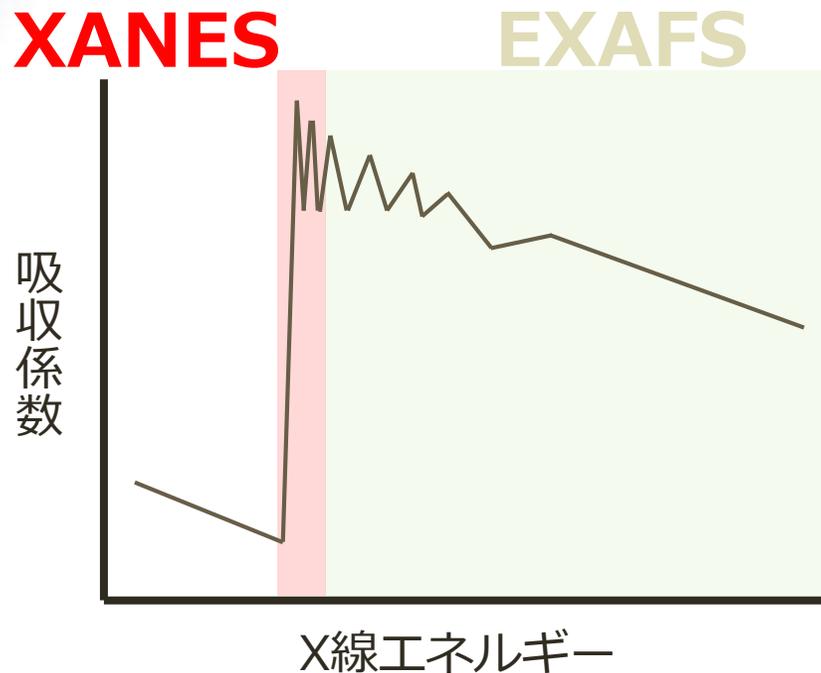
**XANES**

**EXAFS**



原子の「**結合状態**」を観察可能  
(価数、軌道、スピン…)

原子の「**周囲環境**」を観察可能  
(原子間距離、配位数…)



原子の「結合状態」を観察可能  
(価数、軌道、スピン…)

原子の「周囲環境」を観察可能  
(原子間距離、配位数…)

当社が行ったのは **XANES** の測定



決まった解析方法がない

XANES

EXAFS

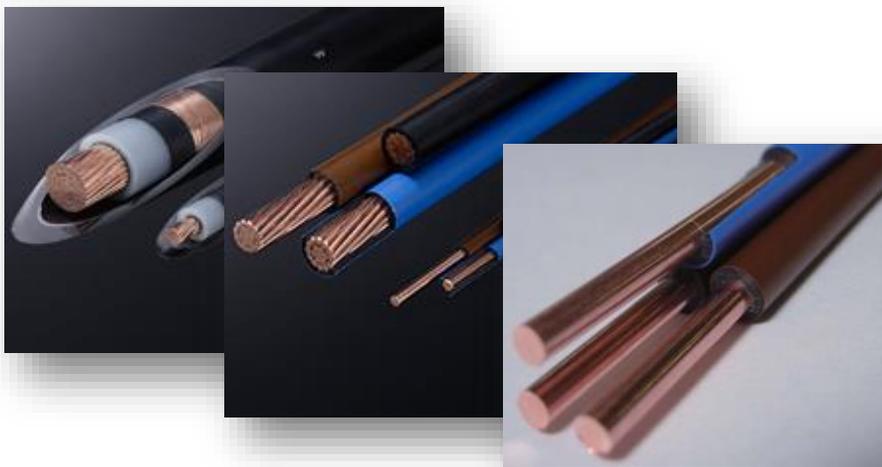
あいちSR、産技C、海外の研究者  
の方々に協力いただきながら、解析を実施

X線エネルギー

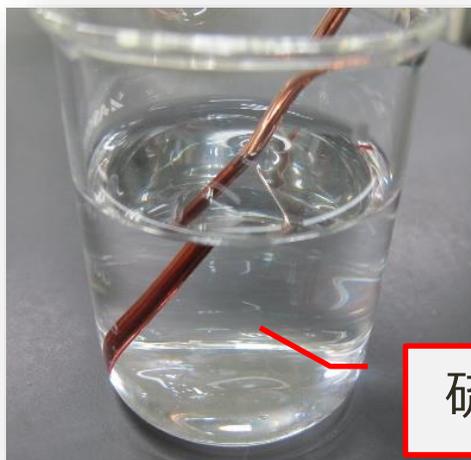
当社が行ったのは **XANES** の測定

決まった解析方法がない

## 5-4. 今後の計画



実製品の防錆状況確認

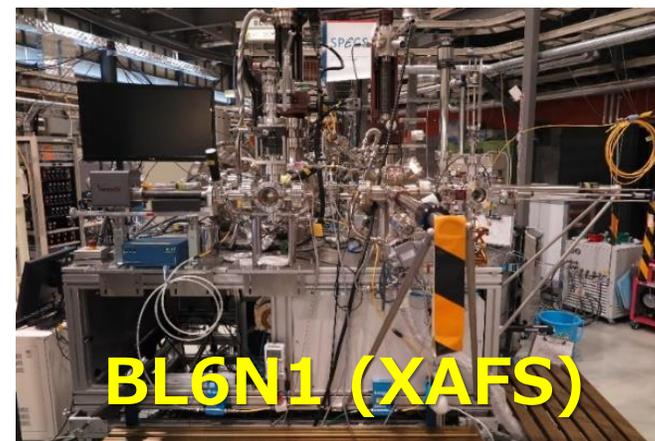


硫化物の腐食液

腐食液に対する防錆剤（BTA）の効果

2021年2月19日 あいちトライアルユース 成果報告会  
「銅電線の防錆処理メカニズムの解析」

## 5. 苦労した点



本研修への参加にあたり、ご協力いただいた以下の方々へ、  
深く御礼申し上げます。

### あいちシンクロトロン光センター

産業利用アドバイザー		砥綿 真一 様
産業利用コーディネーター		上原 康 様
ビームライン課	主任技術研究員	杉山 陽栄 様
	主任技術研究員	野本 豊和 様

### 宮城県産業技術総合センター

機械電子情報技術部長		千代窪 毅 様
機械電子情報技術部	上席主任研究員	林 正博 様
材料開発・分析技術部	主任研究員	曾根 宏 様
	主任研究員	宮本 達也 様

## 参考サイト

- 「あいちシンクロトロン光センター」 (AichSR)  
<http://www.astf-kha.jp/synchrotron/>
- 「大型放射光施設 Spring-8」 (Spring-8)  
<http://www.spring8.or.jp/ja/>

## 参考書籍・文献

- 「XAFSの基礎と応用」 日本XAFS研究会 編
- 「わかる×わかった！ 量子力学」 齋藤勝裕 著
- 「動かして理解する 第一原理電子状態計算」 前園涼/市場友宏 著
- F Grillo, D Batchelor, CR Larrea, SM Francis, P Lacovig, NV Richardson ; Nanoscale 2019 Jul 21;11(27):13017-13031.
- F Grillo, JAG Torres, MJ Treanor, CR Larrea, JP Gotze, P Lacovig, ...Nanoscale 2016, 8, 9167-9177

**ご清聴ありがとうございました！**