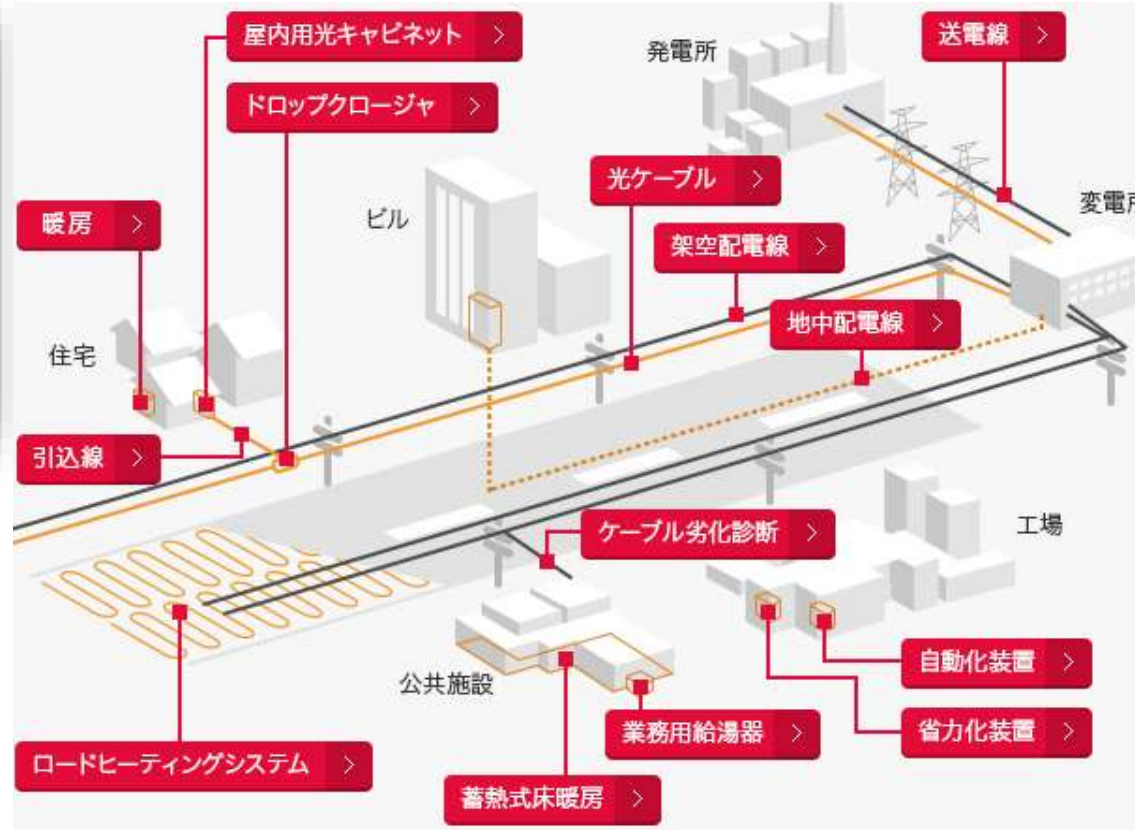


銅電線の防錆処理メカニズムの解析

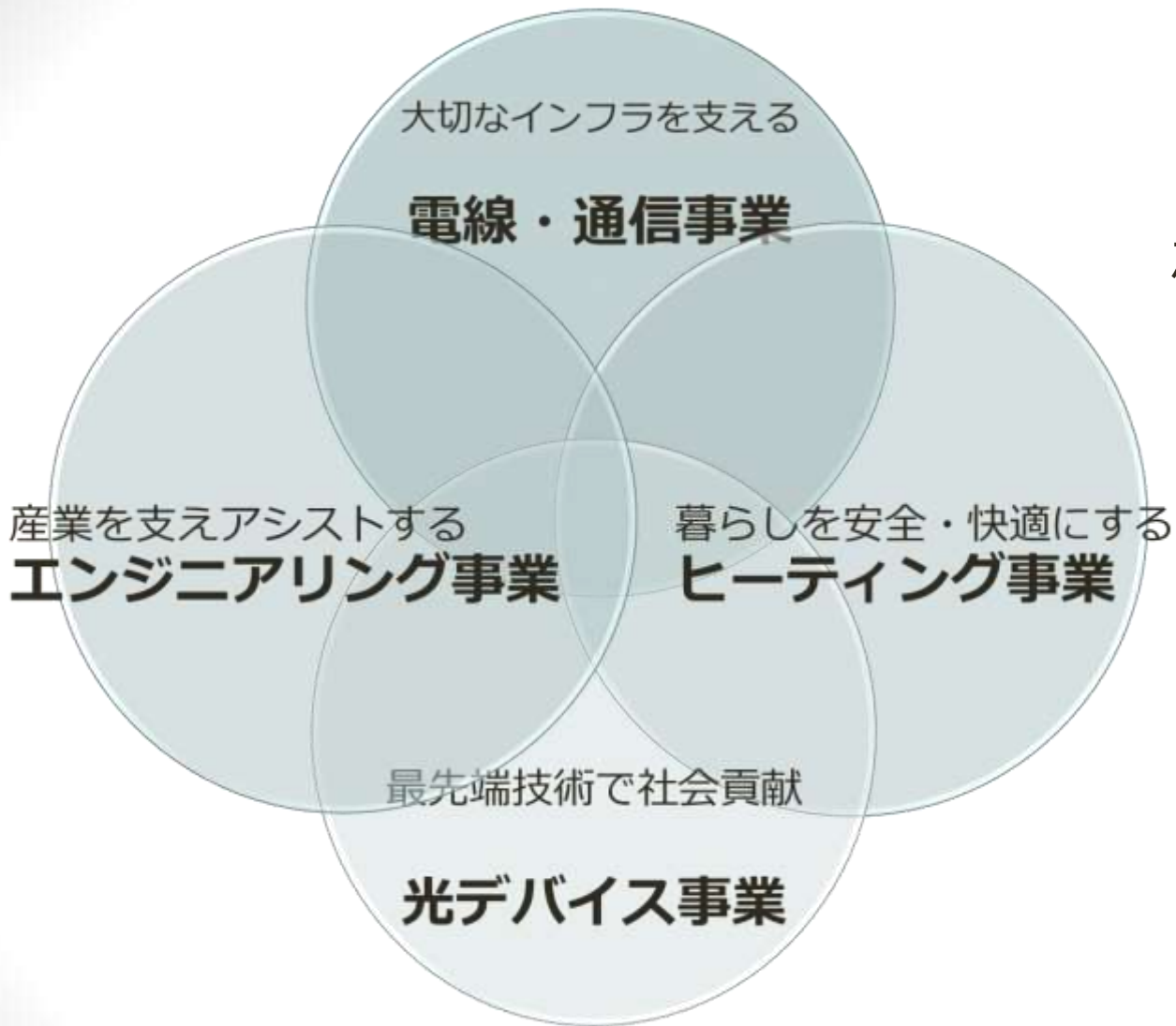
1. 会社紹介
2. 研修参加の経緯
3. 事前準備
4. 放射光による分析結果と成果
5. 苦勞した点
6. 謝辞
7. 宮城県産業技術センター 曽根様より



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

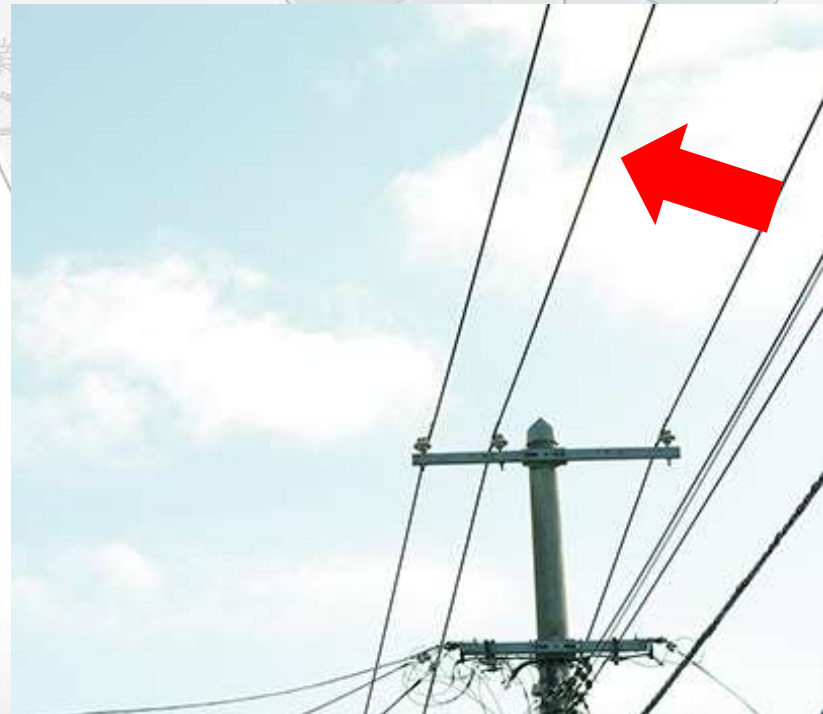


放射光分析

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

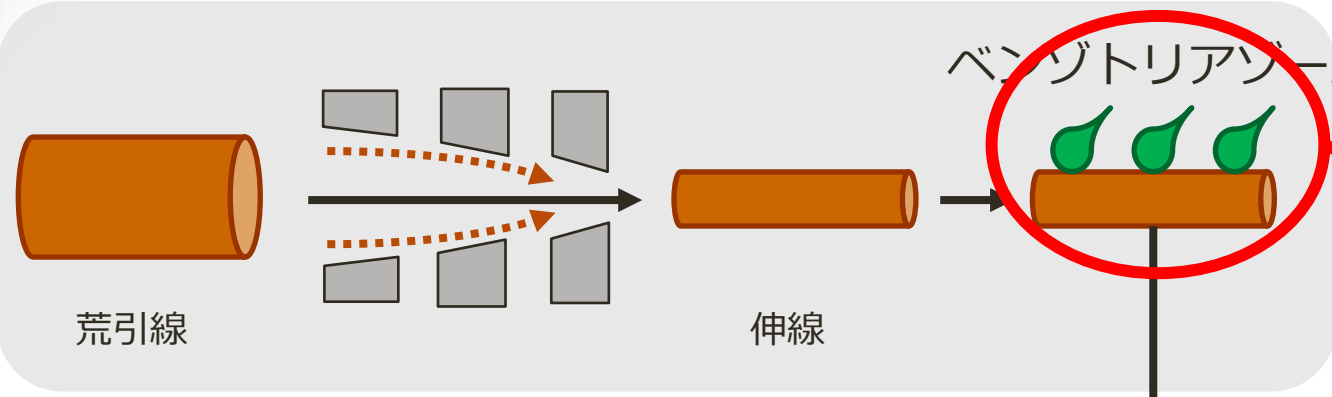


当社のもものづくり

放射光分析

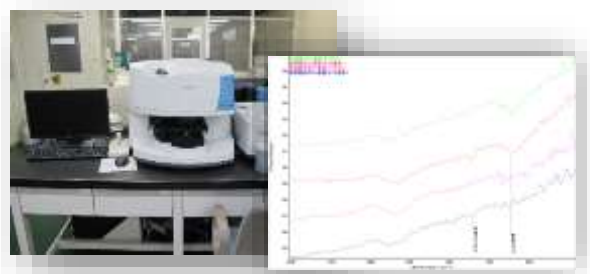
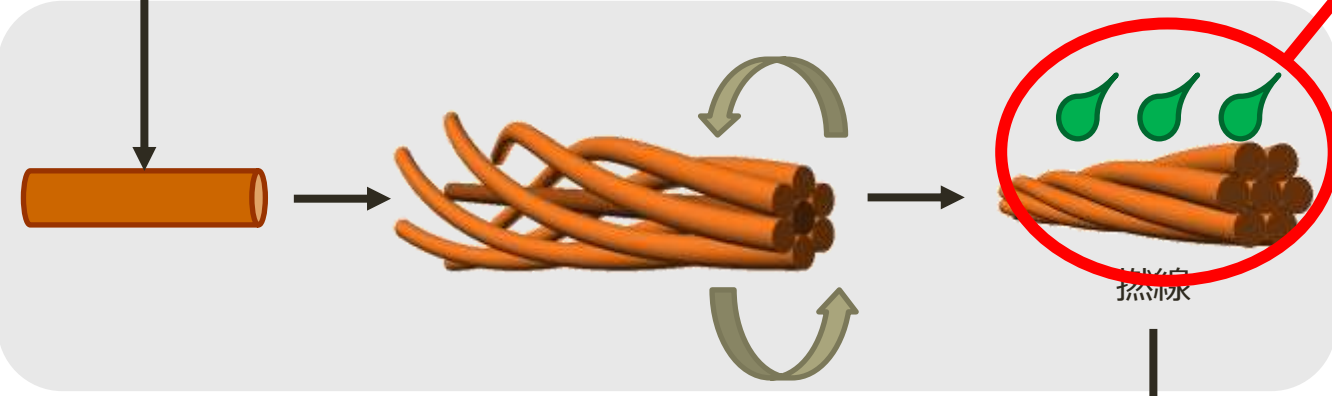
製造工程の効率化
新商品開発

伸線工程



銅表面の防錆皮膜

撚合工程



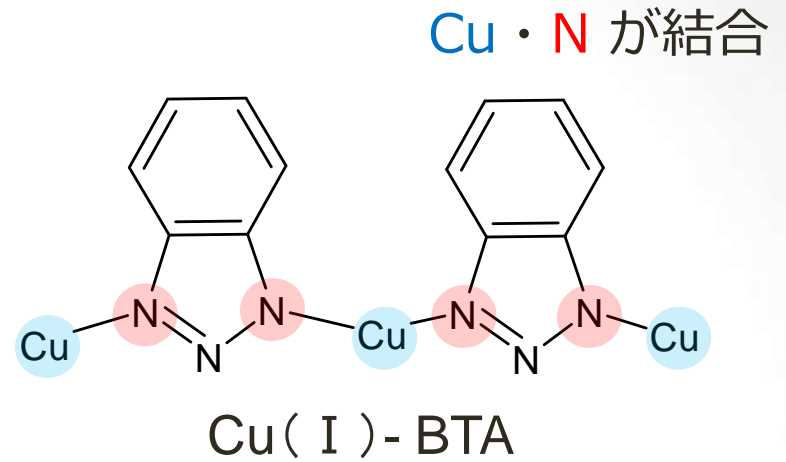
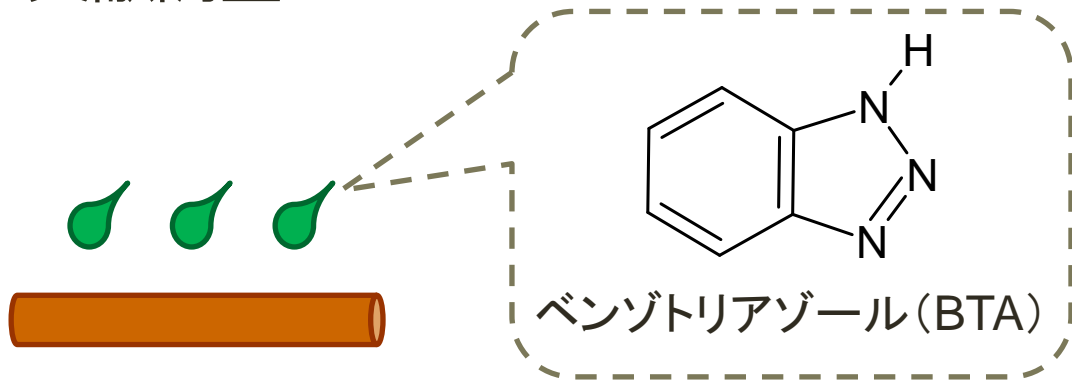
当社内の分析では
わからなかった

絶縁工程



何回も塗布

文献調査



原子の結合状態を見るなら放射光が最適



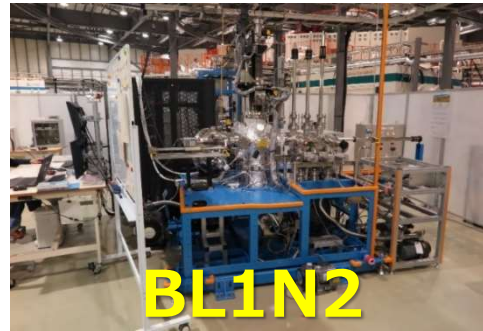
あいちトライアルユースへ応募・採用



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



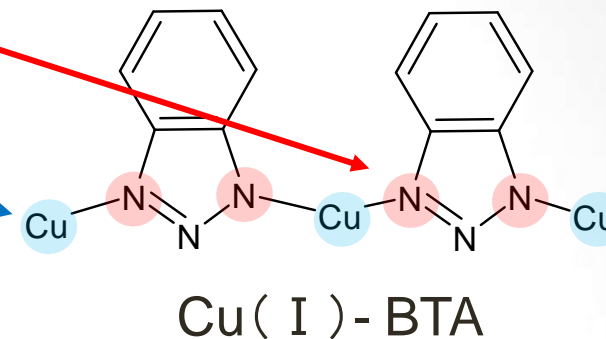
硬X線 XAFS用ビームライン





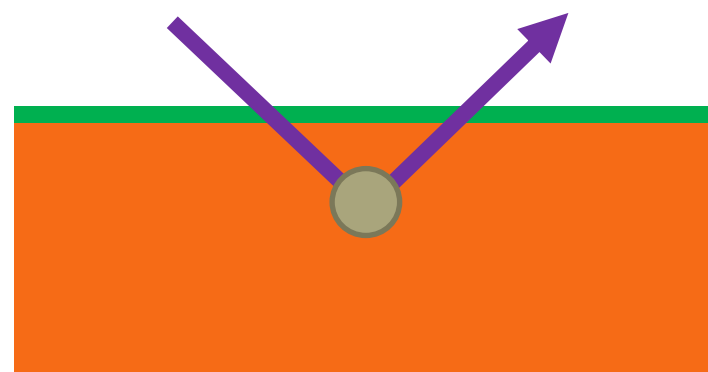
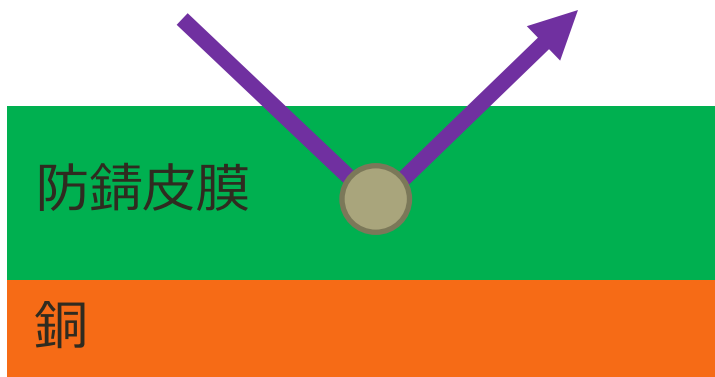
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 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)

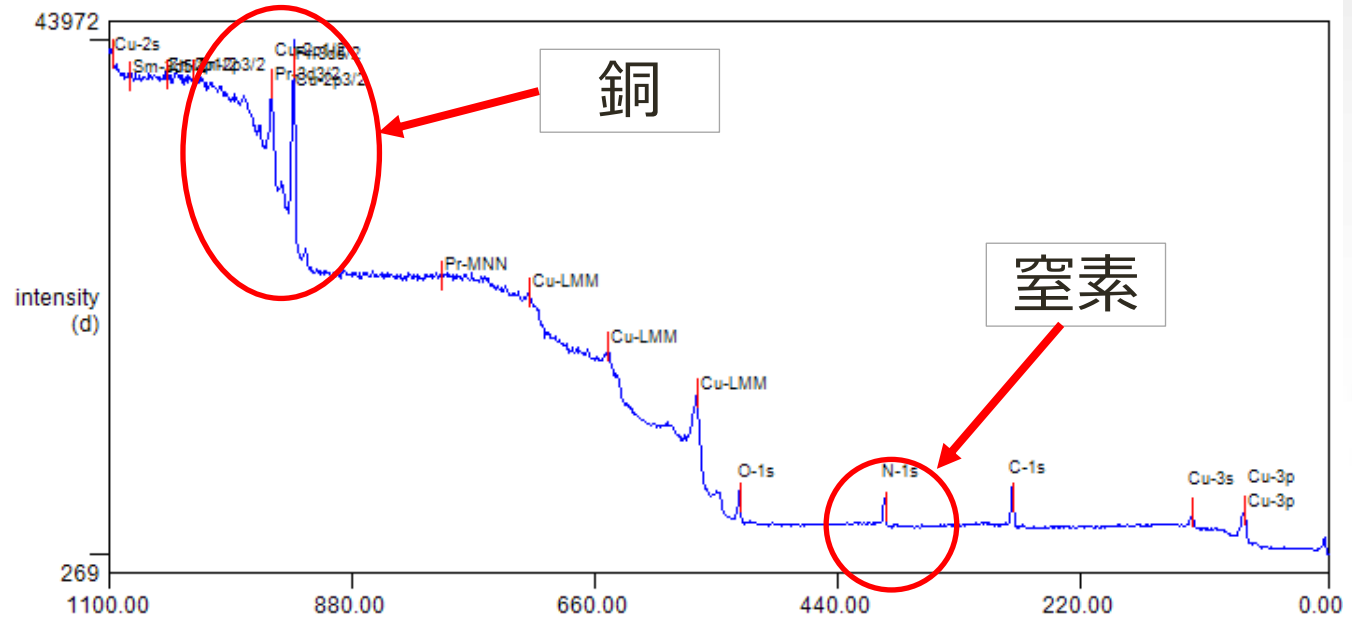
で事前測定

防錆皮膜

銅

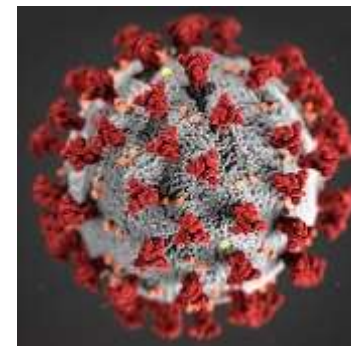


X線光電子分光（XPS）



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



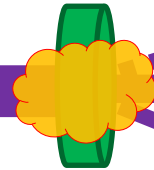
軟X線XAFS測定ブース「BL1N2」

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

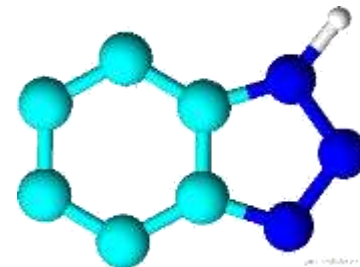
標準試料

実製品

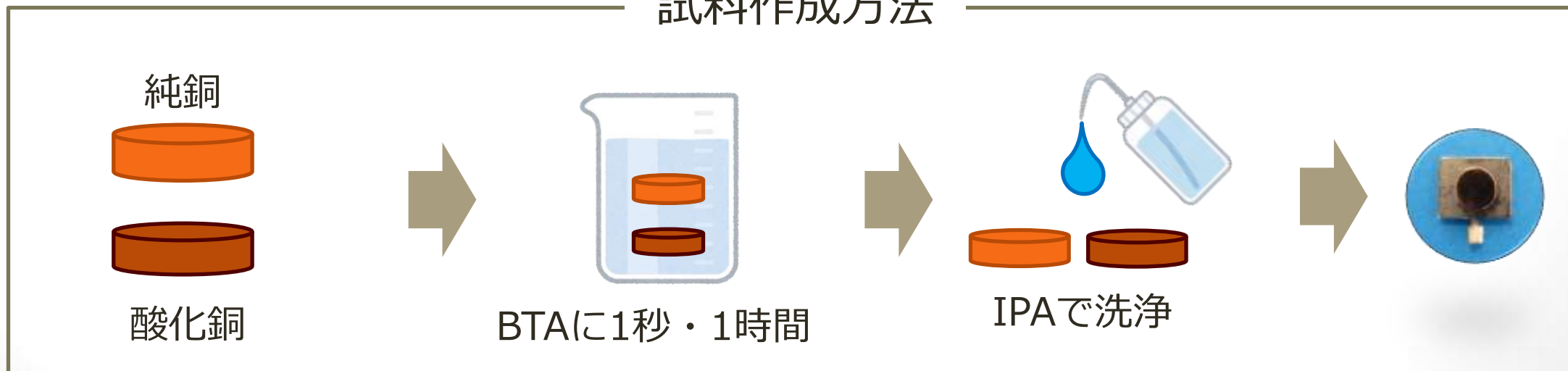
窒素Nの波形を比較する

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

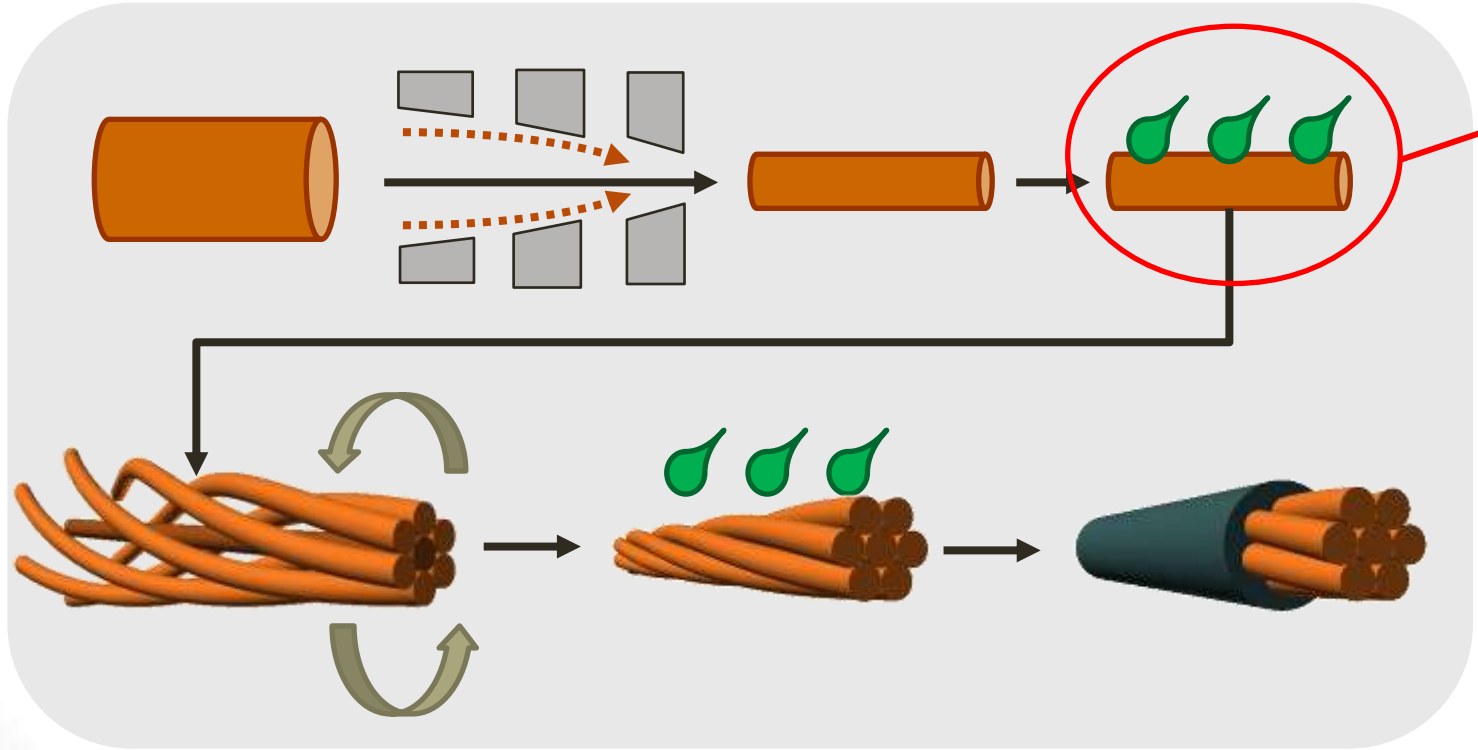


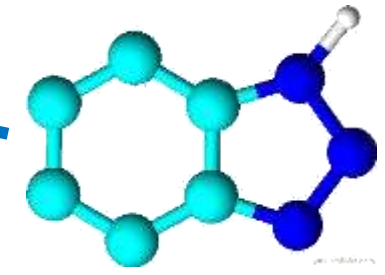
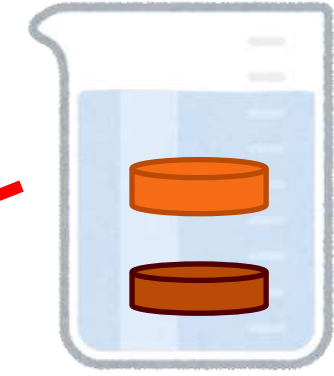
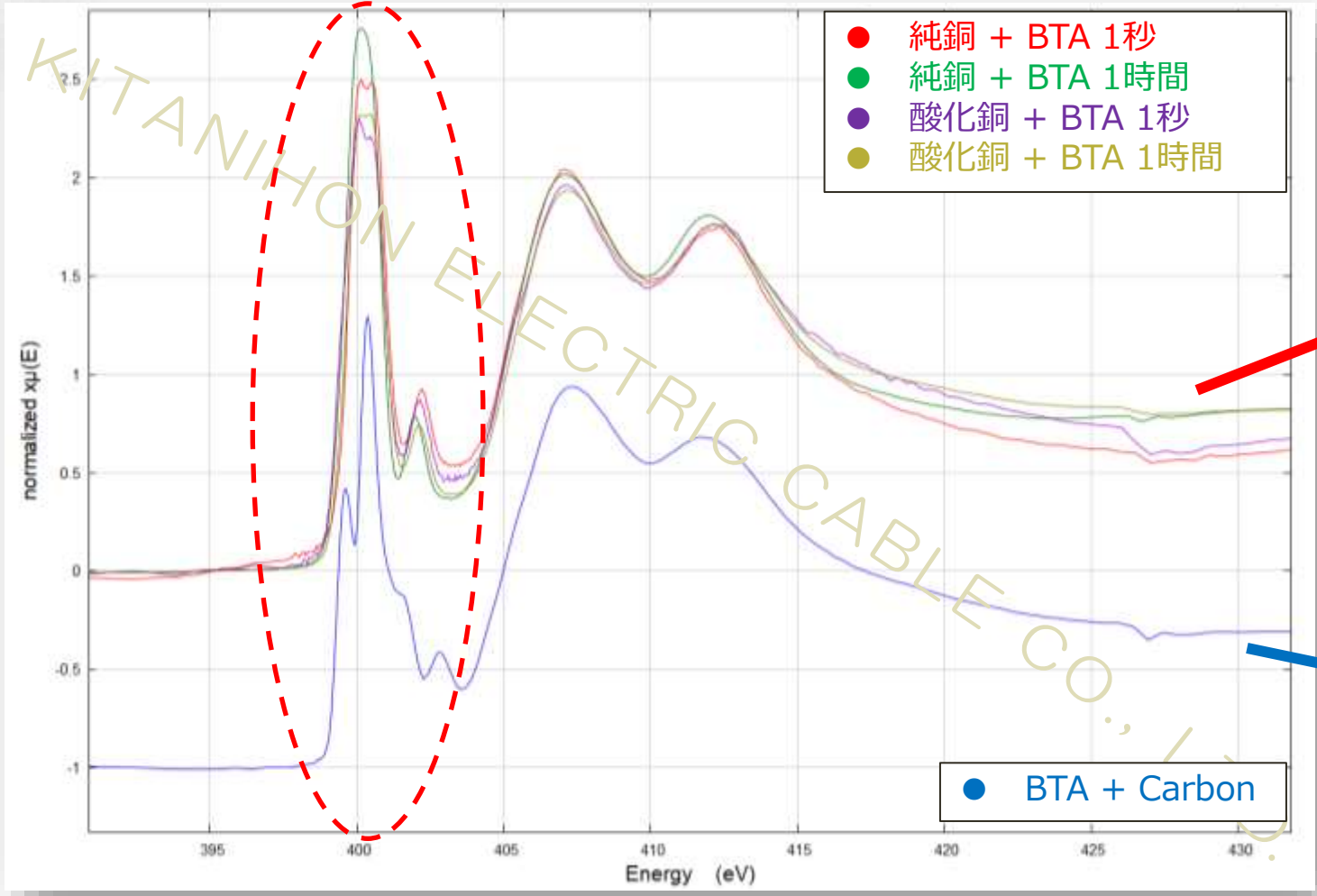
試料作成方法



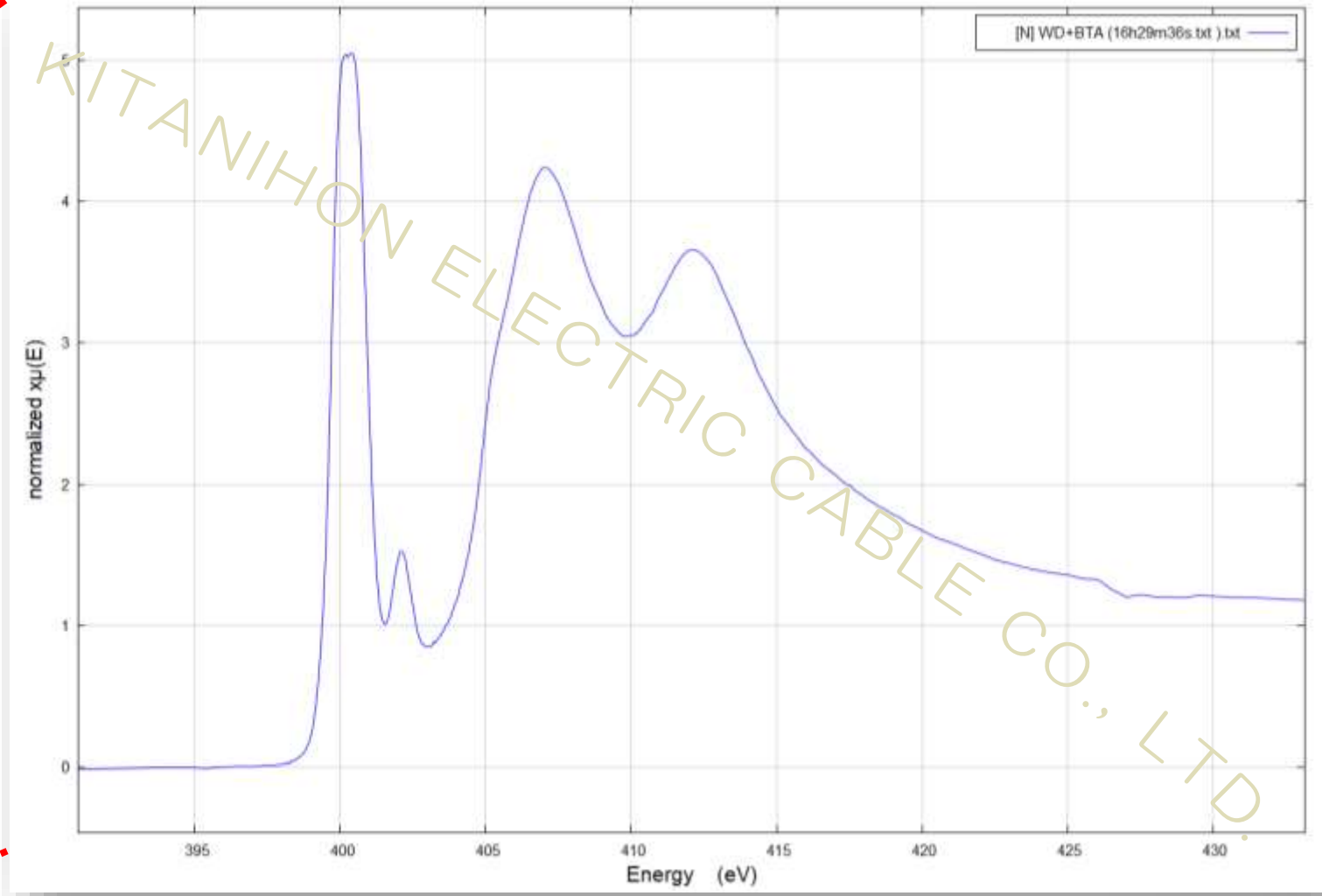
実製品

- 製造現場から採取したサンプル（伸線）

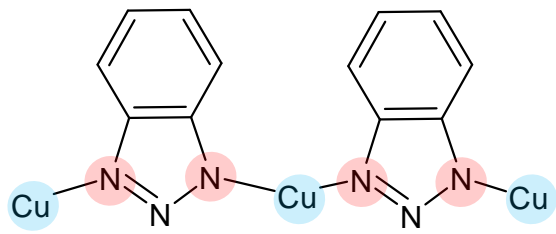
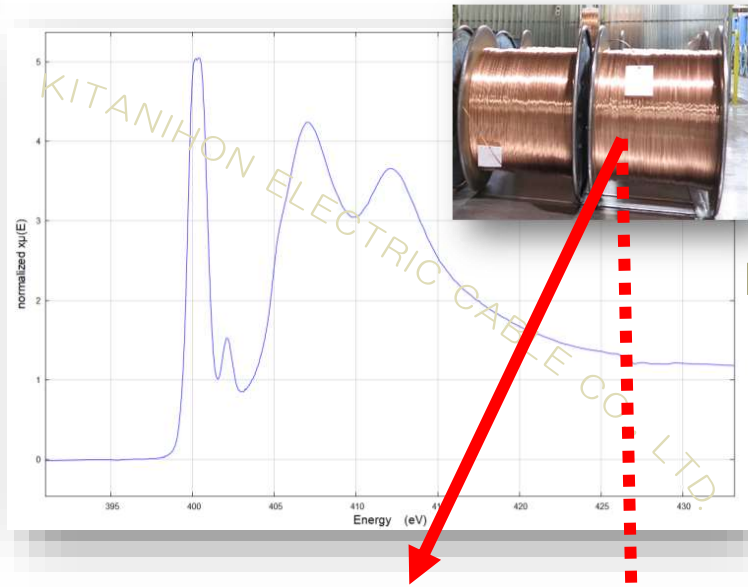




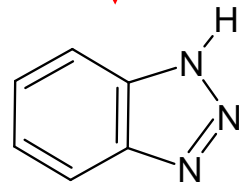
原材料の窒素と、銅板上の窒素は、波形が異なる



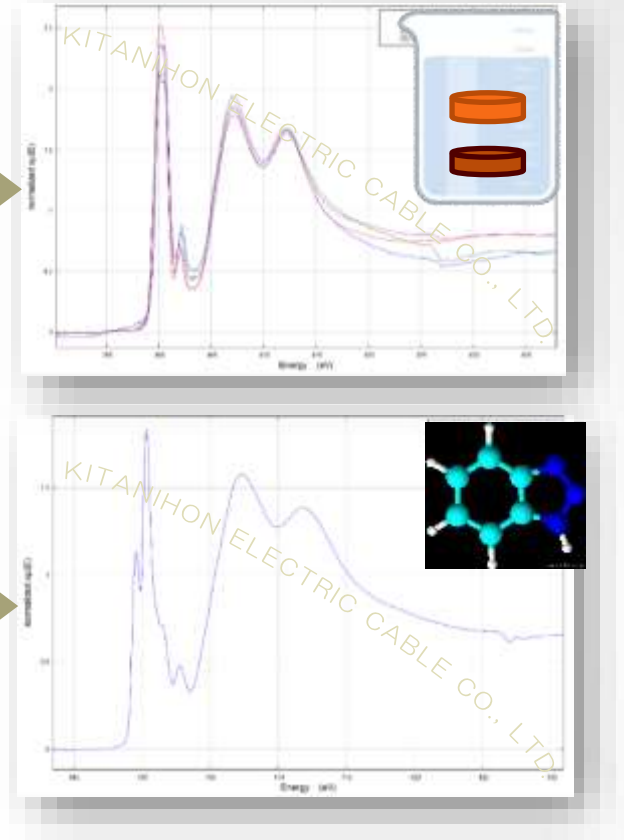
4-6. 標準試料と実製品の測定結果比較

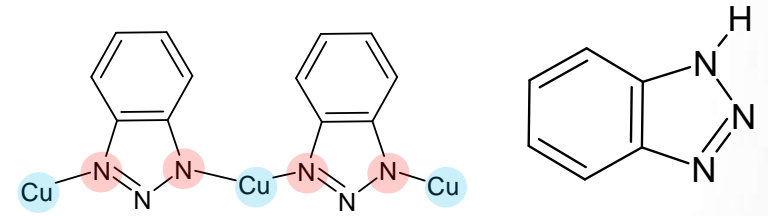
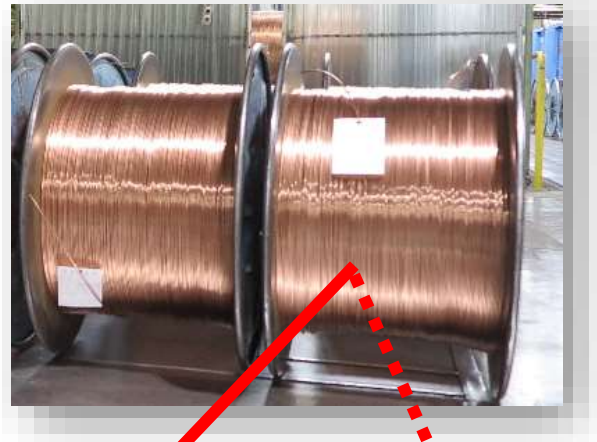
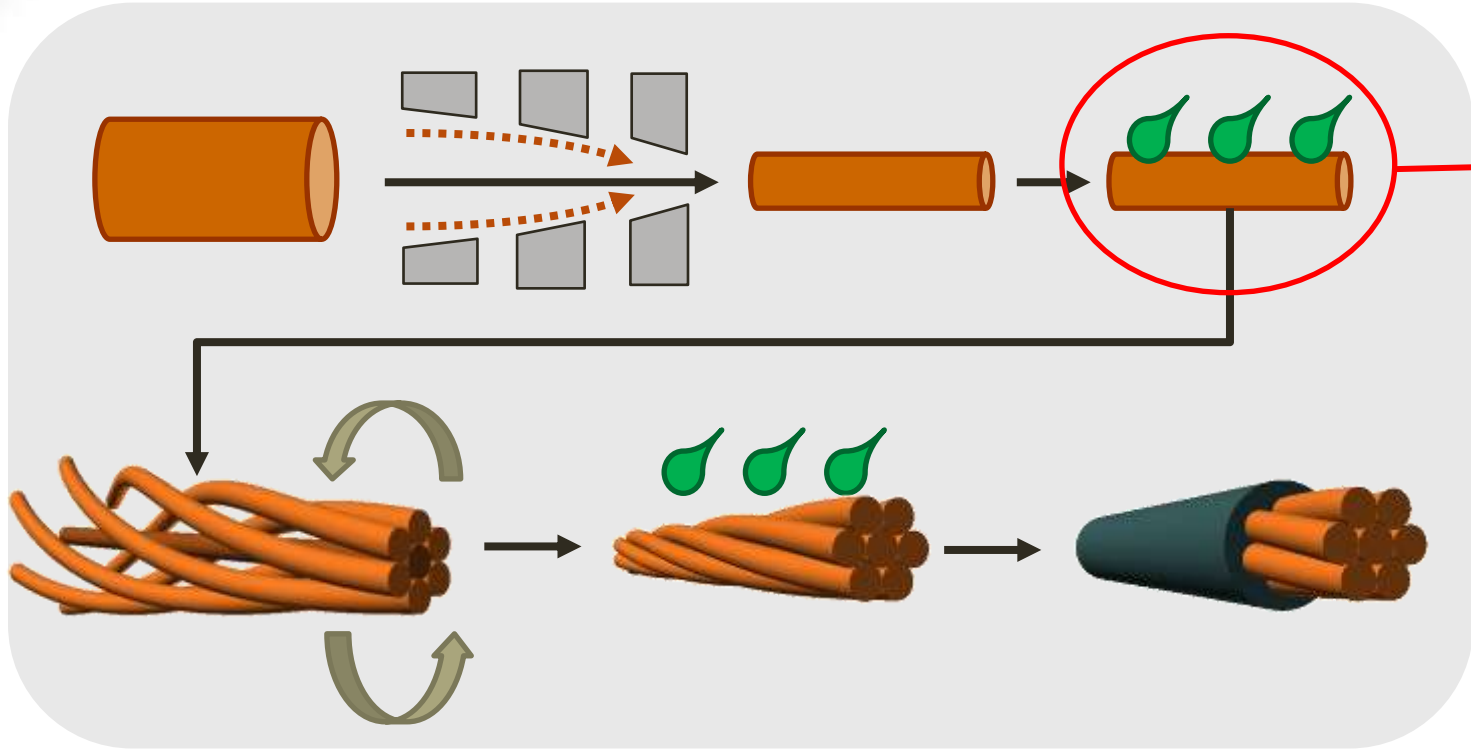


Cu・N が結合している



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

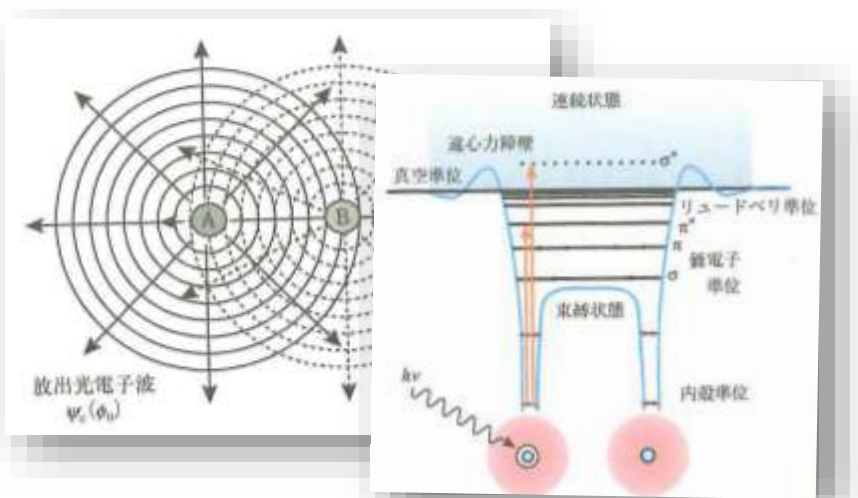
科学的根拠に基づいた **“カイゼン”** が可能に



銅とBTAの反応に関する知見

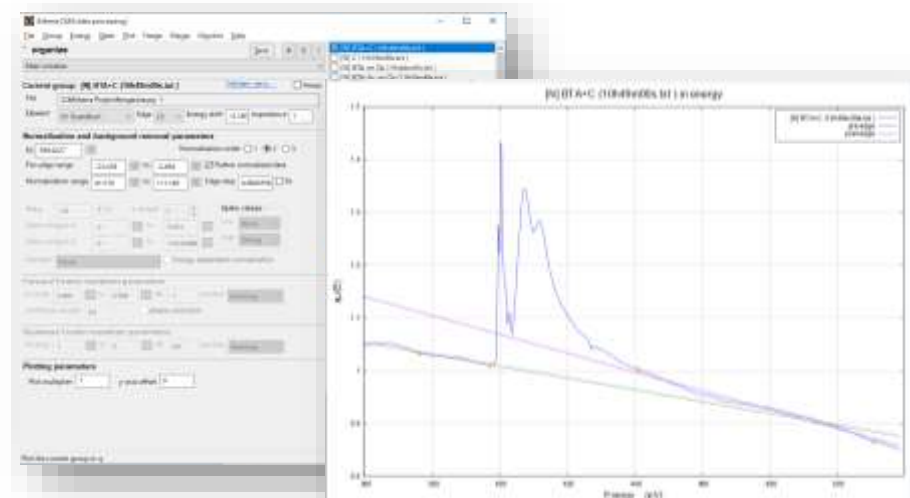


試料の作成・調整法



XAFSに関する知見

「XAFSの基礎と応用」日本XAFS研究会[編] P12, P116



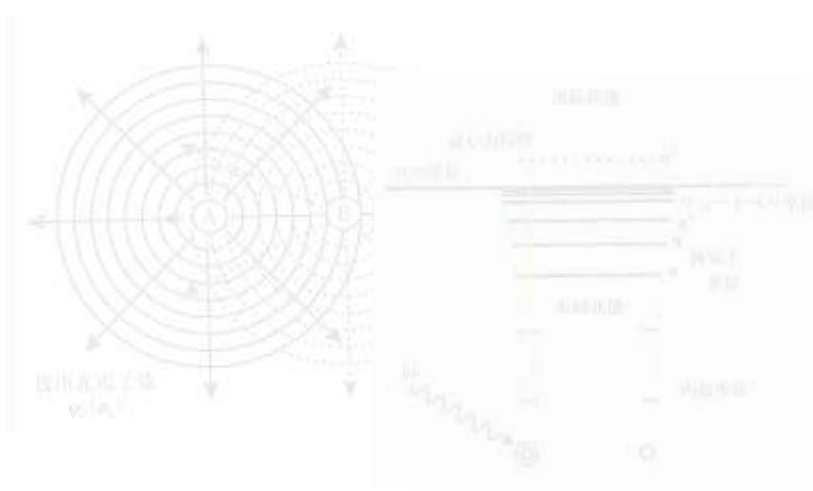
データの解析方法



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

5-2. 苦労した点（試料作成）

6月 7月 8月 9月 10月 11月 12月 1月 2月



測定室汚染
(BTA昇華)

試料汚染
(作成方法)

測定成功

試料番号	測定項目	測定値	検出限界	備考
001
002
003
004
005
006
007
008
009
010
011
012
013
014
015
016
017
018
019
020
021
022
023
024
025
026
027
028
029
030
031
032
033
034
035
036
037
038
039
040
041
042
043
044
045
046
047
048
049
050
051
052
053
054
055
056
057
058
059
060

約60個のデータ

061
062
063
064
065
066
067
068
069
070
071
072
073
074
075
076
077
078
079
080
081
082
083
084
085
086
087
088
089
090
091
092
093
094
095
096
097
098
099
100

約30個のデータ



装置内は **超高真空**
試料の **極表面の観察** になる

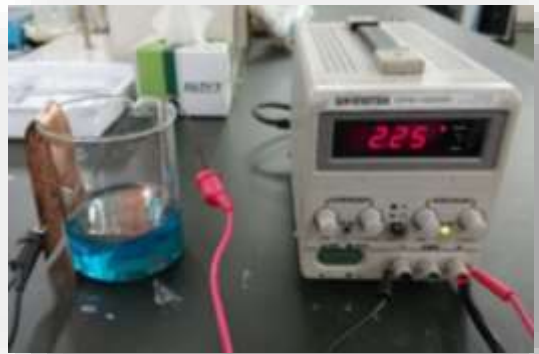
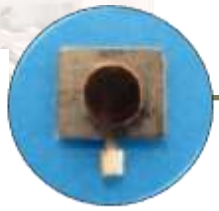


試料表面の汚染に **非常に敏感**

装置内は 超高真空



純銅の作成方法



電解研磨

失敗



Ar イオンエッチング



無酸素

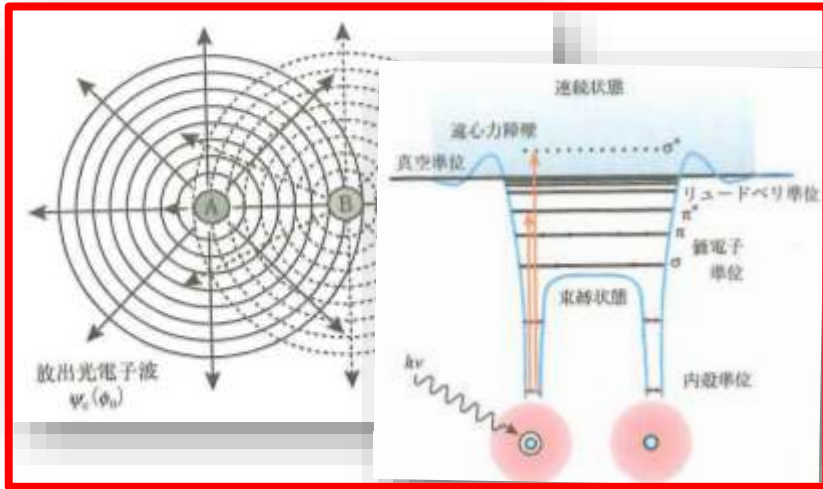
成功



銅とBTAの反応に関する知見

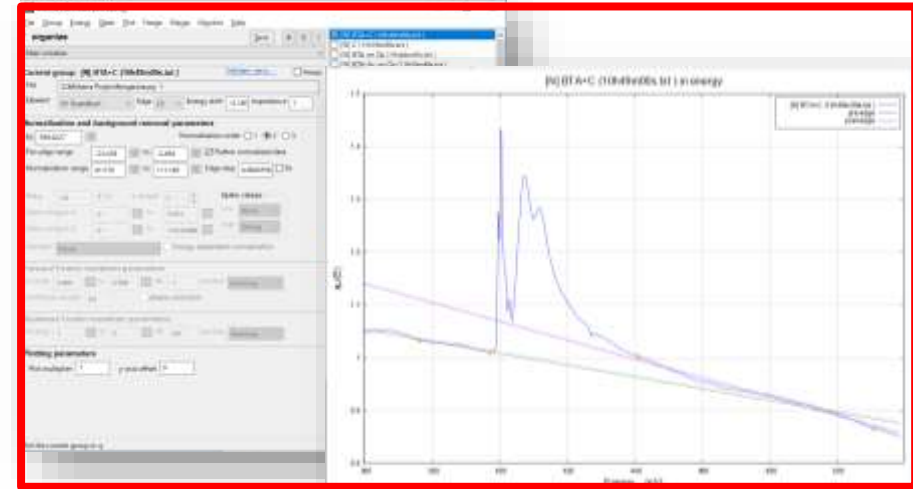


試料の作成・調整法



XAFSに関する知見

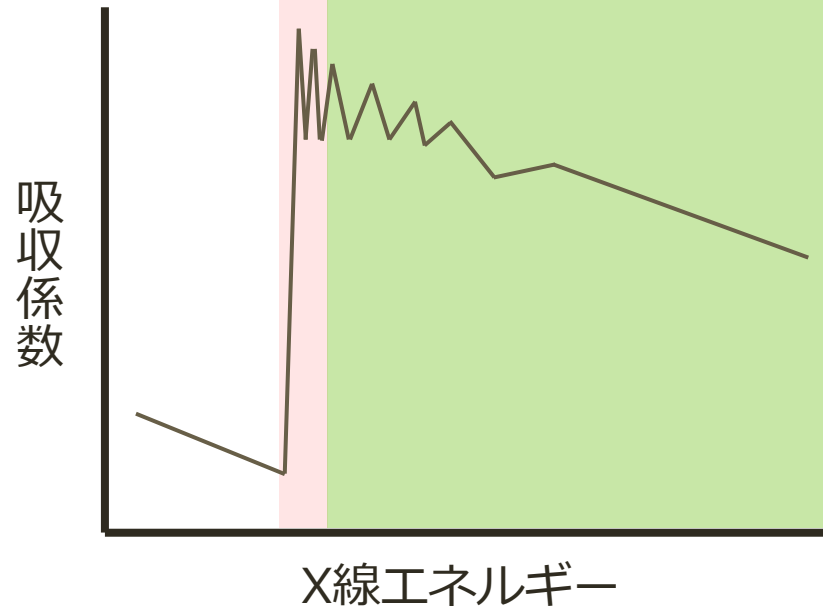
「XAFSの基礎と応用」日本XAFS研究会[編] P12, P116



データの解析方法

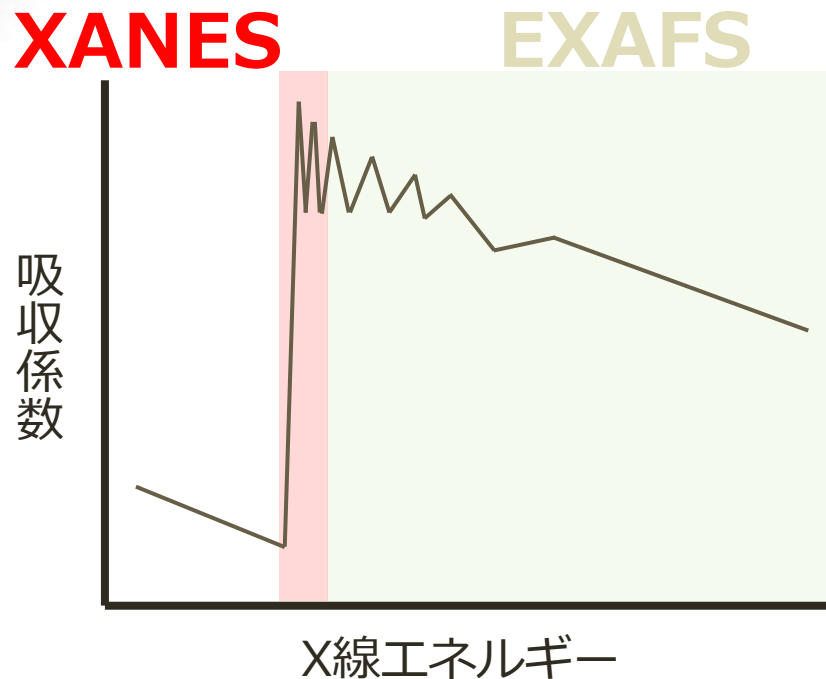
XANES

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

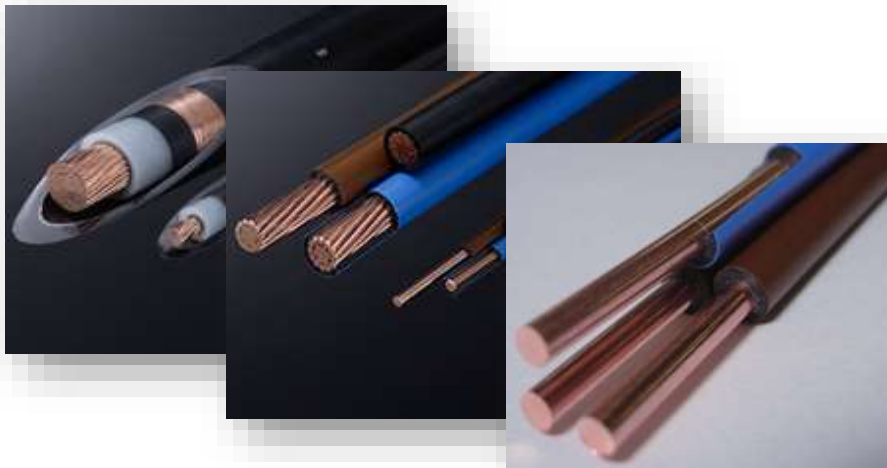
EXAFS

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

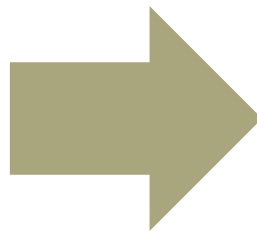
X線エネルギー

当社が行ったのは **XANES** の測定

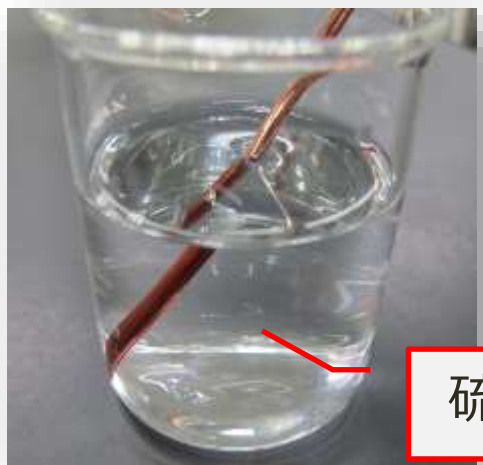
決まった解析方法がない



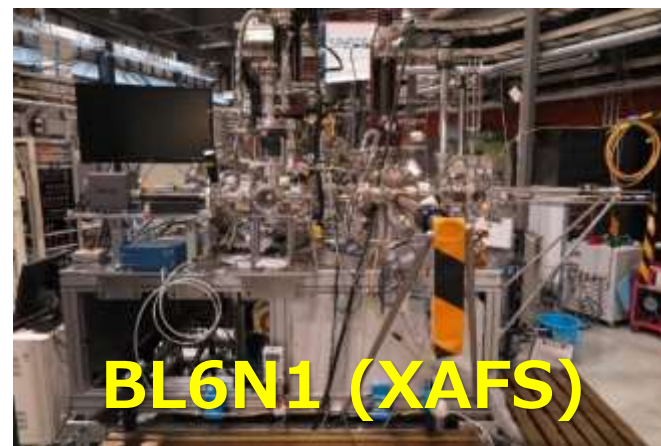
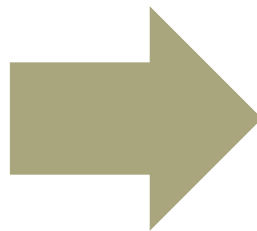
実製品の防錆状況確認



BL1N2 (XAFS)



硫化物の腐食液



BL6N1 (XAFS)

腐食液に対する防錆剤 (BTA) の効果

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！