

**放射光** による

**電線樹脂材料** の **残留応力** に関する分析について



 **北日本電線株式会社**  
KITANIHON ELECTRIC CABLE CO., LTD.

新事業開発部  
事業創出グループ

下村 鈴之介

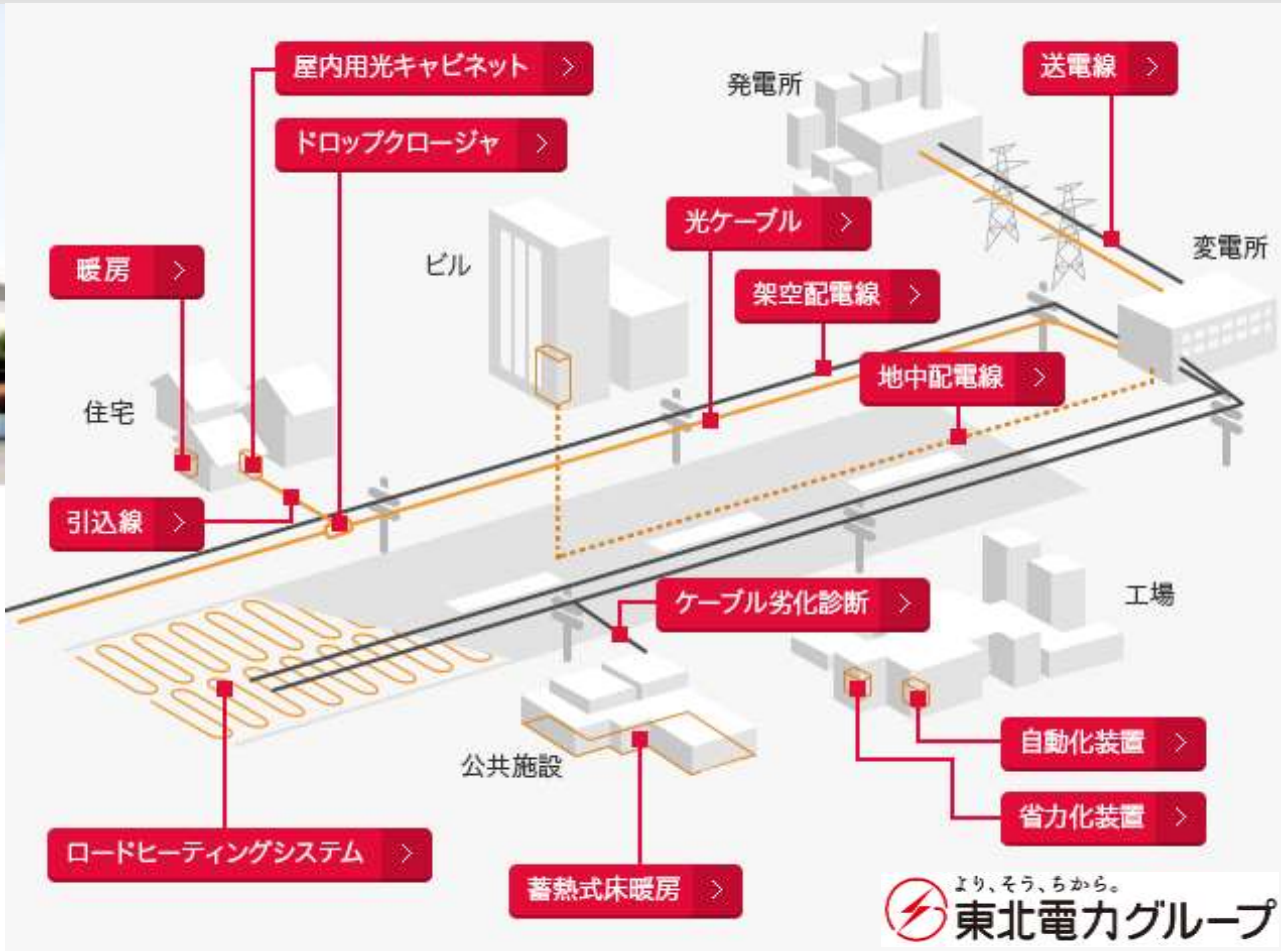
# 放射光 による

## 電線樹脂材料 の 残留応力 に関する分析について

### 目 次

1. 会社紹介 と これまでの放射光分析
2. 電線樹脂材料の課題 と 分析計画
3. シート試料の分析結果
4. 電線試料の分析結果 **（当日限り）**
5. まとめ と 今後について

# 1-1. 会社概要



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 376名 (2023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



FT-IR



SEM/EDX

## 分析室

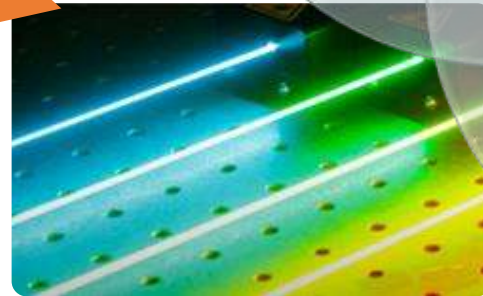


産業を支えアシストする  
**エンジニアリング事業**



大切なインフラを支える  
**電線事業**

暮らしを安全・快適にする  
**ヒーティング事業**



最先端技術で社会貢献する  
**光デバイス事業**

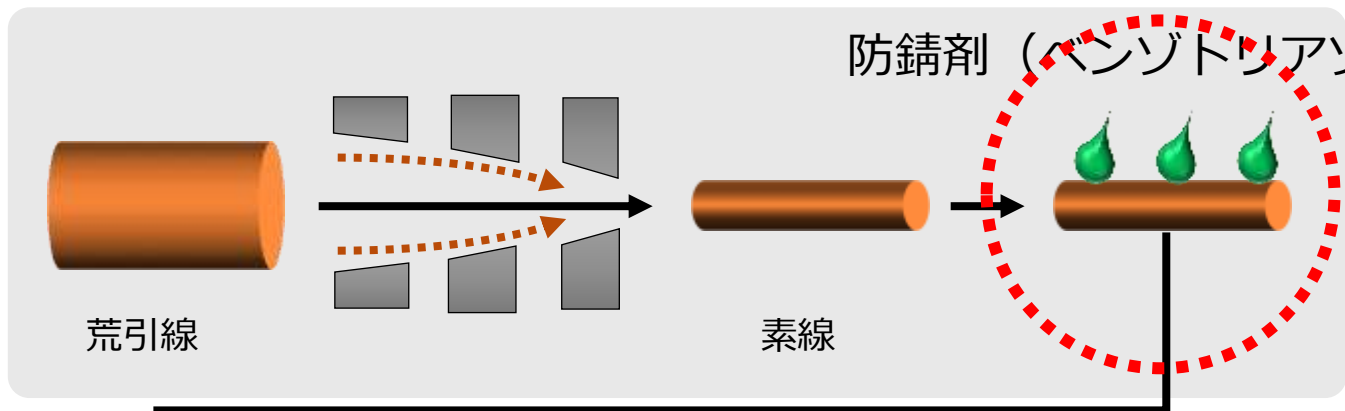


©一般財団法人 光科学イノベーションセンター

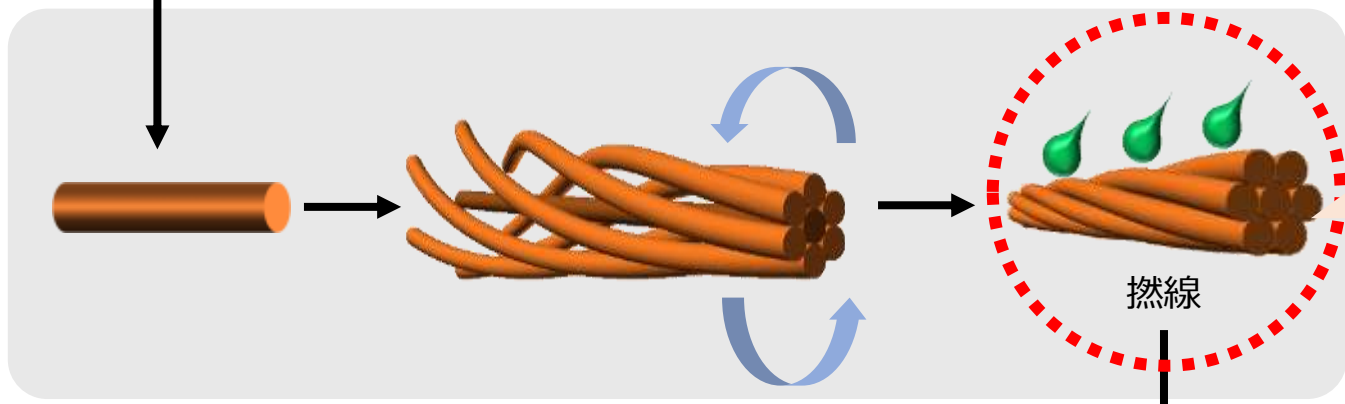
# ものづくりに活かさないか？

# 1-3. これまでの放射光研究

伸線工程



撚合工程



絶縁工程



大切なインフラを支える  
**電線事業**

経験的に知られていることが多い


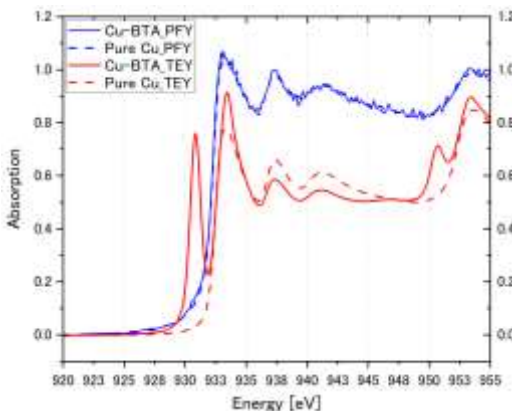
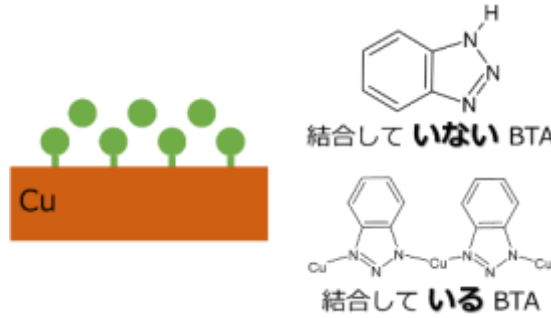

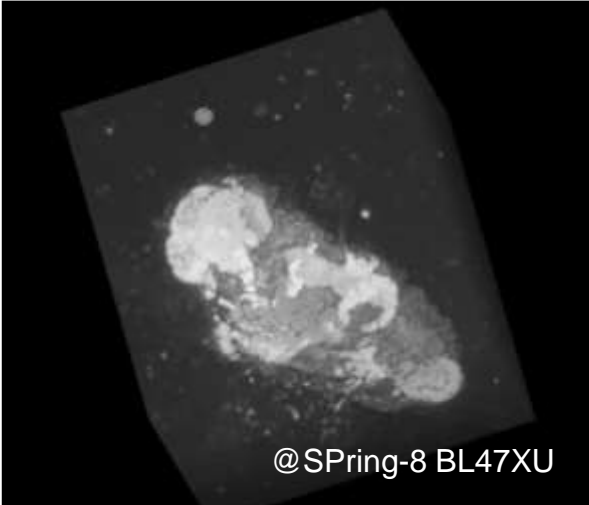
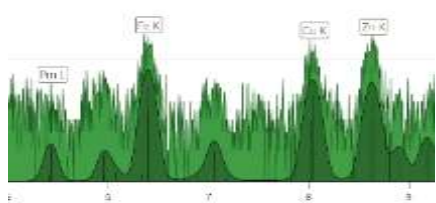

**銅表面の防錆被膜**

分析手法：**XAFS**

**絶縁体内部の異物**

分析手法：**X線CT**

# 1-3. これまでの放射光研究

課題	ビームライン	分析手法	結果
<p>銅と防錆剤の 反応解析</p> <p>防錆被膜の 腐食耐性調査</p> 	<p>BL1N2 (AichiSR)</p> <p>BL6N1 (AichiSR)</p> <p>BL09XU (SPring-8)</p>	<p>XAFS</p> <p>HAXPES (角度分解)</p>	  <p>結合して <b>いない</b> BTA</p> <p>結合して <b>いる</b> BTA</p>
<p>絶縁体内部の 極小異物分析</p> 	<p>BL8S2 (AichiSR)</p> <p>BL47XU (SPring-8)</p> <p>BL20B2 (SPring-8)</p>	<p>X線CT</p> <p>エネルギー 差分法</p> <p>+XRD、XRF</p>	 <p>@SPring-8 BL47XU</p>  

## 2. 電線樹脂材料の課題 と 分析計画

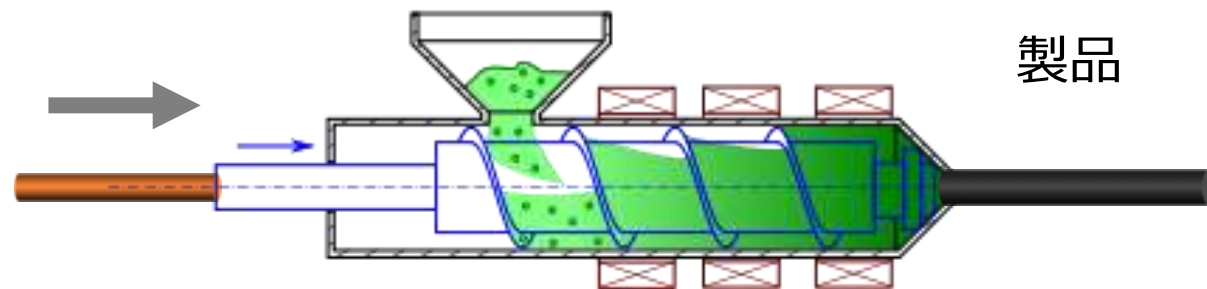
## 今回の目標

電線・ケーブルで使用される **樹脂材料** に対して、

**放射光分析が有効か** を検討する



ポリエチレン (PE、XLPE)  
ポリ塩化ビニル (PVC)



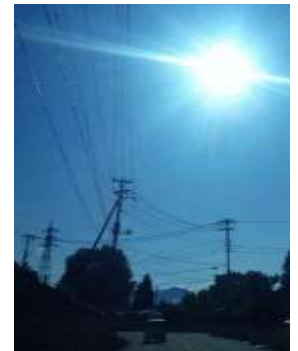
加熱して混練

環境変化 (温度変化) による

**製品形状が変化** することがある

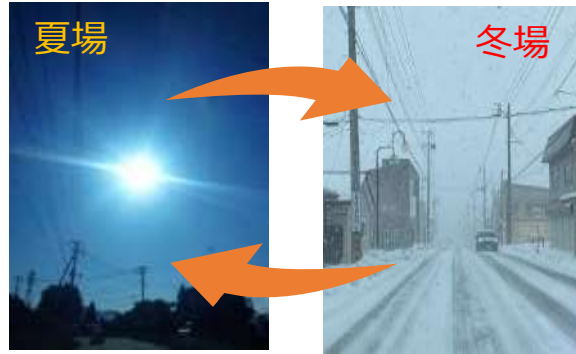


施工工事



数十年 8





施工後の温度変化

絶縁体が **伸収縮** する

シュリンクバックによる地絡事故と対策例

製品評価技術基盤機構の資料より抜粋

<https://www.nite.go.jp/data/000107435.pdf>

原因？

- ① 加工熱等で分子間が **歪んだまま凝固**
- ② ヒートサイクルで **分子間の歪み** が戻る
- ③ **絶縁体（シース）の伸収縮**

絶縁体加工時の

**残留応力**

が原因？

## 2-3. “分子間の歪み” とは？

ポリ塩化ビニル (PVC)

非晶性樹脂

ポリエチレン (PE)

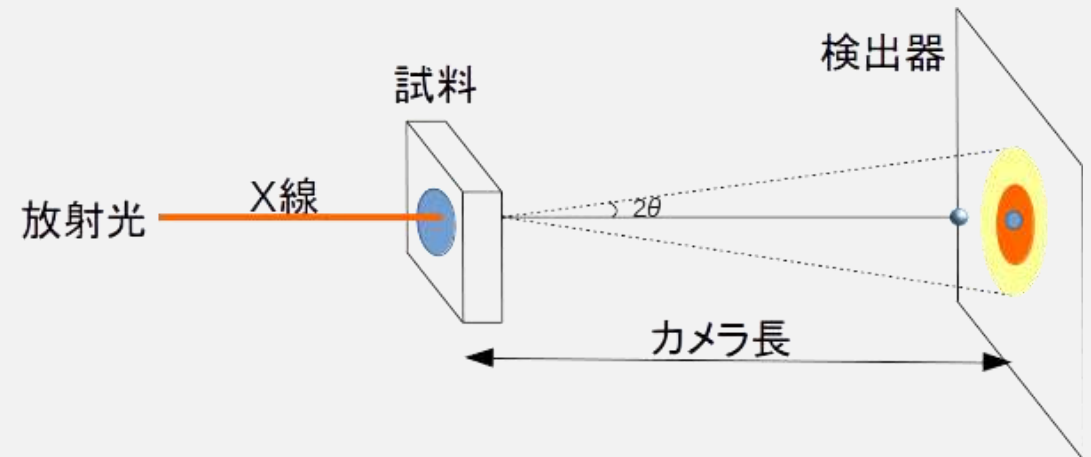
**結晶性樹脂**

散乱測定

透過したX線の散乱パターンを解析

試料内部の **構造** に関する情報

(結晶や分子鎖の構造、配向性など)



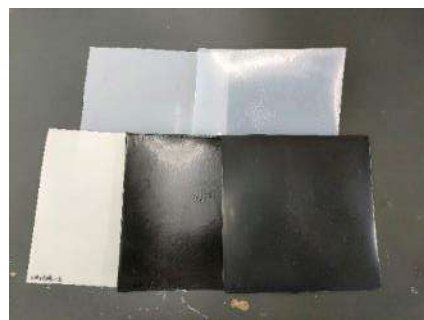
高分子論文集, Vol. 66, No. 12, pp. 612-618 (2009)

[https://www1.gifu-u.ac.jp/~fujilab/sec\\_saxs\\_html/introduction/introduction.html](https://www1.gifu-u.ac.jp/~fujilab/sec_saxs_html/introduction/introduction.html)

放射光の広角X線散乱 (WAXS)、小角X線散乱 (SAXS)、極小角X線散乱 (USAXS) で

どの **階層の分子間** が **伸収縮に関与** するのか解明したい

## シート試料



樹脂用ロール機/プレス機を用いて作成

シート試料（厚さ1mm）の配合

配合材料	試料名	配合 [wt%]	LDPE	EEA	CB	MgOH	All
	ポリエチレン樹脂 (低密度PE)	-	○	○	○	○	○
	エチレン-エチル アクリレートコポリマー (改質剤)	5		○			○
	カーボンブラック (着色剤、耐候性)	2			○		○
	水酸化マグネシウム (難燃剤)	50				○	○

## 電線試料

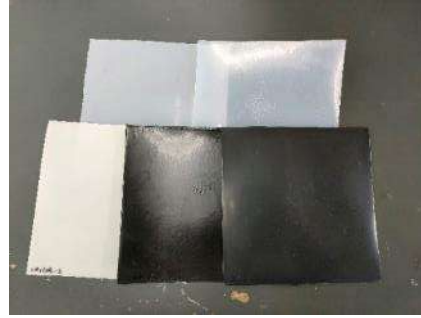


工場で試作したケーブル  
(難燃ポリエチレンシースケーブル)

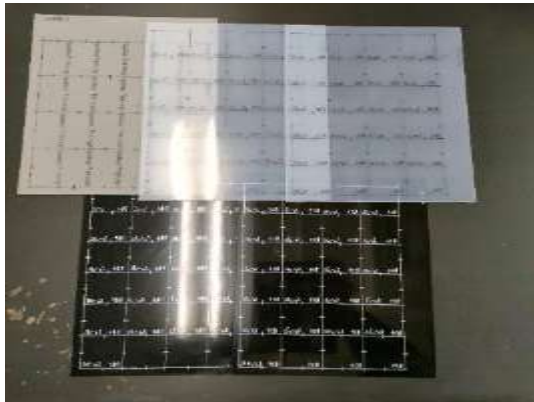
添加剤として、

EEA、 $Mg(OH)_2$ 、CBなどを含有  
(FT-IR、GC/MS等による分析)

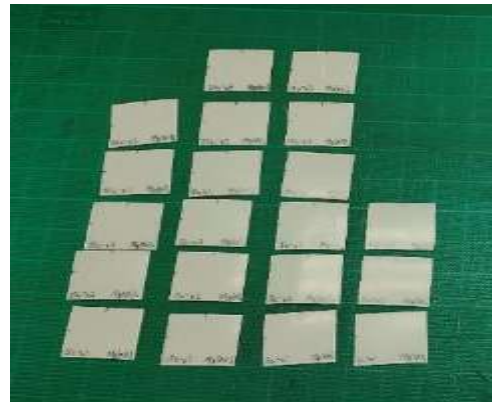
## シート試料



樹脂用ロール機/プレス機を用いて作成



1シートから切り出し



## 電線試料



工場で試作したケーブル  
(難燃ポリエチレンシースケーブル)



500 mmに切り出し

# 2-5. 実環境模擬試験（ヒートサイクル試験）

温度条件

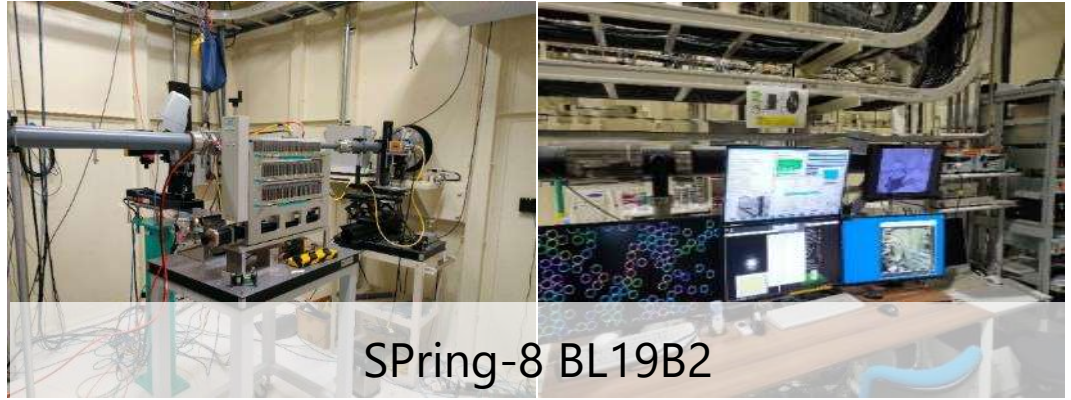
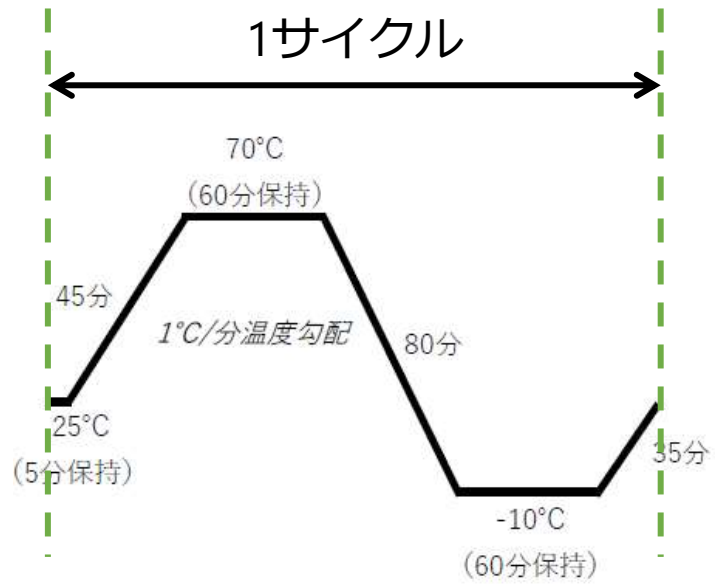
**-10 °C** (1h) ⇔ **70 °C** (1h)

サイクル数

シート試料：**7** 条件 (0 ~ 30 サイクルまで5刻み)

電線試料：**2** 条件 (0、30 サイクル)

それぞれ n=3 で実施



広角X線散乱 (WAXS)、小角X線散乱 (SAXS)、極小角X線散乱 (USAXS) を実施

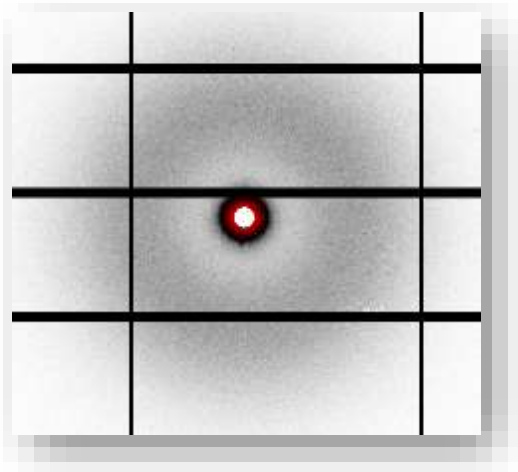
## 2-6. 放射光散乱測定の実験条件

実験内容・条件	AichiSR BL8S3		SPring-8 BL19B2	
	WAXS	SAXS	SAXS	USAXS
実験内容	WAXS	SAXS	SAXS	USAXS
カメラ長	210 mm	6267 mm	3041 mm	40944 mm
X線エネルギー	13.5 keV		18 keV	
検出器 (ピクセル数、ピクセルサイズ)	PILATUS 2M (1475 × 1679、172 μm)			
校正用試料	酸化セリウム	コラーゲン	ベヘン酸銀	コラーゲン
測定日 (利用シフト)	11月 8日、 9日 (4シフト) 12月12日、13日 (4シフト)		11月24日 (2シフト)	
露光時間	60s ~ 240s	10s ~ 60s	10s ~ 60s	1s ~ 300s
試料設置	6連ホルダー		HummingBird	



シート試料

配向がほとんどないため  
「円周積分」



1次元化  
(BL標準の方法)

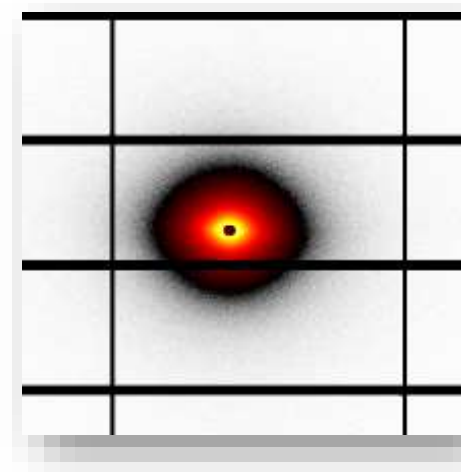
透過率補正

BG補正

解析

電線試料

配向があるため  
「扇形積分」

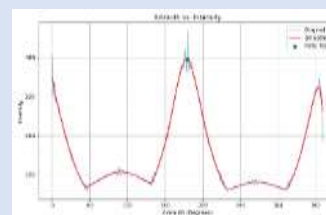


2次元データ

透過率補正

BG補正

円環強度分布



散乱強度の最も強い角度  
「TOP」を算出

「TOP」 + 90°を  
「BOTTOM」と定義

TOP、BOTTOMの±5°の  
範囲で1次元化

解析

### 先行研究

「USAXS、SAXS、WAXSを用いたポリエチレン階層構造に関する研究」を参考に実施

藤井澄明ほか、高分子論文集, Vol. 66, No. 12, pp. 612-618 (2009)

WAXS領域

- ・ 結晶化度分析
- ・ ピーク位置分析

SAXS領域

- ・ 結晶・非晶ラメラ構造の  
ドメイン間距離分析

USAXS領域

- ・ ギニエ解析

シート試料 (**LDPE、ALL**)、**電線試料** を中心に報告



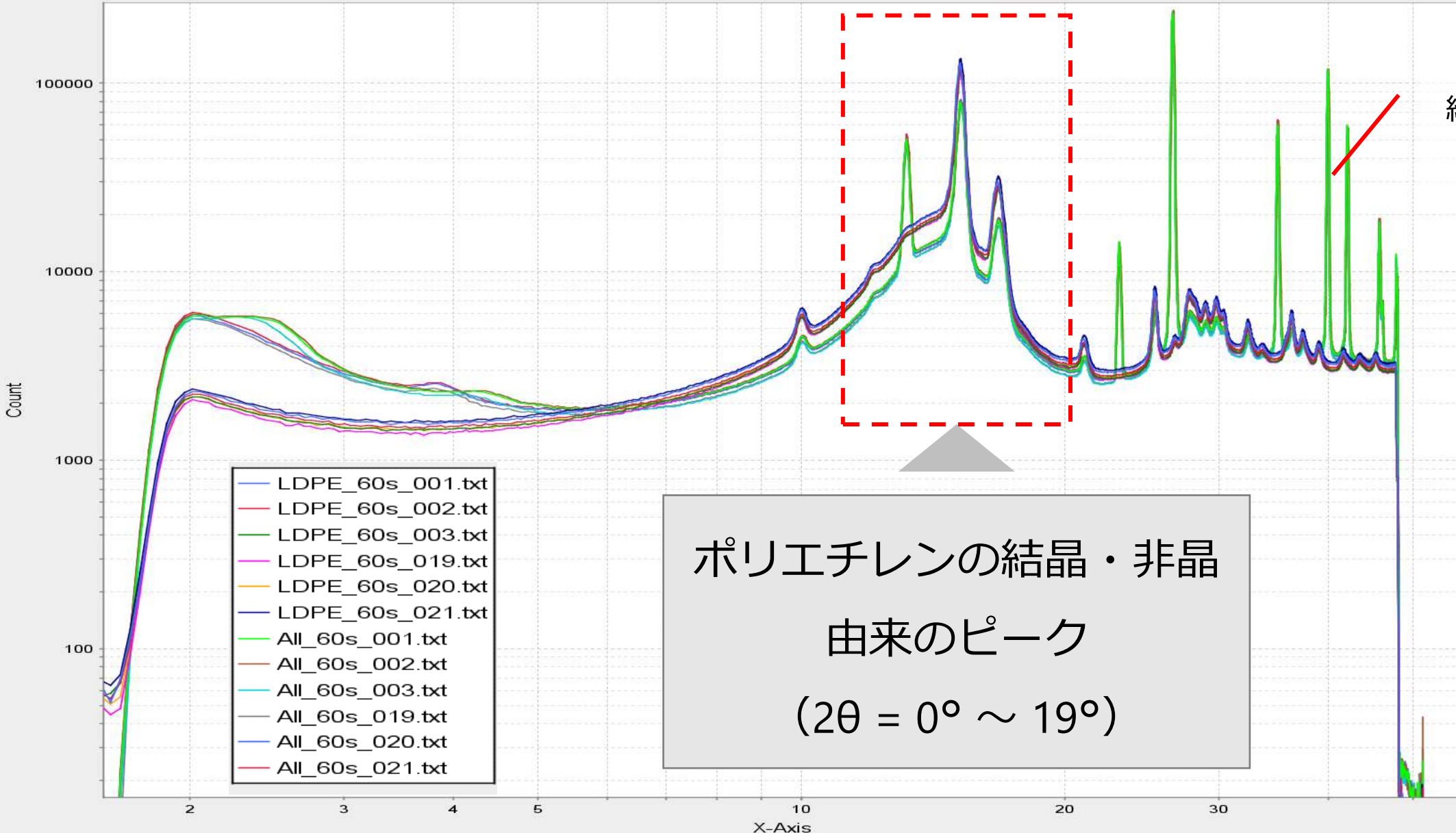
# 3. シート試料の分析結果

(LDPE、All)

# 3-1. WAXS (BL8S3) の測定結果

Exray Plot SAXS (v1.74)

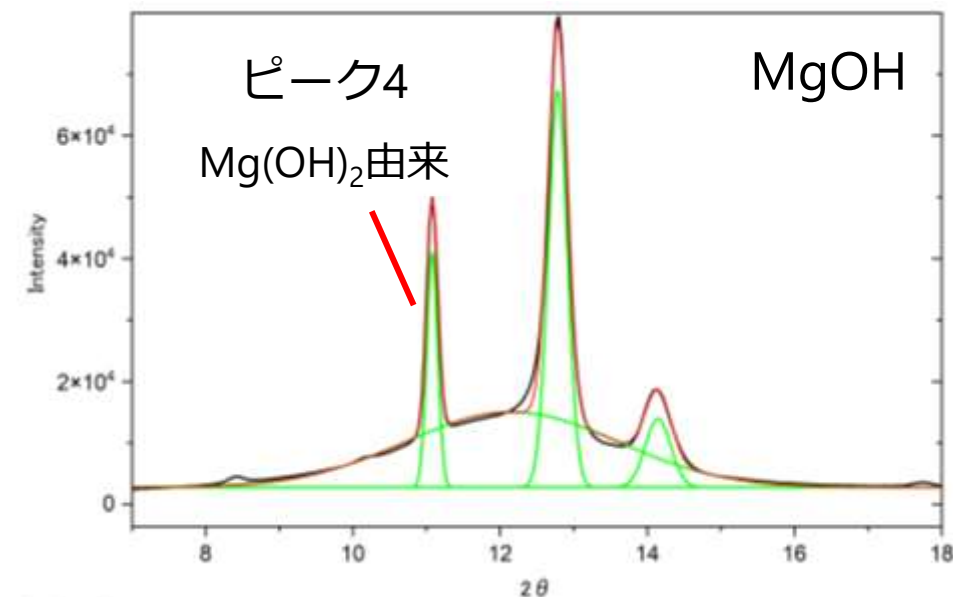
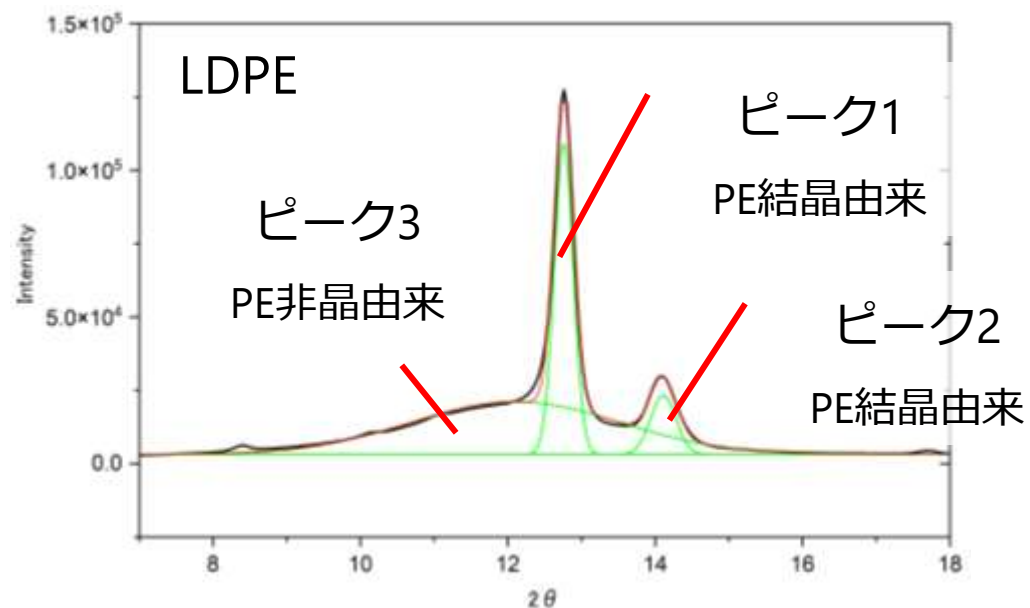
Log\_Log  解析 Window  透過率反映 リセット 登録



結晶性の添加剤  
由来のピーク

ポリエチレンの結晶・非晶  
由来のピーク  
( $2\theta = 0^\circ \sim 19^\circ$ )

## 結晶化度の算出方法



PE結晶由来のピーク面積

(ピーク1+ピーク2)

× 100 = **結晶化度 [%]**

PE由来のピーク面積

(ピーク1+ピーク2+ピーク3)

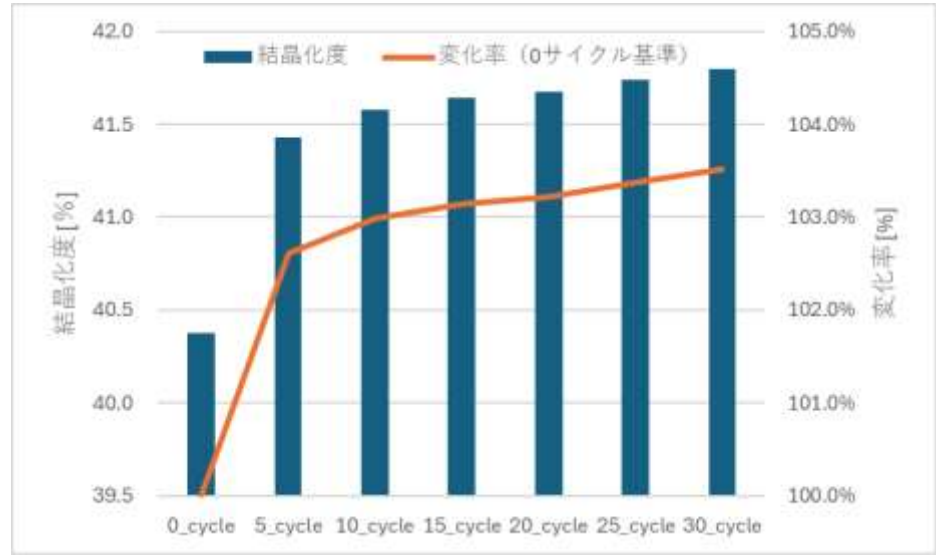
2θ = 5° ~ 19° の範囲で

Gaussフィッティング

# 3-3. 結晶化度分析 - 結果

## LDPEの結果

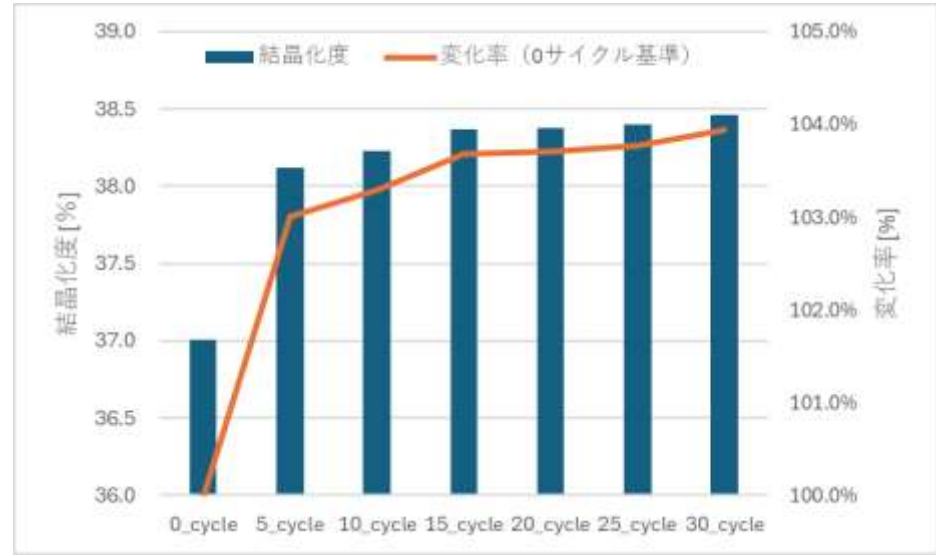
	n=1	n=2	n=3	結晶化度 平均 [%]	stdev.s	変化率 [%]
0_cycle	40.47	40.33	40.32	<b>40.4</b>	0.0854	<b>100.0</b>
5_cycle	41.52	41.45	41.32	<b>41.4</b>	0.0978	<b>102.6</b>
10_cycle	41.65	41.52	41.56	<b>41.6</b>	0.0647	<b>103.0</b>
15_cycle	41.62	41.67	41.65	<b>41.6</b>	0.0256	<b>103.1</b>
20_cycle	41.75	41.61	41.66	<b>41.7</b>	0.0693	<b>103.2</b>
25_cycle	41.79	41.75	41.67	<b>41.7</b>	0.0586	<b>103.4</b>
30_cycle	41.90	41.72	41.76	<b>41.8</b>	0.0983	<b>103.5</b>



全てのサンプルで結晶化度が上昇。

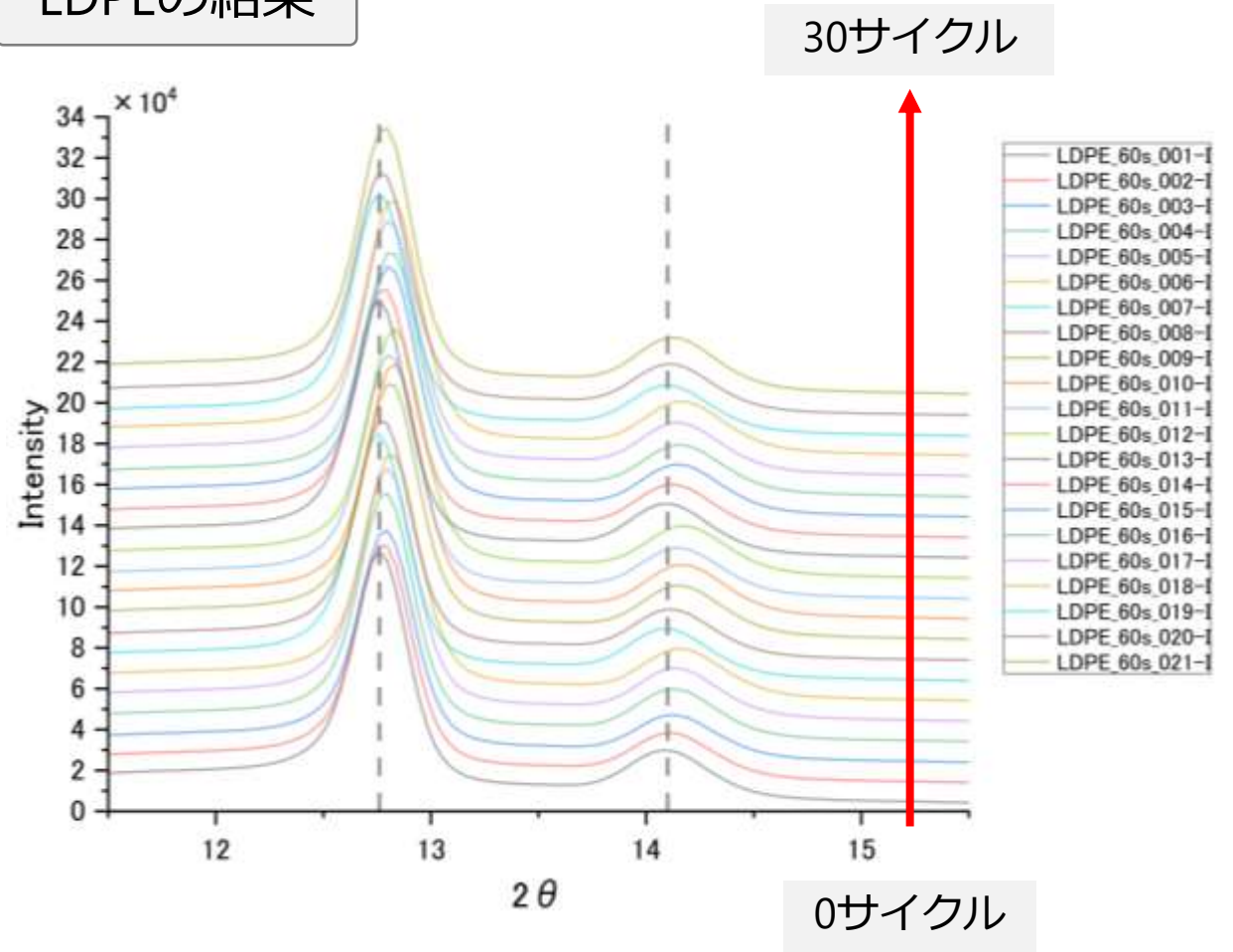
## Allの結果

	n=1	n=2	n=3	結晶化度 平均 [%]	stdev.s	変化率 [%]
0_cycle	37.08	37.02	36.91	<b>37.0</b>	0.0846	<b>100.0</b>
5_cycle	38.26	38.04	38.05	<b>38.1</b>	0.1287	<b>103.0</b>
10_cycle	38.31	38.26	38.11	<b>38.2</b>	0.1055	<b>103.3</b>
15_cycle	38.38	38.36	38.36	<b>38.4</b>	0.0142	<b>103.7</b>
20_cycle	38.48	38.30	38.35	<b>38.4</b>	0.0972	<b>103.7</b>
25_cycle	38.45	38.35	38.41	<b>38.4</b>	0.0505	<b>103.8</b>
30_cycle	38.57	38.48	38.34	<b>38.5</b>	0.1154	<b>103.9</b>

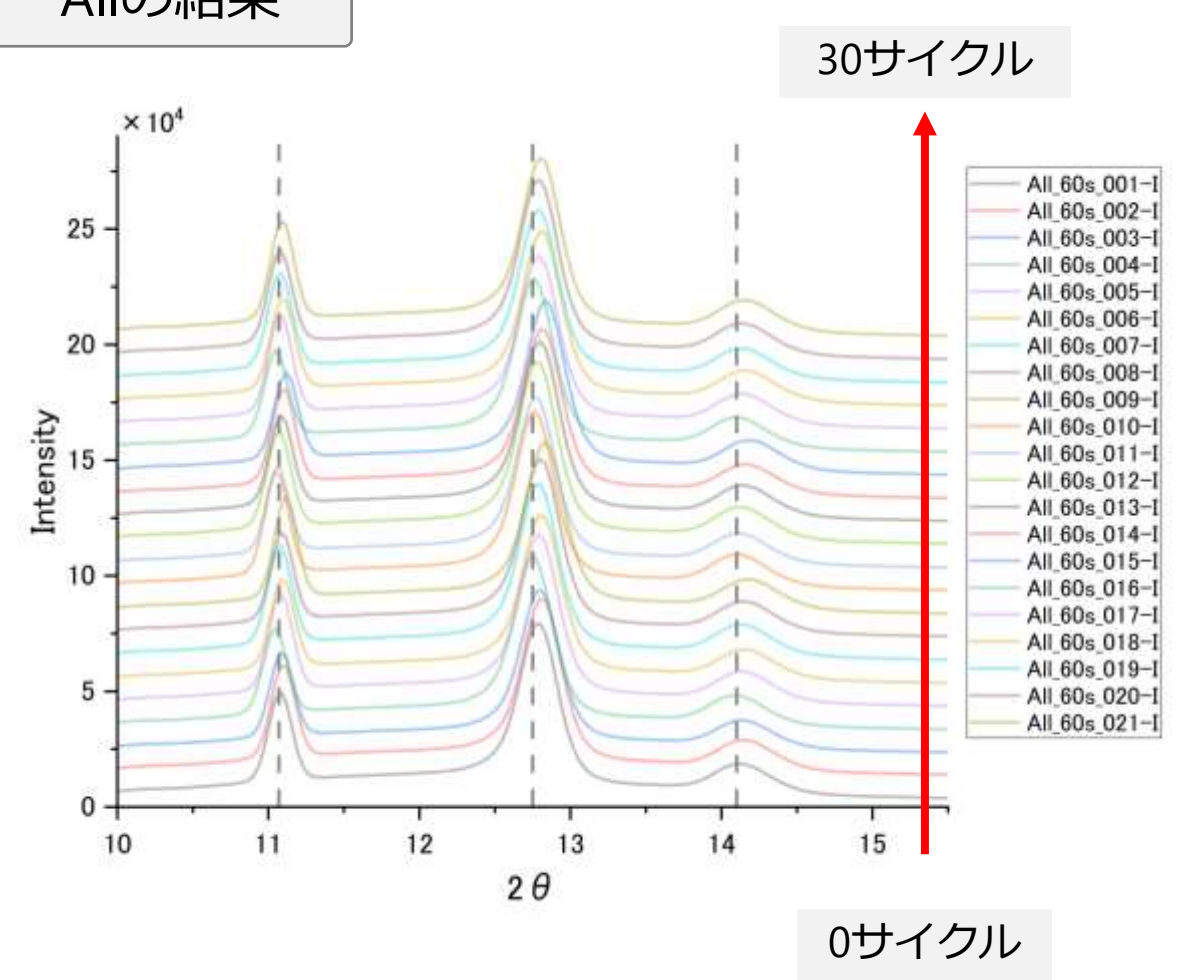


(特に0 ⇒ 5サイクルの上昇が顕著)

LDPEの結果



Allの結果

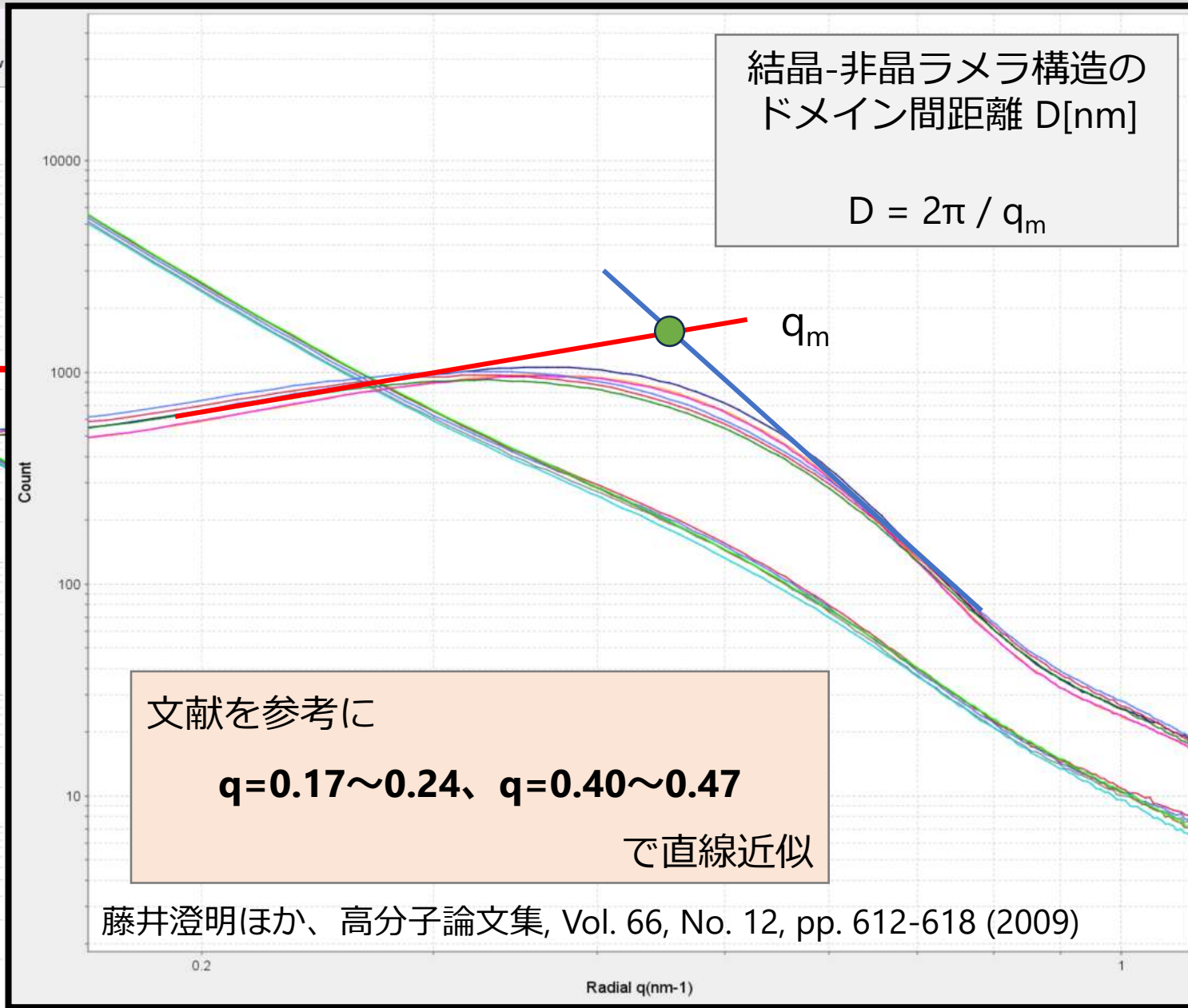
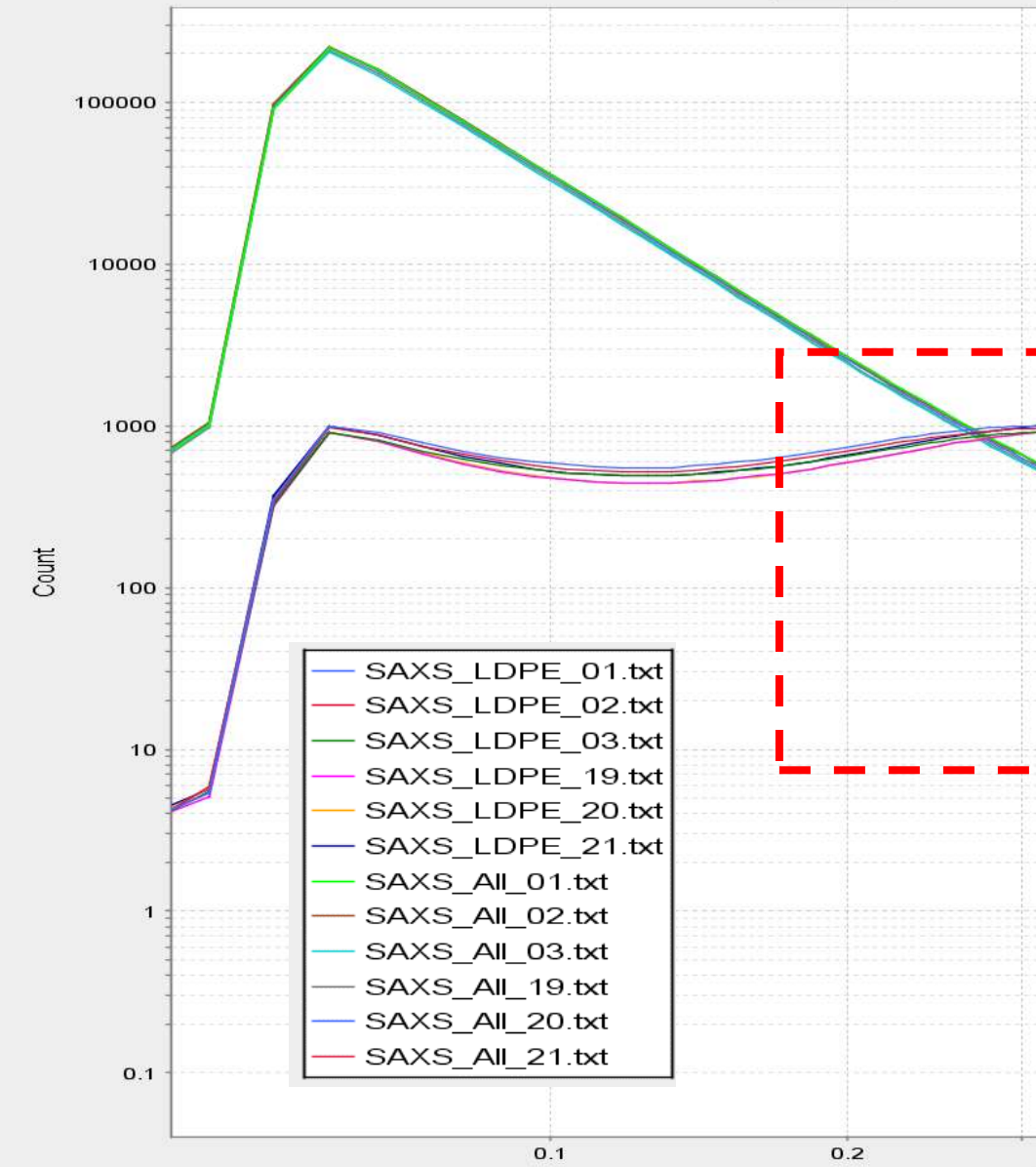


PE結晶由来のピーク位置に規則的な変化はなし

# 3-5. SAXS (BL19B2) の測定結果

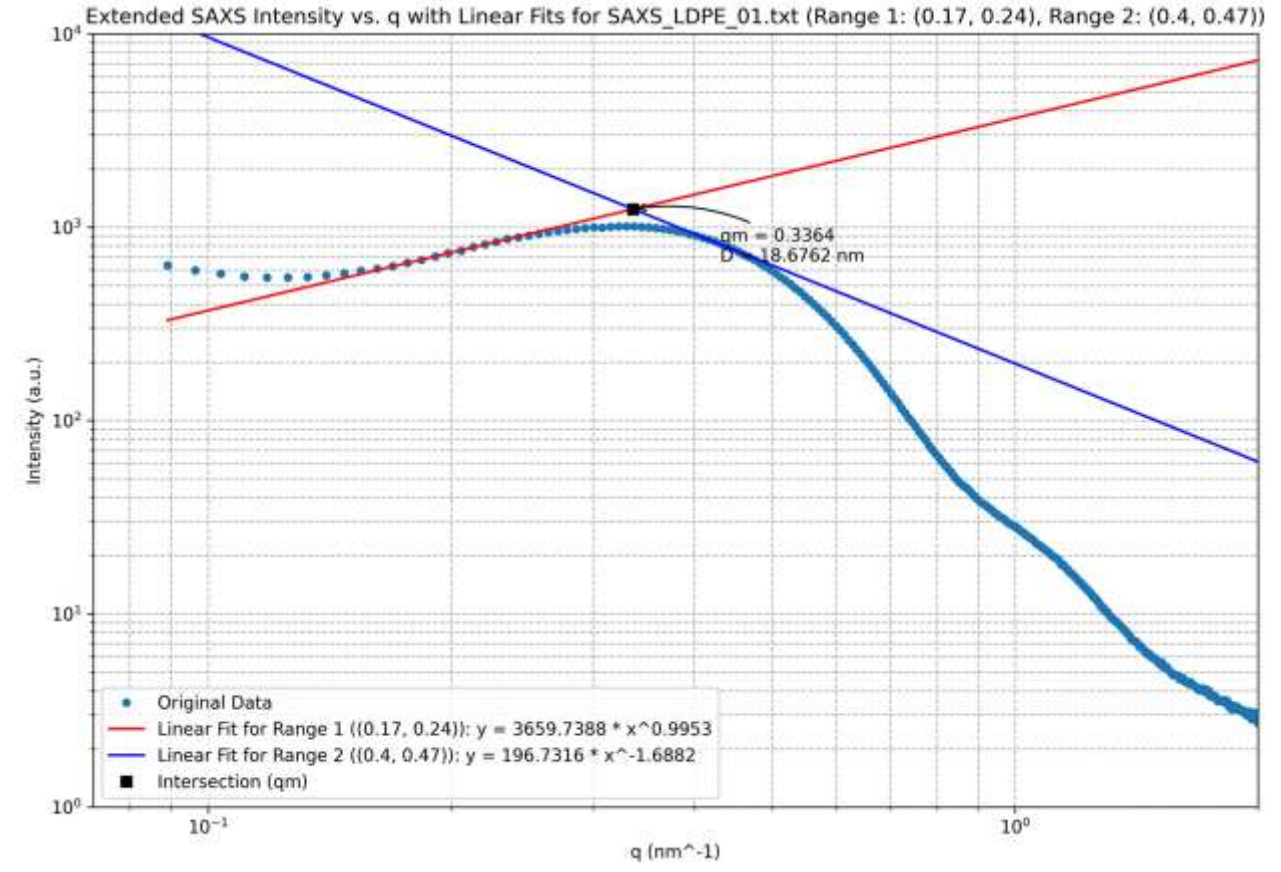
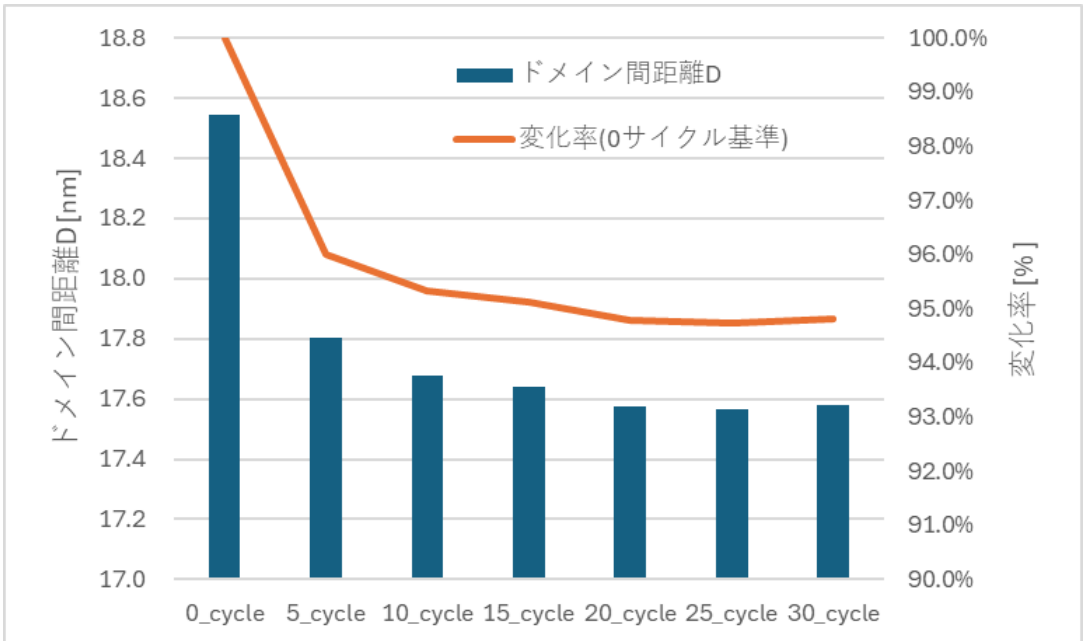
Exray Plot SAXS (v1.74)

Log\_Log 解析 Window



## LDPEの結果

	n=1	n=2	n=3	平均D [nm]	stdev.s	変化率 [%]
0_cycle	18.68	18.56	18.40	<b>18.5</b>	0.141	<b>100.0</b>
5_cycle	17.81	17.79	17.81	<b>17.8</b>	0.014	<b>96.0</b>
10_cycle	17.62	17.65	17.76	<b>17.7</b>	0.070	<b>95.3</b>
15_cycle	17.76	17.60	17.57	<b>17.6</b>	0.103	<b>95.1</b>
20_cycle	17.65	17.63	17.46	<b>17.6</b>	0.105	<b>94.8</b>
25_cycle	17.63	17.51	17.56	<b>17.6</b>	0.057	<b>94.7</b>
30_cycle	17.60	17.47	17.68	<b>17.6</b>	0.107	<b>94.8</b>

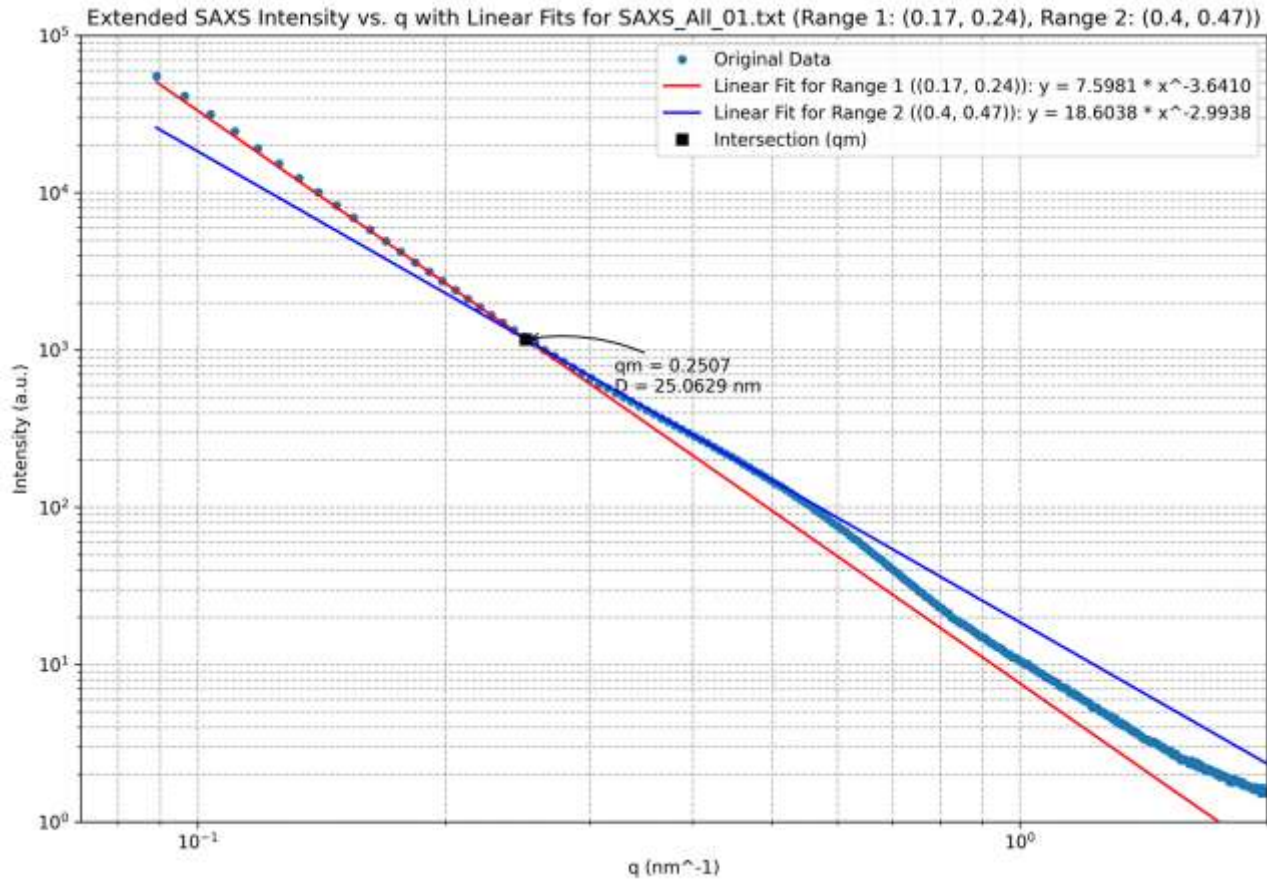


ポリエチレンの結晶化度と相関性があり

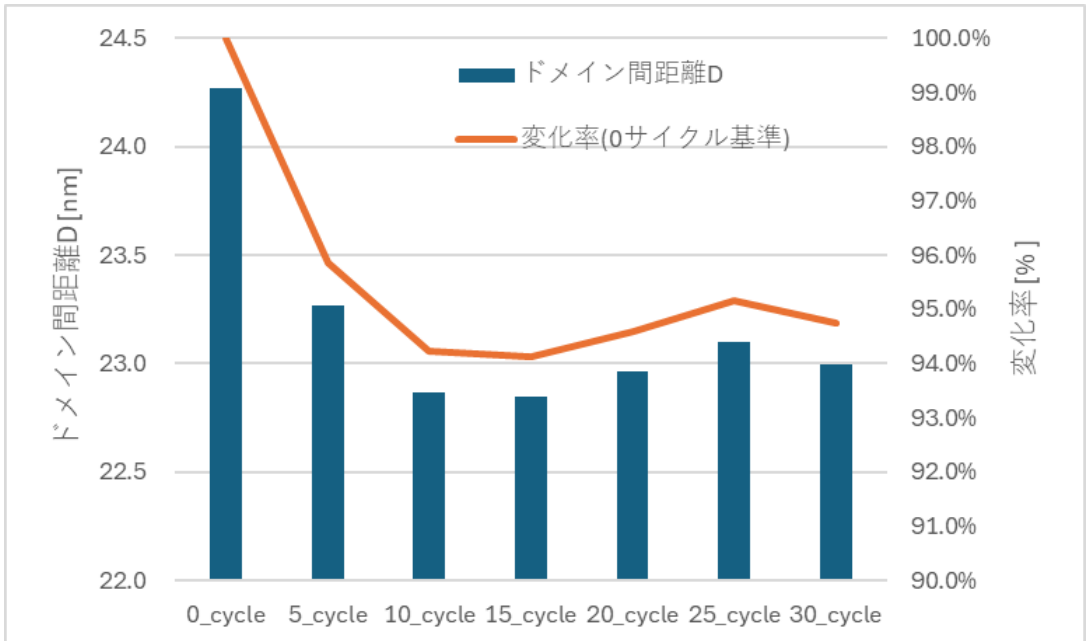
# 3-6. 結晶-非晶ラメラ構造のドメイン間距離分析

## Allの結果

	n=1	n=2	n=3	平均D [nm]	stdev.s	変化率 [%]
0_cycle	25.06	24.03	23.73	<b>24.3</b>	0.701	<b>100.0</b>
5_cycle	23.18	23.08	23.53	<b>23.3</b>	0.240	<b>95.8</b>
10_cycle	22.85	23.06	22.70	<b>22.9</b>	0.184	<b>94.2</b>
15_cycle	22.79	22.88	22.87	<b>22.8</b>	0.047	<b>94.1</b>
20_cycle	22.83	22.90	23.14	<b>23.0</b>	0.163	<b>94.6</b>
25_cycle	23.10	23.01	23.18	<b>23.1</b>	0.088	<b>95.2</b>
30_cycle	22.65	23.14	23.21	<b>23.0</b>	0.304	<b>94.8</b>



LDPEと同じ区間で直線近似することで、  
ドメイン間距離の分析が可能





試料へのヒートサイクル実施により

WAXS領域

結晶化度の変化（上昇）

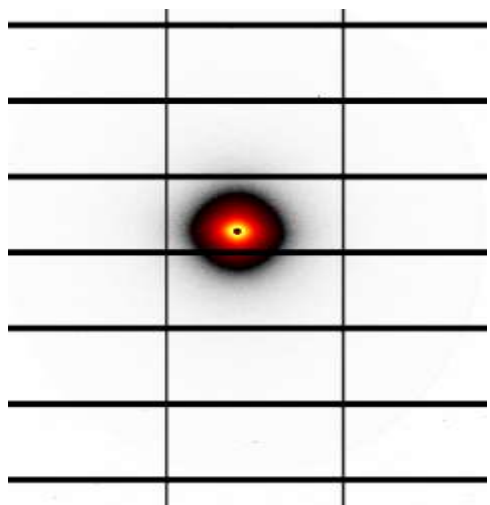
SAXS領域

結晶・非晶ラメラ構造の相間距離 $D$ の変化（減少）を確認

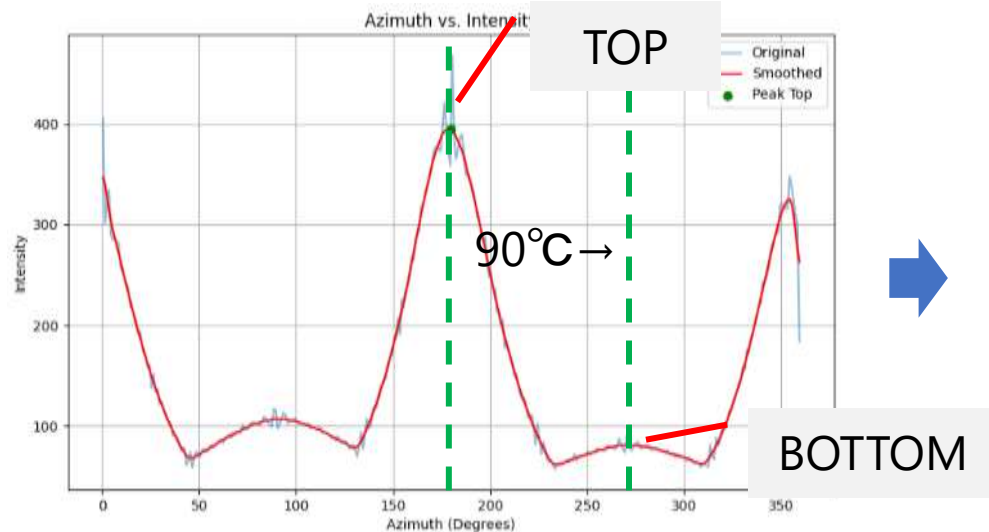


形状変化に **2つの領域が関与している** ことを示唆

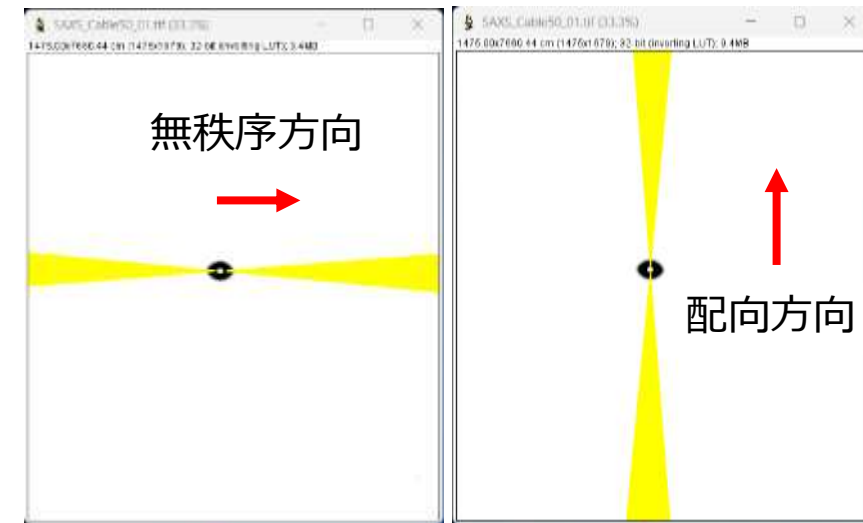
## 4. 電線試料の解析結果



配向性あり



方位角に対する散乱強度の分布



TOP、BOTTOMの ±5° で一次元化



WAXS領域

・ 結晶化度分析

SAXS領域

・ 結晶・非晶ラメラ構造の相間距離分析

シート試料と同じ条件で解析を実施

( 電線試料のデータは当日限り )

## 5. まとめと今後について

## 実施したこと

- ✓ シート試料、電線試料に対して、実環境を模したヒートサイクル試験を行った
- ✓ 放射光のWAXS、SAXS、USAXS測定を行い、結晶化度分析、結晶/非晶相のドメイン間距離分析、ギニエ解析などを行った。

## シート試料

形状変化に

「**結晶化度**」 「**結晶・非晶間の距離変化**」

が関わることを示唆

## 電線試料

「**プロファイル変化**」は確認できるが・・・

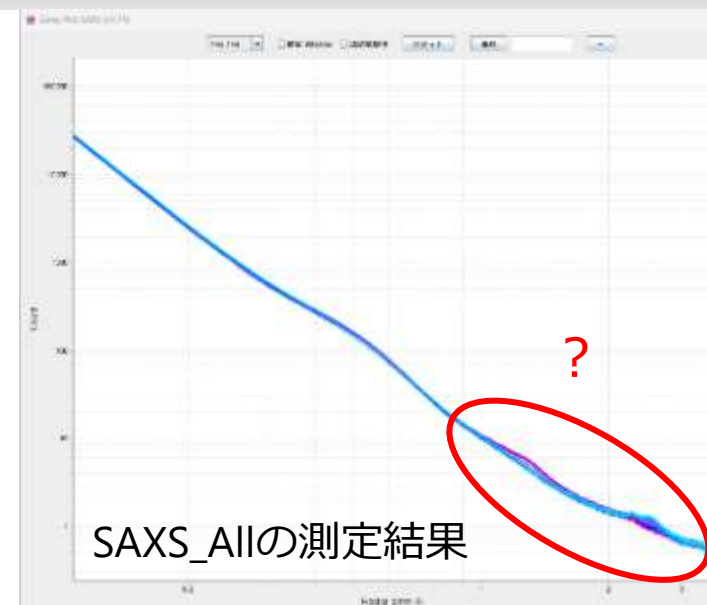
データの解析方法については **要検討**

### 課題

「プロファイルに **変化はあるが解析方法がわからない**」

箇所もいまだ多数

▶ 引き続きデータ解析方法について検討していきたい



### 今回の知見

- ✓ 絶縁材料の構造解析でも、放射光分析（散乱測定）は非常に有効
- ✓ 「大量のサンプルでデータを取得したい」（今回は延べ500以上）場合でも、放射光分析は威力を発揮

今後は、放射光分析を製品開発にも応用していきたい

本研究の実施にあたり、ご協力いただいた以下の方々へ、  
深く御礼申し上げます。

### 宮城県産業技術総合センター

曾根 宏 様  
遠藤 崇正 様  
伊藤 桂介 様

### あいちシンクロトロン光センター

野崎 彰子 様  
神谷 和孝 様

### 兵庫県立工業技術センター

鷺谷 洋彦 様  
虫明 仁夢 様

### 高輝度光科学研究センター

上原 康 様  
佐藤 眞直 様  
大坂 恵一 様  
桑本 滋生 様



## 参考サイト

「大型放射光施設 Spring-8」

<http://www.spring8.or.jp/ja/>

「あいちシンクロトロン光センター」

<http://www.aichisr.jp/>

## 参考書籍・文献

- 橋本 竹治 (著) 「X線・光・中性子散乱の原理と応用」 講談社
- 「X線散乱と放射光科学 基礎編」 菊田 惺志 (著) 東京大学出版会
- 松岡 秀樹, 日本結晶学会誌, **41**, 2013-226 (1999)
- 藤井 澄昭ほか, 高分子論文集, Vol. **66**, No. 12, pp.612-618 (Dec., 2009)
- 三田 一樹ほか, 高分子論文集, Vol. **71**, No. 11, pp.573-579 (Nov., 2014)
- 竹中 幹人, 日本ゴム協会誌, Vol. **84**, No. 1, pp. 7-13 (2011)
- Xiaoyun Li, et al., J. Appl. Polym. Sci., **2014**, 131, 39883

ご清聴ありがとうございました