

# 自動車用電線の高機能化を支える 原子レベルの先端分析技術

Atomic-level Analysis Technologies for Performance Improvement in Wiring Harnesses

後藤 和宏\*  
Kazuhiro Goto

徳田 一弥  
Kazuya Tokuda

倉持 幸治  
Koji Kuramochi

飯原 順次  
Junji Iihara

我々の暮らしを支えている電線製品は省資源化やCO<sub>2</sub>排出削減の観点で軽量化が求められている。特に自動車用の細径の電線では高強度かつ高導電率の導体材料として銅合金が重要度を高めている。銅合金では純銅へ微量に添加した元素を原子レベルで緻密に形態制御することにより高機能を発揮させており、製品の特性を最適化する際に最先端の解析技術を活用することが不可欠である。本報告では、電線の強度と導電率をバランスよく両立できる材料設計指針獲得に繋がる原子レベルの新規解析技術として、3D-AP、TEM、XAFSを適用することで、ナノスケールの析出物の形態からミリスケールでの析出と固溶の割合の評価が可能であることを示す。

To support resource conservation and reduce CO<sub>2</sub> emissions, electric wire products are required to be lightweight. Copper alloys are becoming increasingly important as conductor materials with high strength and high conductivity, especially for fine automotive wires. These alloys exhibit excellent physical properties when impurities are precisely controlled at the atomic level, requiring the use of advanced analysis technologies to optimize product properties. We have applied three dimensional atom probe, transmission electron microscopy, and X-ray absorption fine structure as the new analysis technologies to provide material design guidelines for both wire strength and conductivity. This paper demonstrates that it is possible to evaluate precipitate ratios at the millimeter scale and precipitates morphology at the nanometer scale.

キーワード：電線、銅合金、析出物、固溶、放射光分析

## 1. 緒言

電線は大型の送電線から携帯機器に内蔵される小型の極細線まで様々な形で我々の暮らしを支え続けている。電線は主に電気を流す導体と、外部と電氣的に絶縁する被覆から成り、用途に応じて材料やプロセスを最適化して必要な特性を満足させている。近年では、CO<sub>2</sub>排出削減の観点で軽量化が求められる自動車用の電線を細径化できるよう、高強度かつ高導電率の導体材料として銅合金が重要度を高めている。純銅へ添加した微量元素を緻密に形態制御して高機能を発揮させるには、原子レベルの変化も捉えて製造条件にフィードバックすることが有効である。本稿では、典型的な2元系合金において添加元素の詳細な状態を分析し、熱処理条件の最適化指針獲得に繋がった事例を報告する。

んど溶け込まないが、高温では固溶限が広がり溶解鑄造時に急冷すると過飽和に固溶した合金が得られる。それを加工後に融点以下の高温で熱処理を施すと、鉄の一部は分離し析出する<sup>(1)</sup>。更に加工を繰り返すと、析出した鉄が微細化され原子レベルでは銅に再固溶する可能性があると言われている<sup>(2)</sup>。添加された鉄が銅の導電率<sup>\*1</sup>を低下させる悪影響は、鉄が析出した場合に比べて固溶した場合の方が遥かに大きい<sup>(3)</sup>ため、特に電線製品にとっては、このような原子レベルでの変化がマクロな製品特性に大きな影響を与える。これを応用すれば、製造プロセス条件に応じてnmオーダーの小さな析出物（以降、ナノ析出物）と原子レベ

## 2. 電線製造工程の特徴と分析すべき材料変化

電線の一般的な製造フローとして、合金成分を調整して溶解鑄造した後、製品線径まで適宜熱処理を挟んで加工を繰り返し、その後に熱処理や絶縁被覆を施して電線製品となる。熱処理と伸線はそれぞれ加工しやすくするための軟化と製品形状を形作る役割を担うと同時に、銅に添加された添加元素に対して原子レベルでの構造変化を生む。図1に模式的にプロセス途中の材料変化を示す。ここでは銅に鉄を添加した合金を例として示す。室温では鉄は銅にほと

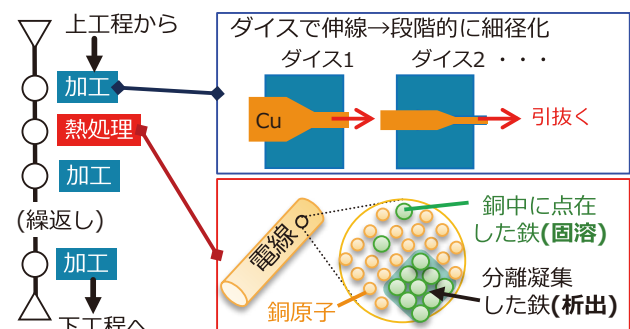


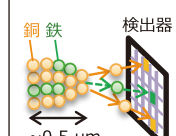
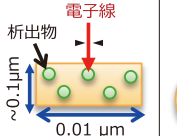
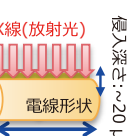
図1 銅合金線の製造途中工程と原子スケールの変化

ルの固溶状態を作り分け、製品特性を制御できる利点が生まれる。そのため、これらを可視化・定量化できる分析技術が条件最適化の際に重要となる。

### 3. ナノ析出物と固溶状態の分析

ナノ析出物の変化は市販のラボスケールの分析設備（以降、ラボ装置）で定性的には把握できるが、定量的に分析するには分析視野の確保という問題に直面する。例えば銅合金のナノ析出物観察に有効な<sup>(4)</sup>透過型電子顕微鏡（TEM）と3次元アトムプローブ（3D-AP）は高い解像度のトレードオフとして分析視野の狭小化が不可避である。当社ではラボ装置だけでなく放射光ビームライン<sup>※2(5)</sup>を日常的に課題解決に活用できるように整備し、製品開発に活用中で<sup>(6)</sup>、筆者らはX線吸収微細構造（XAFS）という原子レベルの情報を広い視野で得る手法を銅合金に適用した<sup>(7)</sup>。各手法の分析領域と得られる情報を表1に示す。3D-APでは直径50 nmで長さ100 nm～500 nm程度の針状試料を作り、真空中で電界蒸発させ検出器に取り込んだデータから3次元の原子配置を再構築できる。TEMでは電子線が透過できる薄片試料を微細加工で作成し、面内に10 nm～10 μm程度の視野で観察できる。XAFSでは銅中の鉄の固溶と析出の状態変化を識別することができ<sup>(8)</sup>、分析視野はX線照射体積に依存する。例えばXAFSで銅中の鉄を解析する場合、Fe-K吸収端のX線（エネルギー7 keV）が銅に侵入する深さは約20 μm、X線の照射面積は1 mm<sup>2</sup>程度確保できるのでTEMや3D-APに比べて圧倒的な広視野と微細加工なしで分析可能という特長がある。但しXAFSではナノ析出物の形状に関する情報を得られないためラボ装置と放射光を相補的に利活用することが重要である。

表1 分析手法の模式図と得る情報

	3D-AP	TEM (STEM)	XAFS
試料形状	針状試料	薄片試料	電線形状
測定模式図			
得る情報	原子の配置、濃度 (3次元の形状)	析出物の形、濃度 (2次元の形状)	固溶/析出状態 (形状の情報はない)

## 4. 実験と結果

### 4-1 細線試料の試作と物性評価

材料分析の対象として、0.6wt%の鉄を添加した銅合金線を作製した。φ5.8 mmで2つの温度水準にて熱処理を8時間施した後、φ0.05 mmまで伸線加工した。各線径での強度と導電率を図2に示す。500℃では伸線加工に伴い強度

上昇と導電率の大幅な低下が起きるのに対して、600℃では強度上昇が同等でありつつ導電率の低下が抑制される。これは下工程で電線製品となった後も差異を生じさせる重要な違いである。なお、このような特性差は古くから知られているが、先行研究では原子レベルの変化を直接解明するまでには至っていなかった<sup>(2), (9), (10)</sup>。

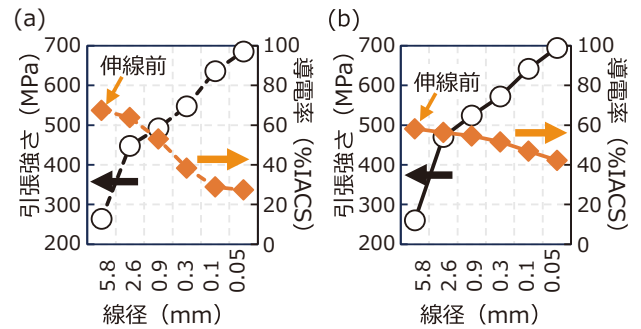


図2 φ5.8 mmで熱処理後の伸線に伴う特性変化 (a) 500℃ (b) 600℃

### 4-2 TEMによる析出物の観察

600℃で熱処理後に伸線した前後で生じるナノ析出物の変化を比較観察した。伸線後の試料では異方性を考慮し、図3に示すように観察方向を決めてGa<sup>+</sup>集束イオンビームによる微細加工で試料を準備した。観察には、JEM-2100F（JEOL製）を用いてSTEMモードで実施した。結果を図4に示す。暗視野像からは、伸線前は丸い析出物形状を視認できるが、伸線後は銅の母相に伸線方向に平行なラメラ状組織が観えるものの結晶欠陥起因のコントラストが多いため析出物は視認できない。EDXの元素分布からは、銅の強度が弱い箇所では鉄が強く検出されるので、鉄の析出物が伸線後も視野内に点在しており、特に水色点線枠内に示した箇所のように伸線方向に連なった分布があると考えられる。しかし、得られたのは2次元的に投影された画像であり、奥行方向へ重なった分布が見えているという可能性は否定できない。伸線前後の差異を可視化するには次節の3D-APが威力を発揮する。

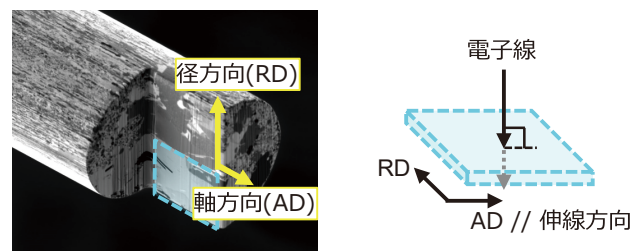


図3 試料採取と観察方向

### 4-3 3D-APによる立体的な形状可視化

伸線加工では一方向に変形を何度も繰り返すため、ナノ析出物にも異方性が生じることが予想される。3次元形状を高分解能で可視化できる3D-APが特に有効であり、本節ではLEAP4000 (Ametek 製) を用いて測定した。また、試料採取の際には線材の中心付近からサンプリングし、伸線方向と針状試料の長手方向が同じ向きとなるように留意した。図5、6には、前節の図4で評価したのと同じ試料について得られたアトムマップと等濃度面を示す。析出物の形状に着目すると、伸線前は球形であったのに対し、伸線後にはやはり一方向に細長く伸びた形状が認められた。更に、一部の鉄は直径1 nm以下で長手方向に途切れ途切れに点在している様子も認められたため、伸線により析出物が微細化されたと言える。伸線前の熱処理で銅中に生成する鉄のナノ析出物を捉えた報告は古くからあり<sup>(4)、(11)</sup>、伸

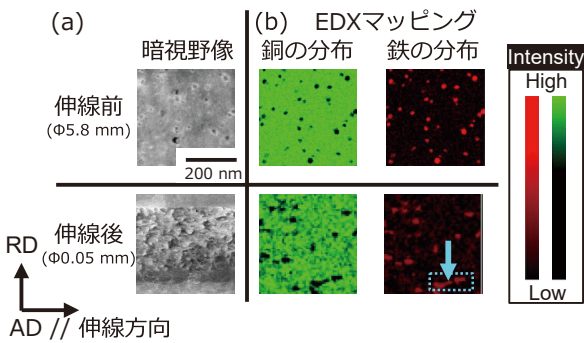


図4 STEM-EDX観察結果  
(a) 暗視野像 (b) EDX強度マッピング

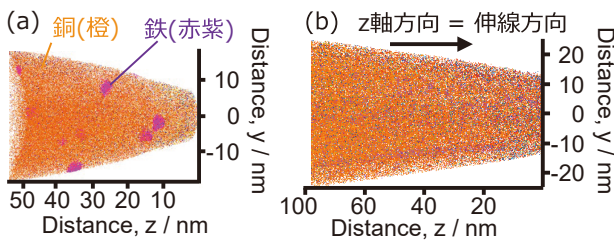


図5 3D-APによるアトムマップ  
(a) 伸線前 (phi 5.8 mm) (b) 伸線後 (phi 0.05 mm)

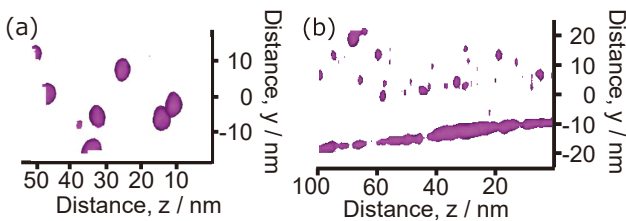


図6 3D-APによる鉄等濃度面の可視化  
(a) 伸線前 (phi 5.8 mm) (b) 伸線後 (phi 0.05 mm)

線後の変化に着目した研究はまだ少ない現状があるが、分析視野が狭いことに留意して試料採取位置を正しく見極めて分析すれば、ナノ析出物の形状変化を可視化できる唯一無二の分析手法といえる。但し分析視野は狭いため、次節のXAFSを併用することも重要となる。

### 4-4 放射光XAFSによる析出と固溶の定量

XAFSによる解析スキームを模式的に図7に示す。実試料のX線吸収スペクトルを計測し、標準試料のスペクトル(析出or固溶)との比較を行うのが一般的である。伸線後の銅中には純鉄としての析出と銅を置換固溶した状態の2通りが存在するので、析出と固溶の2つを想定して足し合わせフィッティングを行えば、実測を再現できた比率(固溶比率をX%とする)と添加量(鉄濃度をCとする)の積で、固溶量(CX%)が求まる<sup>(7)、(12)</sup>。測定は放射光施設で実施可能であり、SPring-8 BL16B2<sup>\*3</sup>、SAGA-LS<sup>\*4</sup> BL16(住友電工ビームライン<sup>\*5</sup>)を用いて蛍光法XAFSにより実施した。図8に、熱処理温度と伸線履歴の異なる多試料の解析結果を示す。他手法(TEM, 3D-AP)では解析することが困難であった固溶量の変化を定量的に明らかにした。図中には線径を付記しており、細径に加工されるほど固溶は増加し導電率は低下する。600℃は500℃に比べ固溶が増え難いため、加工後でも導電率が低下し難いと言える。

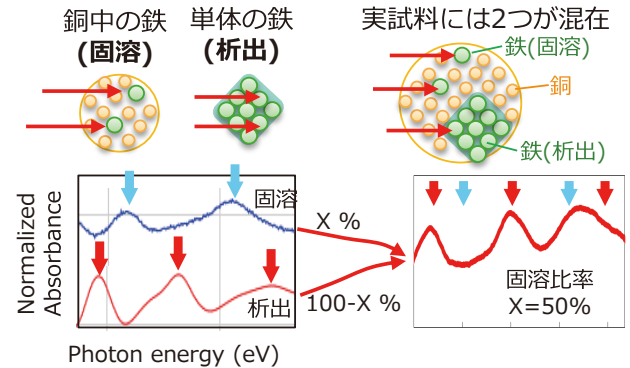


図7 放射光XAFSによる析出と固溶の定量

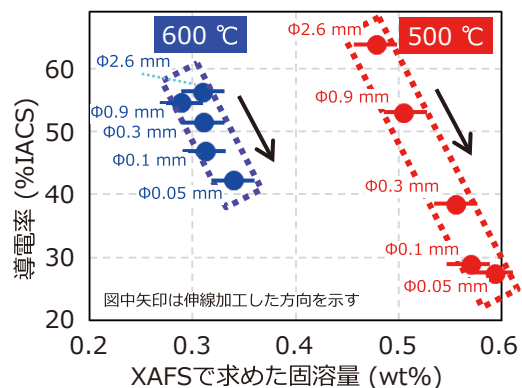


図8 各試料の固溶量と導電率



3D-AP で可視化した形状変化を踏まえて、**図9**に示すように、熱処理で生じる鉄のナノ析出物は、加工によって固溶に変化する場合と細長く引き伸ばされる場合があると明らかになった。電線製品として高い導電率を得るためには、加工を経てもナノ析出物の破碎や固溶増加を防ぐ材料設計・プロセス設計が肝心だと言える。

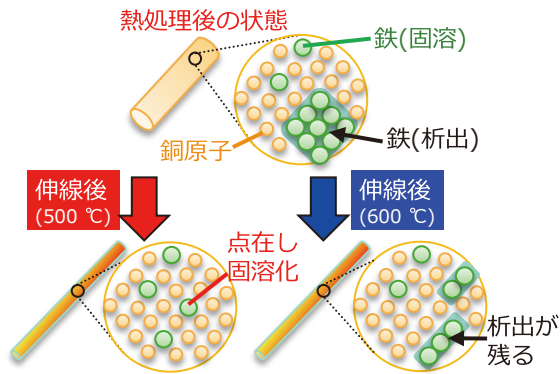


図9 伸線加工によりナノ析出物が変化する模式図

## 5. ラボ分析と放射光分析の位置づけ

本報告では銅に鉄のみを添加した2元合金を例にとって原子レベルの変化を解析する技術を述べた。実用材料としては更に複数の添加元素を加えて用途ごとに要求される多様な特性を満足させる必要があり、その元素組み合わせ毎に生じるナノ析出物は互いに異なる挙動を示す。そのため、材料毎に事実を把握して製造条件へフィードバックするためには今回述べたような先端的な分析技術を駆使する重要性が今後も増していく。

社内で材料開発を効率よく進めるためには、試作評価と材料分析のタイミングを合わせることは非常に重要なポイントで、ラボ分析に比べて放射光分析は自社都合に合わせた利用機会の確保が一般的に難しいネックがある。当社は、SAGA-LSに当社グループのビームラインを保有し、日常的に対応できる体制を整備して材料開発にも効率的に活用しており、今回の様にラボ分析と相補的に放射光分析を用いて製造条件最適化に繋げることが可能である。

## 6. 結 言

電線用の銅合金について、製品形状を得るために必須の伸線加工プロセスを経る際に導電率というマクロな物性が大きく変化する事例を確認した。ナノ析出物を生成させる熱処理の温度を最適化すれば導電率の低下が抑制できることを示し、その物性変化は銅へ添加した鉄の原子レベルでの変化に起因していることを、ラボ分析と放射光分析の相補利用を通じて明らかにした。伸線加工に伴うナノ析出物

の形状変化を可視化し、鉄の固溶量増加と導電率低下に相関があることを確認した。熱処理温度が高ければ固溶量増加を抑制できること、加工しても固溶増加させにくくする材料設計・プロセス設計が重要であることを示した。

このように原子レベルの変化を多角的に捉える技術を磨き、解析結果を製造プロセスの最適化へフィードバックしていくことによって、我々は製品開発の加速を図っている。これにはラボ分析と同様にタイムリーな放射光の利用機会を確保することが肝要で、両者を駆使して今後も製品毎に必要なとされる解析技術を開発・活用していく。

## 7. 謝 辞

本報告のXAFS測定はSPring-8のBL16B2（課題番号：2017B5330, 2018A5330）およびSAGA-LSの住友電工ビームラインBL16（課題番号：SEI2020B-005）にて実施しました。施設関係各位に感謝申し上げます。

## 用語集

### ※1 導電率

電気の流れやすさを示す指標。国際的に採択された焼鈍標準軟銅（International Annealed Copper Standard）の導電率を100とした時の比率で示し、単位は% IACS。

### ※2 放射光

ほぼ光速まで加速された電子の軌道を電磁石で曲げることで接線方向に発生する高輝度の白色電磁波。

### ※3 SPring-8

Super Photon ring-8 GeVの略。兵庫県佐用郡にある世界最大級の大型放射光施設。蓄積電子エネルギー8 GeV、1997年10月供用開始。

### ※4 SAGA-LS

SAGA Light Sourceの略。正式名称は佐賀県立九州シンクロトロン光研究センター。佐賀県が鳥栖市に設置した放射光施設で、(公財) 佐賀県産業振興機構が運営。蓄積電子エネルギー1.4 GeV、2006年2月供用開始。

### ※5 住友電工ビームライン

当社がSAGA-LS内に設置した軟X線及び硬X線の分析設備。2016年11月より稼働。

## 参 考 文 献

- (1) F. Bitter and A. R. Kaufmann, Phys. Rev. 56, pp 1044-1051 (1939)
- (2) A. Boltax, Trans. Met. Soc. AIME 224, pp 281-287 (1962)
- (3) J. O. Linde, Ann. D. Phys., 407 (2), pp 219 (1932)
- (4) Y. Fujimura, T. Matsui, S. Semboshi, Y. Okamoto, K. Nishida, Y. Yamamoto and A. Iwase, J. Alloys Compd. 682, pp 805-814 (2016)
- (5) 山口浩司、飯原順次、上村重明、斎藤吉広、「放射光分析用住友電工ビームライン」、SEIテクニカルレビュー第192号、pp 143-148 (2018)
- (6) 徳田一弥、後藤和宏、山口浩司、「放射光を用いた金属材料熱処理過程のその場解析」、住友電工テクニカルレビュー第199号、pp 73-77 (2021)
- (7) 後藤和宏、井上明子、桑原鉄也、「銅合金中の添加元素状態解析」、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集、9巻6号、pp 471-475 (2021)
- (8) 後藤和宏、「XAFSを用いた銅合金に固溶した鉄の解析」、SPRING-8/SACLA 利用研究成果集、9巻7号、pp 546-549 (2021)
- (9) 西川精一、長田和雄、小林繁美、「Cu-Fe合金の時効について」、生産研究、18巻、pp 312-314 (1966)
- (10) 長田和雄、西川精一「Cu-0.52wt% Fe合金の時効初期における比抵抗増加およびCu-Fe合金時効材の塑性加工による異常電気抵抗増加について」、生産研究、25巻、pp 288-292 (1973)
- (11) K. Hono, H. W. Pickering and T. Sakurai, Scr. Metall., 22 (6), pp 881-886 (1988)
- (12) 後藤和宏、「X線吸収分光を用いた銅合金中の添加元素状態解析」、第20回サンビーム研究発表会、S-06 (September 2020)

## 執 筆 者

後藤 和宏\* : 解析技術研究センター  
グループ長補佐  
博士 (工学)



徳田 一弥 : 解析技術研究センター 主査



倉持 幸治 : 解析技術研究センター 主席  
博士 (理学)



飯原 順次 : 解析技術研究センター グループ長  
博士 (理学)



\* 主執筆