

金属酸化物の識別に関する検証

塚原 学*, 五味 正光**, 鳥谷 淳*

概 要

電気火災としてトラッキング火災がよく知られているが、その他に亜酸化銅 (Cu_2O) の生成に伴う発熱現象が原因となる火災がある。現在、電気火災の鑑定では電気製品本体や配線の分析を行っているが、配線やコンセントプラグに含まれる金属等の元素単体を識別することは比較的容易だが、化合物である金属酸化物(亜酸化銅 (Cu_2O)、酸化銅 (CuO) 等)の識別は容易ではない。そこで、火災鑑定の効率性及び精度をより向上させることを目的として、金属板(銅板、真鍮板)、コンセント(刃)及び電源コード(電線)の加熱試料を作成し、保有する分析装置を用いて金属酸化物 (Cu_2O 、 CuO) の最適な分析手法について検討を行った。

本検証結果から、X線回折装置及びフーリエ変換赤外分光装置を用いて亜酸化銅 (Cu_2O) の識別が可能であることがわかった。今後、亜酸化銅 (Cu_2O) の生成に伴う火災調査の原因究明において、本分析手法を活用することができる。

1 はじめに

電気火災においては、コンセント刃に溜まった埃が原因となるトラッキング火災がよく知られている。その他に、亜酸化銅 (Cu_2O) の生成に伴う発熱現象が原因となる火災がある¹⁾。 Cu_2O は数アンペアの電流で高熱を発生させるため周囲の銅が溶けてさらに Cu_2O が増殖することとなり、この現象は亜酸化銅の増殖発熱現象と呼ばれている²⁾。一般に、電源コード内部の電線は銅線が使用されていることから、 Cu_2O は銅線において生成する可能性があると考えられる。

2 検証の背景及び目的

電気火災が発生した場合には電気製品本体及び配線系統等の鑑識を行い、更に必要がある場合には鑑定として出火原因と考えられる部分の表面観察、熱分析及び元素分析等を行っている。この際、配線やコンセントプラグに含まれる金属等の元素単体を識別することは比較的容易であるが、化合物である金属酸化物 (Cu_2O 、酸化銅 (CuO) 等)の識別は容易ではない。

そこで、火災鑑定の効率性及び精度をより向上させることを目的として、電源コード等を電気炉内で加熱することにより Cu_2O 及び CuO を疑似的に作成し、保有する複数の分析装置を使用して分析した。また、分析装置の組み合わせによる金属酸化物の最適な分析手法について検討を行った。

3 検証内容及び検証方法

本検証では、試料として銅板及び電源コード(内部の銅線)を用いた。各試料を電気炉内で一定温度で一定時間加熱したものを検証試料として使用し、実体顕微鏡による表面観察、金属顕微鏡による金属組織の観察、エネルギー分散型X線分析装置付走査電子顕微鏡(Scanning electron microscope with energy dispersion X-ray analyzer、以下「SEM-EDS」という。)による元素分析、X線回折装置(X-ray diffractometer、以下「XRD」という。)による結晶構造解析、フーリエ変換赤外分光光度計(Fourier transform infrared spectrophotometer、以下「FT-IR」という。)による分子構造解析を行った。

(1) 試料の作成

ア 使用した試料

使用した銅板及び電源コードの仕様を次に示す。

(ア) 銅板は JIS C1100 (タフピッチ銅 99.9%以上)で、厚さ 1 mm のものを使用した。

(イ) 電源コードは、パナソニック株式会社(以下「P社」という。)製「型番 WHA28232WKP」及び朝日電器株式会社(以下「E社」という。)製「型番 LPT-302N」を使用した。

イ 試料の加熱

各試料を電気炉内において 1050 °C 以下の所定の温度でそれぞれ 3 時間加熱した。なお、電源コードの銅線は被覆状態のまま加熱した。電気炉は東京硝子器械株式会社製卓上型マッフル炉 F-120-SP を使用した。電気炉の

*危険物質検証課 **四谷消防署

仕様を次に示す。

- ・炉内寸法：120×110×200 mm
- ・使用温度：最高 1100 °C、常用 1000 °C
- ・発熱体：カンタル A-1 線
- ・電源：100 V
- ・制御方式：PID 制御方式

(2) 実体顕微鏡及び金属顕微鏡による観察

加熱後の試料を実体顕微鏡で観察した。金属顕微鏡で観察する前処理として試料をエポキシ樹脂で固定し樹脂表面の研磨を行い、研磨後の試料について金属顕微鏡にて表面観察を行った。実体顕微鏡は写真 1 に示す Nikon 製 SMZ1500 を、金属顕微鏡は写真 2 に示す Nikon 製 ECLIPSE MA200 をそれぞれ使用した。

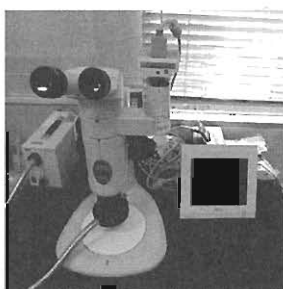


写真 1
Nikon 製 SMZ1500



写真 2
Nikon 製 ECLIPSE MA200

(3) SEM-EDS による元素マッピング

SEM は分解能が高く倍率の可変範囲が広いので、微細な構造も肉眼で観察したように見ることができ顕微鏡である。試料の組成像や凹凸像を SEM で観察し、試料から発生する特性 X 線を EDS で検出することにより元素分析やマッピングを行うことが可能である。

装置は写真 3 に示す JEOL 製 JSM-6390LA を使用し、測定条件は次のとおりとした。

- ・加速電圧：20 kV
- ・試料雰囲気：高真空
- ・信号：SEI
- ・倍率：110 倍～2000 倍
- ・検出範囲： $_{5}B$ (ホウ素) ～ $_{92}U$ (ウラン)

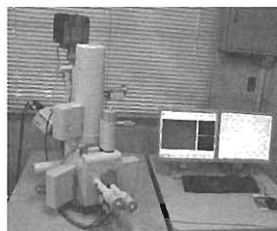


写真 3
JEOL 製 JSM-6390LA

(4) XRD による結晶構造解析

結晶構造の解明には X 線回折法がよく用いられ、金属、無機物、有機物などの固体試料を分析することが可能である。本検証では、粉末 X 線回折法により、 Cu_2O 及び CuO の識別を試

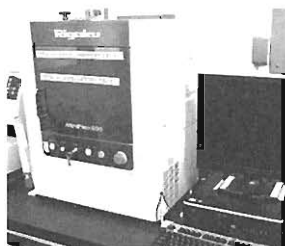


写真 4
Rigaku 製 MiniFlex600

みた。

装置は写真 4 に示す Rigaku 製 MiniFlex600 を使用し、測定条件は次のとおりとした。

- ・測定角度範囲：5～85 deg
- ・サンプリング幅：0.1 deg
- ・スキャンスピード：1 deg/s
- ・管電圧：40 kV
- ・管電流：15 mA

(5) FT-IR による分子構造解析

FT-IR による分子構造解析は非破壊であり、真空下で測定する必要もないため迅速性にも優れている。また、文献によると銅表面酸化皮膜の IR スペクトルでは、 Cu_2O と CuO の吸収位置が大きく異なり、 CuO は 450～600 cm^{-1} の広い範囲に吸収が見られ、 Cu_2O は 620～625 cm^{-1} 付近に吸収が見られることが報告されている^{3), 4), 5)}。このことから、本検証では FT-IR を使用した全反射法 (ATR) による分子構造解析を行い、金属酸化物の識別が可能であるか検証した。

装置は写真 5 に示す Thermo Fisher SCIENTIFIC 製 Nichlet iS10 を使用し、測定条件は次のとおりとした。

- ・分解能：4 cm^{-1}
- ・スキャン回数：32 回
- ・測定方式：ATR
- ・プリズム：ダイヤモンド



写真 5
Thermo Fisher SCIENTIFIC 製 Nichlet iS10

4 検証結果及び考察

(1) 実体顕微鏡及び金属顕微鏡による観察 ア 銅板

銅板を 1050 °C の電気炉内でそれぞれ 0.5 時間、1 時間、1.5 時間及び 2 時間加熱後の試料断面の観察結果を写真 6 及び写真 7 に示す。

(7) 実体顕微鏡による観察結果



写真 6 1050°C で 0.5 時間加熱後の銅板断面

(1) 金属顕微鏡による観察結果

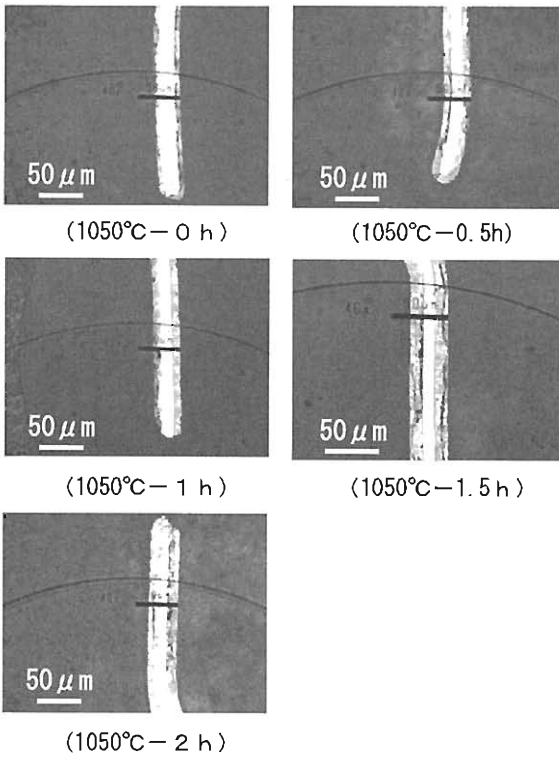


写真7 1050°Cで加熱した銅板断面

写真7の観察結果から、温度が1050°Cに達した直後(0h)から銅板周辺に何らかの層が生成しているのがわかる。加熱時間が0.5時間、1時間、1.5時間、2時間と増加するにつれ、この層の厚さが厚くなっていることから、加熱時間と層の生成度合いには相関関係があるといえる。銅板は1041°Cの電気炉内で加熱すると約10分間で0.1mm程度の速度で酸化が進みCu₂Oが生成されることが報告されている¹⁾ことから、この層はCu₂Oである可能性がある。

イ 電源コード

600°Cの電気炉内でそれぞれ0.5時間、1時間及び5時間加熱し被覆を剥いだ電源コードの銅線断面を観察した。P社製電源コードの実体顕微鏡による観察結果を写真8に、金属顕微鏡による観察結果を写真9、写真10及び写真11に示す。

写真9から写真11において白く見える同心円上の部分は銅線であり、加熱1時間で銅線周囲に何らかの層が生成しているのがわかる。また、倍率を上げて拡大すると層中には色の異なる部分が観察される。加熱後の銅線を常温まで冷まして確認したところ、銅線は脆く壊れ易い構造となることが確認された。

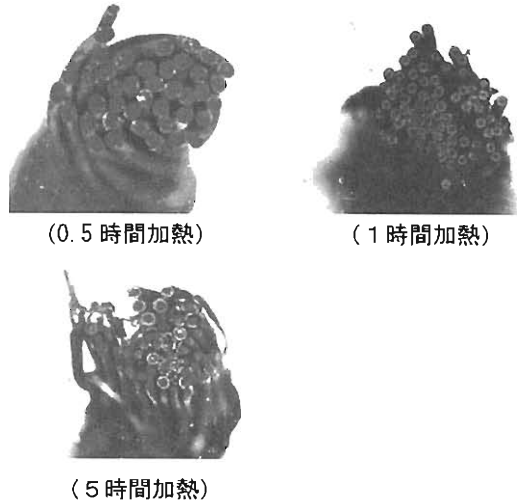


写真8 600°Cで加熱した銅線断面

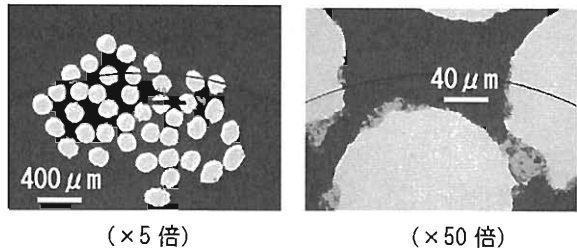


写真9 600°Cで0.5時間加熱した銅線断面

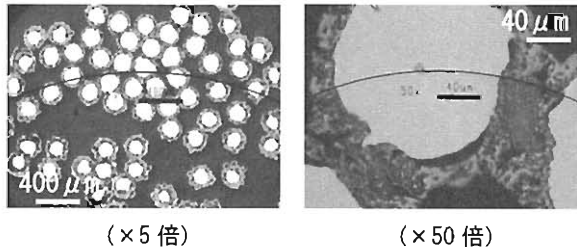


写真10 600°Cで1時間加熱した銅線断面

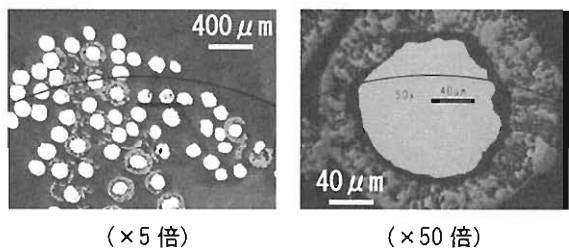


写真11 600°Cで5時間加熱した銅線断面

(2) SEM-EDSによる元素マッピング

元素マッピングにより銅板及び電源コードの断面における銅(Cu)及び酸素(O)元素の分布状態を調べた。

ア 銅板

加熱前及び900°Cで1時間加熱後の銅板の元素マッピング結果を写真12及び写真13に示す。

写真12及び写真13の元素マッピング結果から、銅板

表面には Cu が分布しているのがわかり、加熱後の試料は加熱前よりも表面に O の分布が増加してきていることから、銅の酸化物が生成していると考えられる。

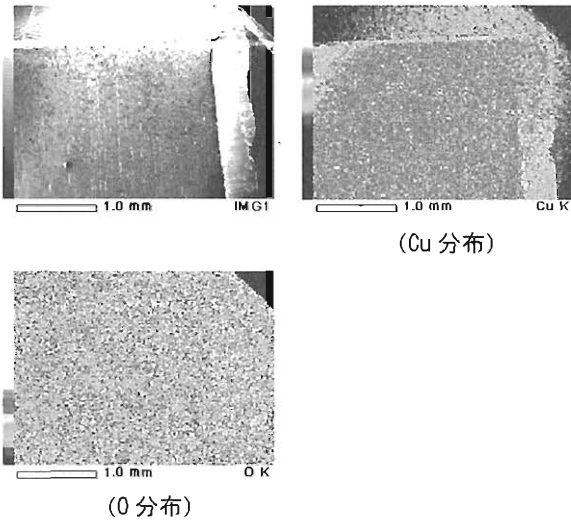


写真 12 加熱していない銅板のマッピング結果

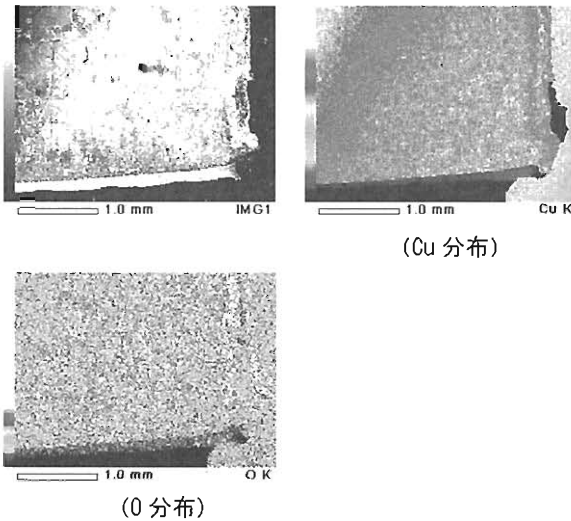


写真 13 加熱した銅板のマッピング結果

イ 電源コード

600 °C で 10 時間加熱した E 社製電源コード断面の元素マッピング結果を写真 14 及び写真 15 に示す。

写真 14 及び写真 15 から、電源コードの銅線周辺に生成した層は銅線と同様に Cu を含有していることがわかる。一方、O の分布状態はよく観察できなかった。SEM では導電性がない試料は表面に帯電して像がぼやける場合があるため、スパッタリングにより炭素を薄くコーティングして表面に導電性を付与して再度観察を行ったが変化は見られなかった。

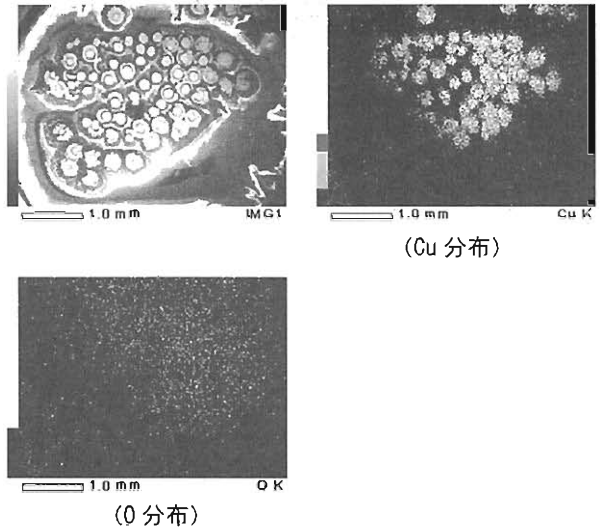


写真 14 電源コード断面のマッピング結果

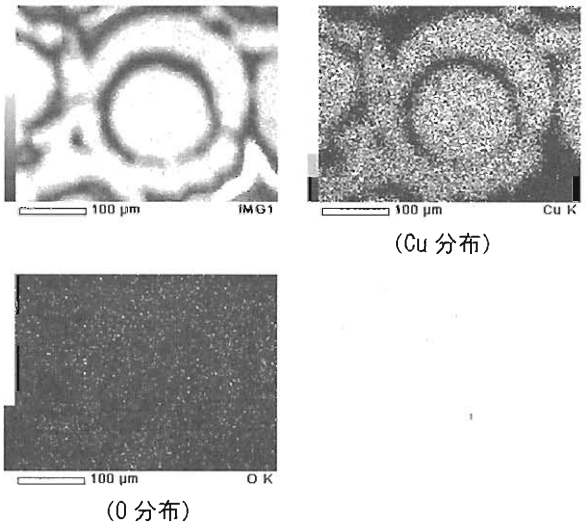


写真 15 拡大した電源コード断面のマッピング結果

(3) XRD による結晶構造解析

加熱後の各試料から採取した粉末を XRD にて測定した。存在する可能性のある化合物をデータベースから検索し、試料の回折ピークと化合物の回折ピークを比較参照した。

ア 銅板

銅の酸化物は加熱温度によって生成物の割合が変わることが報告されている¹⁾。銅板を 1050 °C 以下の所定の温度で 3 時間加熱した時に生成する酸化物を調べた。銅板の加熱温度による酸化物の生成状況を表 1 に示す。

表 1 から、銅板は 330 °C ~ 800 °C において Cu_2O 及び CuO が生成し、900 °C ~ 1050 °C において Cu_2O のみが生成した。生成酸化物である Cu_2O に固有なピークを検出した例として 1050 °C で 3 時間加熱した時の XRD 測定結果を図 1 に、 Cu_2O 及び CuO に固有なピークを検出した例として 500 °C で 3 時間加熱した時の測定結果を図 2 に示す。

表1 銅板における生成酸化物

加熱温度 (°C)	生成酸化物
1050	Cu ₂ O
900	Cu ₂ O
800	Cu ₂ O CuO
700	Cu ₂ O CuO
600	Cu ₂ O CuO
500	Cu ₂ O CuO
400	Cu ₂ O CuO
350	Cu ₂ O CuO
340	Cu ₂ O CuO
330	Cu ₂ O CuO

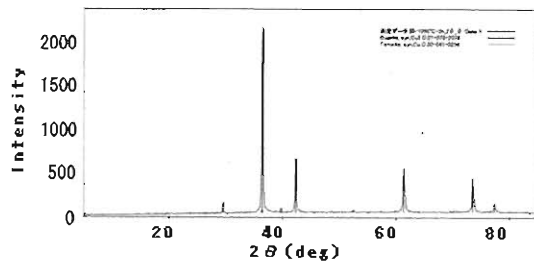


図1 1050°Cで3時間加熱時のXRD測定結果

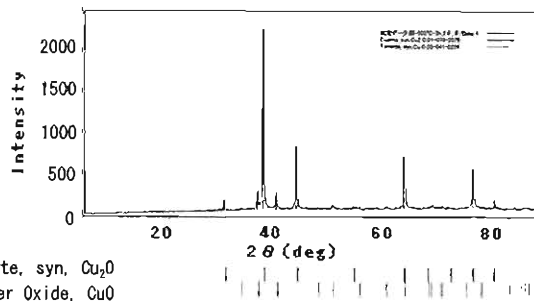


図2 500°Cで3時間加熱時のXRD測定結果

イ 電源コード

P社製及びE社製の電源コードについて、それぞれ1050°C以下の所定の温度で3時間加熱した時に生成する酸化物を調べた。

(ア) P社製

加熱温度による酸化物の生成状況を表2に示す。

表2から、350°C~1050°CにおいてCu₂O及びCuOが生成した。生成酸化物であるCu₂O及びCuOに特有なピークを検出した例として500°Cで3時間加熱した時のXRD測定結果を図3に示す。

表2 P社製電源コードにおける生成酸化物

加熱温度 (°C)	生成酸化物
1050	Cu ₂ O CuO
900	Cu ₂ O CuO
800	Cu ₂ O CuO
700	Cu ₂ O CuO
600	Cu ₂ O CuO
500	Cu ₂ O CuO
400	Cu ₂ O CuO
350	Cu ₂ O CuO

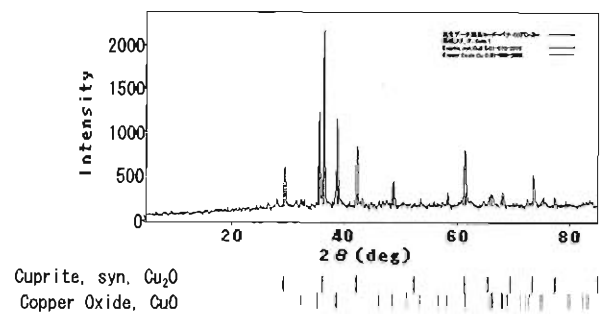


図3 500°Cで3時間加熱時のXRD測定結果

(イ) E社製

加熱温度による酸化物の生成状況を表3に示す。

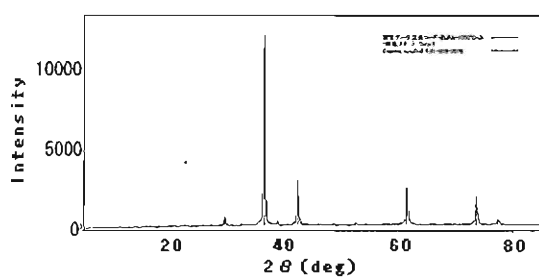
表3から、生成酸化物であるCu₂Oに特有なピークを検出した例として1050°Cで3時間加熱した時のXRD測定結果を図4に、Cu₂O及びCuOに特有なピークを検出した例として500°Cで3時間加熱した時のXRD測定結果を図5に示す。

電源コードはP社及びE社どちらの製品についても、350°C~1050°Cの加熱温度において、銅線周囲からCu₂Oが検出された。金属顕微鏡で観察された銅板表面及び銅線周囲に生成した何らかの層は、XRD測定結果からCuO及びCu₂Oであると考えられる。CuOは酸素充分な反応により生成し、Cu₂Oは酸素不十分な反応により生成することから、大気に接している銅線周囲の層はCuOであり、層中の部分はCu₂Oであると考えられる。

なお、コンセントプラグの差し刃と受け刃には真鍮(Cuと亜鉛(Zn)の合金)が使用されておりCuを含有していることから、プラグの刃においてもCu₂Oが生成する可能性が考えられる。しかしながら、真鍮板(JIS C2801: Cu 60%, Zn 40%)及び真鍮製プラグの差し刃(P社製: 型番WH4415P、E社製: 型番A-22H)に対しても本試料と同様の実験を行い分析したが、Cu₂Oは検出されなかった。

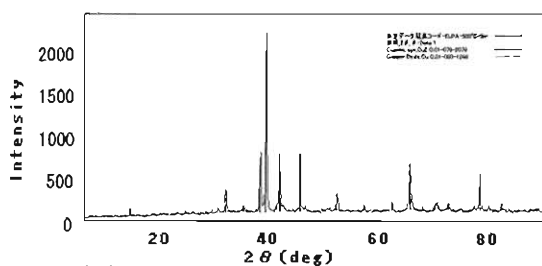
表3 E社製電源コードにおける生成酸化物

加熱温度 (°C)	生成酸化物
1050	Cu ₂ O
900	Cu ₂ O CuO
800	Cu ₂ O CuO
700	Cu ₂ O CuO
600	Cu ₂ O CuO
500	Cu ₂ O CuO
400	Cu ₂ O CuO
350	Cu ₂ O CuO



Cuprite, syn, Cu₂O

図4 1050°Cで3時間加熱時のXRD測定結果



Cuprite, syn, Cu₂O
Copper Oxide, CuO

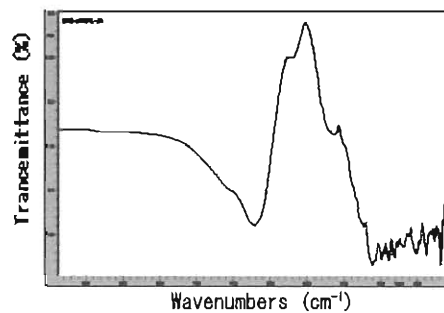
図5 500°Cで3時間加熱時のXRD測定結果

(5) FT-IRによる分子構造解析

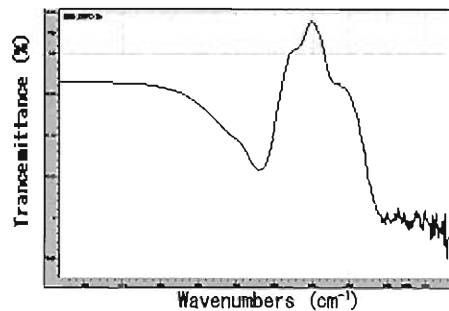
加熱後の銅板及び電源コードの周囲に生成した層から粉末を採取し、FT-IRにて測定した。

ア 銅板

XRD測定結果から、Cu₂Oが生成した1050°C、Cu₂O及びCuOが生成した350°Cで3時間加熱した試料についてそれぞれFT-IR測定を行った。測定結果を図6に示す。



(1050°C-3h)



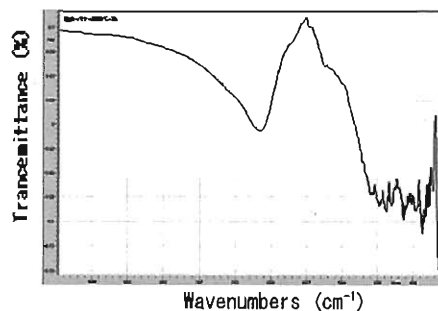
(350°C-3h)

図6 銅板のFT-IR測定結果

イ 電源コード

(7) P社製

XRD測定結果から、Cu₂O及びCuOが生成した1050°Cで3時間加熱した試料についてFT-IR測定を行った。測定結果を図7に示す。



(1050°C-3h)

図7 P社製電源コードのFT-IR測定結果

(4) E社製

XRD測定結果から、Cu₂Oが生成した1050°C、Cu₂O及びCuOが生成した600°Cで3時間加熱した試料についてそれぞれFT-IR測定を行った。測定結果を図8に示す。

CuOのFT-IRスペクトルは450~600 cm⁻¹の範囲に特有の吸収が見られ、Cu₂Oは620~625 cm⁻¹付近に特有の吸収が見られることが報告されている^{3), 4), 5)}。図6、図7及び図8の測定結果から、450~600 cm⁻¹の範囲には明確なピークが見られず、また低波数側ではノイズが大

きいため CuO の有無を識別することができなかった。一方、620～625 cm^{-1} 付近ではいずれの試料においてもピークが現れることから、銅板及び電源コードにおける Cu_2O の存在が確認できた。

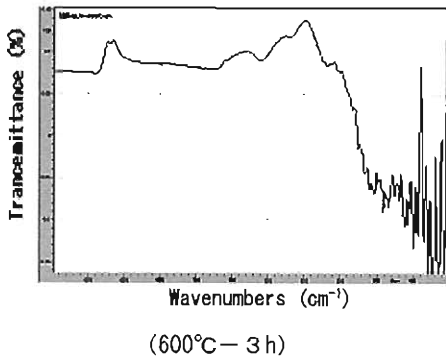
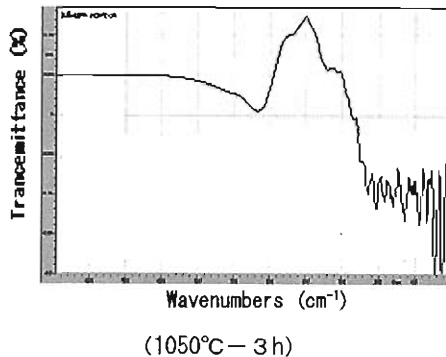


図8 E社製電源コードのFT-IR測定結果

5 おわりに

保有する分析装置を用いて金属酸化物 (Cu_2O 、 CuO) の分析手法について検討を行った結果を以下に示す。

- (1) 結晶構造の違いから、XRDにより Cu_2O 及び CuO の識別が可能であった。また、試料に両方が混在していてもそれぞれの識別が可能であった。
- (2) FT-IRでは、620～625 cm^{-1} に特有の赤外線吸収スペクトルを示す Cu_2O の識別は可能であったが、450～600 cm^{-1} に特有の吸収スペクトルを示す CuO は特定することが難しく識別することはできなかった。
- (3) SEM-EDSによる元素マッピングでは、 CuO 及び Cu_2O の金属酸化物を識別することはできなかった。しかし、XRD及びFT-IRによる分析と併用すれば、結晶構造や分子構造とともに試料表面の金属元素の分布状態が観察できることから、より精度の高い分析結果を求める上で活用可能である。

今後、 Cu_2O の生成に伴う火災調査の原因究明において、本分析手法を活用することができる。

[参考文献]

- 1) 電源接続部の接触部過熱から出火に至るメカニズムに関する研究委託報告書、日本大学理工学部理工学研究所、pp. 110-116、平成 18 年 3 月
- 2) 堀田悦彦：亜酸化銅増殖発熱現象について、火災、pp. 52-58、1975
- 3) G.W.Poling：Infrared Reflection Studies of the Oxidation of Copper and Iron, Solid State Science, Vol. 116, pp. 958-963, 1969
- 4) 重松聖二：金属の酸化反応における量的関係の指導法の検討、愛媛県総合教育センター理科研究室平成19年度研究紀要、pp. 40-43、2007
- 5) 大脇武史：FT-IRによる銅表面酸化第一銅 (Cu_2O) の定量解析、神戸製鋼技報、Vol. 52, No. 2, pp. 71-73, 2002

Study on the Identification of Metal Oxides

Manabu TSUKAHARA*, Masamitsu GOMI**, Sunao TORIYA*

Abstract

Arc tracking fires are well known as electrical fires. Other electrical fires are caused by the exothermic reaction with the formation of cuprous oxide (Cu_2O). We currently analyze electrical appliances and their wires in the appraisals of electrical fires. Although it is comparatively easy to identify single elements such as metals contained in electrical wires and plugs, identifying chemical compounds such as metal oxides—including cuprous oxide (Cu_2O) and cupric oxide (CuO)—is not easy. We prepared the samples of copper and brass plates, electrical plugs and wires after heating, and verified the optimum methods for analyzing Cu_2O and CuO by using analytical instruments we possess, with the aim of improving the efficiency and precision of our appraisals.

In this study, we found that it is possible to identify Cu_2O by using X-ray diffractometer and Fourier transform infrared spectrometer. This method will be useful for fire investigations related to the generation of Cu_2O .

*Hazardous Materials Identification Section **Yotsuya Fire Station