

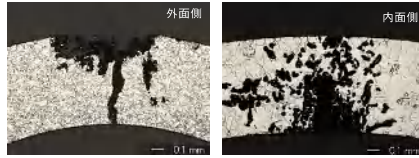
酸化防止剤による蟻の巣状腐食について

蟻の巣状腐食につきましては、年間数件の発生がありましたが、近年、内面から発生する蟻の巣状腐食の割合が高まっており、酸化防止剤の発売以降（1997年）の発生が多い事から酸化防止剤の影響調査を神戸製鋼所にて実施致しました。蟻の巣状腐食は極めて稀に発生する為、市場における認知度がまだまだ高くなく、ここに酸化防止剤の影響並びに蟻の巣状腐食についての所見をまとめましたのでご参考として頂きますようお願い致します。

1 蟻の巣状腐食とは

蟻の巣状腐食とは、微小な一つの腐食孔から樹枝状の複雑多岐に進行する特異な形態の腐食であり、この腐食断面形態より、日本国内では、土中に作られた「蟻の巣」に類似していることから、蟻の巣状腐食 (Ant nest corrosion) と呼ばれています。(写真参照)
蟻の巣状腐食は、各種有機物(有機溶剤、アルコール類、エステル類、油、フラックス、アセトアルデヒド、ホルムアルデヒド、食品の発生ガス等)が加水分解を起こし生成する蟻酸、酢酸等のカルボン酸を腐食媒体として発生する事が明らかにされており、又、配管においては比較的短期間で貫通に至ります。

蟻の巣状腐食断面写真



3 蟻の巣状腐食が再現できなかった酸化防止剤について

神戸製鋼所銅管研究室の発表内容において蟻の巣状腐食が再現できなかった酸化防止剤については、アルコールは含まれておりませんがエステル系溶媒が含まれており、加熱されるとカルボン酸が生成されますので、更に長時間腐食環境に放置された場合、蟻の巣状腐食が発生する事が考えられます。

2 酸化防止剤について

酸化防止剤にはアルコールやエステル類が含まれているものがあり、日本銅センターより「要注意」として喚起記事がウェブサイトに記載されております。

【酸化防止剤による蟻の巣状腐食に要注意】 URL
<http://doukan.jcda.or.jp/whats/news.php?c=20030818-185306.968.1>
(社)日本銅センター 水道用銅管ホームページ URL
<http://doukan.jcda.or.jp/>
(社)日本銅センター URL
<http://www.jcda.or.jp/>

4 酸化防止剤の使用方法について

酸化防止剤には使用方法として、酸化防止剤の適量噴霧(時間)や、乾いてから口付けを行うといった事だけは記載されておりますが、酸化防止剤を多量に噴霧した場合、酸化防止剤が未乾燥時に口付けを行った場合には蟻の巣状腐食発生のおそれがあるという事については一切記載されておりません。
尚、製造物責任法における製品の欠陥判断については、製品によって、表示の中で、設計や製造によって完全に除去できないような危険については、それによる事故を回避する為に指示や警告が適切に示されているかどうか考慮される場合があります。

5 結論

結論として、日本銅センターの見解通り酸化防止剤は出来るだけ使用しない事をお勧め致します。
何れにせよ蟻の巣状腐食によるガスリーク事故につきましては、酸化防止剤の使用の有無にかかわらず、当社では責任を負いかねますので、予めご了承くださいませ。

酸化防止剤による蟻の巣状腐食に要注意!!

JAPAN COPPER DEVELOPMENT ASSOCIATION
Mon Aug 18 18:53:06 JST 2003

冷媒配管工事では、ろう付けの際、酸化を防止するために窒素フローしながら行うのが一般的ですが、簡略して市販の酸化防止剤を用いる場合があります。すべてではありませんが、これらの酸化防止剤の中には、アルコールを溶剤として使用しているものがあり、ろう付け時にこのアルコールが酸化してアルデヒドやカルボン酸になり、銅管を腐食させることがありますのでご注意ください。この腐食は形状が蟻の巣に似ているため「蟻の巣状腐食」と呼ばれています。
これを防ぐ対策としては、アルコールを含む酸化防止剤は出来るだけ使用しないことをお勧め致します。

(出典:03.08.11 社団法人 日本銅センター 技術部)

また、上記の裏付けとなる酸化防止剤を使用しろう付けによる蟻の巣状腐食再現試験の結果が2003年11月8日銅及び銅合金技術研究会において(株)神戸製鋼所銅管研究室により発表され、酸化防止剤による蟻の巣状腐食が認められました。
発表資料名:酸化防止剤の蟻の巣状腐食に及ぼす影響(下記参照)

酸化防止剤の蟻の巣状腐食に及ぼす影響

2003年11月8日 (株)神戸製鋼所 アルミ・銅カンパニー
実験工場 銅管研究室 細木 哲郎
室長 佐伯 主税

背景

銅管の用途
● 建築用給水・給湯配管
● 各種熱交換器(エアコン、ファンコイルユニットなど)
● フロン冷媒用キット配管

酸化防止剤(97年頃より発売)が使用されたろう付け配管での蟻の巣状腐食発現

【発生状況の特徴】
● 施工後の放置期間を経て、運転開始後間もなくリークが発見される

目的

- 酸化防止剤を使用しろう付けによる蟻の巣状腐食を再現する
 - 酸化防止剤含有成分が蟻の巣状腐食に及ぼす作用について考察する
- 【推定要因】
- 1: アルコール溶剤(メタノール、エタノール)
 - 2: アルコール溶剤の経時酸化あるいは酸化銅共存下での強加熱による低級カルボン酸(脂肪酸、酢酸)生成
 - 3: 揮発したアルコール(低級カルボン酸)が冷却されて凝縮し、残留する
 - 4: 上記条件下での高温高湿環境長期保管

まとめ

- 各種酸化防止剤の多量噴霧→未乾燥でのろう付け→水分混入→高温環境で放置された状況を想定し、銘柄によっては蟻の巣状腐食が再現された
- アルコールを含有していない酸化防止剤(C)では、腐食を生じなかった
- ホウ酸またはホウ素化合物の存在により、混入した水のpHを低下させ、蟻の巣状腐食を助長させたと考えられた
- 塩基性炭酸銅の生成(酸化防止剤D)
→ 分解ガス(炭酸ガス)の関与が示唆された

供試酸化防止剤の特徴

The characteristics of oxidation inhibitor spray in brazing for corrosion test.

塗布剤	特徴	注入量
A	メチルアルコール溶媒使用スプレータイプ ホウ化物配合	約5秒間噴霧 約4g
B	メチルアルコールの他に新冷媒対応 エステル系溶媒使用スプレータイプ ホウ化物配合	約5秒間噴霧 約4g
C	エステル系溶媒使用 アルコール未使用、定量ポンプタイプ	30回間噴霧 約2g
D	メチルアルコール及びその 他各種成分の他にエステル系溶媒使用 定量ポンプタイプ	30回間噴霧 約2.5g
メチルアルコール	市販薬品 (>99.5%)	約5ml

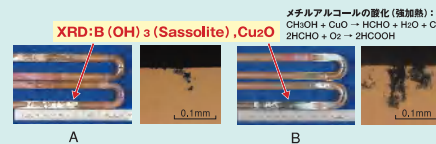
ろう付け直後の銅管内表面

The appearance of inner surface after brazing with or without oxidation inhibitor.

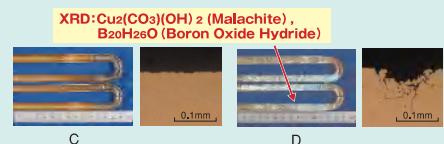


腐食促進試験1ヶ月経過後の調査結果

The inner surfaces of the brazed tube with oxidation inhibitor A and B after corrosion acceleration test.

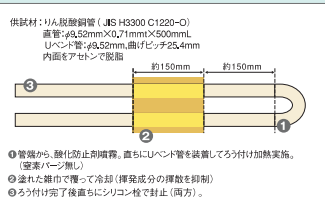


The inner surfaces of the brazed tube with oxidation inhibitor C and D after corrosion acceleration test.



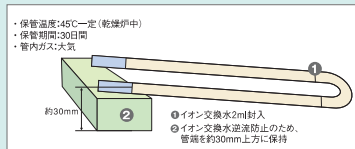
ろう付け試験

Schematic of the brazing test with oxidation inhibitor.

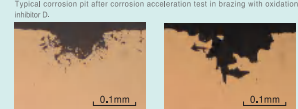


腐食促進試験

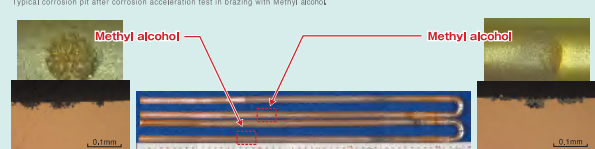
Schematic of the corrosion acceleration test in the brazed tube with oxidation inhibitor.



Typical corrosion pit after corrosion acceleration test in brazing with oxidation inhibitor B.



Typical corrosion pit after corrosion acceleration test in brazing with Methyl alcohol.



(N2パージ保管)

Inner surface appearance of brazed tubes with oxidation inhibitor A and Methyl alcohol after the corrosion acceleration test.

