

## L-19 蟻の巣状腐食

### 1. 概要

空気にさらされる湿潤環境で、酢酸やギ酸などの有機酸があると、銅管に蟻の巣状の腐食を生じる。大半の事例は、機器の使用前（組み立て保管中）または使用初期に発見されるケースが多く、比較的短期間で発生・進展する。管外表面、管内表面、いずれの発生事例もある。銅管の加工工程では腐食発生因子につながるものの使用は避ける。使用環境中に腐食発生慣用因子がある場合は、銅をむき出しにしての使用は避ける。

### 2. 損傷を受ける材料

燐脱酸銅管（JIS H 3300,C1220）、ベリリウム銅管、銀めっき銅線



### 3. 損傷機構

#### 3. 1 腐食形態

写真1に漏洩した管の腐食状況を示す。蟻の巣状腐食

を生じた管表面の変色部は、 $\text{Cu}_2\text{O}$  が生成していることが多く、黒色～赤褐色～灰褐色ないしは青紫色に変色する程度で、緑青色の腐食生成物が認められることは稀である。腐食孔は肉眼では発見し難いほど微小である。銅管断面を観察すると、方向が一定でない微細なトンネルが洞穴を連ねており、腐食孔内部には、腐食性生物が詰まっていることが多く、 $\text{Cu}_2\text{O}$  が形成されている。この腐食形態が、土中につくられた蟻の巣と似ていることから、蟻の巣状腐食と名付けられている。蟻の巣状腐食は、短期間で進行し、貫通に至る。

写真2は空調機の溝付き銅管の腐食であり、A面は管表面に平衡に研磨した面であり、B面は管表面に垂直に研磨した面



写真 1. 事故管漏洩管の管内表面状況写真(上)、腐食部の断面状況(下)

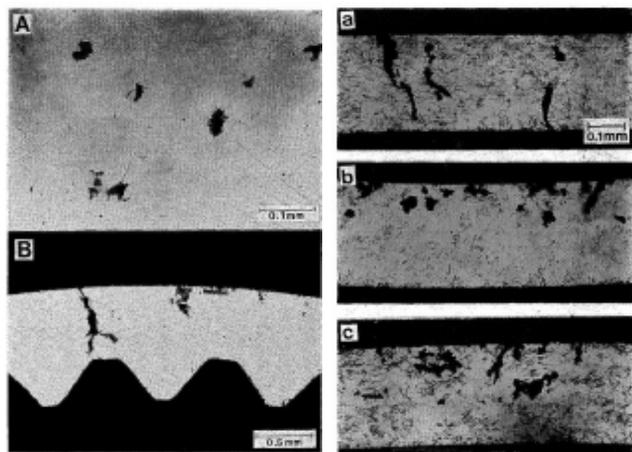


写真2 空調機の溝付き銅管の腐食<sup>2)</sup>

写真3 空調機の漏洩した銅管の断面写真

である。腐食孔は肉眼では発見し難い程微小である。写真3は空調機の漏洩した銅管の断面写真であり、aは方向性孔食、bは丸型孔食、cは両者の中間の複雑な形状を示している。ごくまれに粒界腐食型のものが見られる。

### 3. 2 腐食発生環境因子

蟻の巣状腐食は、空気および揮発性腐食媒が共存する湿潤環境で生じる。揮発性腐食媒とは蟻酸、酢酸などの有機カルボン酸、アルコール類およびアルデヒド類である。アルコール類とアルデヒド類は、酸化により有機カルボン酸を生成する。

銅管の製造段階で、脱脂洗浄剤として使用されている各種有機塩素化合物（例えば、1,1,1-トリクロロエタン等）、またはその加水分解性生物も腐食因子となる。これには、クロロ酢酸類やアルデヒド類なども含まれる。ホルムアルデヒドは、湿った空気中では、一部酸化して蟻酸となる。

銅管の拡張や曲げ加工に使用されている揮発性潤滑油も腐食因子となる。冷媒配管工事では、ろう付の際、酸化を防止するために酸化防止剤を用いることがあるが、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となり、銅管を腐食させることがある。酸化防止剤にはエステル類が含まれるものもある。

### 3. 3 腐食の進展過程<sup>2~4)</sup>

孔食やすきま腐食と同様に、小さなアノードと大きなカソードの組み合わせで腐食が進行する。銅酸化物（ $\text{Cu}_2\text{O}$ ）の生成過程で、水溶性の銅・有機酸錯化合物が自触媒的に酸化・還元を繰り返すことによって腐食が促進する機構が考えられている。

微量なカルボン酸を含む環境におけるこの種の腐食は、以下の順序に従って進行するものと推定されている。通常、銅管の表面には、薄い保護性の酸化第一銅皮膜で覆われている。まず、(1) 酸化皮膜の不連続点などの弱点が、有機カルボン酸により侵食される。 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{(1)} + e$ 。(2) 有機カルボン酸と銅とが錯化合物を形成する。 $\text{Cu}^{(1)} + \text{X}^- \rightarrow \text{Cu}^{(1)}\text{X}$  ( $\text{X} : \text{HCOO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ 、 $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$  など)。(3) 錯化合物は、酸素により酸化され、 $\text{Cu}_2\text{O}$  及び有機カルボン酸第二銅錯体を生成する。 $4\text{Cu}^{(1)}\text{X} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Cu}^{(II)}\text{X}_2$ 。 $\text{Cu}_2\text{O}$  の生成に伴う体積膨張によって、食孔内部の弱点部に微細割れを生ずる。(4) 生成した有機カルボン酸第二銅錯化合物は、再度、割れによる新生面を侵食することにより、有機カルボン酸第一銅錯化合物を生成する。 $\text{Cu}^{(II)}\text{X}_2 + \text{Cu} \rightarrow 2\text{Cu}^{(1)}\text{X}$

これらの反応が繰り返される。

#### 4. 損傷事例

写真1で示した事例は、冷凍空調機に組み込まれた冷媒配管（燐脱酸銅管：JIS H 3300,C1220）である。冷媒配管工事では、ろう付の際、酸化を防止するために窒素ブローしながら行なうのが一般的ですが、この事例では、簡略して市販の酸化防止剤を用いた。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、ろう付時にこのアルコールが酸化してアルデヒドやカンボン酸になり、銅管を腐食させた。

事例の大半は、機器の使用前（組み立て保管中）または使用初期に発見されるケースが多い。管外表面から発生事例、管内表面からの発生事例いずれもある。

#### 5. 対策

銅管の脱脂洗浄剤として 1,1,1-トリクロロエタンなどの有機溶剤の使用が規制されて以来、蟻の巣状腐食はかなり抑制されてきたが、まだ、この種の腐食が無くなった訳ではない。

蟻の巣状腐食は、乾燥環境および溶液中では生じないので、銅管内面からの腐食は銅管内に残留している腐食媒の除去と同時に管内面を乾燥すればほぼ100%防止できる。銅管外面からの腐食も環境の湿度調整および銅管表面に付着した腐食媒の除去により防止できる。

写真1で示した事例のように、ろう付時に使用した酸化防止剤の溶剤として使用されているアルコールに起因する場合は、アルコールを含む酸化防止剤は出来るだけ使用しない。対策としては、不活性ガス（窒素）に切り替えると良い。溝付銅管のろう付けの場合に微小すきまをつくらないようにすることも重要。銅管の拡管や曲げ加工に使用されている揮発性潤滑油等に含まれるも成分が原因の場合もある。いずれにしても腐食の要因になっているものをつきとめて使用しなくすることが重要。

特に、頻度の高い腐食環境では疎水性または遮蔽効果の優れた被覆材の適用を勧める。

#### 6. 参考文献

- 1) 日本銅センター資料
- 2) 能登谷武紀：防食技術、Vol.39,No6,315-320(1990)
- 3) 能登谷武紀：材料と環境、Vol.46,No5,281(1997)

4) 能登谷武紀、他：防食技術、Vol.37, No2, 110-111(1988)

備考：化学プラント損傷事例集「SUZ-005 冷凍機の Cu チューブに生じた蟻巣腐食」