

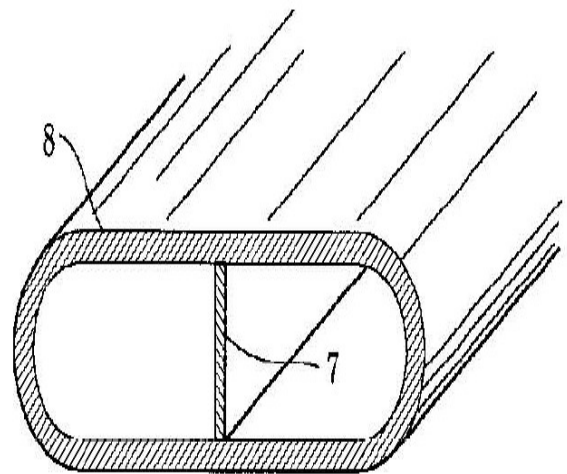


(19) Japan Patent Office (JP) (12) Published Patent Publication (A) (11) Patent application publication number
JP-A-6-272069
(43) Release date September 27, 1994
(51)Int.Cl.⁵ Identification symbol Office reference numbers FI Technical Label
C23F 13/14
13/16
F28F 19/00 9141~3L
8414-4K C23F 13/00 E

Request for examination Unclaimed number of claims 8 OL (12 pages in Total)

(21) Application Number **JPUX 5-62139** (71) Applicant 000004743
Nippon Light Metal Co., Ltd
No 13-12, 3-Chome, Mita, Minato-ku, Tokyo
(22) Application Date March 22, 1993 (Heisei year 5)
(71) Applicant 000152402
Nikkei Giken Co., Ltd.
No 13-12, 3-Chome, Mita, Minato-ku, Tokyo
(72) Inventor Masayuki Hanazaki
No 34-1, 1-Chome, Kanbara, Kanbara-cho, Ibara-ku, Shizuoka-ken
Nikkei Gikenai Co., Ltd
(72) Inventor Tatsuyuki Kobayashi
No 34-1, 1-Chome, Kanbara, Kanbara-cho, Ibara-ku, Shizuoka-ken
Nikkei Gikenai Co., Ltd"
(74) Patent Attorney **Wataru Ogura**

(54) **[Title of Invention]** Al alloy radiator corrosion protection with sacrificial anode
(57) **[Summary]**
[Purpose] The radiator tube is protected from corrosion by attaching a sacrificial anode to the inner surface of the Al alloy tube.
[Configuration] An Al alloy radiator with a sacrificial anode attached to the inner surface of an Al alloy tube, in which the material of the tube and the sacrificial anode is selected so that the relationship between the pitting corrosion potential E_1 of the tube 8 and the hybrid potential E_2 of the tube 8 and the sacrificial anode 7 is maintained $\geq 20\text{mV}$ the relationship between E_1-E_2 , and the surface area ratio of the sacrificial anode 7 to the inner surface area of the tube 8 is 1:0.Select in the range of 1~3. A tube 8 and/or a sacrificial anode 7 having an Al-Si brazing material layer formed thereon can be used, and the sacrificial anode 7 can be attached to the tube 8 by brazing.





[Effect] Since the cathodic protection of the cathodic by the sacrificial anode 7 prevents the corrosion of the tube-8, it is possible to select a material for the tube 8 that is suitable for making the radiator lighter and thinner.

[Patent Claims]

[Claim 1] An Al alloy radiator with sacrificial anode attached to the inner surface of an Al alloy tube, where in $E_1 - E_2 \geq 20\text{mV}$ between the pitting potential E_1 of tube and combined potential E_2 of tube and sacrificial node, the materials of the tube and sacrificial anode are selected, so that the relationship is maintained, moreover, the surface area ratio of the sacrificial node to the inner surface area of the tube is 1:0. An alloy radiator characterized by selection in the range of 1 to 3.

[Claim 2] Al alloy tubes are located on both sides of the Al alloy core, and the Al alloy radiator according to claim 1, which is a one-layer or multilayer cladding material in which Al-Si brazing filler is laminated.

[Claim 3] The Al alloy radiator according to claim 1 wherein the anode is an Al alloy containing Si.

[Claim 4] The Al alloy radiator of claim 1, wherein the sacrificial anode is brazed to the inner surface of the Al alloy radiator.

[Claim 5] The Al alloy radiator according to claim 1 which is mounted on a single or multiple sacrificial anode cages over the entire length of the inner surface of the Al alloy tube.

[Claim 6] The materials of the tube and the sacrificial anode are selected so that the relationship $E_1 - E_2 \geq 20\text{ mV}$ is maintained between the pitting potential E_1 of the Al alloy tube and the hybrid potential E_2 of the tube and the sacrificial anode, and the ratio of surface area to inner surface area of the tube is 1:0. An anti-corrosion method of an Al alloy radiator characterized in that the sacrificial anode having a surface area selected in the range of 1~3 is attached to the inner surface of the tube.

[Claim 7] The corrosion prevention method according to claim 6, wherein a sacrificial anode is brazed to the inner surface of the Al alloy tube.

[Claim 8] The corrosion prevention method according to claim 6, wherein one or more sacrificial anodes are attached over the entire inner surface of the Al alloy tube.

[Detailed description of the Invention]

[0001]

[Industrial Field of Application] The present invention relates to an aluminum alloy radiator having improved corrosion resistance by attaching a sacrificial anode to the inner surface of a tube.

[0002][Conventional Technology] For heat exchangers mounted on vehicles such as automobiles that require weight reduction, Al or Al alloy radiators (hereinafter collectively referred to as Al alloy radiators) are used instead of Cu or Cu alloy. Aluminum material contains a large amount of anions such as Cl^- and SO_4^{2-} , in fresh water, the corrosive form becomes pitting corrosion. Therefore, in order to use aluminum as a structural material for radiators, it is necessary to take measures to suppress pitting corrosion. As a means of improving corrosion resistance, clad materials using



the sacrificial anode effect of Zn are the mainstream. For example, in order to provide corrosion resistance to the wetted parts inside the radiator, the wetted side has a layer structure of Al-Zn alloy (Al-Zn-based skin material/Al-Mn-based core material/Al-Si-based brazing material), and a radiator tube is made from a clad material.

[0003] As seen in vehicles such as automobiles, the demand for weight reduction of parts is becoming stronger in order to improve fuel efficiency and increase output. In this connection, radiators mounted on vehicles are also required to be lighter and thinner. However, if the thickness of a radiator tube made of a conventional clad material that utilizes the sacrificial anodic action of Zn is reduced, the corrosion resistance tends to deteriorate. For example, a radiator is assembled by brazing fins to a tube made of clad material, but during brazing, the cladding material is heated to a high temperature, and Zn evaporates from the surface of the crust, reducing the sacrificial anti-corrosion effect of the crust. Zn in the skin material diffuses into the core material due to heating during brazing, reducing the strength of the material. In addition, the conditions regarding the allowable depth of pitting corrosion become stricter with the thinness of the wall, and the corrosion resistance against internal circulating water remains unsolved. Furthermore, the thinning reduces the specific strength, making it easier to deform when assembled into a radiator.

[0004]

[Problems to be solved by the invention] In this way, there is a limit to the weight reduction and thinning of radiators with conventional cladding materials that use the sacrificial anode action of Zn. Therefore, it is conceivable to use aluminum, which has excellent strength, to give the radiator tube the necessary strength, and to prevent corrosion by another means. Cathodic protection, in which a sacrificial anode is placed near the metallic structural material and is preferentially corroded, is known as a method of preventing corrosion of metallic structural materials that come into contact with aqueous solutions. An example of the use of this cathodic protection for heat exchangers such as radiators is also introduced in JP-A-55-68595.

[0005] However, the corrosive environment inside the radiator fluctuates in a complex manner, and simply placing a sacrificial anode in the radiator tube does not provide sufficient corrosion protection. For example, radiators are not always supplied with the ideal liquid, and sometimes tap water is supplied instead of the antifreeze liquid. Moreover, the water quality of tap water varies depending on the river water system to which it is supplied, and the corrosive action on the Al alloy varies. The present invention was devised to solve such problems, and by specifying the material combination of the tube material and the sacrificial anode material and attaching the sacrificial anode having a specified surface area to the inner surface of the radiator tube, the radiator tube is always kept below the pitting corrosion potential, and the purpose is to reliably prevent the radiator from corrosion even if there is a fluctuation in the corrosive environment.

[0006]

[Means to solve the Problem] In order to achieve the object of the present invention, an Al alloy radiator having a sacrificial anode attached to the inner surface of an Al alloy tube, selecting materials for the tube and the sacrificial anode so that a relationship of $E_1 - E_2 \geq 20$ mV is maintained between the pitting corrosion potential E_1 of the tube and the hybrid potential E_2 of the tube and the sacrificial anode, and the surface area ratio of the sacrificial anode to the inner surface area of the tube is 1:0. It is characterized by being selected in the range of 1~3. For Al alloy tubes, a clad material in which Al-Si brazing filler metal is laminated on both sides can be used. The Al-Si brazing filler metal on the inside of the tube facilitates brazing of the sacrificial anode, and the Al-Si brazing filler on the outside of the



tube facilitates brazing of the fin material. For the sacrificial anode, Si-containing Al alloy may be used in consideration of brazeability. In this case, it is also possible to use clad material without brazing filler on the surface that is the wetted side of the tube. The sacrificial anode can be attached to the entire inner surface of an Al alloy tube, for example, by brazing.

[0007]

[Action] A metal material immersed in an aqueous solution exhibits a potential gradient inherent to the metal, that is, a self-potential, with respect to the reference electrode. The natural potential shows a value close to the pitting corrosion potential under the environment where pitting corrosion occurs. For example, when an Al alloy tube is immersed in an aqueous solution, it exhibits cathodic and anodic polarization curves, the qualitative trends of which are shown in Fig.1. The cathodic polarization curve is obtained by sweeping the potential to the anode side starting from the natural potential and reading the current flowing at that time, which shifts to the base as the current density increases. The anodic polarization curve is obtained by sweeping the potential from the natural potential to the cathode side and reading the current flowing at that time, which shifts to noble as the current density increases. The point where the anodic polarization curve rises sharply is the pitting potential E_1 . When the pitting potential becomes nobler than E_1 , pitting corrosion occurs in the Al alloy tube.

[0008] Separately, the anodic polarization curve of the sacrificial anode material is measured in this corrosion system. The intersection of the anodic polarization curve of the sacrificial anode material and the cathodic polarization curve of the tube material is called the hybrid potential E_2 . The hybrid potential E_2 shown in Fig. 1 is the potential when the Al alloy tube material and the sacrificial anode material are combined with a surface area ratio of 1:1. Theoretically, when the hybrid potential E_2 is a few mV less noble than the pitting potential E_1 , it is possible to protect the Al alloy tube from corrosion. Whether the hybrid potential E_2 is tilted to the Al alloy tube material or the sacrificial anode material varies in a complex way depending on the anode/cathode area ratio, the potential difference between the two, the specific resistance and pH of the aqueous solution, the polarization characteristics, and the amount of dissolved oxygen.

[0009] For example, in a material with low polarization resistance, the difference between the pitting corrosion potential and the self-potential is small, and the phenomenon easily overlaps according to changes in the environmental conditions. As a result, pitting corrosion occurs. If the liquid contains Cu ions, even if the material has a high polarization resistance, the deposition of Cu on the surface of the material shifts the self-potential to a noble level, and the self-potential becomes critical pitting corrosion. It may overlap with electric potential. In such a corrosive liquid, the natural potential is often equal to the pitting potential. The sacrificial anode protects the inner surface of the Al alloy tube, which is a protective material by corroding the surface. In the process of cathodic protection, corrosion products adhere to the surface of the sacrificial anode, shifting the self-potential of the sacrificial anode in the noble direction. As a result, the hybrid potential E_2 may rise above the pitting corrosion potential E_1 .

[0010] The electric current flowing between the Al alloy tube and the sacrificial anode changes according to the distance between them. That is, the current density is relatively large at the point where the distance between the Al alloy tube and the sacrificial anode is small, but the current density is small at the point where the distance between the Al alloy tube and the sacrificial anode is large. is not demonstrated. In aqueous solutions with low



resistivity, such as those containing salts, the effect of the distance on the anticorrosion action of the sacrificial anode is small. However, in a corrosive system in contact with an aqueous solution such as tap water, which has a high specific resistance, the influence of distance appears significantly, and pitting corrosion occurs on the inner surface of the Al alloy tube far from the sacrificial anode. The inventors of the present invention conducted various investigations and studies to ensure reliable corrosion protection inside radiators where corrosion conditions change in a complex manner. As a result, it was found that when a potential difference of $\Delta E (=E_1-E_2)$ of 20 mV or more is applied between the hybrid potential E_2 of the tube material and the pitting corrosion potential E_1 of the tube material, the inner surface of the tube can be reliably protected even if the water quality, temperature, flow velocity, pH, dissolved oxygen, etc. of the aqueous solution in contact with the inner surface of the tube change slightly. Upon the potential difference of ΔE is greater than 20mV, and when the voltage drop potential difference of ΔE in the state of the aqueous solution or on the inner surface of the tube becomes 20mV or more, then the inner surface of the tube is maintained above the pitting corrosion potential E_1 over the entire area without being affected by the state of the aqueous solution or the voltage drop on the inner surface of the tube.

[0011] In order to secure the potential difference ΔE to 20 mV or more, the combination of materials of the tube material and the sacrificial anode material was specified, and the area ratio S_2/S_1 between the surface area S_1 of the inner surface of the tube and the surface area S_2 of the sacrificial anode is 0. It is necessary to maintain a relationship of 1~3. Area ratio $S_2/S_1=0$. The relationship of 1 to 3 are relational expressions found from many experimental results, but generally affect the mixed potential E_1 as shown in Fig. 2. That is, if a sacrificial anode with a large surface area compared to the inner surface of the tube is used, the area ratio S_2/S_1 increases and the mixed potential E_2 becomes more negative than the pitting potential E_1 as shown in Fig. 2(a). Therefore, pitting corrosion does not occur on the inner surface of the tube, which is the object to be protected from corrosion. On the other hand, when a sacrificial anode with a small surface area is attached, the area ratio S_2/S_1 is small, and the hybrid potential E_2 , which is the combined potential of the tube and the sacrificial anode, becomes nobler than the pitting potential E_1 , and pitting corrosion occurs.

[0012] The effect of the potential difference $\Delta E (E_1-E_2)$ between the hybrid potential E_2 and the pitting corrosion potential E_1 can be measured using the inverted T-shaped test specimen shown in Fig. 3. In Fig. 3, an inverted T-shaped specimen with a sacrificial anode material 2 brazed to the center of the flat tube material 1 is used. Note number 3 is a fillet formed by brazing. The voltmeter 4 is connected to the end of the sacrificial anode material 2 via a conductor, and the inverted T-shaped specimen is immersed in aqueous solution 5. In addition, an insulating seal is applied to the opposite side surface of the tube material 1 and the conductor connection part to prevent current from flowing around and short circuits. Measure the potential on the tube material 1 side using a standard electrode 6 such as a saturated calomel electrode. If the pitting corrosion of the tube material 1 at the point P_1 farthest from the sacrificial anode material 2 can be suppressed, the desired anticorrosion effect is obtained. In this way, the pitting corrosion conditions of a plurality of inverted T-shaped specimens in which sacrificial anode materials 2 with different surface areas were brazed to the tube material 1 were investigated, and the mixed potential of the tube material 1 and the sacrificial anode 2 was determined in advance. By obtaining the relationship with E_2 , the effect of the area ratio S_2/S_1 on the mixed potential E_2 can be investigated. The inverted T-shaped specimen in Fig. 3 is rolled upward and flattened to the shoulder, corresponding to a tube with a sacrificial anode inside.



[0013] From such test results, the area ratio S_2/S_1 was reduced to 0. It was clarified that pitting corrosion of Al alloy tubes was stably suppressed by maintaining 1~3 and selecting the materials of tube material 1 and sacrificial anode 2 so that ΔE was 20 mV or more. This is because the area ratio S_2/S_1 is 0. When maintained at 1 to 3, a current higher than the corrosion current density is reliably supplied to the farthest point p1 in the usage pattern of the radiator, and cathodic protection is achieved. When the area ratio S_2/S_1 is less than 0.1, the sacrificial anodic action is insufficient and sufficient anticorrosion current does not flow. Conversely, when the area ratio S_2/S_1 exceeds 3, the cross-sectional area of the sacrificial anode in the inner space of the tube becomes too large, increasing the water flow resistance in the pipe. As a result, the heat exchange capacity as a radiator is impaired.

[0014] In addition, it is preferable to provide a sacrificial anode over the entire length of the radiator tube, so that the radiator tube receives corrosion protection uniformly in the longitudinal direction. Alternatively, a sacrificial anode divided in the longitudinal direction can be attached to the inner surface of the tube under the condition that the power difference ΔE and 20 mV are maintained between the farthest hybrid potential E_2 and the pitting corrosion potential E_1 . When the sacrificial anode is attached to the inner surface of the tube over the entire length in the longitudinal direction, the area ratio $S_2/S_1 = 0$ at any point of the pipe. It becomes easier to maintain 1~3. As the tube material, 1000-series alloys, 2000-series alloys, 3000-series alloys, 6000-series alloys, 7000-series alloys, and clads of these alloys are used as long as they do not impede the brazeability, although they are not intended to restrict the present invention. materials are used. It is also possible to use alloys with trace elements such as Si, Fe, Cu, Mn, Mg, Ti, and Zr added.

[0015] The material of the sacrificial anode is not subject to the present invention, and Al, Zn, Mg, or these alloys can be used as long as the Al alloy tube is maintained at a noble potential with a potential difference of ΔE of 20 mV or more within the range that does not inhibit brazeability. However, since it is to be installed in the narrow inner space of the tube, Al alloy, which has good workability and can be attached with high joint strength by brazing, etc., is suitable. For example, when the Al alloy is used as a sacrificial anode, the anti-corrosion effect increases with increasing Zn content. If the thickness of the sacrificial anode is enough to withstand the pressure of the liquid flowing in the tube, more specifically, the thickness should be 20 μm or more, the given purpose can be achieved. Sacrificial anodes are attached to the inner surface of the tube in a variety of ways. For example, a sacrificial anode may be attached by mechanical fixing means such as caulking or screwing. However, brazing is not preferred when considering workability.

[0016] Brazing of the sacrificial anode to the inner surface of the tube is facilitated by using the inner surface of the tube, i.e. the wetted side, or at least the surface of the sacrificial anode attached to the tube. As such a material, for example, a clad material laminated with an Al-Si brazing filler metal layer containing about 7 to 10% Si is used. When the Al-Si alloy layer exists at the joint interface, after applying non-corrosive flux, the tube and sacrificial anode are assembled into a predetermined shape, and the whole is heated to braze the sacrificial anode to the tube. Specifically, the Nocolok method is the preferred brazing method.

[0017]

[Example]

Example 1: Al-1. A 250 μm thick cladding material was used for the radiator tube, which was made of 2% Mn alloy as the core material and laminated with Al-10% Si brazing filler layer with a cladding ratio of 10% on both sides. In



addition, the sacrificial anode, an Al-1% Zn alloy plate with a thickness of 60 μm was used. As shown in Figs. 4~12, sacrificial anode 7 was placed on the inner surface of tube 8 in various forms. Tube 8 after brazing was subjected to a corrosion resistance evaluation test. In the corrosion resistance evaluation test, an aqueous solution containing 1000ppm of Cl ions, 1000ppm of SO_4 ions and 10ppm of Cu ions was adjusted to pH 3 with ferric chloride. After the corrosive liquid held at 88°C was flowed at a flow rate of 35 liter/min for 8 hours, it was paused for 16 hours for one cycle, and the circulation and circulation of the corrosive liquid were repeated for 180 cycles. After the test, the depth of pitting corrosion generated on the inner surface of the tube was measured and the corrosion resistance was determined. As is evident from Table 1, pitting corrosion did not occur substantially in any of the cases.

[Table 1]

Table 1: Combination of tube material and sacrificial anode material and occurrence of pitting corrosion

Exam Number	Drawing Number	Composition of Tube			Sacrificial anode	Pitting depth after 100 cycles (μm)
		Brazing material	Core Material	Skin Material		
1	4	Al-10% Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-1%Zn	<10
2	5	"	"	"	"	<10
3	6	"	"	"	"	<10
4	7	"	"	"	"	<10
5	8	"	"	"	"	<10
6	9	"	"	"	"	<10
7	10	"	"	"	"	<10
8	11	"	"	"	"	<10
9	12	"	+"	"	"	<10
10	13	"	"	"	"	<10
11	14	"	"	"	"	<10

[0018] The tube material and the sacrificial anode material were heated at 600°C for 3 minutes to simulate heating during brazing, and then immersed in the same corrosion test solution. After 500 hours of immersion, the self-potentials of the tube material and the sacrificial anode material were measured. In addition, the inverted T-shaped test piece shown in Fig. 3, which was prepared by brazing the tube material and the sacrificial anode material was immersed in the same corrosion test solution, and the mixed potential at the farthest point P_1 after 500 hours was similarly measured. Then, the relationship between the potential ΔE and pitting corrosion initiation was investigated. These survey results are shown in Table 2. In this corrosive solution, pitting corrosion was detected in the case of tube material and sacrificial anode material alone at the same time as immersion. As is clear from Table 2, in Test No. 1 to 11, the potential difference ΔE was maintained at 20 mV or more, and no pitting corrosion was detected on the inner surface of the tube. **[Table 2]**

**[Table 2]** Effect of Sacrificial Anode/Tube Area Ratio on Electric Potential and Pitting

Exam Number	Drawing Number	Area ratio S_2/S_1	Potential corresponding to the measurement point (-mV SCE)			Potential difference ΔE	Presence or absence of pitting corrosion
			Self-potential inside the tube	sacrificial anode spontaneous potential	farthest mixed potential		
1	4	0.23	650	752	710	60	Nil
2	5	0.91	"	"	731	81	Nil
3	6	0.59	"	"	712	62	Nil
4	7	0.83	"	"	722	72	Nil
5	8	1.10	"	"	733	83	Nil
6	9	1.33	"	"	740	90	Nil
7	10	2.38	"	"	745	95	Nil
8	11	1.67	"	"	737	87	Nil
9	12	0.42	"	"	708	58	Nil
10	13	2.00	"	"	742	92	Nil
11	14	0.71	"	"	720	70	Nil

Note: Pitting corrosion spontaneous potential and pitting corrosion potential occurring in the tube material of the inverted T-shaped specimen

[0019] Example 2: A corrosion test was conducted under the same conditions as in Example 1, except that an Al-2% Zn alloy was used as the sacrificial anode. Table 3 shows the test results. In the same way, the self-potential and the mixed potential at the farthest point of the tube material and the sacrificial anode material were measured.

[Table 3]



Table 3: Combination of tube material and sacrificial anode material and occurrence of pitting corrosion

Exam Number	Drawing Number	Composition of Tube			Sacrificial anode	Pitting depth after 100 cycles (μm)
		Brazing material	Core Material	Skin Material		
12	4	Al-10% Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-1%Zn	No pitting corrosion
13	5	"	"	"	"	No pitting corrosion
14	6	"	"	"	"	No pitting corrosion
15	7	"	"	"	"	No pitting corrosion
16	8	"	"	"	"	No pitting corrosion
17	9	"	"	"	"	No pitting corrosion
18	10	"	"	"	"	No pitting corrosion
19	11	"	"	"	"	No pitting corrosion
20	12	"	"	"	"	No pitting corrosion
21	13	"	"	"	"	No pitting corrosion
22	14	"	"	"	"	No pitting corrosion

Table 4:

Effect of Sacrificial Anode/Tube Area Ratio on Electric Potential and Pitting

Exam Number	Drawing Number	Area ratio S_2/S_1	Potential corresponding to the measurement point (-mV SCE)			Potential difference ΔE	Presence or absence of pitting corrosion
			Self-potential inside the tube	sacrificial anode spontaneous potential	farthest mixed potential		
12	4	0.23	650	765	701	51	Nil
13	5	0.91	"	764	710	60	Nil
14	6	0.59	"	765	703	53	Nil
15	7	0.83	"	768	720	70	Nil
16	8	1.10	"	770	725	75	Nil
17	9	1.33	"	772	738	88	Nil
18	10	2.38	"	768	760	110	Nil
19	11	1.67	"	764	741	91	Nil
20	12	0.42	"	765	671	21	Nil
21	13	2.00	"	765	745	95	Nil
22	14	0.71	"	765	721	73	Nil

Note: Pitting corrosion spontaneous potential and pitting corrosion potential occurring in the tube material of the inverted T-shaped specimen

[0020] Example 3: As shown in Table 5, various combinations of tube materials and sacrificial anode materials were subjected to corrosion tests in the same manner as in Example 1. As a result, pitting corrosion did not occur in any of the examples, or the pitting corrosion that occurred was very light, less than 10 μm . In addition, the natural potential and the mixed potential at the farthest point of the tube material and the sacrificial anode material were measured at this time. In this case, as well, corrosion is reliably prevented by setting the potential difference ΔE to 20 mV or more.

[Table 5]

**Table 5:** Combination of tube material and sacrificial anode material and occurrence of pitting corrosion

Exam Number	Drawing Number	Composition of Tube			Sacrificial anode	Pitting depth after 100 cycles (μm)
		Brazing material	Core Material	Skin Material		
23	4	Al-10% Si/ Al-1.2%Mn (250 μm) of 2 layers			Al-10%Si-2%Zn	No pitting corrosion
24	4	Al-10% Si/ Al-1.2%Mn (250 μm) of 2 layers			Al-10%Si-1%Zn	<10
25	4	Al-10% Si	Al-1.2%Mn	Al-10% Si	Al-0.01%In	<10
26	4	"	"	"	Al-0.01%Bi	<10
27	7	"	"	"	Al-0.01%Sn	<10
28	7	(Note 1)			Al-0.1%In	No pitting corrosion
29	7	(Note 2)			Al-0.1%Sn	No pitting corrosion

Note 1: Al-10%Si/99.9% Al/Al-1.2%Mn-0.5%Mg/Al-10%Si 4 layer clad material

Note 2: Al-10%Si/99.9% Al/Al-1.2%Mn-0.5%Mg/99.9% Al/Al-10%Si 5 layer clad material

[Table 6]: Effect of Sacrificial Anode/Tube Area Ratio on Electric Potential and Pitting

Exam Number	Drawing Number	Area ratio S_2/S_1	Potential corresponding to the measurement point (-mV SCE)			Potential difference ΔE	Presence or absence of pitting corrosion
			Self-potential inside the tube	sacrificial anode spontaneous potential	farthest mixed potential		
23	4	0.23	675	770	712	37	Nil
24	4	"	668	725	698	30	Nil
25	4	"	650	720	685	35	Nil
26	4	"	651	723	689	38	Nil
27	7	0.83	650	708	682	32	Nil
28	7	"	659	787	751	92	Nil
29	7	"	660	735	722	62	Nil

Note: Pitting corrosion spontaneous potential and pitting corrosion potential occurring in the tube material of the inverted T-shaped specimen

[0021] Example 4: Tubes were prepared from clad material in which Al-10% Si alloy was laminated on both sides of Al-1.2% Mn alloy core, and sacrificial anodes with various compositions were brazed to the inner surface of the tube as shown in Table 7. A corrosion test was then conducted in the same manner as in Example 1. The test results are also shown in Table 7. In addition, the self-potential and the mixed potential of the farthest part of the tube material and the sacrificial anode material were measured. In this case as well, corrosion is reliably prevented by setting the potential difference ΔE to 20 mV or more.

[Table 7]



Table 7: Combination of tube material and sacrificial anode material and occurrence of pitting corrosion

Exam Number	Drawing Number	Composition of Tube			Sacrificial anode	Pitting depth after 100 cycles (μm)
		Brazing material	Core Material	Skin Material		
30	4	Al-10% Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-0.01%Pb	13
31	5	"	"	"	Al-0.1%Pb	<10
32	6	"	"	"	Al-0.01%Ca	<10
33	7	"	"	"	Al-0.1%Ca	No pitting corrosion
34	8	"	"	"	Al-0.01%Ga	<10
35	9	"	"	"	Al-0.01%Ga	No pitting corrosion
36	10	"	"	"	Al-0.1%In	No pitting corrosion
37	11	"	"	"	Al-0.1%Bi	No pitting corrosion
38	12	"	"	"	Al-0.1%Sn	No pitting corrosion
39	13	"	"	"	Al-0.02%In-0.05%Mg	No pitting corrosion
40	14	"	"	"	Al-1%Zn-0.1%Mg	No pitting corrosion

[Table 8]

Table 8: Effect of Sacrificial Anode/Tube Area Ratio on Electric Potential and Pitting

Exam Number	Drawing Number	Area ratio S_2/S_1	Potential corresponding to the measurement point (-mV SCE)			Potential difference ΔE	Presence or absence of pitting corrosion
			Self-potential inside the tube	sacrificial anode spontaneous potential	farthest mixed potential		
30	4	0.23	650	715	672	22	Nil
31	5	0.91	"	740	704	54	Nil
32	6	0.59	"	685	678	28	Nil
33	7	0.83	649	743	710	61	Nil
34	8	1.10	650	681	680	30	Nil
35	9	1.33	648	789	750	102	Nil
36	10	2.38	650	807	786	136	Nil
37	11	1.67	651	757	738	87	Nil
38	12	0.11	650	776	689	39	Nil
39	13	2.00	"	781	754	104	Nil
40	14	0.71	651	761	713	62	Nil

Note: Pitting corrosion spontaneous potential and pitting corrosion potential occurring in the tube material of the inverted T-shaped specimen

[0022] In order to confirm the action and effect of the present invention, corrosion tests were performed in the same manner as in Example 1 on tubes (Test No. 41 and 44) with brazed sacrificial anodes so that the area ratio S_2/S_1 is less than 0.1, tubes with inner fins attached to the same material as tube material (Test No. 42 and 43), and tubes without inner fins such as sacrificial anodes (Test No. 45). As is clear from Table 9, which shows the test results, pitting corrosion penetrating the tube wall occurred in the tubes of test numbers 42 to 45. In addition, large pitting corrosion reaching a depth of $198\mu\text{m}$ occurred in the tube of test number 41 as well.



[Table 9]

[Table 9]:Combination of tube material and sacrificial anode material and occurrence of pitting corrosion

Exam Number	Drawing Number	Composition of Tube			Sacrificial anode	Pitting depth after 100 cycles (μm)
		Brazing material	Core Material	Skin Material		
41	12	Al-10%Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-1%Zn	198
42	7	"	"	"	Al-1.2%Mn	Penetration
43	10	Al-10%Si/Al-1.2%Mn of 2 layer			Al-10%Si-1.2%Mn	Penetration
44	12	Al-10%Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-2%Zn-0.05%In	Penetration
45	Nil	"	"	Al-1%Zn	Nil	Penetration

Note: Test No. 45 is a conventional radiator

[0023] The natural potential of the inner surface of the tube and the sacrificial anode (in the corrosive liquid used, it is almost equal to the pitting corrosion potential) was measured, and the farthest hybrid potential of the tube brazed to the sacrificial anode was measured. When the potential difference ΔE between the pitting potential and the mixed potential was compared with the occurrence of pitting corrosion, it was found that there was a relationship as shown in Table 10. That is, the area ratio S_2/S_1 is 0. Pitting corrosion occurred in test numbers 41 and 44 where the potential difference was less than 1 and test numbers 42 and 43 where the potential difference ΔE was insufficient. In addition, radiator tubes with test number 45 made of clad material laminated with Al-Zn alloy layer that exhibits anti-corrosion effects also experienced pitting corrosion penetrating the tube wall.

[Table 10]

Table 10: Effect of Sacrificial Anode/Tube Area Ratio on Electric Potential and Pitting

Exam Number	Drawing Number	Area ratio S_2/S_1	Potential corresponding to the measurement point (-mV SCE)			Potential difference ΔE	Presence or absence of pitting corrosion
			Self-potential inside the tube	sacrificial anode spontaneous potential	farthest mixed potential		
41	12	0.09	650	750	664	14	Yes
42	7	0.83	"	670	658	8	"
43	10	2.38	675	643	655	-20	"
44	12	0.01	650	630	672	22	"
45	Nil	-	720	-	-	-	"

Note: Pitting corrosion spontaneous potential and pitting corrosion potential occurring in the tube material of the inverted T-shaped specimen

[0024] When comparing the results of Tables 9 and 10 with the results of Examples 1 to 4, the potential difference ΔE was maintained at 20 mV or more and the area ratio S_2/S_1 was 0.0. It can be seen that pitting corrosion on the inner surface of the tube can be reliably prevented when the range is 1~3.

[0025]



[Effect of Invention] As described above, in the present invention, the potential difference $\Delta E \geq 20$ mV and the area ratio $S_2/S_1=0$. By attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube under conditions of 1~3, an Al alloy radiator can be obtained that reliably suppresses pitting corrosion on the inner surface of the tube. This radiator does not have the problems associated with thinning, as seen in clad materials with a conventional Zn-containing layer, and it is possible to select materials with an emphasis on strength. Therefore, a radiator suitable for miniaturization and weight reduction can be obtained.

[Brief description of the drawing]

[Figure. 1] Polarization curves of tubing materials and sacrificial anodes

[Figure.2] Effect of area ratio S_2/S_1 on potential difference between pitting potential E_1 and mixed potential E_2

[Figure.3] Diagram explaining the state of measuring the farthest mixed potential

[Figure.4] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

[Figure.5] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

[Figure.6] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

[Figure.7] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

[Figure.8] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

[Figure.9] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

[Figure.10] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

[Figure.11] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

[Figure.12] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

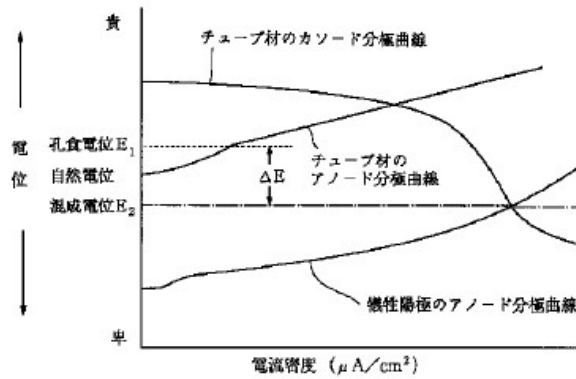
[Figure.13] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

[Figure.14] An example of attaching a sacrificial anode to the inner surface of the tube

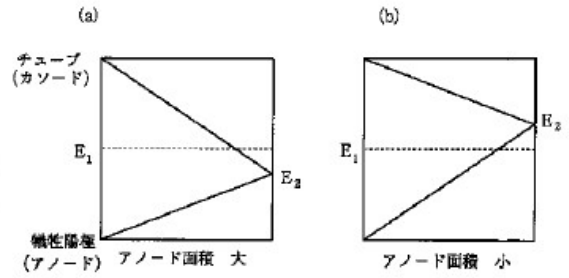
[Description of Symbols]

7: sacrificial anode 8: Al alloy tube

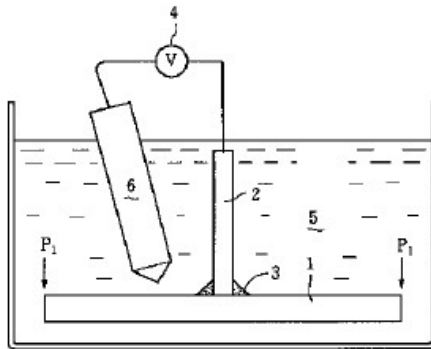
【図1】



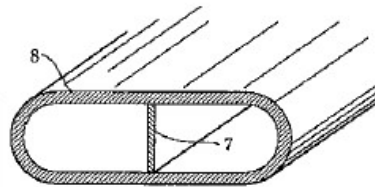
【図2】



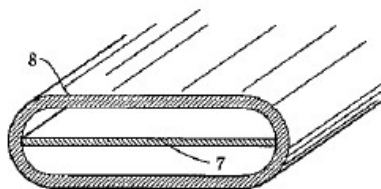
【図3】



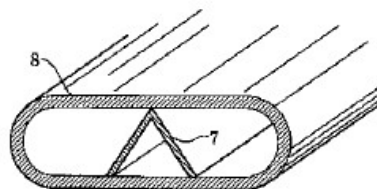
【図4】



【図5】



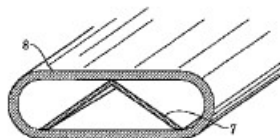
【図6】



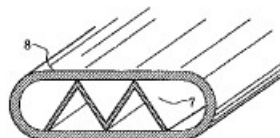
(12)

特開平6-272069

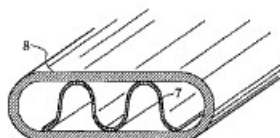
【図7】



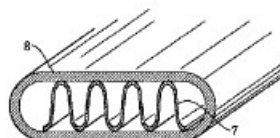
【図8】



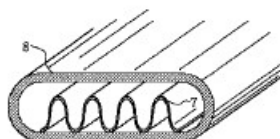
【図9】



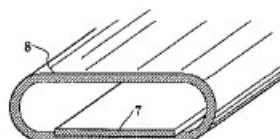
【図10】



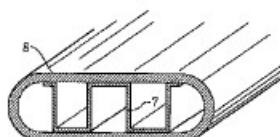
【図11】



【図12】



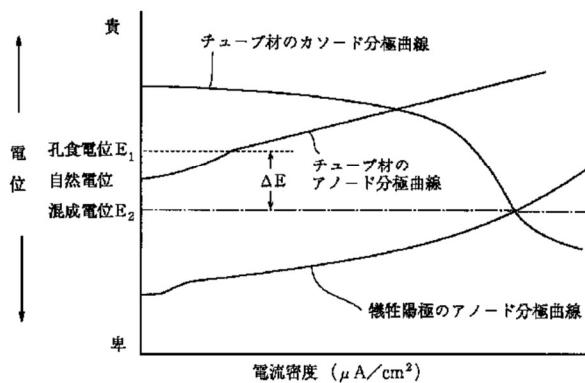
【図13】



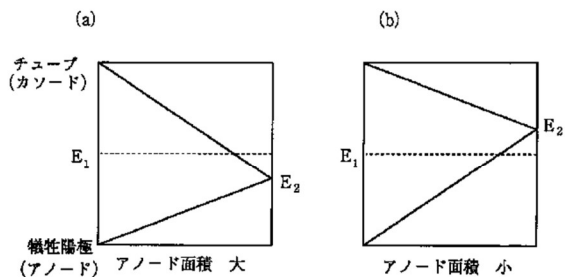
【図14】



【図1】



【図2】





Japanese	Translated in English
(図 1)	Figure.1
チューブのカソード分極曲線	Cathodic polarization curve of tube material
電位	Potential
貴卑	High and low class
孔食電位 E_1 自然電位混成電位 E_2	Pitting potential E_1 Natural potential mixed potential E_2
チューブ材のアノード分極曲線	Anodic polarization curve of tube material
犠牲陽極のアノード分極曲線	Anodic polarization curve of sacrificial anode
電流密度($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Electric current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
(図 1)	Figure.2
チューブカソード	Tube cathode
犠牲陽極 (アノード)	sacrificial anode (anode)
アノード面積大	Large anode area
アノード面積小	small anode area



TRANSLATOR CERTIFICATION

I, Sahul Hameedu, a translator fluent in the Japanese and English languages, on behalf of Morningside Evaluations, do solemnly and sincerely declare that the following is, to the best of my knowledge and belief, a true and correct translation of the document(s) listed below in a form that best reflects the intention and meaning of the original text.

I declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true. I further declare that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like are punishable by fine, imprisonment, or both, under 18 U.S.C. § 1001 and may jeopardize the validity or enforceability the patent subject to inter partes review.

MORNINGSIDE EVALUATIONS AND CONSULTING

Signature of Translator

Date: Monday, April 14, 2023

Description of Documents Translated:

JAPANESE PATENT DOCUMENT –

JP06-272069A

Morningside Case # 001255789

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-272069

(43)公開日 平成6年(1994)9月27日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 13/14				
13/16				
F 2 8 F 19/00		914I-3L		
		8414-4K	C 2 3 F 13/ 00	E
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)				

(21)出願番号 特願平5-62139

(22)出願日 平成5年(1993)3月22日

(71)出願人 000004743

日本軽金属株式会社
東京都港区三田3丁目13番12号

(71)出願人 000152402

株式会社日軽技研
東京都港区三田3丁目13番12号

(72)発明者 花崎 昌幸

静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号
株式会社日軽技研内

(72)発明者 小林 達由樹

静岡県庵原郡蒲原町蒲原1丁目34番1号
株式会社日軽技研内

(74)代理人 弁理士 小倉 亘

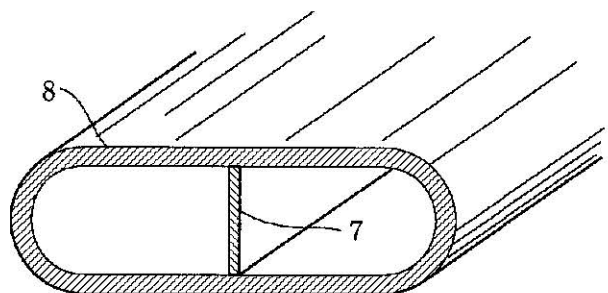
(54)【発明の名称】 犠牲陽極を使用したA1合金製ラジエータの防食

(57)【要約】

【目的】 A1合金製チューブの内面に犠牲陽極を取り付けることによって、ラジエータチューブの防食を図る。

【構成】 A1合金製チューブの内面に犠牲陽極が取り付けられたA1合金製ラジエータであって、チューブ8の孔食電位 E_1 とチューブ8及び犠牲陽極7の混成電位 E_2 との間に $E_1 - E_2 \geq 20 \text{ mV}$ の関係が維持されるようにチューブ及び犠牲陽極の材質を選択し、且つチューブ8の内側表面積に対する犠牲陽極7の表面積比を1:0.1~3の範囲で選定する。チューブ8及び又は犠牲陽極7としてA1-Si系ろう材層が形成されたものを使用し、犠牲陽極7をチューブ8にろう付けで取り付けることができる。

【効果】 犠牲陽極7による陰極防食でチューブ8の防食が図られるため、ラジエータの軽量化、薄肉化に適したチューブ8の材料選択が可能になる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 A1合金製チューブの内面に犠牲陽極が取り付けられたA1合金製ラジエータであって、前記チューブの孔食電位 E_1 と前記チューブ及び前記犠牲陽極の混成電位 E_2 との間に $E_1 - E_2 \geq 20\text{mV}$ の関係が維持されるように前記チューブ及び前記犠牲陽極の材質を選定し、且つ前記チューブの内側表面積に対する犠牲陽極の表面積比を1:0.1~3の範囲で選定したことを特徴とするA1合金製ラジエータ。

【請求項2】 A1合金製チューブは、A1合金芯材の両面にA1-Si系ろう材が積層された1層又は多層のクラッド材である請求項1記載のA1合金製ラジエータ。

【請求項3】 犠牲陽極がSiを含むA1合金である請求項1記載のA1合金製ラジエータ。

【請求項4】 犠牲陽極をA1合金製ラジエータの内面にろう付けした請求項1記載のA1合金製ラジエータ。

【請求項5】 A1合金製チューブの内面全長にわたり単数又は複数の犠牲陽極が取り付けられている請求項1記載のA1合金製ラジエータ。

【請求項6】 A1合金製チューブの孔食電位 E_1 と該チューブ及び犠牲陽極の混成電位 E_2 との間に $E_1 - E_2 \geq 20\text{mV}$ の関係が維持されるように前記チューブ及び前記犠牲陽極の材質を選定し、且つ前記チューブの内側表面積に対する表面積比が1:0.1~3の範囲で選定された表面積をもつ前記犠牲陽極を、前記チューブの内面に取り付けることを特徴とするA1合金製ラジエータの防食方法。

【請求項7】 A1合金製チューブの内面に犠牲陽極をろう付けする請求項6記載の防食方法。

【請求項8】 A1合金製チューブの内面全長にわたり単数又は複数の犠牲陽極を取り付ける請求項6記載の防食方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、チューブ内面に犠牲陽極を取り付けることによって耐食性を改善したA1合金製ラジエータに関する。

【0002】

【従来の技術】軽量化が要求される自動車等の車両に搭載される熱交換器は、Cu又はCu合金製に替えてA1又はA1合金製のラジエータ（以下、これをA1合金製ラジエータで総称する）が使用されている。アルミニウム材料は、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 等の陰イオンを多量に含む淡水中では腐食形態が孔食となる。そこで、アルミニウム材料をラジエータの構造材料として使用するためには、孔食を抑制する対策が必要となる。耐食性を向上させる手段としては、Znの犠牲陽極効果を利用したクラッド材を使用することが主流となっている。たとえば、ラジエータ内部の接液部に耐食性を付与するため、接液

側がA1-Zn系合金であるA1-Zn系皮材/A1-Mn系芯材/A1-Si系ろう材の層構成をもつクラッド材でラジエータチューブを作製している。

【0003】乗用車等の車両にみられるように、燃費の向上、高出力化等を図るため、部品を軽量化する要求が頻に強くなってきている。この関連で、車両に搭載されるラジエータに対しても軽量化・薄肉化が要求される。しかし、Znの犠牲陽極作用を利用した従来のクラッド材で作製したラジエータチューブ等を薄肉化すると、耐食性が劣化する傾向が示される。たとえば、クラッド材でできたチューブにフィンをろう付けしてラジエータが組み立てられるが、ろう付け時にクラッド材が高温に加熱され、皮材表面からZnが蒸発し、皮材の犠牲防食作用が低下する。皮材中のZnは、ろう付け時の加熱によって芯材にも拡散し、材料強度を低下させる。また、薄肉化に伴って許容孔食深さに関する条件が厳しくなり、内部循環水に対する防食性も未解決のままである。更に、薄肉化によって比強度が低下し、ラジエータに組み立てたときに変形が生じ易くなる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ラジエータの軽量化・薄肉化は、このようにZnの犠牲陽極作用を利用した従来のクラッド材では限界がある。そこで、強度的に優れたアルミニウム材料を使用してラジエータチューブに必要な強度をもたせ、別途の手段によって防食を図ることが考えられる。水溶液等に接触する金属製構造材料を防食する方法として、金属製構造材料の近傍に犠牲陽極を配置し、犠牲陽極を優先的に腐食させる陰極防食が知られている。この陰極防食をラジエータ等の熱交換器に適用した例も、特開昭55-68595号公報で紹介されている。

【0005】しかし、ラジエータ内部の腐食環境は複雑に変動するものであり、単にラジエータチューブ内に犠牲陽極を配置しただけでは十分な防食が図られない。たとえば、ラジエータには常に理想的な液が供給されるものとは限らず、不凍液に替えて水道水が供給される場合もある。しかも、水道水は、供給される河川水系によって水質が変わり、A1合金に対する腐食作用が変動する。本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、チューブ材及び犠牲陽極材の材質的な組合せを特定し、ラジエータチューブの内側表面に対して特定された表面積をもつ犠牲陽極を取り付けることにより、ラジエータチューブを常に孔食電位以下に維持し、腐食環境に変動があってもラジエータを確実に防食することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、その目的を達成するため、A1合金製チューブの内面に犠牲陽極が取り付けられたA1合金製ラジエータであって、前記チューブの孔食電位 E_1 と前記チューブ及び前記犠牲陽極の

混成電位 E_2 との間に $E_1 - E_2 \geq 20 \text{ mV}$ の関係が維持されるように前記チューブ及び前記犠牲陽極の材質を選定し、且つ前記チューブの内側表面積に対する犠牲陽極の表面積比を $1:0.1 \sim 3$ の範囲で選定したことを特徴とする。A1合金製チューブには、両面にA1-Si系ろう材が積層されたクラッド材を使用することができる。チューブ内側となるA1-Si系ろう材は犠牲陽極のろう付けを容易にし、チューブ外側となるA1-Si系ろう材はフィン材のろう付けを容易にする。犠牲陽極には、ろう付け性を考慮してSi含有A1合金を使用しても良い。この場合、チューブの接液側となる表面にろう材がないクラッド材を使用することも可能である。犠牲陽極は、たとえばろう付け等によってA1合金製チューブの内面全長にわたり取り付けることができる。

【0007】

【作用】水溶液に浸漬した金属材料は、照合電極に対して金属固有の電位勾配、すなわち自然電位を示す。自然電位は、孔食が発生する環境下では孔食電位に近い値を示す。たとえば、A1合金製チューブを水溶液に浸漬すると、図1に定性的な傾向を示したカソード分極曲線及びアノード分極曲線を呈する。カソード分極曲線は、自然電位を起点としてアノード側に電位を掃引し、そのとき流れる電流値を読み取るものであり、電流密度の上昇に応じ単に移行する。アノード分極曲線は、自然電位を起点としてカソード側に電位を掃引し、そのとき流れる電流値を読み取るものであり、電流密度の上昇に応じて貴に移行する。アノード分極曲線が急激に立ち上がったところが孔食電位 E_1 である。孔食電位 E_1 よりも貴になると、A1合金製チューブに孔食が発生する。

【0008】この腐食系で犠牲陽極材のアノード分極曲線を別途測定する。犠牲陽極材のアノード分極曲線とチューブ材のカソード分極曲線との交点を、混成電位 E_2 という。図1に示した混成電位 E_2 は、A1合金製チューブ材及び犠牲陽極材を表面積比 $1:1$ で組み合わせたときの電位である。理論的には、混成電位 E_2 が数mVでも孔食電位 E_1 よりも卑な値であるとき、A1合金製チューブを防食することが可能である。A1合金製チューブ材又は犠牲陽極材のどちらに混成電位 E_2 が傾くかは、アノード/カソード面積比、双方の電位差、水溶液の比抵抗やpH、分極特性、溶存酸素量等に応じて複雑に変化する。

【0009】たとえば、分極抵抗の小さい材料では孔食電位と自然電位との差が小さく、環境条件が多少変動することに応じて容易に重なる現象が生じる。その結果、孔食が発生する。また、液の中にCuイオンを含むような場合には、たとえ分極抵抗の大きな材料であっても材料表面にCuが析出することにより自然電位が貴に移行し、自然電位が臨界孔食電位に重なることもある。このように腐食性の液中では、しばしば自然電位=孔食電位となることがある。犠牲陽極は、表面が腐食されること

によって被防食体であるA1合金製チューブの内面を保護する。この陰極防食の過程で犠牲陽極の表面に腐食生成物が付着し、犠牲陽極の自然電位を貴の方向に移行させる。その結果、混成電位 E_2 が孔食電位 E_1 を超えて上昇する場合もある。

【0010】被防食体であるA1合金製チューブと犠牲陽極との間に流れる電流は、両者の間の距離に応じて変化している。すなわち、A1合金製チューブと犠牲陽極との間の距離が小さい箇所では電流密度が比較的大きいが、A1合金製チューブと犠牲陽極とが大きく離れている箇所では電流密度が小さく所与の防食作用が発揮されない。塩類を含む水溶液のように比抵抗が小さい水溶液では、犠牲陽極の防食作用に与える距離の影響は小さい。しかし、比抵抗の大きな水道水等の水溶液に接触する腐食系では、距離による影響が大きく現れ、犠牲陽極から遠い箇所にあるA1合金製チューブの内面に孔食が発生する。本発明者等は、腐食条件が複雑に変化するラジエータ内部の確実な防食を図るべく種々調査・研究した。その結果、チューブ材及び犠牲陽極材の混成電位 E_2 とチューブ材の孔食電位 E_1 との間に 20 mV 以上の電位差 $\Delta E (=E_1 - E_2)$ をもたせるとき、チューブ内面に接触する水溶液の水質、温度、流速、pH、溶存酸素等が多少変わっても、チューブ内面を確実に防食できることを見出した。電位差 ΔE が 20 mV 以上であるとき、水溶液の状態やチューブ内面における電圧降下等の影響を受けることなく、チューブ内面が全域にわたって孔食電位 E_1 よりも卑に維持される。

【0011】電位差 ΔE を 20 mV 以上に確保するため、チューブ材及び犠牲陽極材との材質の組合せを特定し、チューブ内面の表面積 S_1 と犠牲陽極の表面積 S_2 との間に面積比 $S_2/S_1 = 0.1 \sim 3$ の関係を維持することが必要である。面積比 $S_2/S_1 = 0.1 \sim 3$ は、多数の実験結果から見いだされた関係式であるが、一般的には図2に示すように混成電位 E_1 に影響を与える。すなわち、チューブ内面に比較して表面積の大きな犠牲陽極を使用すると、面積比 S_2/S_1 が大きくなり、混成電位 E_2 は、図2(a)に示すように孔食電位 E_1 よりも卑になる。そのため、被防食体であるチューブ内面に孔食が発生しない。これに対し、表面積の小さい犠牲陽極を取り付けたものでは、面積比 S_2/S_1 が小さく、チューブと犠牲陽極とを合成した混成電位 E_2 が孔食電位 E_1 よりも貴になり、孔食が発生する。

【0012】混成電位 E_2 と孔食電位 E_1 との電位差 $\Delta E (=E_1 - E_2)$ による影響は、たとえば図3に示す逆T字形試験片を使用して測定することができる。図3では、平坦なチューブ材1の中央部に犠牲陽極材2をろう付けした逆T字形の試験片を使用している。符番3は、ろう付けによって形成されたフィレットである。犠牲陽極材2の端部に導線を介して電圧計4を接続し、逆T字形試験片を水溶液5に浸漬する。なお、チューブ材1の

反対側表面及び導線接続部には、電流の回り込みや短絡を防止するため絶縁シールを施す。チューブ材1側の電位を飽和カロメル電極等の標準電極6を使用し測定する。犠牲陽極材2から最も遠い箇所 P_1 におけるチューブ材1の孔食を抑制できれば、所期の防食作用が得られたことになる。このようにして、表面積が種々異なる犠牲陽極材2をチューブ材1にろう付けした複数の逆T字形試験片の孔食状況を調査し、予め求めたチューブ材1と犠牲陽極2との混成電位 E_2 との関係を求めることにより、混成電位 E_2 に及ぼす面積比 S_2/S_1 の影響を調べることができる。図3の逆T字形試験片を上側に丸めて扁平にしたものが、犠牲陽極を内在させたチューブに相当する。

【0013】このような試験結果から、面積比 S_2/S_1 を0.1～3に維持し、且つ ΔE が20mV以上になるようにチューブ材1及び犠牲陽極2の材質を選択することにより、A1合金製チューブの孔食が安定的に抑制されることを解明した。これは、面積比 S_2/S_1 が0.1～3に維持されるとき、ラジエータの使用形態において腐食電流密度以上の電流が最遠部 P_1 まで確実に供給され、陰極防食が図られることを示す。面積比 S_2/S_1 が0.1未満になると、犠牲陽極作用が不足し、十分な防食電流が流れない。逆に、3を超える面積比 S_2/S_1 では、チューブの内部空間に占める犠牲陽極の断面積が大きくなりすぎ、管路内の通水抵抗が増加する。その結果、ラジエータとしての熱交換能が損なわれる。

【0014】また、ラジエータチューブが長手方向に関し均一に防食作用を受けるように、犠牲陽極をラジエータチューブの全長にわたって設けることが好ましい。或いは、最遠部の混成電位 E_2 と孔食電位 E_1 との間に電位差 $\Delta E \geq 20\text{mV}$ が維持される条件下で長手方向に関して複数の分割された犠牲陽極を、チューブ内面に取り付けることも可能である。チューブ内面に長手方向全長にわたって犠牲陽極を取り付けるとき、管路の何れの箇所においても面積比 $S_2/S_1 = 0.1 \sim 3$ を維持することが容易になる。チューブ材としては、特に本発明を拘束するものではないが、ろう付け性を阻害しない範囲で1000系合金、2000系合金、3000系合金、6000系合金、7000系合金及びこれらの合金系のクラッド材等が使用される。また、Si、Fe、Cu、Mn、Mg、Ti、Zr等の微量添加元素を加えた合金を使用することも可能である。

【0015】犠牲陽極の材質も、本発明を拘束するものではなく、ろう付け性を阻害しない範囲で20mV以上

の電位差 ΔE でA1合金製チューブを貴な電位に維持する限り、Al、Zn、Mg或いはこれらの合金を使用することができる。ただし、狭隘なチューブの内部空間に装着することから、ろう付け等によって大きな接合強度で取り付けることができる加工性の良好なA1合金が好適である。たとえば、A1合金を犠牲陽極として使用するとき、Zn含有量の増加に伴って防食作用が向上する。犠牲陽極は、チューブ内を流れる液体の圧力に耐える厚み、具体的には20 μm 以上の厚みをもっていれば、所与の目的が達成される。犠牲陽極は、種々の方法でチューブ内面に取り付けられる。たとえば、カシメ、ねじ込み等の機械的な固着手段によって犠牲陽極を取り付けても良い。しかし、作業性を考慮するときろう付けが好ましい。

【0016】チューブ内面に対する犠牲陽極のろう付けは、チューブ内面、すなわち接液側、或いはチューブに取り付けられる犠牲陽極の少なくとも表面にSiを含ませたものを使用することにより容易に行われる。このような材料としては、たとえば7～10%程度のSiを含有させたAl-Si系ろう材層を張り合せたクラッド材が使用される。接合界面にAl-Si合金層が存在するとき、非腐食性のフラックスを塗布した後、チューブと犠牲陽極とを所定形状に組み立て、全体を加熱することによってチューブに犠牲陽極がろう付けされる。具体的には、ノコロック法が好適なろう付け方法である。

【0017】

【実施例】

実施例1：Al-1.2%Mn合金を芯材とし、両面にクラッド率10%でAl-10%Si系ろう材層を積層した板厚250 μm のクラッド材をラジエータチューブに使用した。また、犠牲陽極としては、板厚60 μm のAl-1%Zn合金板を使用した。図4～12に示すように、犠牲陽極7を種々の形態でチューブ8の内面にろう付けした。ろう付け後のチューブ8を耐食性評価試験に供した。耐食性評価試験には、Clイオン1000ppm、 SO_4 イオン1000ppm及びCuイオン10ppmを含む水溶液を塩化第二鉄でpH3に調製した腐食液を使用した。88℃に保持した腐食液を流速35リットル/分で8時間流した後、16時間休止することを1サイクルとし、腐食液の循環及び循環停止を180サイクル繰り返した。試験終了後、チューブ内面に発生した孔食深さを測定し、耐食性を判定した。調査結果を示す表1から明らかなように、何れの例においても孔食は実質的に発生していなかった。

【表1】

表1: チューブ材及び犠牲陽極材の組合せと孔食発生状況

試験 番号	図番	チューブ材の構成			犠牲陽極	100サイクル 経過後の孔食深さ (μm)
		ろう材	芯材	皮材		
1	4	Al-10%Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-1%Zn	<10
2	5	〃	〃	〃	〃	<10
3	6	〃	〃	〃	〃	<10
4	7	〃	〃	〃	〃	<10
5	8	〃	〃	〃	〃	<10
6	9	〃	〃	〃	〃	<10
7	10	〃	〃	〃	〃	<10
8	11	〃	〃	〃	〃	<10
9	12	〃	〃	〃	〃	<10
10	13	〃	〃	〃	〃	<10
11	14	〃	〃	〃	〃	<10

【0018】チューブ材及び犠牲陽極材に、ろう付け時の加熱を想定して600℃に3分間保持する加熱を施した後、同じ腐食試験液に浸漬した。浸漬後500時間が経過した時点で、チューブ材及び犠牲陽極材それぞれの自然電位を測定した。また、チューブ材及び犠牲陽極材をろう付けすることにより作製した図3の逆T字形試験片を同じ腐食試験液に浸漬し、同様に500時間後の最遠部P₁における混成電位を測定した。そして、電位差

ΔE と孔食発生との関係を調査した。これらの調査結果を、表2に示す。この腐食液中では、浸漬と同時にチューブ材及び犠牲陽極材単独の場合に孔食の発生が検出されるため、孔食電位≡自然電位として表示した。表2から明らかなように、試験番号1～11においては、何れも電位差 ΔE が20mV以上に維持されており、チューブ内面に孔食の発生が検出されなかった。

【表2】

表2： 犠牲陽極／チューブの面積比が電位及び孔食に与える影響

試験 番号	図番	面積比 S_2 / S_1	測定箇所に対応した電位 (-mV vs SCE)			電位差 ΔE	孔食発生 の有無*
			チューブ内面 自然電位	犠牲陽極 自然電位	最遠部混成電位		
1	4	0.23	650	752	710	60	なし
2	5	0.91	〃	〃	731	81	なし
3	6	0.59	〃	〃	712	62	なし
4	7	0.83	〃	〃	722	72	なし
5	8	1.10	〃	〃	733	83	なし
6	9	1.33	〃	〃	740	90	なし
7	10	2.38	〃	〃	745	95	なし
8	11	1.67	〃	〃	737	87	なし
9	12	0.42	〃	〃	708	58	なし
10	13	2.00	〃	〃	742	92	なし
11	14	0.71	〃	〃	720	70	なし

注： 逆T字形試験片のチューブ材に発生する孔食
自然電位 ≡ 孔食電位

【0019】実施例2：犠牲陽極としてAl-2%Zn合金を使用する他は、実施例1と同じ条件下で腐食試験を行った。試験結果を、表3に示す。また、同様にチューブ材及び犠牲陽極材それぞれの自然電位及び最遠部の

混成電位を測定し、電位測定結果と孔食発生状況との関係を表4に示す。

【表3】

表3: チューブ材及び犠牲陽極材の組合せと孔食発生状況

試験 番号	図番	チューブ材の構成			犠牲陽極	100サイクル 経過後の孔食深さ (μm)
		ろう材	芯材	皮材		
12	4	Al-10%Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-2%Zn	孔食発生せず
13	5	〃	〃	〃	〃	孔食発生せず
14	6	〃	〃	〃	〃	孔食発生せず
15	7	〃	〃	〃	〃	孔食発生せず
16	8	〃	〃	〃	〃	孔食発生せず
17	9	〃	〃	〃	〃	孔食発生せず
18	10	〃	〃	〃	〃	孔食発生せず
19	11	〃	〃	〃	〃	孔食発生せず
20	12	〃	〃	〃	〃	孔食発生せず
21	13	〃	〃	〃	〃	孔食発生せず
22	14	〃	〃	〃	〃	孔食発生せず

【表4】

表4: 犠牲陽極／チューブの面積比が電位及び孔食に与える影響

試験 番号	図番	面積比 S_2/S_1	測定箇所に対応した電位 (-mV vs SCE)			電位差 ΔE	孔食発生 の有無*
			チューブ内面 自然電位	犠牲陽極 自然電位	最遠部混成電位		
12	4	0.23	650	765	701	51	なし
13	5	0.91	〃	764	710	60	なし
14	6	0.59	〃	765	703	53	なし
15	7	0.83	〃	768	720	70	なし
16	8	1.10	〃	770	725	75	なし
17	9	1.33	〃	772	738	88	なし
18	10	2.38	〃	768	760	110	なし
19	11	1.67	〃	764	741	91	なし
20	12	0.42	〃	765	671	21	なし
21	13	2.00	〃	765	745	95	なし
22	14	0.71	〃	766	721	73	なし

注: 逆T字形試験片のチューブ材に発生する孔食
自然電位 ≡ 孔食電位

【0020】実施例3: 表5に示すようにチューブ材及び犠牲陽極材の組み合わせを種々変えたものについて、

実施例1と同様に腐食試験した。その結果、何れの例においても、孔食が発生せず、或いは発生した孔食も10 μ m未満のごく軽微なものであった。また、このときのチューブ材及び犠牲陽極材それぞれの自然電位及び最遠

部の混成電位を測定し、電位測定結果と孔食発生状況との関係を表6に示す。この場合も、電位差 ΔE を20mV以上とすることにより、確実に防食が図られている。

【表5】

表5： チューブ材及び犠牲陽極材の組合せと孔食発生状況

試験 番号	図番	チューブ材の構成			犠牲陽極	100サイクル 経過後の孔食深さ (μ m)
		ろう材	芯材	皮材		
23	4	Al-10%Si/Al-1.2%Mn (250 μ m)の2層			Al-10%Si-2%Zn	孔食発生せず
24	4	Al-10%Si/Al-1.2%Mn (200 μ m)の2層			Al-10%Si-1%Zn	<10
25	4	Al-10%Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-0.01%In	<10
26	4	〃	〃	〃	Al-0.01%Bi	<10
27	7	〃	〃	〃	Al-0.01%Sn	<10
28	7	(注1)			Al-0.1%In	孔食発生せず
29	7	(注2)			Al-0.1%Sn	孔食発生せず

注1： Al-10%Si/99.9% Al/Al-1.2%Mn-0.5%Mg/Al-10%Siの4層クラッド材

注2： Al-10%Si/99.9% Al/Al-1.2%Mn-0.5%Mg/99.9% Al/Al-10%Siの5層クラッド材

【表6】

表6： 犠牲陽極／チューブの面積比が電位及び孔食に与える影響

試験 番号	図番	面積比 S_2/S_1	測定箇所に対応した電位 (-mV vs SCE)			電位差 ΔE	孔食発生 の有無*
			チューブ内面 自然電位	犠牲陽極 自然電位	最遠部混成電位		
23	4	0.23	675	770	712	37	なし
24	4	〃	668	725	698	30	なし
25	4	〃	650	720	685	35	なし
26	4	〃	651	723	689	38	なし
27	7	0.83	650	708	682	32	なし
28	7	〃	659	787	751	92	なし
29	7	〃	660	735	722	62	なし

注： 逆T字形試験片のチューブ材に発生する孔食
自然電位 \equiv 孔食電位

【0021】実施例4： Al-10%Si合金をAl-1.2%Mn合金芯材の両面に積層したクラッド材でチューブを作製し、表7に示すように種々の組成をもつ犠牲陽極をチューブ材の内面にろう付けした。そして、実施例1と同様に腐食試験を行った。試験結果を、表7に併せ示す。また、チューブ材及び犠牲陽極材それぞれの

自然電位及び最遠部の混成電位を測定し、電位測定結果と孔食発生状況との関係を表8に示す。この場合も、電位差 ΔE を20mV以上とすることにより、確実に防食が図られている。

【表7】

表7: チューブ材及び犠牲陽極材の組合せと孔食発生状況

試験 番号	図番	チューブ材の構成			犠 牲 陽 極	100サイクル 経過後の孔食深さ (μm)
		ろう材	芯 材	皮材		
30	4	Al-10%Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-0.01%Pb	13
31	5	〃	〃	〃	Al-0.1%Pb	<10
32	6	〃	〃	〃	Al-0.01%Ca	<10
33	7	〃	〃	〃	Al-0.1%Ca	孔食発生せず
34	8	〃	〃	〃	Al-0.01%Ga	<10
35	9	〃	〃	〃	Al-0.15%Ga	孔食発生せず
36	10	〃	〃	〃	Al-0.1%In	孔食発生せず
37	11	〃	〃	〃	Al-0.1%Bi	孔食発生せず
38	12	〃	〃	〃	Al-0.1%Sn	孔食発生せず
39	13	〃	〃	〃	Al-0.02%In-0.05%Mg	孔食発生せず
40	14	〃	〃	〃	Al-1%Zn-0.1%Mg	孔食発生せず

【表8】

表8: 犠牲陽極/チューブの面積比が電位及び孔食に与える影響

試験 番号	図番	面積比 S_2/S_1	測定箇所に対応した電位 (-mV vs SCE)			電位差 ΔE	孔食発生 の有無*
			チューブ内面 自然電位	犠牲陽極 自然電位	最遠部混成電位		
30	4	0.23	650	715	672	22	なし
31	5	0.91	〃	740	704	54	なし
32	6	0.59	〃	685	678	28	なし
33	7	0.83	649	743	710	61	なし
34	8	1.10	650	681	680	30	なし
35	9	1.33	648	789	750	102	なし
36	10	2.38	650	807	786	136	なし
37	11	1.67	651	757	738	87	なし
38	12	0.11	650	776	689	39	なし
39	13	2.00	〃	781	754	104	なし
40	14	0.71	651	761	713	62	なし

注: 逆T字形試験片のチューブ材に発生する孔食
自然電位 \equiv 孔食電位

【0022】比較例: 本発明の作用・効果を確認するため、面積比 S_2/S_1 が0.1未満となるように犠牲陽

極をろう付けしたチューブ（試験番号41及び44）、チューブ材と同じ材質のインナーフィンを取り付けたチューブ（試験番号42及び43）、及び犠牲陽極等のインナーフィンを取り付けていないチューブ（試験番号45）について、実施例1と同様に腐食試験を行った。試

験結果を示す表9から明らかなように、試験番号42～45のチューブには管壁を貫通する孔食が発生していた。また、試験番号41のチューブでも、深さ198 μ mに達する大きな孔食が発生していた。

【表9】

表9： チューブ材及び犠牲陽極材の組合せと孔食発生状況

試験番号	図番	チューブ材の構成			犠牲陽極材	100サイクル経過後の孔食深さ(μ m)
		ろう材	芯材	皮材		
41	12	Al-10%Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-1%Zn	198
42	7	〃	〃	〃	Al-1.2%Mn	貫通
43	10	Al-10%Si/Al-1.2%Mn の2層			Al-10%Si-1.2%Mn	貫通
44	12	Al-10%Si	Al-1.2%Mn	Al-10%Si	Al-2%Zn-0.05%In	貫通
45	なし	〃	〃	Al-1%Zn	なし	貫通

注：試験番号45は、従来のラジエータ

【0023】これらチューブについてチューブ内面及び犠牲陽極の自然電位（使用した腐食液中においては、孔食電位にはほぼ等しい）を測定すると共に、犠牲陽極がろう付けされたチューブの最遠部混成電位を測定した。そして、孔食電位と混成電位の電位差 ΔE を孔食発生状況と対比したところ、表10に示すような関係があることが判った。すなわち、面積比 S_2/S_1 が0.1未満の

試験番号41及び44や電位差 ΔE が不足する試験番号42及び43では、何れも孔食が発生していた。また、防食作用を呈するAl-Zn合金層を積層したクラッド材で作製された試験番号45のラジエータチューブにおいても、同様に管壁を貫通する孔食が発生していた。

【表10】

表10： 犠牲陽極／チューブの面積比が電位及び孔食に与える影響

試験番号	図番	面積比 S_2/S_1	測定箇所に対応した電位 (-mV vs SCE)			電位差 ΔE	孔食発生 の有無*
			チューブ内面 自然電位	犠牲陽極 自然電位	最遠部混成電位		
41	12	0.09	650	750	664	14	あり
42	7	0.83	〃	670	658	8	〃
43	10	2.38	675	643	655	-20	〃
44	12	0.01	650	630	672	22	〃
45	なし	-	720	-	-	-	〃

注： 逆T字形試験片のチューブ材に発生する孔食
自然電位 \approx 孔食電位

【0024】表9及び表10の結果を実施例1～4の結果と比較するとき、電位差 ΔE を20mV以上に維持し且つ面積比 S_2/S_1 を0.1～3の範囲にすると、チューブの内面を孔食から確実に防止できることが判る。

【0025】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明において

は、電位差 $\Delta E \geq 20$ mV及び面積比 $S_2/S_1 = 0.1 \sim 3$ の条件下でチューブ内面に犠牲陽極を取り付けることによって、チューブ内面の孔食が確実に抑制されるAl合金製ラジエータが得られる。このラジエータにおいては、従来のZn含有層を積層したクラッド材にみられるように薄肉化に伴って発生する問題がなく、強度に重点をおいた材料選択が可能となる。そのため、小型

化、軽量化に適したラジエータが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 チューブ材及び犠牲陽極の分極曲線

【図2】 孔食電位 E_1 と混成電位 E_2 との電位差に面積比 S_2/S_1 が与える影響

【図3】 最遠部の混成電位を測定する状態を説明する図

【図4】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

【図5】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

【図6】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

【図7】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

【図8】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

【図9】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

【図10】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

【図11】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

【図12】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

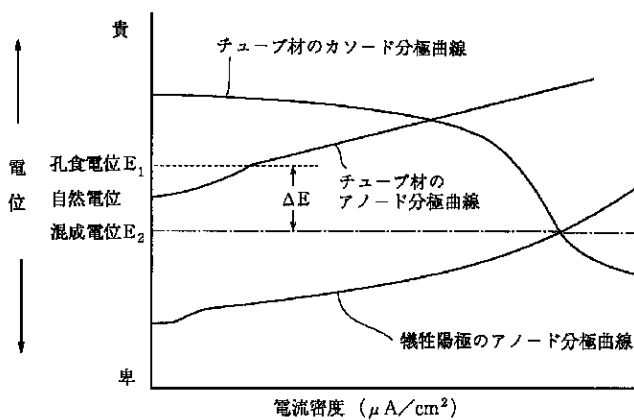
【図13】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

【図14】 チューブ内面に対する犠牲陽極の取付け例

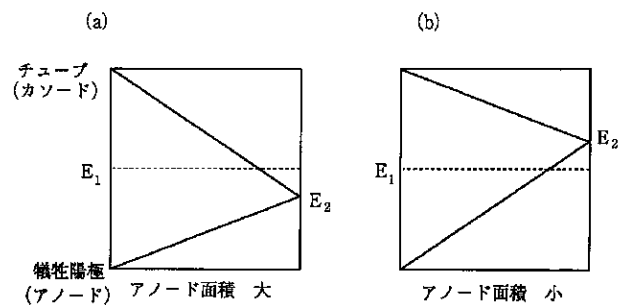
【符号の説明】

7：犠牲陽極 8：A1合金製のチューブ

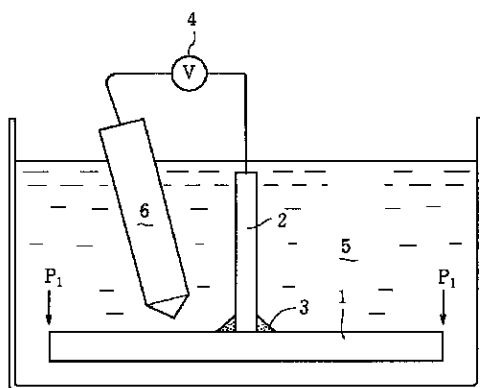
【図1】



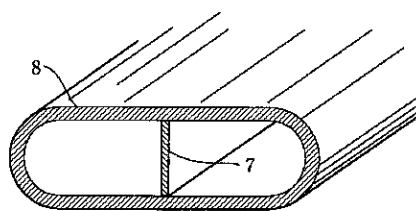
【図2】



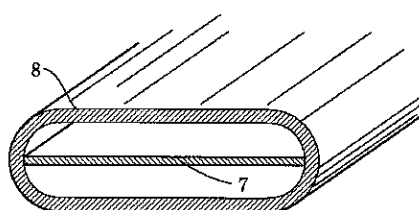
【図3】



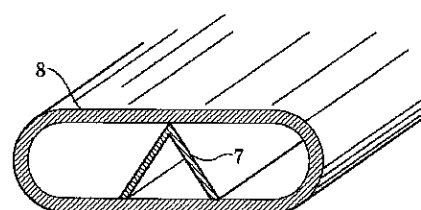
【図4】



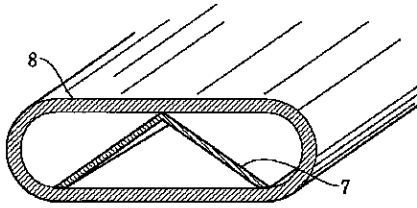
【図5】



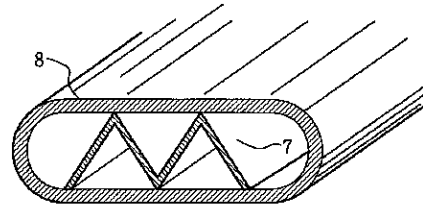
【図6】



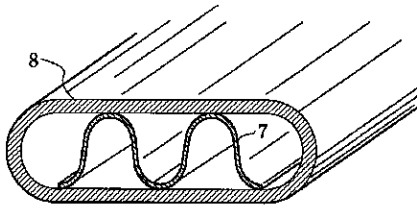
【図7】



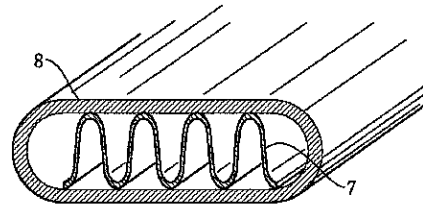
【図8】



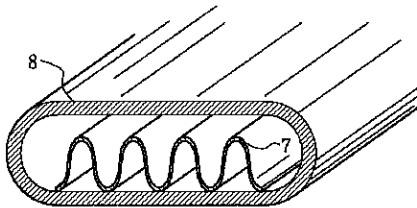
【図9】



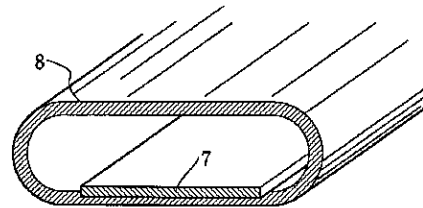
【図10】



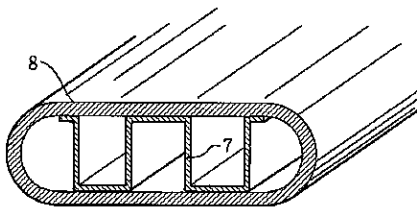
【図11】



【図12】



【図13】



【図14】

