

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 82 03068

⑤4 Tubes pour condenseurs ou échangeurs de chaleur en alliages de cuivre résistant à la corrosion et procédé pour leur fabrication.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl. ³). F 28 F 19/06, 21/08; F 28 B 1/02; F 28 D 7/00;
C 23 F 7/02; C 22 F 1/08.

⑫② Date de dépôt..... 24 février 1982.

⑫③ ⑫② ⑫① Priorité revendiquée : *Luxembourg, 25 février 1981, n° 83 165.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 34 du 27-8-1982.

⑦① Déposant : SOCIETE ANONYME DES USINES A CUIVRE ET A ZINC DE LIEGE, résidant en Belgique.

⑦② Invention de : Yves Andrien, Roger Balon et Christian Triquet.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Netter,
40, rue Vignon, 75009 Paris.

5 Tubes pour condenseurs ou échangeurs de chaleur en alliages de cuivre résistant à la corrosion et procédé pour leur fabrication.

La présente invention concerne, à titre de produits nouveaux, des tubes pour condenseurs ou échangeurs de chaleur en alliages de cuivre, présentant de bonnes propriétés de résistance à la corrosion. Suivant une forme d'exécution particulière, elle concerne des tubes en un matériau autre que le cuivre, par exemple en acier inoxydable ou en un métal ou alliage non cuivreux adéquat, doublés intérieurement d'un alliage de cuivre rendu résistant à la corrosion, ces tubes composites pouvant être utilisés notamment pour les condenseurs du circuit secondaire des centrales thermiques à réacteur nucléaire. L'invention porte également sur un procédé pour la fabrication des tubes simples ou composites mentionnés ci-dessus.

Les condenseurs et échangeurs de chaleur installés dans les centrales électriques, dans les raffineries de pétrole, à bord des navires ou dans l'industrie chimique, les stations de dessalement, etc. doivent répondre à des conditions d'exploitation sévères et notamment résister à la corrosion. L'emploi d'alliages de cuivre, utilisés en principe à l'état recuit, pour la fabrication des tubes de ces condenseurs et échangeurs de chaleur est particulièrement attrayant, notamment du fait que la toxicité relative de ces alliages empêche la fixation de crustacés ou autres organismes vivants provenant de l'eau de mer, d'estuaire ou de rivière servant au refroidissement. Parmi ces alliages, on peut mentionner par exemple les laitons 70 Cu - 30 Zn, 70 Cu - 29 Zn - 1 Sn, 76 Cu - 22 Zn - 2 Al, les cupronickels 90 Cu - 10 Ni + 1 Fe, 66 Cu - 30 Ni - 4 Fe et les bronzes d'aluminium 92 Cu - 6 Al - 2 Ni ou 84 Cu - 15 Al - 1 As.

On sait que diverses formes de corrosion peuvent atteindre la surface interne des tubes pour échangeurs, notamment

l'érosion par des particules de sable, la corrosion généralisée due à des agents chimiques corrosifs contenus dans l'eau, la corrosion localisée provoquée par turbulence de l'eau de réfrigération ou par des piqûres provenant de la sédimentation
5 de particules étrangères au tube, par exemple des particules de fer véhiculées par l'eau de refroidissement. On observe aussi quelquefois une corrosion par piqûres due à un dépôt de particules de carbone provenant de la distillation des huiles d'étirage lors du recuit des tubes.

10 Un problème de corrosion par piqûres de ce genre se présente d'ailleurs dans les centrales nucléaires utilisant le procédé WESTINGHOUSE et employant des tubes en alliages de cuivre pour le refroidissement du fluide du circuit secondaire au moyen d'eau de mer, d'estuaire ou de rivière. Cette
15 eau passe à l'intérieur des tubes condenseurs et refroidit le fluide du circuit secondaire; celui-ci passe alors dans le générateur de vapeur qui est chauffé par un fluide de circuit primaire, radioactif, qui circule à l'intérieur d'un faisceau de tubes en épingle en inconel (Ni-Cr-Fe). Des traces de cuivre
20 (au-dessus de 5 ppb (parties par milliard) qui se dissolvent depuis l'extérieur des tubes condenseurs en alliages de cuivre dans le circuit secondaire de la centrale contribuent à former des dépôts dans le générateur de vapeur et de la corrosion sous ces dépôts. Les tubes en inconel, à l'intérieur desquels se
25 trouve le circuit radioactif, peuvent ainsi être attaqués. Jusqu'à présent, ce problème n'a pu être résolu par une épuration en continu de l'eau du circuit secondaire ou en évitant l'emploi d'alliages de cuivre comme tubes condenseurs des centrales WESTINGHOUSE, malgré les avantages que procurent ces
30 alliages pour l'utilisation d'eau de mer, d'estuaire ou de rivière.

Divers moyens ont été étudiés pour essayer d'éviter la corrosion des tubes condenseurs ou échangeurs de chaleur en alliages de cuivre réduits. Il est admis, de façon générale,

qu'il est souhaitable qu'il se forme en service, à l'intérieur de ces tubes, une couche protectrice de sels qui doit être aussi adhérente que possible au métal de base. L'insuffisance de la couche protectrice naturelle des tubes en alliages de
5 cuivre est compensée dans bien des cas par un traitement au sulfate ferreux que l'on injecte à faible dose à l'entrée des condenseurs, mais on a constaté que cette technique n'empêche pas la corrosion par piqûres due au dépôt de carbone.

On a aussi proposé d'exposer les tubes, lors de leur
10 recuit en fabrication, à une atmosphère oxydante pour brûler le carbone et former un film protecteur d'oxyde de métal. Cette technique assure une protection suffisante pour le transport et le stockage des tubes, mais on constate qu'en service l'effet protecteur cesse assez rapidement.

15 La Demanderesse s'est efforcée dès lors de trouver un moyen permettant de produire des tubes condenseurs ou échangeurs de chaleur en alliages de cuivre exempts des défauts précités, ne provoquant pas de corrosion par piqûres ni par un autre processus et pouvant même, suivant une forme particulière de
20 réalisation de tubes composites, être utilisés dans les centrales nucléaires du type WESTINGHOUSE.

La présente invention vise à procurer des tubes pour condenseurs ou échangeurs de chaleur en alliages de cuivre présentant un revêtement intérieur d'oxyde, ayant de bonnes
25 propriétés de résistance à la corrosion, notamment à la corrosion par piqûres en eaux agressives, caractérisés par une teneur en carbone inférieure ou égale à $0,05 \text{ mg/dm}^2$, de préférence à $0,03 \text{ mg/dm}^2$, et par la présence d'un revêtement interne d'une épaisseur de $0,1$ à $3 \text{ }\mu\text{m}$ constitué d'oxydes adhérents
30 au métal de base.

On qualifie d'adhérent au métal de base un dépôt d'oxydes lorsqu'il est capable de supporter un pliage à 45° sans présenter de fissure apparente à l'examen visuel.

Les alliages de cuivre mis en oeuvre pour le production
35 desdits tubes consistent de préférence en alliages recuits

sous atmosphère oxydante après étirage. Comme on l'a dit précédemment, ce sont des laitons, des cupronickels ou du bronze d'aluminium.

S'il s'agit de tubes condenseurs utilisables pour le refroidissement du fluide du circuit secondaire dans une centrale nucléaire du type WESTINGHOUSE, la partie extérieure des tubes consiste en un matériau autre que le cuivre, par exemple de l'inconel, et est doublée intérieurement de bronze d'aluminium recuit, ne contenant pas plus de $0,05 \text{ mg/dm}^2$ de carbone et portant un revêtement interne d'une épaisseur de 0,1 à 3 microns constitué d'oxyde d'aluminium.

Les conditions nécessaires à l'invention comportent donc un nettoyage de l'intérieur des tubes pour abaisser la teneur en carbone à une valeur égale ou inférieure à $0,05 \text{ mg/dm}^2$ et l'exécution d'un recuit oxydant pour former une couche d'oxyde de métal adhérente ayant 0,1 à 3 microns d'épaisseur.

Des tests effectués suivant la méthode décrite par F.J. Cornell, G. Wildsmith et P.T. Gilbert "Pitting Corrosion in Copper Tubes in Cold Water Service" - Br. Corros. J., 1973, 8, septembre, montrent qu'il existe effectivement une relation entre la susceptibilité à l'apparition de piqûres isolées de certaines eaux froides et l'évolution dans le temps de la différence de potentiel qui s'établit entre la paroi interne du tube et une électrode disposée à l'intérieur de ce tube.

Les tests de la Demanderesse ont été réalisés avec une électrode argent/chlorure d'argent placée axialement dans le tube. L'eau utilisée présentait les caractéristiques suivantes :

	pH	7,5
	TH	40°F
30	TA	0°F
	TAC	26°F
	SO_4^{--}	45 mg/l
	Cl^-	70 - 135 mg/l
	CO_2	4 mg/l
35	Conductivité	650 à $800 \mu\Omega^{-1}/\text{cm}$.

Les résultats des essais réalisés au moyen de tubes en alliages Cu 89 Ni 10 Fe 1, d'une part nettoyés puis recuits sous atmosphère oxydante, d'autre part produits par la voie classique (recuit réducteur) sont les suivants :

	Temps écoulé jours	Tube nettoyé (0,03 mg C/dm ²) et oxydé	Tube non oxydé, recuit réducteur 0,06 mg C/dm ²
5	0	54 mV	160 mV
	3	45 mV	169 mV
	5	50 mV	192 mV
10	7	44 mV	209 mV

L'examen visuel des tubes testés a confirmé que les tubes nettoyés et oxydés ne présentaient pas de piqûres, tandis que les tubes ayant subi un recuit réducteur portaient de nombreuses amorces de corrosion.

15 Le tableau de résultats montre aussi que le tube nettoyé/
oxydé présente une résistance à la corrosion élevée et une
petite différence de potentiel (par exemple 44 mV), tandis que
le tube classique a une résistance à la corrosion par piqûres
réduite et une différence de potentiel élevée (par exemple
20 supérieure à 170 mV). D'une manière générale, il est avantageux
qu'au test effectué dans les conditions prescrites (pH > 7 et
conductivité 650-800 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$), la différence de potentiel
électrode axiale - surface interne du tube reste inférieure à
25 d'une eau très agressive.

Les résultats ci-dessus n'ont pas pu être obtenus au
moyen de tubes oxydés dont la teneur en carbone était supé-
rieure à 0,1 mg/dm². Il en a été de même, comme on le voit
au tableau, pour un tube de cupronickel 90/10 ayant une teneur
30 en carbone faible (< 0,1 mg/dm²) et non oxydé.

On en conclut que pour résister à la corrosion par piqûres,
les tubes doivent à la fois réunir les conditions ci-après :

- présenter une couche d'oxyde adhérente
- la couche d'oxyde doit être mince (0,1 à 3 μm)

- 6 -

- présenter une teneur en carbone inférieure ou égale à $0,05 \text{ mg/dm}^2$, de préférence comprise entre $0,00 \text{ mg/dm}^2$ et $0,03 \text{ mg/dm}^2$.

La couche d'oxyde a un effet très marqué sur l'adhérence
5 des sels qui se forment en service. On a pu constater qu'un
tube condenseur oxydé provoque toujours en service la formation
d'un film protecteur de sels adhérent au métal de base, tandis
qu'un tube non oxydé conduit aussi en service à la formation
de sels, mais ceux-ci ne sont pas adhérents et sont enlevés
10 par endroits par l'eau de circulation ce qui provoque locale-
ment des corrosions, là où le métal est mis à nu.

Enfin, on a pu constater encore que lorsque des parti-
cules étrangères, par exemple du fer, se trouvent sur la
surface interne des tubes condenseurs, ces particules peuvent
15 induire des piqûres de corrosion sur des tubes recuits norma-
lement en atmosphère réductrice mais n'induisent pas de corro-
sion quand les tubes ont été nettoyés et recuits en atmosphère
oxydante dans les conditions prescrites par l'invention.

En ce qui concerne l'application particulière de tubes
20 de condenseurs composites utilisables dans les centrales
nucléaires du type WESTINGHOUSE, on peut avantageusement -
suivant la présente invention - mettre en service un tube en
un matériau métallique autre que le cuivre, par exemple en
nickel ou en acier inoxydable, doublé intérieurement de bronze
25 d'aluminium nettoyé et recouvert d'une couche adhérente d'oxyde
d'aluminium ayant $0,1$ à $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

La présente invention porte aussi sur le procédé utilisé
pour produire les tubes en alliages de cuivre résistants à la
corrosion décrits plus haut.

30 D'une manière générale ce procédé comprend essentiellement
un nettoyage de la surface interne des tubes puis une opération
de recuit sous atmosphère oxydante donnant une couche adhérente
d'oxyde de $0,1$ à $3 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Le nettoyage intérieur des tubes, qu'il s'agisse de
35 laiton, de cupronickel ou de bronze d'aluminium, s'effectue

avantageusement par injection de vapeur d'eau dans les tubes, cette opération étant suivie d'une introduction d'air sec et enfin d'une exposition à des vapeurs condensantes de trichloréthylène.

5 Suivant une forme d'exécution adéquate, le nettoyage interne à la vapeur d'eau et à l'air sec s'effectue avant l'étirage final, qui est ensuite réalisé avec la quantité minimale de lubrifiant puis qui est suivi du nettoyage poussé au moyen de vapeurs de trichloréthylène.

10 Le recuit sous atmosphère oxydante est ensuite réalisé de manière à produire la formation d'une couche d'oxyde ayant de 0,1 à 3 microns d'épaisseur.

 Lorsque le tube est en laiton, on peut obtenir ce résultat en injectant un mélange d'air sec et de 55 % en volume d'oxygène pur à l'intérieur du tube, en écrasant les extrémités du tube et en faisant passer celui-ci à la vitesse de 14 m/heure dans un four à passage chauffé à 500°C et dont l'atmosphère est constituée d'un mélange de gaz naturel et d'air comprimé, sous pression.

20 Lorsque le tube est en cupronickel ou en bronze d'aluminium, le recuit oxydant est réalisé avantageusement en injectant un mélange d'air sec et de 35 % en volume d'oxygène pur, en écrasant les extrémités du tube et en faisant passer celui-ci à la vitesse de 14 m/heure pour les cupronickels et de
25 8 m/heure pour les bronzes d'aluminium dans un four à passage chauffé à 720-800°C pour les cupronickels et à 610°C pour les bronzes d'aluminium, et dont l'atmosphère est constituée de gaz naturel sans air.

 Pour mieux illustrer l'invention, on va donner ci-après
30 - à titre d'exemples non limitatifs - la description plus détaillée du procédé de fabrication de tubes suivant l'invention.

Procédé de fabrication

 Le procédé de traitement de tubes en alliages de cuivre
35 en vue de leur conférer une bonne résistance à la corrosion,

y compris à la corrosion par piqûres, comprend deux étapes principales : le nettoyage de la surface interne des tubes et l'opération de recuit sous atmosphère oxydante.

1. Nettoyage de la surface interne

5 Un brûleur (à gaz naturel par exemple) chauffe un serpent
tin en cuivre à l'intérieur duquel est injecté un courant
d'eau. L'eau se vaporise instantanément. La température est
d'environ 120°C et la pression de 12 kg/cm². Au moyen d'une
pompe, on introduit cette vapeur à l'intérieur des tubes à
10 traiter lorsqu'ils sont encore sous forme de rouleaux avant la
dernière passe d'étirage (réduction d'épaisseur de paroi et
réduction du diamètre extérieur). Pour un rouleau de 400 m
de longueur, la vapeur est introduite pendant 40 secondes.
Ensuite, on introduit de l'air sec à l'intérieur du rouleau
15 pendant 30 secondes.

Après ce nettoyage, les rouleaux subissent la dernière
passe d'étirage avec la quantité minimale de lubrifiant.
Les tubes sont ensuite sciés à la longueur voulue (400 mm de
plus que la longueur finie) et dressés, après quoi ils subissent
20 un dernier nettoyage poussé : ils sont liés en bottes et sus-
pendus pendant 20 minutes au-dessus de trichloréthylène liquide
chauffé à 200°C dans la vapeur de trichloréthylène qui surmonte
ce liquide. La botte est inclinée de 15° par rapport à l'hori-
zontale pour faciliter la circulation du solvant condensé sur la
25 paroi interne des tubes et son retour dans le bac de trichlor-
éthylène en y entraînant les dernières traces d'huile d'étirage.

2. Recuit en atmosphère oxydante pour l'intérieur des tubes

D'après le type d'alliage traité, il existe deux variantes :

- 30 a) pour les laitons (76 Cu-22 Zn-2 Al ou 70 Cu-29 Zn-1 Sn par
exemple) :
- on injecte à l'intérieur des tubes un mélange d'air sec et
de 55 % en volume d'oxygène pur
 - pendant que le gaz passe à l'intérieur des tubes, on
écrase les deux extrémités et on les ferme sur une
35 longueur de 200 mm chacune

- 9 -

- on place ensuite les tubes "en lit" sur une largeur de 1500 mm sur la sole transporteuse d'un four à passage chauffé à 500°C; la vitesse de passage des tubes est de 14 m/heure (ils restent environ 25 min dans la zone chaude, à 500°C); l'atmosphère injectée dans le four, en contact avec l'extérieur des tubes à traiter, est constituée d'un mélange de gaz naturel (à la pression de 2,5 kg/cm²) et d'air comprimé (à la pression de 7 kg/cm²)
- 5
- après leur passage dans le four, les tubes sont sciés à la longueur finie.
- 10

b) pour les cupronickels et les bronzes d'aluminium

- on injecte à l'intérieur des tubes un mélange d'air sec et de 35 % en volume d'oxygène pur
- pendant que le gaz passe à l'intérieur des tubes, on écrase les deux extrémités et on les ferme sur une longueur de 200 mm chacune
- 15
- on place ensuite les tubes "en lit" sur une largeur de 1500 mm sur la sole transporteuse d'un four à passage; les températures et les vitesses de passage des tubes dans le four dépendent de l'alliage traité :
- 20

Alliage	Température	Vitesse de passage
Cupronickel : 10 % Ni	720°C	14 m/h
20 % Ni	750°C	14 m/h
30 % Ni	800°C	14 m/h
Bronze d'aluminium : 6 % Al	610°C	8 m/h

- 25 - l'atmosphère injectée dans le four, en contact avec l'extérieur des tubes à traiter, est constituée de gaz naturel sans air.
- après leur passage dans le four, les tubes sont sciés à la longueur finie.

30 Application du produit au cas des tubes condenseurs pour les centrales nucléaires du type WESTINGHOUSE

Le tube est constitué de deux matériaux distincts.

A l'intérieur, en contact avec l'eau réfrigérante de l'estuaire ou de la mer, la résistance à la corrosion, à l'érosion par le

sable et aux piqûres est assurée par tube oxydé intérieurement en bronze d'aluminium (92 Cu-6 Al-2 Ni) contenant moins de 0,05 mg/dm² de carbone et recouvert à l'intérieur d'une couche d'alumine dure qui résiste à l'abrasion, forme en service des films protecteurs adhérents au métal de base et s'oppose au dépôt de coquillages et de crustacés (anti-fouling).

L'extérieur du tube est formé par un matériau ne contenant pas de cuivre, par exemple du nickel déposé par électrolyse ou un tube en acier inoxydable placé par co-étirage avec le tube intérieur.

Revendications

- 5 1. Tubes pour condenseurs ou échangeurs de chaleur en alliages de cuivre présentant un revêtement intérieur d'oxydes, ayant de bonnes propriétés de résistance à la corrosion, notamment à la corrosion par piqûres en eaux agressives, caractérisés par une teneur en carbone inférieure ou égale à 0,05 mg/dm² et la présence d'un revêtement interne d'une épaisseur de 0,1 à 3 microns constitué d'oxydes adhérents au
- 10 métal de base.
2. Tubes pour condenseurs ou échangeurs de chaleur en alliages de cuivre suivant la revendication 1 caractérisés en ce qu'ils sont formés d'alliages de cuivre recuits sous atmosphère oxydante après étirage.
- 15 3. Tubes pour condenseurs ou échangeurs de chaleur en alliages de cuivre suivant l'une des revendications 1 et 2 caractérisés en ce qu'ils sont formés d'alliages de cuivre consistant en laitons, en cupronickels ou en bronzes d'aluminium.
- 20 4. Tubes pour condenseurs ou échangeurs de chaleur suivant l'une des revendications 1 et 2 caractérisés en ce qu'ils consistent en un tube ou en un matériau métallique autre que le cuivre, par exemple en nickel ou en acier inoxydable, doublé intérieurement de bronze d'aluminium nettoyé et recouvert d'une couche d'oxyde d'aluminium ayant 0,1 à
- 25 3 µm d'épaisseur, utilisé notamment dans les condenseurs du circuit secondaire des centrales thermiques à réacteur nucléaire.
5. Tubes pour condenseurs ou échangeurs de chaleur
- 30 suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisés en ce que la différence de potentiel électrode axiale - surface interne du tube selon le test décrit dans "Pitting Corrosion in Copper Tubes in Cold Water Service" - F.J. Cornwell, G. Wildsmith et P.T. Gilbert dans British Corrosion Journal,
- 35 1973, Vol. 8, septembre, reste inférieure à 100 mV, même en

présence d'une eau froide, dure et agressive dont le pH est égal ou supérieur à 7 et la conductivité électrique comprise entre 650 et 800 $\mu\Omega^{-1}/\text{cm}$.

- 5 6. Procédé de fabrication de tubes suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'il comprend essentiellement un nettoyage de la surface interne des tubes puis une opération de recuit sous atmosphère oxydante donnant une couche adhérente d'oxyde de 0,1 à 3 μm d'épaisseur.
- 10 7. Procédé de fabrication de tubes suivant la revendication 6 caractérisé en ce que le nettoyage des tubes s'effectue par injection de vapeur d'eau dans les tubes, cette opération étant suivie d'une introduction d'air sec et enfin d'une exposition à des vapeurs condensantes de trichloréthylène.
- 15 8. Procédé de fabrication de tubes suivant la revendication 7 caractérisé en ce que le nettoyage interne à la vapeur d'eau et à l'air sec s'effectue avant l'étirage final, qui est ensuite réalisé avec la quantité minimale de lubrifiant puis qui est suivi du nettoyage poussé au moyen de vapeurs de
- 20 trichloréthylène.
9. Procédé de fabrication de tubes suivant l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que, lorsqu'il est appliqué à des tubes en laitons, le recuit sous atmosphère oxydante s'effectue par injection d'un mélange
- 25 d'air sec et de 55 % en volume d'oxygène pur à l'intérieur des tubes, écrasement des extrémités des tubes et passage des tubes à la vitesse de 14 m/heure dans un four à passage chauffé à 500°C et dont l'atmosphère est constituée d'un mélange de gaz naturel et d'air comprimé, sous pression.
- 30 10. Procédé de fabrication de tubes suivant l'une quelconque des revendications 6 à 8 caractérisé en ce que, lorsqu'il est appliqué à des tubes en cupronickels ou en bronzes d'aluminium, le recuit sous atmosphère oxydante s'effectue par injection d'un mélange d'air sec et de 35 % en volume d'oxygène

pur à l'intérieur des tubes, écrasement des extrémités des tubes et passage des tubes à la vitesse de 14 m/heure pour les cupronickels et de 8 m/heure pour les bronzes d'aluminium dans un four à passage chauffé à 720-800°C pour les cupronickels et
5 à 610°C pour les bronzes d'aluminium et dont l'atmosphère est constituée de gaz naturel sans air.