(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication: **0 493 280 B1**

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet: **06.12.95** (51) Int. Cl.[6]: **C23C 18/12**

(21) Numéro de dépôt: **91420463.1**

(22) Date de dépôt: **20.12.91**

(54) **Tubes de cuivre à resistance à la corrosion améliorée et procédé pour les obtenir.**

(30) Priorité: **26.12.90 FR 9016574**

(43) Date de publication de la demande:
01.07.92 Bulletin 92/27

(45) Mention de la délivrance du brevet:
06.12.95 Bulletin 95/49

(84) Etats contractants désignés:
DE ES GB IT

(56) Documents cités:
DE-A- 1 669 159
GB-A- 1 063 564

SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED Section Ch, Week 8443, 5 Décembre 1984 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M, AN 84-268821

(73) Titulaire: **TREFIMETAUX**
11 bis, rue de l'Hôtel de Ville
F-92400 Courbevoie (FR)

(72) Inventeur: **Leterrible, Pascal**
6, rue des Frères Planquais
F-27140 Gisors (FR)
Inventeur: **Negrerie, Marcel**
38 bis, rue la Fontaine
F-95240 Cormeille en Parisis (FR)

(74) Mandataire: **Mougeot, Jean-Claude et al**
PECHINEY
28, rue de Bonnel
F-69433 Lyon Cedex 03 (FR)

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

EP 0 493 280 B1

Description

DOMAINE DE L'INVENTION

L'invention concerne le domaine des tubes en cuivre utilisés pour le sanitaire, pour les échangeurs thermiques domestiques ou industriels et plus généralement les domaines d'utilisation de tubes en cuivre, ou alliages de cuivre, qui impliquent un chauffage localisé desdits tubes soit lors de leur montage, soit éventuellement lors de leur utilisation finale.

PROBLEME POSE

Il est connu que les tubes de cuivre chauffés localement à haute température présentent une sensibilité accrue à la corrosion.
Ainsi, lorsqu'un plombier doit déformer ou raccorder des tubes de cuivre, il opère a chaud en utilisant une source de chaleur généralement constituée d'une lampe à gaz (propane ou butane) ou encore d'un chalumeau oxy-acétylénique encore plus énergétique. Plus précisément, cette opération de chauffage localisé intervient lors du cintrage à chaud de tubes ou leur raccordement à l'aide de brasures, notamment de brasures fortes.
Dans ce dernier cas, les températures instantanées peuvent atteindre de 400 à 800 °C suivant les conditions opératoires, ce qui conduit à recuire partiellement le tube dans la zone la plus chauffée, d'où une grande sensibilisation à la corrosion à l'intérieur du tube, sur la surface interne de la partie chauffée.
En outre, sur le terrain, les conditions de chauffage du tube (température, durée) ne sont généralement pas bien maîtrisées. En effet, la température instantanée est appréciée par examen visuel de la couleur du tube, qui elle-même dépend beaucoup de la lumière ambiante. De plus, il peut se produire des conditions anormalement exagérées de chauffage, par exemple pour rattraper une soudure mal faite ou pour raccorder des tubes de diamètre très différent.
Dans tous les cas, il en résulte une aggravation du risque de corrosion par "pitting", ou piqûres du métal pouvant conduire à une perforation du métal, lorsque le tube est mis au contact d'une eau, même moyennement agressive pour le cuivre. De nombreux essais ont montré la relation entre les conditions de chauffage et la densité de piqûres qui apparaîssent ultérieurement au contact de l'eau.

ETAT DE LA TECHNIQUE

L'homme du métier connaît un certain nombre de procédés destinés à limiter la formation de films discontinus à l'intérieur des tubes, films néfastes pour la tenue à la corrosion, en particulier sous forme de piqûres.
Un procédé consiste à faire circuler dans le tube qui a subi un chauffage localisé à haute température, une atmosphère d'azote ou un brouillard d'eau et d'alcool,
Un autre procédé, connu sous le nom de "Gaz Flux" consiste à incorporer un produit réducteur directement dans le gaz combustible du chalumeau.
Ces deux procédés sont relativement contraignants par la nécessité d'équipements particuliers sur le terrain et de plus ne résolvent pas de manière satisfaisante le problème de corrosion posé.
On connaît aussi un procédé dans lequel on utilise des flux solides lors du chauffage, flux sous forme de poudres ou de pâtes constituées de produits corrosifs (HCl, HF par exemple) pour le cuivre. Mais cette utilisation doit obligatoirement s'accompagner d'un nettoyage des tubes pour éliminer les résidus de ces flux, sous peine d'entraîner une corrosion encore plus rapide due aux produits corrosifs.
L'utilisation de ces flux n'est d'ailleurs pas toujours possible en particulier pour certains types d'opérations de raccordement par brasage sur des batteries constituées de tubes de cuivre très minces et qui ne peuvent pas ensuite être nettoyés.
Par ailleurs, on connaît, par le document SU 1077-950-A, un traitement pour protéger le cuivre ou alliage de cuivre laminé durant les traitements thermiques qui suivent le laminage, de manière à éliminer les plaques d'oxydation. Pour cela, le cuivre laminé est soumis à un traitement électrolytique dans une solution aqueuse contenant de l'acide borique et du borax.

OBJET DE L'INVENTION

L'invention a pour objet un procédé de traitement de l'intérieur, et aussi éventuellement de l'extérieur, de tubes de cuivre lors de leur fabrication industrielle de manière à fournir à l'utilisateur un tube de

résistance améliorée à la corrosion sans que cet utilisateur n'ait à prendre de précautions particulières d'emploi, notamment lors de chauffages temporaires localisés nécessaires à la mise en forme des tubes ou à leur montage, ni à effectuer de traitements particuliers sur ces tubes après avoir effectué lesdits chauffages temporaires.

Les tubes obtenus selon l'invention permettent d'améliorer la durée de vie des tubes sans introduire de contraintes pour le client utilisateur, ce qui présente un grand intérêt pratique.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Selon l'invention, le traitement de tubes en cuivre ou alliage de cuivre destiné à améliorer leur tenue à la corrosion résultant d'un chauffage temporaire desdits tubes, est caractérisé en ce qu'on forme à la surface dudit tube une couche mince hydrophobe comprenant un composé du bore, inerte vis à vis du cuivre et formant de l'anhydride borique B_2O_3 lors dudit chauffage temporaire.

Un composé du bore inerte vis à vis du cuivre peut, selon l'invention, être choisi parmi les dérivés borés minéraux non-ioniques, typiquement B_2O_3, les dérivés organiques de l'acide borique, précurseurs de B_2O_3, conduisant à la formation de B_2O_3 par chauffage, en particulier dans les conditions dudit chauffage temporaire.

D'une part, la demanderesse a observé que les risques de corrosion sont liés à la présence de films discontinus soit de carbone, soit d'oxydes de cuivre obtenus pendant ledit chauffage localisé, la nature ou la composition chimique de ces derniers (en particulier, la teneur en CuO) ayant une grande influence sur l'épaisseur du film, sa morphologie et finalement sa plus ou moins grande adhérence.

D'autre part, elle a trouvé que pour résoudre ce problème, il fallait que B_2O_3 soit présent, en couche mince continue sur la surface interne du tube au cours du chauffage temporaire du tube (formation d'une couche liquide de B_2O_3 fondu), avec une épaisseur de couche avantageusement comprise entre 50 et 5000 Å, et comprise, de préférence, entre 100 et 1000 Å.

La demanderesse a en effet observé que B_2O_3 est la substance active qui améliore la tenue à la corrosion des tubes après chauffage temporaire.

Mais, la demanderesse a observé, de manière surprenante, que, pour être actif, il fallait que B_2O_3 soit à la fois à l'état très divisé et très finement et régulièrement réparti à la surface du tube, et pour cela, formé à partir de B_2O_3 ou d'un précurseur de B_2O_3 à l'état très divisé (en solution ou à l'état de fine dispersion), et que B_2O_3 ou son précurseur forme une couche mince hydrophobe à la surface du tube à protéger, une telle couche étant obtenue par application, sur la surface de tube à traiter, d'un mélange liquide hydrophobe comprenant B_2O_3 ou son précurseur et un solvant organique facilement éliminable.

On entend par solvant facilement éliminable un solvant éliminable entre la température ambiante et 200 °C.

Cependant, comme démontré par l'essai 4 qui correspond à l'art antérieur, l'utilisation de dérivés du bore qui conduisent à la formation de sels de cuivre, tels l'acide borique ou certains sels minéraux d'acide borique, ne convient pas pour résoudre le problème de l'invention.

En outre, elle a pu mettre en évidence l'intérêt de former une couche mince hydrophobe chargé en B_2O_3 ou précurseur. En effet, le caractère hydrophobe de la couche mince est un élément important de l'invention. Les raisons pour lesquelles il faut former une couche hydrophobe ne sont pas clairement établies, mais l'hypothèse avancée par la demanderesse est que l'état de surface des tubes de cuivre, compte tenu notamment de la présence éventuelle d'huiles d'étirage, serait plutôt hydrophobe, ce qui favoriserait le mouillage du tube par ledit mélange liquide hydrophobe contenant B_2O_3 ou son précurseur, l'étalement dudit mélange et la formation d'une couche mince hydrophobe et continu à la surface du tube à protéger.

Les précurseurs de B_2O_3 selon l'invention sont des esters de l'acide borique, mais peuvent être aussi des composés minéraux du bore inertes vis à vis du cuivre.

Plus précisément, la demanderesse a trouvé que les esters boriques de formule $B(OR)_3$ ou, $B(OR)_2OH$, ou $B(OH)_2OR$, avec le radical R représentant une chaîne aliphatique ayant de 1 à 24 atomes de carbone, convenaient particulièrement.

Ces esters boriques de formule $B(OR)_3$ ou, $B(OR)_2OH$, ou $B(OH)_2OR$ sont généralement obtenus par réaction totale ou partielle d'alcool ROH avec le trichlorure de bore BCl_3 ou l'anhydride borique B_2O_3 ou l'acide borique H_3BO_3.

On peut utiliser aussi des esters boriques dans lesquels le radical R représentant une chaîne aliphatique ayant de 1 à 22 atomes de carbone substituée par un groupement amine (-NR′R″,R′et R″ représentant H ou une chaîne aliphatique à moins de 5 atomes de carbone) et/ou nitro ($-NO_2$) et/ou halogène.

En pratique, les esters boriques selon l'invention sont choisis en fonction de différents critères tels que leur disponibilité ou la possibilité de les préparer facilement, leur coût, leur volatilité et solubilité dans les solvants organiques, les esters solubles dans les solvants organiques étant préférés.

On peut également selon l'invention utiliser des mélanges de ces esters boriques.

Les esters boriques utilisés de préférence sont ceux qui sont solubles dans les solvants organiques volatils ou facilement éliminables.

De préférence, on utilise des esters boriques, solubles dans les solvants organiques, dans lesquels le radical R représente une chaîne aliphatique ayant de 2 à 5 atomes de carbone.

Il est important de noter la non-toxicité de ces esters boriques.

Dans le cas où on utilise B_2O_3 ou un précurseur de B_2O_3 peu soluble à insoluble dans le solvant organique utilisé, on prépare une fine dispersion de B_2O_3 ou du précurseur de B_2O_3 dans le solvant volatil à l'aide de moyens connus de dispersion ou de broyage et en utilisant des additifs à action dispersante en milieu solvant organique pour obtenir un mélange liquide constitué d'une dispersion stable de fines particules, et/ou des additifs filmogènes qui permettent d'obtenir, après élimination des solvants, une couche mince hydrophobe ne présentant pas de discontinuité, un tel additif enrobant les fines particules, en particulier dans le cas d'une dispersion de B_2O_3 en milieu solvant.

Que l'on parte de dérivé boré organique ou minéral insoluble dans ledit solvant organique, on obtient dans tous les cas un mélange liquide en milieu solvant organique, constitué d'une fine suspension de B_2O_3 ou d'un précurseur organique ou minéral de B_2O_3, permettant de former une couche mince hydrophobe contenant ledit dérivé boré organique ou minéral à l'état très divisé, avec une taille particulaire typiquement inférieure à quelques μm. Ce mélange liquide forme une dispersion stable qui ne décante pas.

Comme il est très commode de préparer ledit mélange liquide hydrophobe par simple dissolution de borate organique dans un solvant organique, c'est le mode de préparation préféré selon l'invention. En outre, ces borates organiques permettent d'obtenir facilement des couches minces adhérant à la surface du tube et relativement stables au cours du temps puisqu'il peut s'écouler plusieurs mois entre le moment ou le tube est traité et celui où il est soumis à un chauffage temporaire.

D'une manière générale, lesdits mélanges liquides selon l'invention comprenent au moins un solvant volatil et B_2O_3 ou un précurseur de B_2O_3 à une teneur en dérivé boré comprise entre 1 et 40 % et de préférence comprise entre 10 et 30% en poids.

Pour appliquer ledit mélange liquide hydrophobe à la surface du tube et former ainsi ladite couche mince hydrophobe comprenant B_2O_3 ou un précurseur de B_2O_3 régulièrement réparti en couche mince sur l'ensemble de la surface intérieure du tube, et éventuellement aussi sur la surface extérieure du tube, on met en contact la surface desdits tubes avec ledit mélange liquide hydrophobe, grâce éventuellement à un milieu porteur dudit mélange liquide hydrophobe, de manière à déposer et former une couche mince adhérant à ladite surface, puis on élimine de la surface du tube l'excès de mélange liquide hydrophobe n'adhérant pas à la surface du tube.

Selon l'invention, le dépôt de couche mince peut être réalisé selon différentes modalités du procédé en fonction notamment de la nature dudit milieu porteur.

Selon une première modalité, la surface desdits tubes est mise en contact direct avec ledit mélange liquide lui-même.

Dans ce cas :

- soit, on met en contact les tubes avec ledit mélange liquide chargé en dérivé boré selon l'invention en plongeant les tubes dans un bain formé par ledit mélange liquide, de manière à mouiller totalement la surface du tube en contact avec ledit mélange liquide, puis on retire les tubes du bain et on les égoutte. Le bain peut être muni d'un dispositif permettant de réaliser le traitement en continu par déplacement continu des tubes dans un bain.
- soit, on fait circuler dans les tubes le mélange liquide chargé en dérivé boré selon l'invention de manière à mouiller totalement la surface intérieure du tube, puis, après avoir interrompu la circulation dudit mélange liquide, on égoutte l'intérieur du tube.

Selon une seconde modalité, on utilise un gaz comme milieu porteur : ledit mélange liquide hydrophobe est nébulisé sous forme de suspension gazeuse, de type aérosol, que l'on fait circuler à l'intérieur des tubes, avec dépôt sur les parois.

Selon une troisième modalité, on utilise comme milieu porteur dudit mélange liquide un tampon fibreux, imprégné dudit mélange liquide hydrophobe, que l'on fait circuler, à l'intérieur du tube et d'une extrémité à l'autre du tube, grâce à un moyen de déplacement relatif du tampon par rapport au tube, qui peut être un gaz comprimé, l'air comprimé de préférence.

Selon une dernière modalité, que l'on peut mettre en oeuvre à la dernière passe d'étirage, ledit milieu porteur dudit mélange liquide est le lubrifiant d'étirage utilisé à la dernière passe d'étirage du tube. Dans ce

cas, on choisit de préférence comme mélange liquide un ester borique miscible au lubrifiant d'étirage. Dans ce cas, il est avantageux d'utiliser un tampon fibreux chargé en lubrifiant contenant ledit mélange liquide. A la dernière passe d'étirage, on fait donc circuler, à l'intérieur du tube et d'une extrémité à l'autre du tube, un tampon chargé en lubrifiant et en ester borique soluble dans le lubrifiant, grâce à un moyen de déplacement relatif du tampon par rapport au tube, de manière à assurer simultanément la lubrification du tube et la formation d'une couche mince hydrophobe comprenant un précurseur de B_2O_3.

Dans tous les cas où un tampon fibreux est utilisé, comme milieu porteur de derivé boré et éventuellement de lubrifiant (en dernière passe d'étirage), il est avantageux de lui associer un deuxième tampon fibreux, séparé mais solidaire mécaniquement du premier, destiné à absorber l'excès de dérivé boré éventuellement laissé à la surface intérieure du tube par le premier tampon fibreux.

Il est également avantageux, dans tous les cas où un tampon fibreux est utilisé comme milieu porteur de derivé boré et éventuellement de lubrifiant (en dernière passe d'étirage), d'assurer le déplacement relatif du tampon fibreux par rapport au tube en déplaçant le tube tout en maintenant immobile le tampon fibreux à l'intérieur du tube, grâce à un dispositif comportant un mandrin métallique en fer ou alliage de fer à l'intérieur du tube auquel est fixé le ou les tampon(s) fibreux, et un électro-aimant fixe à l'extérieur du tube assurant l'immobilité du mandrin métallique par son champ électromagnétique, grâce aux forces électromagnétiques exercées sur le mandrin.

Le procédé selon l'invention peut aussi inclure le chauffage du tube pendant ou après la formation de ladite couche mince hydrophobe. En effet, ce chauffage peut faciliter la formation d'une couche continue de dérivé boré mais il peut aussi être utilisé pour éliminer les solvants ou pour diminuer la teneur en matière organique de la couche déposée à la surface intérieure du tube grâce à un balayage par un courant gazeux oxydant (formation de B_2O_3 à partir d'ester borique) durant tout ou partie du chauffage.
Typiquement, ce chauffage peut consister en un chauffage statique ou dynamique à une température comprise entre 150 et 950 °C.
De préférence, on utilise un chauffage dynamique, par exemple un chauffage à induction qui permet un chauffage de tubes au défilé, avec chauffage localisé sur une portion de tube pendant un temps typiquement de quelques secondes.

La présence en surface du dérivé boré et de préférence de borate organique entraîne lors du chauffage dynamique la formation soit d'un film de B_2O_3 (chauffage à basse température) soit d'un film continu de Cu_2O (chauffage à haute température), ce qui assure dans tous les cas une meilleure protection contre la corrosion du tube en cuivre.
L'avantage de ce procédé est d'obtenir un oxyde plus adhérent que celui obtenu dans un four à passage, surtout dans le cas de tubes de grand diamètre.

EXEMPLES

Les exemples qui suivent illustrent l'invention.
Pour l'ensemble des essais, on a utilisé des tubes droits de cuivre en Cub1, durs (dureté Vickers de 135) et dégraissés, de 16 mm de diamètre, de 1 mm d'épaisseur et de 2 m de longueur.

On a traité des tubes selon différentes modalités de l'invention :

- essai 1 : on a enduit l'intérieur du tube avec un tampon de feutre imbibé d'une solution à 1 % de borate d'amyle dans un solvant, la "Dilutine" (R) qui est un hydrocarbure constitué par une coupe légère de pétrole, en déplaçant le tampon à l'intérieur du tube à l'aide d'air comprimé de manière à enduire la surface intérieure d'une couche de borate d'amyle d'environ 50 Å d'épaisseur après évaporation du solvant.
- essai 2 : il est identique à l'essai 1 sauf en ce qu'on a utilisé une solution à 10 % de borate d'amyle dans le même solvant. On obtient un tube revêtu intérieurement d'une couche de borate d'amyle d'environ 500 Å d'épaisseur après évaporation du solvant.
- essai 3 : il est identique à l'essai 1 sauf en ce qu'on a utilisé une solution à 20 % de borate d'amyle dans le même solvant. On obtient un tube revêtu intérieurement d'une couche de borate d'amyle d'environ 1000 Å d'épaisseur après évaporation du solvant.

Puis, on a fait réaliser par un plombier professionnel, sur les tubes traités (essais 1 à 3) et sur les tubes non traités (tubes témoins), des brasures à haute température avec un chalumeau au butane, dans les mêmes conditions, en utilisant des raccords en cuivre usuels et une brasure CuP7% sans utiliser de flux solide et sans trempe à l'eau après chauffage.

On a ensuite comparé les tubes traités (essais 1 à 3) aux non traités (tubes témoins) :

- d'une part, l'intérieur des tubes a été examiné,

- d'autre part, les tubes ont été testés en corrosion en faisant circuler pendant 6 mois une eau agressive (détermination du caractère agressif de l'eau par l'abaque de Lucey et le diagramme de Legrand Poirier), très chargée en sels (teneurs en éléments et ions principaux en mg/l : Ca = 172, Mg = 13,3, Na = 57, K = 98, Cl = 55, SO_4 = 180, NO_3 = 184). L'intérieur des tubes a été ensuite examiné.

Résultats des essais :

a) Examen de la surface intérieure :

Après ouverture des tubes brasés, il apparaît, sur la surface intérieure, plusieurs zones présentant une surface variable par l'aspect (couleur, continuité et épaisseur du film), la teneur du film en CuO, ce qui correspond à des zones de chauffage différent.

On peut distinguer 4 zones A, B, C et D, comme schématisé à la figure 1, sensiblement à l'échelle 1. Les mesures de température ont donné les valeurs suivantes : zone A (centre) = 750 °C, zone B (située à 2 cm du centre) = 640 °C, zone C (située à 5 cm du centre) = 430 °C, zone D (située à 7 cm du centre) = 295 °C.

	Témoin	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Zone A				
- couleur - film - teneur CuO	noir écaillé > 90%	brun continu 30-90%	rouge continu n.d.(*)	rouge continu n.d.(*)
Zone B				
- couleur - film - teneur CuO	brun foncé peu écaillé 20%	brun continu < 10%	brun continu n.d.(*)	brun continu n.d.(*)
Zone C				
- couleur - film - teneur CuO	marron continu 18-20%	marron continu < 10%	marron continu n.d.(*)	marron continu n.d.(*)
Zone D				
- couleur - film - teneur CuO	(**) continu n.d.(*)	(**) continu n.d.(*)	(**) continu n.d.(*)	(**) continu n.d.(*)

(*) : teneur non décelable par électrométrie (réduction électrochimique de CuO)

(**) : la couleur de la zone D correspond aux "teintes d'interférences", la couche est dans ce cas exclusivement composée de Cu_2O.

On a noté aussi que plus le film est écaillé, plus il est épais. Il est de 3 à 5 µm dans la zone A du tube témoin et de 1,5 à 3 µm dans la zone B du tube témoin. Il reste au-dessous du micron dans tous les autres cas.

b) Résultats de corrosion :

Les résultats de corrosion réalisés sur les tubes témoins et sur les tubes obtenus selon les essais 2 et 3 ont confirmé les observations faites après brasage.

On a observé une corrosion beaucoup plus intense dans la zone A que dans le reste du tube, ce qui confirme les observations faites précédemment, avec :

- dans le cas des tubes témoin, les piqûres sont nombreuses et profondes (sur une épaisseur de 25 à 75 µm de cuivre), comme représenté à la figure 3. Il y a de 760 à 970 piqûres/dm^2 sur la surface intérieure du tube.

- dans le cas des tubes obtenus selon les essais 2 et 3, les piqûres sont moins nombreuses et moins profondes. Il y a moins de 280 piqûres/dm^2 en eau relativement agressive (très riche en nitrates).

Ainsi, les essais de la demanderesse confirment que la zone A est la plus sensible à la corrosion par piqûres et montrent qu'il est important que le film intérieur soit d'une part non écaillé et surtout qu'il contienne peu de CuO pour espérer obtenir un tube présentant à l'usage peu ou pas de corrosion par piqûres :

La zone A est noire et écaillée pour l'essai témoin : la figure 2 reproduit une photographie de la zone A de l'essai témoin qui illustre l'écaillage du film intérieur ("plaques" en CuO de grande taille, 100 à 150 µm, entre lesquelles le métal est à nu, non protégé).

La zone A est rouge (absence de CuO) et non écaillée pour l'essai 2 selon l'invention : la figure 4 reproduit une photographie de la zone A de l'essai 2 qui montre la présence d'un film continu constitué de cellules jointives, adhérentes au métal sous-jacent et de petites dimensions, de l'ordre de 5-15 µm.

Autres essais :

D'autres essais ont été effectués sur des tubes en couronne de 50 m de longueur qui ont été enduits selon les procédés des essais 2 et 3, et ont conduit aux mêmes résultats.

La demanderesse a réalisé un essai (essai 4) en appliquant le procédé décrit dans le document SU 1077 950 A.

Elle a d'abord constaté que le procédé de dépôt électrolytique décrit dans ce document n'est pas applicable à l'échelle industrielle pour protéger l'intérieur de tubes de cuivre de grande longueur (problème des électrodes à l'intérieur du tube / nécessité d'une grande densité de courant compte tenu de la surface du tube / procédé coûteux).

Elle a cependant réalisé un essai comparatif sur une plaquette de cuivre (lubrifiées comme un tube) selon les données du SU 1077 950 A (essai 4) et selon l'invention (essai 5 qui reprend les conditions de l'essai 2 : utilisation d'une solution de borate d'amyle à 10% en poids dans la Dilutine).

Observations et comparaison des résultats :

Essai 4 (selon SU)	Essai 5
- procédé électrolytique	- procédé au trempé
- non applicable sur surface hydrophobe	- applicable sur surface hydrophobe
- non compatibilité de l'acide borique avec les huiles de lubrification (dégraissage nécessaire)	- compatibilité du mélange liquide avec les huiles de lubrification
- formation de dépôt pulvérulent non-adhérent constitué de borate de Cu hydraté soluble dans l'eau	- formation d'un film mince continu de borate d'amyle (500 Å)
- adhérence médiocre, dépôt non uniforme	- adhérence et continuité excellentes
- n'évite pas la formation de CuO lors du chauffage	- évite la formation de CuO lors du chauffage
- laisse des résidus salins qui diminuent la soudabilité	- ne laisse pas de résidus (brasage Sn facilité)

La comparaison de l'état de surface d'un tube de cuivre après chauffage localisé, en fonction du traitement initial, a été illustrée par les figures 6 à 8 qui montrent clairement l'avantage apporté par l'invention (figure 6) , que ce soit par rapport au tube non traité (essai témoin à la figure 8) ou par rapport au tube traité selon le SU 1077-950-A (figure 7) : le tube traité selon l'invention est le seul à présenter une surface continue de Cu_2O exempte de CuO, ce qui confère à ce tube une tenue remarquable à la corrosion par piqûres.

En outre, la demanderesse a aussi vérifié que les tubes traités selon l'invention peuvent être stockés plusieurs mois avant d'être utilisés, par exemple brasés, sans qu'il y ait de perte d'effet du dérivé boré déposé en surface de tube, ce qui peut être dû au caractère hydrophobe de la couche mince déposée.

Par ailleurs, la demanderesse a aussi vérifié qu'une opération de mise en forme à très faible réduction de diamètre, tel qu'un redressage de couronne en longueur droite ou un léger écrouissage avec un taux de réduction de l'ordre de 2%, n'entraînait pas de modifications des propriétés des tubes traités selon

l'invention.

AVANTAGES APPORTES PAR L'INVENTION

Les résultats obtenus montrent le très net progrès apporté par l'invention, surtout dans le cas des essais 2 et 3.

Les différences de tenue à la corrosion en eau agressive observées entre les tubes non traités de l'art antérieur et ceux obtenus selon l'invention correspondent au moins à un doublement de la durée de vie des tubes de cuivre obtenus selon l'invention, ce qui est considérable d'un point de vue pratique.

Ainsi, la demanderesse a obtenu une nette amélioration de la tenue à la corrosion après chauffage temporaire de tubes de cuivre ou alliages de cuivre traités selon l'invention, présentant, sur tout ou partie de leur surface, une couche mince comprenant un dérivé boré selon l'invention.

Cette amélioration est particulièrement intéressante dans le cas d'un chauffage temporaire et localisé nécessité par des opérations de brasure forte ou de cintrage à chaud, opérations qui, comme cela a déjà été signalé, sont souvent réalisées sur des chantiers dans des conditions plus ou moins sévères entraînant à l'usage une corrosion par piqûres importante qui peut cependant varier avec la sévérité des conditions de brasure ou de cintrage.

L'important progrès rendu possible par l'invention permet d'obtenir des installations, à base de tubes de cuivre, peu sensibles à la corrosion par piqûres et ce, pratiquement indépendamment des conditions opératoires de mise en oeuvre habituelle de ces tubes notamment sur les chantiers. L'invention permet aussi de réaliser avec peu de risques de corrosion des travaux dans des conditions sévères qu'il aurait été déconseillé de réaliser avec des tubes de l'art antérieur.

DESCRIPTION DES FIGURES

La figure 1 représente en coupe un tube (1), tube témoin ou tube selon l'invention, et un raccord de cuivre (2) assemblés par brasage, avec un positionnement, sensiblement à l'échelle 1, des différentes zone A à D du tube (1) correspondant à différentes plages de température atteintes lors du chauffage temporaire.

La figure 2 est une représentation d'une photographie obtenue au microscope électronique qui illustre l'écaillage de la surface intérieure de la zone A du tube témoin après brasure à haute température et la formation de plaques (hachurées) de grandes dimensions (1 cm représente 20 um), non jointives qui laissent apparaître le métal sous-jacent localement sans couche protectrice.

La figure 3 illustre en coupe transversale une piqûre au niveau de la zone A du tube témoin, à la suite de l'essai de corrosion. Le plan (3) représente le niveau de cuivre de départ. La corrosion se traduit par une "montagne" de malachite (4) de 150 um de hauteur, sur une couche formée notamment de cristaux d'oxydule (5) formant une voute au-dessus d'une "cuvette" (la piqûre) de 60 μm de profondeur dont le fond contient des chlorures.

La figure 4 est une représentation d'une photographie obtenue au microscope électronique qui illustre l'état de la surface intérieure de la zone A du tube de l'essai 2 après brasure à haute température et la présence d'une couche continue constituée de cellules adhérentes au métal sou-jacent, jointives et de petites dimensions (1 cm représente 20 um), de sorte que l'ensemble de la surface métallique est protégée.

La figure 5 est une vue en coupe transversale du dispositif comportant un mandrin métallique (6) auquel est liè un tampon de feutre (7) chargé en une solution de dérivé boré, maintenu immobile, par rapport au tube (1) qui défile, grâce à un électro-aimant (8) fixe entourant le tube (1).

Les figures 6 à 8 représentent des demi-coupes transversales de raccords de tubes de cuivre après chauffage temporaire (brasure avec chalumeau au butane) :

La figure 6 correspond au tube obtenu selon l'invention (essai 5). Dans ce cas, on observe que le tube est revêtu d'un film continu de Cu_2O rouge (10), le B_2O_3 formé ayant été éliminé par vaporisation lors du brasage.

La figure 7 correspond au tube obtenu à l'essai 4 (selon SU 1077-950-A). On observe, dans la zone chauffée une alternance de zones où se trouvent tantôt un film de Cu_2O rouge (10) favorable à la protection du tube, tantôt un film de CuO noir (11) discontinu, néfaste pour la tenue à la corrosion par piqûres.

La figure 8 correspond au tube témoin non traité. Dans ce cas, la majeure partie de la zone chauffée est recouverte d'un film de CuO noir (11) fortement écaillé, avec des parties non adhérentes au tube, très néfaste pour la tenue à la corrosion par piqûres.

Revendications

1. Traitement de tubes en cuivre ou alliage de cuivre destiné à améliorer leur tenue à la corrosion résultant d'un chauffage temporaire desdits tubes, en formant à la surface interne dudit tube une couche mince hydrophobe comprenant un composé du bore, inerte vis à vis du cuivre et formant de l'anhydride borique lors dudit chauffage temporaire, caractérisé en ce que, ledit composé du bore est choisi parmi les dérivés borés minéraux non-ioniques, typiquement B_2O_3, et les esters boriques précurseurs de B_2O_3.

2. Traitement selon la revendication 1 dans lequel ledit ester borique est choisi parmi les esters boriques de formule $B(OR)_3$ ou, $B(OR)_2OH$, ou $B(OH)_2OR$, le radical R représentant une chaîne aliphatique ayant de 1 à 22 atomes de carbone.

3. Traitement selon la revendication 2 dans lequel ledit radical R représente une chaîne aliphatique ayant de 1 à 22 atomes de carbone substituée par un groupement amine (-NR'R'', R'et R'' représentant H ou une chaîne aliphatique à moins de 5 atomes de carbone) et/ou nitro ($-NO_2$) et/ou halogène.

4. Traitement selon une quelconque des revendications 2 ou 3 dans lequel le radical R représente une chaîne aliphatique ayant de 2 à 5 atomes de carbone.

5. Traitement selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel ledit précurseur de B_2O_3 est un mélange d'au moins deux précurseurs de B_2O_3.

6. Traitement selon une quelconque des revendications 1 à 5 dans lequel ladite couche mince hydrophobe est obtenue par application, sur la surface de tube à traiter, d'un mélange liquide hydrophobe comprenant B_2O_3 ou un précurseur de B_2O_3 en milieu solvant organique facilement éliminable.

7. Traitement selon la revendication 6 dans lequel la teneur en B_2O_3 ou précurseur de B_2O_3 dans ledit mélange liquide est comprise entre 1 et 40 % et de préférence entre 10 et 30 % en poids.

8. Traitement selon une quelconque des revendications 6 et 7 dans lequel, pour appliquer ledit mélange liquide hydrophobe, on met en contact la surface desdits tubes et ledit mélange liquide hydrophobe, grâce éventuellement à un milieu porteur dudit mélange liquide hydrophobe, de manière à déposer et former une couche mince adhérant à ladite surface, puis on élimine de la surface du tube l'excès de mélange liquide hydrophobe n'adhérent pas à la surface du tube.

9. Traitement selon la revendication 8 dans lequel on dépose à la surface desdits tubes une couche dudit mélange en plongeant lesdits tubes dans un bain constitué par ledit mélange liquide, de manière à mouiller totalement la surface du tube en contact avec ledit bain, puis on retire les tubes du bain et on les égoutte.

10. Traitement selon la revendication 9 dans lequel le bain est muni d'un dispositif permettant de réaliser le traitement en continu par déplacement continu des tubes dans le bain.

11. Traitement selon la revendication 8 dans lequel on fait circuler dans lesdits tubes ledit mélange liquide, de manière à mouiller totalement la surface intérieure du tube, puis, après avoir interrompu la circulation dudit mélange liquide, on égoutte l'intérieur du tube.

12. Traitement selon la revendication 8 dans lequel on utilise un gaz comme milieu porteur, dans lequel ledit mélange hydrophobe est nébulisé, et que l'on fait circuler à l'intérieur du tube.

13. Traitement selon la revendication 8 dans lequel on utilise comme milieu porteur un tampon fibreux, imprégné dudit mélange liquide hydrophobe, que l'on fait circuler, à l'intérieur du tube et d'une extrémité à l'autre du tube, grâce à un moyen de déplacement relatif dudit tampon par rapport au dit tube.

14. Traitement selon la revendication 13 dans lequel ledit moyen de déplacement relatif est un gaz comprimé, l'air comprimé de préférence.

15. Traitement selon la revendication 8 dans lequel ledit milieu porteur dudit mélange liquide est le lubrifiant d'étirage utilisé en dernière passe d'étirage, ledit mélange liquide comprenant un ester borique miscible au lubrifiant d'étirage.

16. Traitement selon les revendications 13 et 15 dans lequel on utilise comme milieu porteur dudit mélange liquide un tampon chargé en lubrifiant et en ester borique soluble que l'on fait circuler, à la dernière passe d'étirage, a l'intérieur du tube et d'une extrémité à l'autre du tube, grâce à un moyen de déplacement relatif du tampon par rapport au tube, de manière à assurer simultanément la lubrification du tube et la formation d'une couche mince hydrophobe comprenant un précurseur de B_2O_3.

17. Traitement selon une quelconque des revendications 13, 14 et 16 dans lequel audit tampon fibreux, milieu porteur dudit mélange liquide, est lié un deuxième tampon fibreux destiné à absorber l'excès dudit mélange liquide laissé éventuellement à la surface intérieure du tube par le premier tampon fibreux porteur dudit mélange liquide.

18. Traitement selon une quelconque des revendications 13, 14, 16 et 17 dans lequel le déplacement relatif dudit tampon fibreux est assuré en déplaçant ledit tube tout en maintenant immobile ledit tampon fibreux à l'intérieur du tube, grâce à un dispositif comportant un mandrin métallique à l'intérieur du tube auquel est fixé le tampon fibreux, et un électro-aimant fixe à l'extérieur du tube assurant l'immobilité du mandrin métallique par son champ électromagnétique.

19. Traitement selon une quelconque des revendications 1 à 18 dans lequel on chauffe ledit tube soit pendant soit après la formation de ladite couche mince, de manière à favoriser la formation d'une couche continue et/ou à diminuer la teneur de la couche en matière organique.

20. Traitement selon la revendication 19 dans lequel on chauffe ledit tube à une température comprise entre 150 et 950 °C à l'aide de moyens de chauffage statiques ou dynamiques.

21. Traitement selon une quelconque des revendications 19 ou 20 dans lequel on balaye, durant tout ou partie du chauffage du tube, l'intérieur du tube par un courant gazeux oxydant, et de préférence par de l'air.

22. Traitement selon une quelconque des revendications 20 et 21 dans lequel on effectue le chauffage à basse température de manière à former un film protecteur de B_2O_3 à la surface du tube.

23. Traitement selon une quelconque des revendications 20 et 21 dans lequel on effectue le chauffage à haute température de manière à former un film continu de Cu_2O à la surface du tube.

24. Tube de cuivre ou alliage de cuivre traité selon une quelconque des revendications 1 à 22 présentant, sur tout ou partie de sa surface, une couche mince comprenant du B_2O_3 ou un précurseur de B_2O_3 adhérente à la surface du tube, de manière à améliorer sa tenue à la corrosion après chauffage temporaire.

Claims

1. A treatment for copper or copper alloy tubes, intended to improve their behaviour under corrosion as a result of temporary heating of said tubes, by forming on the inner surface of said tube a thin hydrophobic film comprising a boron compound which is inert to copper and which forms boric anhydride at the time of said temporary heating, characterised in that said boron compound is selected from non-ionic mineral boric derivatives, typically B_2O_3, and boric ester precursors of B_2O_3.

2. A treatment according to Claim 1 in which said boric ester is selected from the boric esters of formula $B(OR)_3$ or $B(OR)_2OH$ or $B(OH)_2OR$, the radical R representing an aliphatic chain with 1 to 22 carbon atoms.

3. A treatment according to Claim 2 in which said radical R represents an aliphatic chain with 1 to 22 carbon atoms substituted by an amine group (-NR'R'', R' and R'' representing H or an aliphatic chain with less than 5 carbon atoms) and/or a nitro (-NO_2) and/or halogen group.

4. A treatment according to either Claim 2 or Claim 3, in which the radical R represents an aliphatic chain with 2 to 5 carbon atoms.

5. A treatment according to any one of Claims 1 to 4, in which said B_2O_3 precursor is a mixture of at least two B_2O_3 precursors.

6. A treatment according to any one of Claims 1 to 5, in which said thin hydrophobic layer is obtained by applying to the surface of the tube to be treated a hydrophobic liquid mixture comprising B_2O_3 or a B_2O_3 precursor in an easily eliminatable, organic solvent medium.

7. A treatment according to Claim 6, in which the content of B_2O_3 or B_2O_3 precursor in said liquid mixture is between 1 and 40%, and preferably between 10 and 30% by weight.

8. A treatment according to either Claim 6 or Claim 7, in which in order to apply said liquid hydrophobic mixture, the surface of said tubes is contacted with said hydrophobic liquid mixture, optionally using a carrier medium for said hydrophobic liquid mixture, in such a way as to deposit and form a thin layer which adheres to said surface, and the excess of the hydrophobic liquid mixture which does not adhere to the surface of the tube is then eliminated.

9. A treatment according to Claim 8 in which a layer of said mixture is deposited on the surface of said tubes by immersing said tubes into a bath constituted by said liquid mixture so as to completely wet the surface of the tube in contact with said bath, and the tubes are then removed from the bath and are drained.

10. A treatment according to Claim 9, in which the bath is provided with a device which makes it possible to carry out the continuous treatment by the continuous displacement of the tubes in the bath.

11. A treatment according to Claim 8, in which said liquid mixture is caused to flow in said tubes in such a way as to completely wet the inner surface of the tube, and then after having interrupted the flow of said liquid mixture, the inside of the tube is drained.

12. A treatment according to Claim 8, in which a gas is used as the carrier medium in which said hydrophobic mixture is atomised, and in that it is caused to flow inside the tube.

13. A treatment according to Claim 8, in which the carrier medium used is a fibrous pad impregnated with said liquid hydrophobic mixture which is caused to flow inside the tube and from one end to the other of the tube, using a means for the relative displacement of said pad in relation to said tube.

14. A treatment according to Claim 13, in which said means for relative displacement is a compressed gas, preferably compressed air.

15. A treatment according to Claim 8, in which said carrier medium of said liquid mixture is the drawing lubricant used in the final drawing pass, said liquid mixture comprising a boric ester which is miscible with the drawing lubricant.

16. A treatment according to Claims 13 and 15, in which the carrier medium used for said liquid mixture is a pad charged with lubricant and soluble boric ester which is caused to flow, during the final drawing pass, within the tube and from one end of the tube to the other, by a means for the relative displacement of the pad in relation to the tube, in such a way as to simultaneously lubricate the tube and form a thin hydrophobic layer comprising a B_2O_3 precursor.

17. A treatment according to any one of Claims 13, 14 and 16 in which associated with said fibrous pad constituting the carrier medium of said liquid mixture is a second fibrous pad which is intended to absorb the excess of said liquid mixture which may be left on the inner surface of the tube by the first fibrous pad which is the carrier of said liquid mixture.

18. A treatment according to any one of Claims 13, 14, 16 and 17, in which the relative displacement of said fibrous pad is carried out by displacing said tube whilst keeping said fibrous pad stationary within

the tube, by means of a device which comprises a metal mandrel inside the tube to which the fibrous pad is fixed, and an electromagnet which is fixed to the outside of the tube and which ensures the immobility of the metal mandrel by its electromagnetic field.

19. A treatment according to any one of Claims 1 to 18, in which said tube is heated either during or after the formation of said thin layer, in such a way as to promote the formation of a continuous layer and/or to reduce the content of organic material of the layer.

20. A treatment according to Claim 19, in which said tube is heated to a temperature of between 150 and 950 ° using static or dynamic heating means.

21. A treatment according to either Claim 19 or Claim 20, in which during all or part of the heating of the tube, the interior of the tube is scavenged by an oxidizing gaseous flow, preferably by air.

22. A treatment according to either Claim 20 or Claim 21, in which the heating is carried out at low temperature in order to form a protective film of B_2O_3 on the surface of the tube.

23. A treatment according to either Claim 20 or Claim 21, in which the heating is carried out at high temperature in order to form a continuous film of Cu_2O on the surface of the tube.

24. A copper or copper alloy tube, treated according to any one of Claims 1 to 22, which has over all or part of its surface a thin layer comprising B_2O_3 or a B_2O_3 precursor which adheres to the surface of the tube in such a way as to improve its behaviour under corrosion after temporary heating.

Patentansprüche

1. Behandlung von Rohren aus Kupfer oder Kupferlegierung, zwecks Verbesserung ihrer Beständigkeit gegenüber der Korrosion aufgrund einer zeitweiligen Erhitzung der Rohre, durch Bildung einer dünnen, hydrophoben, eine gegenüber Kupfer inerte und bei der zeitweiligen Erhitzung Borsäureanhydrid bildende Borverbindung aufweisenden Schicht auf der Innenoberfläche des Rohres,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Borverbindung unter den mineralischen nichtionischen borhaltigen Abkömmlingen, typisch B_2O_3, und den Borsäureestern als Vorläufer von B_2O_3 gewählt wird.

2. Behandlung nach dem Anspruch 1,
bei der der Borsäureester unter den Borsäureestern mit der Formel $B(OR)_3$ oder $B(OR)_2OH$ oder $B(OH)_2OR$ gewählt wird, wobei das Radikal R eine aliphatische Kette mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellt.

3. Behandlung nach dem Anspruch 2,
bei der das Radikal R eine aliphatische Kette mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen darstellt, die durch eine Amingruppe (-NR'R'', wobei R' und R'' H oder eine aliphatische Kette mit weniger als 5 Kohlenstoffatomen darstellen) und/oder Nitrogruppe ($-NO_2$) und/oder eine Halogengruppe substituiert ist.

4. Behandlung nach irgendeinem der Ansprüche 2 oder 3,
bei der das Radikal R eine aliphatische Kette mit 2 bis 5 Kohlenstoffatomen darstellt.

5. Behandlung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4,
bei der der Vorläufer von B_2O_3 eine Mischung von wenigstens zwei Vorläufern von B_2O_3 ist.

6. Behandlung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5,
bei der die dünne hydrophobe Schicht durch Aufbringen einer flüssigen hydrophoben Mischung, mit B_2O_3 oder einen Vorläufer von B_2O_3 in organischem, leicht entfernbaren Lösungsmittelmedium auf die zu behandelnde Rohroberfläche erhalten wird.

7. Behandlung nach dem Anspruch 6,
bei der der Gehalt an B_2O_3 oder dem Vorläufer von B_2O_3 in der flüssigen Mischung im Bereich von 1 bis 40 Gew.-% und vorzugsweise von 10 bis 30 Gew.-% liegt.

8. Behandlung nach irgendeinem der Ansprüche 6 und 7,
bei der man zur Aufbringung der flüssigen hydrophoben Mischung die Oberfläche der Rohre und die flüssige hydrophobe Mischung, eventuell dank einem Trägermedium der flüssigen hydrophoben Mischung, derart in Kontakt bringt, um eine an der Oberfläche haftende dünne Schicht abzuscheiden und zu bilden, und dann von der Oberfläche des Rohres den Überschuß der flüssigen hydrophoben Mischung, der nicht an der Oberfläche des Rohres haftet, entfernt.

9. Behandlung nach dem Anspruch 8,
bei der man auf der Oberfläche der Rohre eine Schicht der Mischung durch Eintauchen der Rohre in ein aus der flüssigen Mischung bestehendes Bad derart abscheidet, um die Oberfläche im Kontakt mit dem Bad völlig zu benetzen, dann die Rohre aus dem Bad entnimmt und sie trocknen läßt.

10. Behandlung nach dem Anspruch 9,
bei der das Bad mit einer Einrichtung versehen ist, die eine kontinuierliche Durchführung der Behandlung durch kontinuierlichen Durchlauf der Rohre im Bad ermöglicht.

11. Behandlung nach dem Anspruch 8,
bei der man die flüssige Mischung in den Rohren derart durchströmen läßt, um die Innenoberfläche des Rohres völlig zu benetzen, und man dann, nach Unterbrechung des Durchstroms der flüssigen Mischung, das Innere des Rohres trocknet.

12. Behandlung nach dem Anspruch 8,
bei der man ein Gas als Trägermedium verwendet, worin die hydrophobe Mischung zersprüht wird, und man es im Inneren des Rohres durchströmen läßt.

13. Behandlung nach dem Anspruch 8,
bei der man als Trägermedium einen mit der flüssigen hydrophoben Mischung imprägnierten Pfropfen verwendet, den man im Inneren des Rohres und von einem zum anderen Ende des Rohres mit Hilfe eines Mittels zur Relativverschiebung des Pfropfens bezüglich des Rohres durchlaufen läßt.

14. Behandlung nach dem Anspruch 13,
bei der das Relativverschiebungsmittel ein komprimiertes Gas, vorzugsweise komprimierte Luft ist.

15. Behandlung nach dem Anspruch 8,
bei der das Trägermedium der flüssigen Mischung das beim letzten Ziehstich verwendete Ziehschmiermittel ist, wobei die flüssige Mischung einen mit dem ziehschmiermittel mischbaren Borsäureester aufweist.

16. Behandlung nach dem Ansprüchen 13 und 15,
bei der man als Trägermedium der flüssigen Mischung einen mit Schmiermittel und mit löslichem Borsäureester beladenen Pfropfen verwendet, den man beim letzten Ziehstich im Inneren des Rohres und von einem zum anderen Ende des Rohres mit Hilfe eines Mittels zur Relativverschiebung des Pfropfens bezüglich des Rohres derart durchlaufen läßt, um gleichzeitig die Schmierung des Rohres und die Bildung einer dünnen, hydrophoben, einen Vorläufer von B_2O_3 aufweisenden Schicht zu sichern.

17. Behandlung nach irgendeinem der Ansprüche 13, 14 und 16,
bei der mit dem das Trägermedium der flüssigen Mischung bildenden faserigen Pfropfen ein zweiter faseriger Pfropfen verbunden wird, der zur Absorption des Überschusses der flüssigen Mischung bestimmt ist, der eventuell an der Innenoberfläche des Rohres vom ersten faserigen Pfropfen als Träger der flüssigen Mischung hinterlassen wurde.

18. Behandlung nach irgendeinem der Ansprüche 13, 14, 16 und 17,
bei der die Relativverschiebung des faserigen Pfropfens durch Verschiebung des Rohres bei Unbeweglichhaltung des faserigen Pfropfens im Inneren des Rohres mit Hilfe einer Einrichtung, die im Inneren des Rohres einen metallischen Dorn aufweist, an dem der faserige Stopfen befestigt ist, und eines feststehenden Elektromagneten außerhalb des Rohres gesichert wird, der die Unbeweglichkeit des metallischen Dorns durch sein elektromagnetisches Feld sichert.

19. Behandlung nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 18,
bei der man das Rohr entweder während oder nach der Bildung der dünnen Schicht derart erhitzt, um die Bildung einer zusammenhängenden Schicht und/oder eine Verringerung des Gehalts der Schicht an organischem Material zu fördern.

20. Behandlung nach dem Anspruch 19,
bei der man das Rohr auf eine Temperatur im Bereich von 150 bis 950 °C mit Hilfe statischer oder dynamischer Heizmittel erhitzt.

21. Behandlung nach irgendeinem der Ansprüche 19 oder 20,
bei der man während der gesamten oder eines Teils der Erhitzung das Innere des Rohres mit einem oxidierenden Gas- und vorzugsweise Luftstrom spült.

22. Behandlung nach irgendeinem der Ansprüche 20 und 21,
bei der man die Erhitzung auf niedrige Temperatur derart durchführt, um einen Schutzfilm aus B_2O_3 auf der Oberfläche des Rohres zu bilden.

23. Behandlung nach irgendeinem der Ansprüche 20 und 21,
bei der man die Erhitzung auf hohe Temperatur derart durchführt, um einen zusammenhängenden Film aus Cu_2O auf der Oberfläche des Rohres zu bilden.

24. Rohr aus Kupfer oder Kupferlegierung,
das gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 22 behandelt ist und auf der ganzen oder einem Teil seiner Oberfläche eine dünne, B_2O_3 oder einen Vorläufer von B_2O_3 aufweisende, an der Oberfläche des Rohres haftende Schicht derart aufweist, um seine Beständigkeit gegenüber der Korrosion nach zeitweiliger Erhitzung zu verbessern.

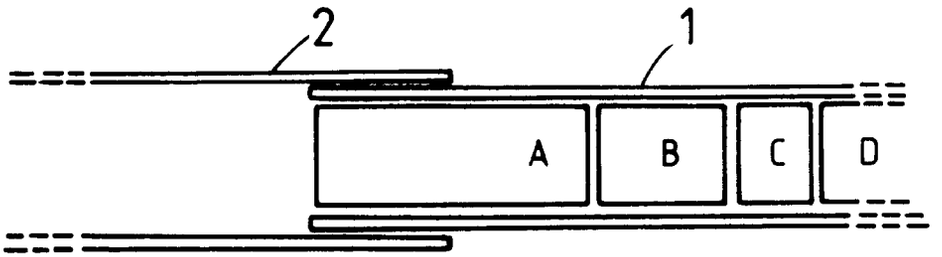


FIG.1

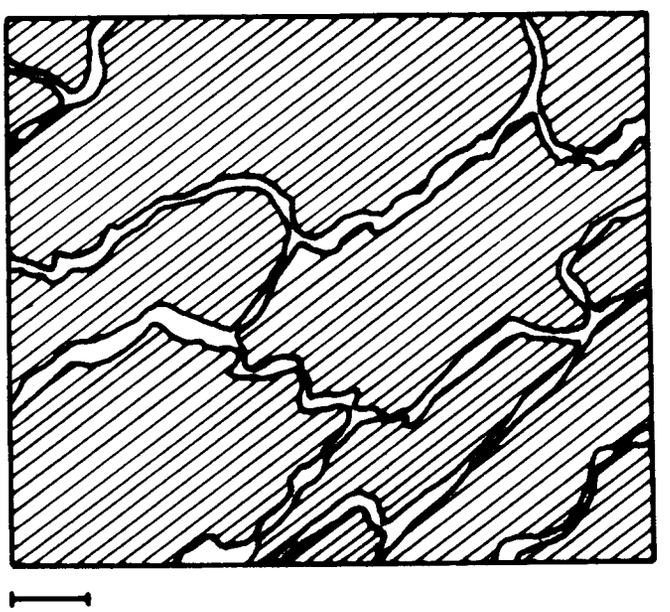


FIG. 2

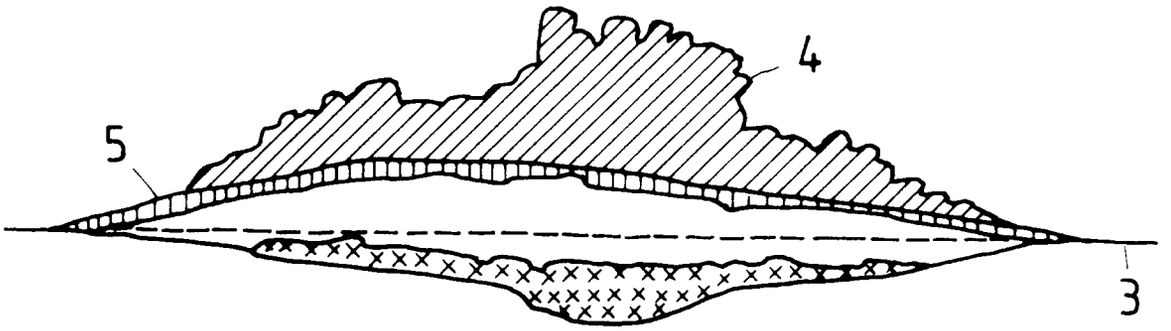


FIG. 3

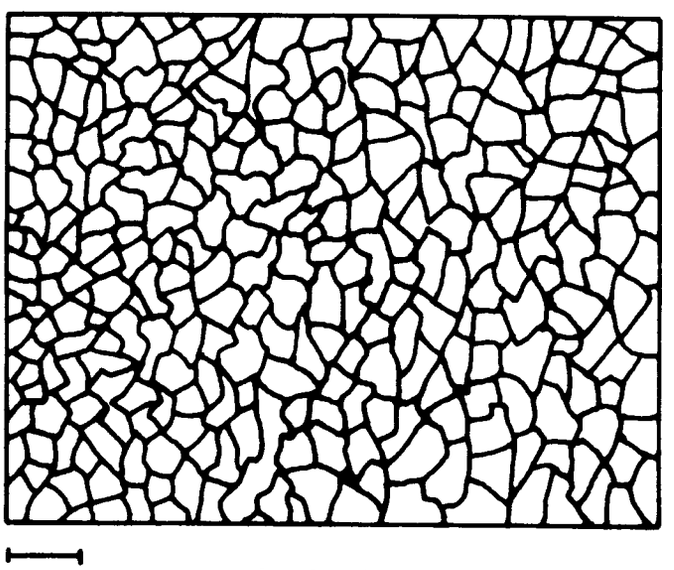


FIG. 4

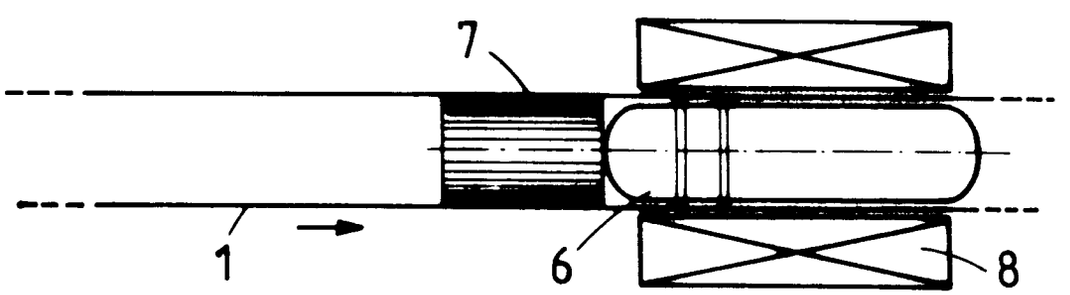


FIG. 5

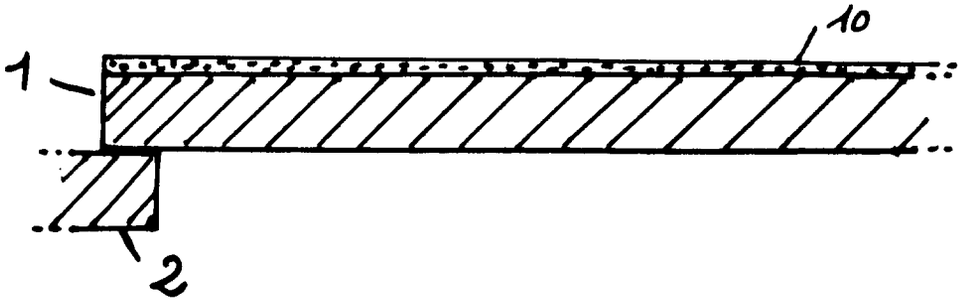


FIG. 6

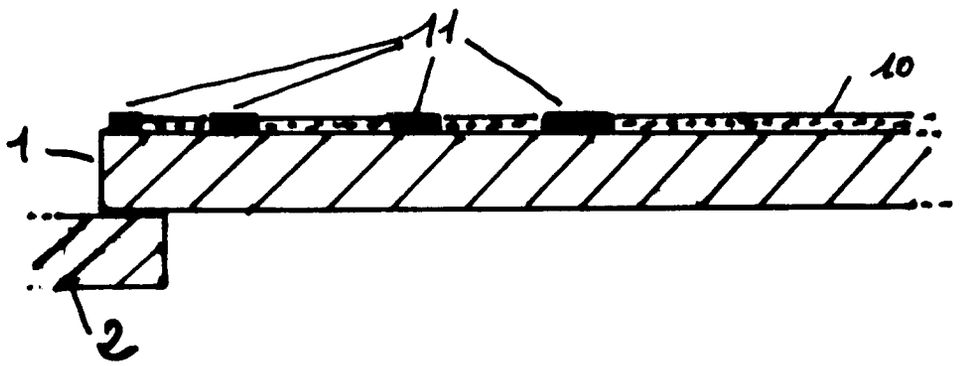


FIG. 7

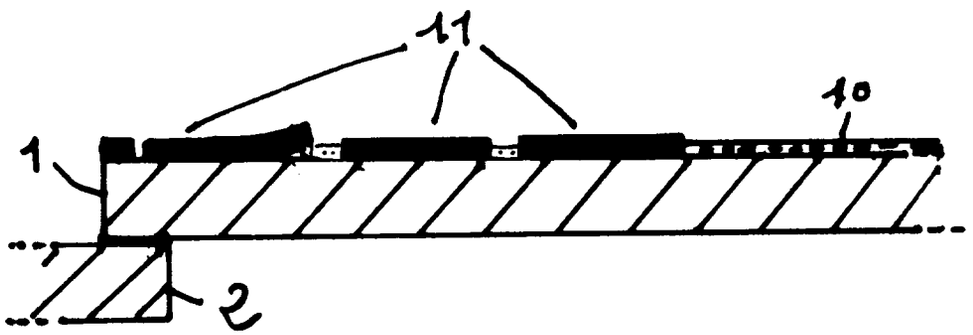


FIG. 8