



(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 1995/06/07
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 1995/12/21
(45) Date de délivrance/Issue Date: 2004/08/03
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 1996/11/19
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 1995/000744
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 1995/034695
(30) Priorité/Priority: 1994/06/15 (94/07328) FR

(51) Cl.Int.⁶/Int.Cl.⁶ C23G 1/36, C23G 3/02

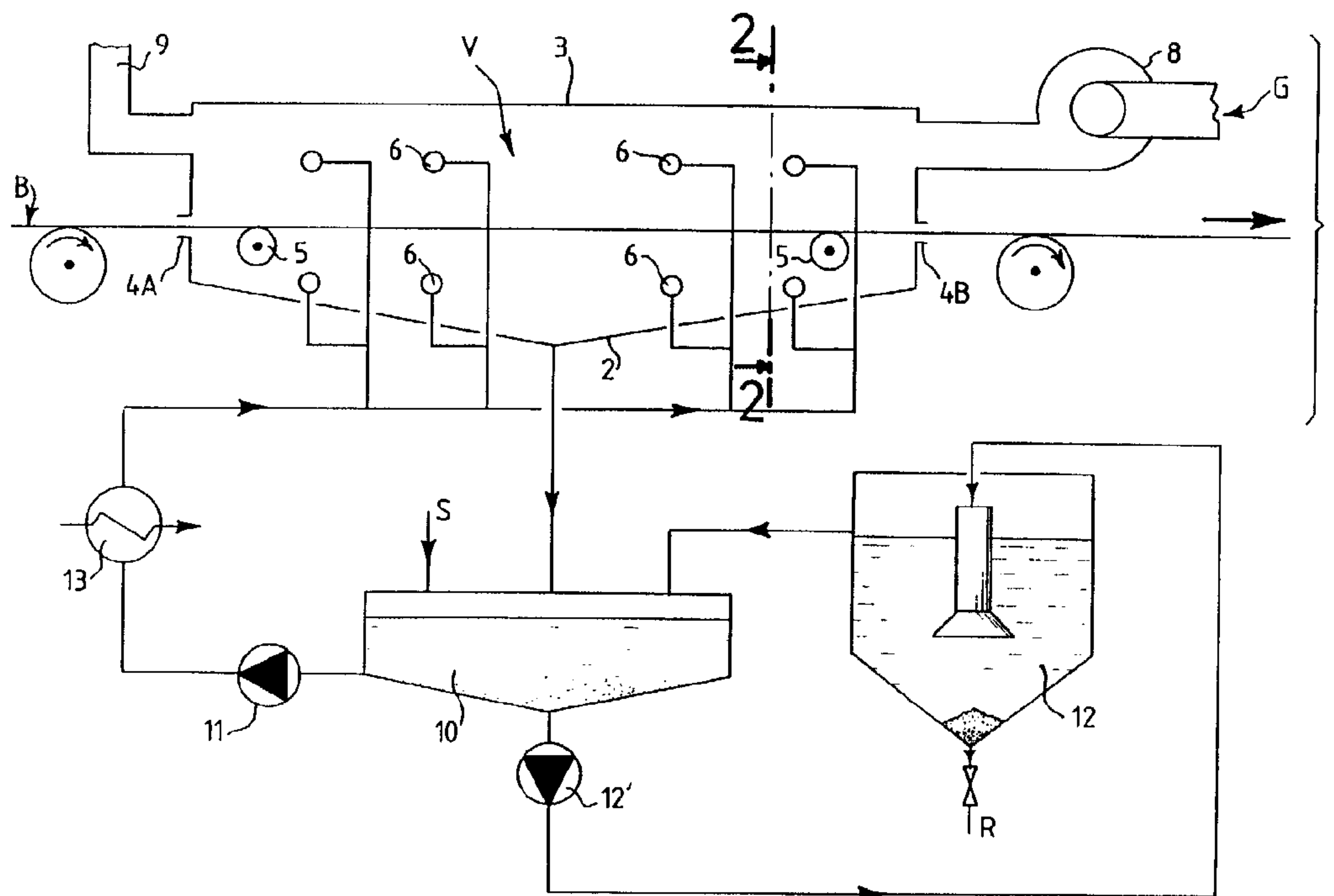
(72) Inventeurs/Inventors:
PAUL, DIDIER, FR;
VIALATTE, BERNARD, FR

(73) Propriétaire/Owner:
UGINE S.A., FR

(74) Agent: ROBIC

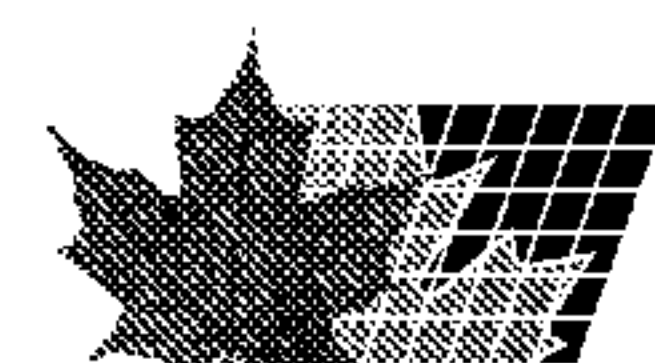
(54) Titre : PROCEDE DE DECAPAGE DE MATERIAUX METALLIQUES

(54) Title: METHOD FOR PICKLING METAL MATERIALS



(57) Abrégé/Abstract:

Procédé dans lequel la solution de décapage est pulvérisée sur la pièce métallique dans une atmosphère confinée avec un apport d'oxygène par introduction dans l'enceinte de pulvérisation d'un gaz contenant de l'oxygène, la solution de décapage étant recyclée dans un circuit fermé de solution de décapage. Dispositif de décapage par pulvérisation de surfaces métalliques qui comprend une enceinte de pulvérisation (1) munie d'une cuve réceptrice (2), des moyens de pulvérisation (6) d'une solution de décapage (S) dans ladite enceinte, des moyens de recirculation (11) de ladite solution entre ladite cuve (2) et lesdits moyens de pulvérisation (6), et des moyens de ventilation de ladite enceinte (8, 9) par un gaz (G) contenant de l'oxygène, et éventuellement des moyens de maintien en température (13) de ladite solution et des moyens de contrôle. Amélioration de la productivité de lignes de décapage de pièces en acier inoxydable ou allié en économisant les réactifs.



(57) Abrégé

Procédé dans lequel la solution de décapage est pulvérisée sur la pièce métallique dans une atmosphère confinée avec un apport d'oxygène par introduction dans l'enceinte de pulvérisation d'un gaz contenant de l'oxygène, la solution de décapage étant recyclée dans un circuit fermé de solution de décapage. Dispositif de décapage par pulvérisation de surfaces métalliques qui comprend une enceinte de pulvérisation (1) munie d'une cuve réceptrice (2), des moyens de pulvérisation (6) d'une solution de décapage (S) dans ladite enceinte, des moyens de recirculation (11) de ladite solution entre ladite cuve (2) et lesdits moyens de pulvérisation (6), et des moyens de ventilation de ladite enceinte (8, 9) par un gaz (G) contenant de l'oxygène, et éventuellement des moyens de maintien en température (13) de ladite solution et des moyens de contrôle. Amélioration de la productivité de lignes de décapage de pièces en acier inoxydable ou allié en économisant les réactifs.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

Procédé de décapage de matériaux métalliques.

La présente invention concerne un procédé de décapage acide de matériaux métalliques, notamment en acier allié, en acier inoxydable ou en alliages de titane.

Selon un procédé connu, notamment de FR-A-2 587 369, le décapage de matériaux en acier se fait dans un bain constitué d'une solution aqueuse contenant des ions ferriques et de l'acide fluorhydrique. Ce bain présente l'avantage de ne pas contenir d'acide nitrique et donc de ne pas générer de composés toxiques dérivés de l'acide nitrique lors du décapage.

En substitution de l'acide fluorhydrique, qui peut être dangereux à manipuler, il a été proposé dans FR-A-2 657 888 d'utiliser des acides organiques non oxydants du fer, notamment l'acide formique ou l'acide acétique.

D'autres acides minéraux tels que l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique peuvent également entrer dans la composition de tels bains de décapage.

Il est connu de procéder au décapage de surfaces de pièces métalliques en immergeant les pièces dans les bains du type précité. En cours de décapage, les bains peuvent être régénérés en introduisant un agent oxydant de façon à augmenter leur durée de vie. Pour cela, on peut effectuer un bullage d'air ou d'un gaz contenant de l'oxygène dans le bain, ou bien introduire un oxydant plus fort que l'oxygène gazeux tel que l'ozone, l'eau oxygénée ou un composé de type peroxyde, peracide ou persel.

Mais, notamment dans le cas du décapage de bandes en continu, de fils métalliques ou de pièces, la cinétique de décapage peut être trop lente et nécessiter une immobilisation trop longue et coûteuse des installations.

Afin d'augmenter sensiblement la cinétique de décapage, il est connu d'appliquer la solution décapante par pulvérisation sur la surface de ladite pièce métallique : on renouvelle ainsi en permanence la solution au contact de la surface à décaper tout en éliminant très rapidement les résidus de décapage.

Selon un procédé classique, la solution de décapage est pulvérisée sur la pièce à décaper, on récupère la solution après son contact avec la pièce et on la recycle dans un circuit fermé de solution de décapage. La solution est habituellement régénérée en effectuant un bullage d'air ou d'un gaz contenant de l'oxygène en un point du circuit de recirculation de la solution de décapage.

Dans les procédés de décapage industriels, ces opérations s'effectuent dans une enceinte de pulvérisation fermée où se trouvent les pièces à décaper. Dans ces conditions de décapage en atmosphère confinée, on a constaté que, si la vitesse de décapage de ladite solution pulvérisée était beaucoup plus élevée que celle de décapage par immersion dans un premier temps, cette amélioration disparaissait au bout de quelques heures et ne pouvait être maintenue pendant la durée de vie de ladite solution, et ce malgré la régénération de la solution par bullage d'air ou d'oxygène.

L'efficacité du procédé redevient ainsi rapidement comparable, voire inférieure à celle d'un procédé par immersion.

L'invention a pour but de procurer un procédé de décapage acide de pièces métalliques par pulvérisation, dans lequel la vitesse de décapage est significativement améliorée pendant toute la durée de l'utilisation de la même solution.

Afin de maintenir la vitesse de décapage de ladite solution pulvérisée à un niveau élevé, il est possible de rajouter un oxydant puissant, notamment de l'eau oxygénée, dans la solution de décapage.

Toutefois, de tels agents oxydants, notamment l'eau

oxygénée, présentent l'inconvénient d'être coûteux.

L'invention a également pour but d'améliorer de façon particulièrement économique la vitesse de décapage des procédés du type précité.

5 A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de décapage de matériaux métalliques, notamment en acier allié, en acier inoxydable ou en alliages de titane, par une solution de décapage S contenant des ions ferriques en milieu acide comprenant au moins un acide choisi parmi un acide halogéné, notamment l'acide fluorhydrique, un acide minéral,
10 notamment l'acide sulfurique ou l'acide phosphorique, et des acides organiques non oxydants du fer, notamment l'acide formique ou l'acide acétique, dans lequel ladite solution est pulvérisée sur le matériau, récupérée et recyclée dans un circuit fermé de solution de décapage et ladite pulvérisation est réalisée dans une atmosphère confinée dans une enceinte de
15 pulvérisation avec un apport en oxygène par introduction dans l'enceinte de pulvérisation d'un gaz G contenant de l'oxygène.

Le procédé de décapage de l'invention peut également s'appliquer à des alliages à base de zirconium, de cobalt ou de nickel, ou à des aciers non alliés.

20 Les matériaux à décaper peuvent se présenter sous forme de bandes, de fils, de tubes, de plaques ou de pièces métalliques quelconques.

L'introduction dans l'atmosphère confinée d'un gaz contenant de l'oxygène permet de maintenir pendant toute l'opération de
25 décapage une vitesse de décapage élevée. L'oxygène contenu dans ledit gaz peut être introduit, même partiellement, sous forme d'ozone.

Cet apport d'oxygène peut se faire avantageusement en continu en entretenant la circulation dans l'enceinte de pulvérisation d'un gaz G contenant de l'oxygène, et très avantageusement en répartissant
30 uniformément la circulation en continu dudit gaz dans l'enceinte pour

assurer une composition homogène de l'atmosphère dans l'enceinte.

De préférence, la teneur en oxygène dudit gaz G contenant de l'oxygène est supérieure à 10%. Le gaz peut par exemple être de l'air.

Avantageusement, le débit dudit gaz G contenant de l'oxygène est au moins égal au débit de pulvérisation de ladite solution S.

De préférence, le débit dudit gaz G permet de renouveler l'atmosphère dans l'enceinte de pulvérisation en moyenne au moins toutes les quinze minutes, et de préférence toutes les cinq minutes.

Il est également avantageux que l'apport d'oxygène permette de maintenir une teneur en oxygène de l'atmosphère dans l'enceinte de pulvérisation au moins égale à 10%.

Par ailleurs, de préférence, le rapport entre le débit de pulvérisation de ladite solution S sur la surface métallique exprimé en litres/minute et la surface à décaper par unité de temps exprimée en mètres carrés par minute est au moins égal à cinq.

De manière générale, il est préférable que la solution de décapage soit pulvérisée sous forme de gouttelettes de petite taille qui procurent une grande surface d'échange entre le liquide pulvérisé et l'atmosphère régnant dans l'enceinte de pulvérisation. La taille des gouttelettes dépend des débits de liquide et surtout de gaz dans ladite enceinte et est avantageusement dans la gamme correspondant aux procédés d'atomisation.

De préférence, dans le procédé de l'invention, une partie au moins de la solution de décapage est introduite dans ladite enceinte par atomisation.

Le procédé de décapage peut être discontinu, la pulvérisation des pièces à décaper ayant lieu dans une enceinte fermée dotée de moyens d'introduction d'oxygène.

Toutefois, on préfère généralement opérer en continu dans une enceinte permettant la circulation des pièces à décaper mais créant

une atmosphère confinée autour desdites pièces. Cette enceinte peut par exemple être un tunnel de pulvérisation. L'enceinte est également dotée de moyens d'introduction d'oxygène.

Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, on utilise une solution de décapage S, qui contient de l'acide fluorhydrique et des ions Fe^{3+} , présents sous forme de complexes fluorés, la concentration en ions ferriques Fe^{3+} étant comprise entre 1 et 150 grammes par litre, et qui présente un pH compris entre 0 et 3 ; elle contient également des ions Fe^{2+} et son potentiel redox mesuré par rapport à une électrode de référence au calomel saturé est compris entre -200 mV et + 800 mV ; une telle solution de décapage est notamment décrite dans la demande de brevet européen n° 0 188 975 déposée par la demanderesse.

De manière surprenante, sans ajouter d'agent oxydant puissant dans la solution de décapage en cours d'utilisation, notamment l'eau oxygénée, même après de nombreuses heures d'utilisation de la même solution en recirculation en circuit fermé et de pulvérisation de ladite solution sur des pièces à décaper dans ladite atmosphère confinée, par exemple en tunnel, renouvelée grâce à l'introduction d'un gaz contenant de l'oxygène, la vitesse de décapage reste durablement beaucoup plus élevée que la vitesse de décapage qu'on obtiendrait par immersion desdites pièces dans ladite solution et régénération oxydante par bullage d'oxygène dans ladite solution.

Au cours du décapage, on peut suivre la consommation et le vieillissement de la solution de décapage en mesurant le potentiel redox et le pH de la solution dans le circuit de recirculation.

Ainsi, le procédé de décapage peut être mis en oeuvre en effectuant un contrôle du potentiel redox de la solution. On pourra maintenir la valeur du potentiel à une valeur prédéterminée en modifiant le débit de gaz G introduit, en ajoutant un agent oxydant à la solution S dans le circuit de recirculation ou en modifiant le débit de pulvérisation de la solution S.

Le contrôle du potentiel redox de la solution de décapage s'avère particulièrement avantageux dans le cadre de la présente invention car il permet d'utiliser la solution de décapage recyclée pendant une très longue durée avec une bonne efficacité de décapage tout en espaçant les interruptions pour entretien du matériel.

Les présents inventeurs ont pu déterminer que l'on peut procéder au décapage par pulvérisation avec une solution ayant un potentiel redox suffisamment élevé, pour assurer une bonne efficacité de décapage, mais suffisamment faible pour limiter les précipitations et cristallisations de composés ferriques et limiter ainsi les risques de colmatage dans l'installation, notamment au niveau des organes de pulvérisation.

En particulier, la mesure du potentiel redox de la solution de décapage permet, par comparaison avec la valeur initiale du potentiel de la solution en début de décapage, d'apprécier le vieillissement de ladite solution ou de déceler d'éventuelles anomalies. Ainsi, bien qu'un des buts de l'invention soit d'éviter de recourir à des oxydants puissants mais coûteux, on peut avoir besoin, selon la valeur du potentiel redox, d'un moyen d'oxydation fort complétant temporairement et/ou localement l'action du gaz vecteur d'oxygène introduit dans l'enceinte de pulvérisation pour revenir rapidement à un potentiel redox avantageux permettant un bon décapage.

En outre, le procédé selon l'invention peut être utilisé pour le décapage par des solutions contenant des ions ferriques dans des milieux acides comportant d'autres acides que l'acide fluorhydrique, notamment des acides organiques, utilisées en circuit fermé et donc nécessitant une régénération par un agent oxydant, par exemple par un gaz contenant de l'oxygène ou de l'eau oxygénée, régénération contrôlée par la mesure du potentiel redox de la solution.

On a pu constater que, dans le cas où l'on maintient le

potentiel redox en ajoutant un oxydant puissant d'appoint, notamment de l'eau oxygénée, à la solution de décapage, le procédé de l'invention reste économique par comparaison avec un procédé par immersion où l'on effectue la même régulation du potentiel redox. En effet, à efficacité égale, on utilise une quantité moindre d'oxydant d'appoint dans le procédé de pulvérisation de l'invention.

De manière avantageuse, la solution de décapage est maintenue dans une gamme de température prédéterminée, de préférence à une température constante aux variations opératoires près, dans le circuit fermé de recirculation de solution.

On procède ainsi avantageusement à une opération de chauffage et/ou réchauffage en un point quelconque du circuit de recirculation, suivant toute technique adaptée. De préférence, on fait circuler dans la solution un courant de gaz chaud contenant de l'oxygène, avantageusement un courant d'air chaud, de façon à réaliser en même temps le réchauffage et la régénération de la solution de décapage. Dans le circuit de recirculation, le réchauffage a lieu de préférence juste avant la pulvérisation de la solution.

Le procédé selon l'invention s'applique au décapage en continu, notamment de bandes métalliques, et en discontinu, notamment de couronnes de fil métallique ou de pièces métalliques.

L'invention a également pour objet un dispositif de décapage par pulvérisation de surfaces de pièces métalliques qui met en oeuvre un procédé tel que décrit ci-dessus. Ce dispositif comprend :

- une enceinte de pulvérisation munie d'une cuve réceptrice,
- des moyens de pulvérisation d'une solution de décapage dans ladite enceinte,
- des moyens de recirculation de ladite solution entre la cuve réceptrice et les moyens de pulvérisation,

– et des moyens de ventilation de ladite enceinte par un gaz contenant de l'oxygène.

Le dispositif selon l'invention peut comporter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

5 – lesdits moyens de ventilation délivrent ledit gaz contenant de l'oxygène à un débit minimum représentant le volume de ladite enceinte au moins toutes les quinze minutes, et de préférence toutes les cinq minutes ;

10 – lesdits moyens de pulvérisation de ladite solution de décapage sont du type à atomisation pneumatique ;

 – lesdits moyens de pulvérisation de ladite solution de décapage comprennent des moyens du type à aspersion classiques et du type à atomisation pneumatique.

15 Le dispositif selon l'invention peut comprendre en outre des moyens de maintien en température de ladite solution, pouvant assurer un réchauffage ou un refroidissement.

20 Le plus souvent, les procédés de décapage emploient des solutions à une température supérieure à la température ambiante qui ont tendance à se refroidir en cours d'utilisation. Les moyens de maintien en température sont donc de préférence des moyens de réchauffage de la solution de décapage.

25 Des moyens de réchauffage peuvent comprendre un bac réchauffeur classique par conduction ou bien des moyens d'insufflation dans la solution d'un gaz chaud contenant de l'oxygène, notamment d'air chaud, ces deux types de moyens étant éventuellement associés. Ils sont de préférence disposés juste en amont des moyens de pulvérisation.

30 Avantageusement, le dispositif peut comprendre en outre des moyens de séparation liquide/solide, notamment par décantation, pour débarrasser la solution de décapage circulant en circuit fermé des particules solides issues du décapage qui sont entraînées avec la solution

dans la cuve réceptrice. Dans ce mode de réalisation, lesdits moyens de séparation peuvent être munis de moyens d'insufflation d'un gaz chaud contenant de l'oxygène dans la zone où réside le liquide.

5 Le dispositif peut avantageusement comprendre des moyens de contrôle comprenant au moins une sonde de mesure, notamment de la température, du pH ou du potentiel redox de la solution, implantés en un point quelconque du circuit de recirculation de la solution de décapage.

10 Ces moyens de contrôle peuvent comprendre en particulier une sonde de mesure de potentiel d'oxydo-réduction de la solution de décapage.

Dans ce dernier cas, le dispositif peut comprendre en outre des moyens d'injection d'un agent oxydant, notamment d'eau oxygénée, dans le circuit de recirculation de ladite solution, asservis à ladite sonde de mesure de potentiel.

15 Par ailleurs, lesdits moyens de ventilation peuvent être dotés d'une vanne de réglage de débit de gaz asservie à ladite sonde de mesure de potentiel.

20 De même, lesdits moyens de pulvérisation peuvent être dotés d'une vanne de réglage de débit de solution asservie à ladite sonde de mesure de potentiel.

Des exemples de réalisation de l'invention vont maintenant être décrits en regard des dessins annexés, sur lesquels :

25 – la Figure 1 est une vue schématique d'un dispositif de décapage en continu de bandes métalliques par pulvérisation selon l'invention,

– la Figure 2 est une vue en coupe du dispositif de la Figure 1 représentant deux rampes de pulvérisation du dispositif de décapage selon l'invention,

30 – la Figure 3 est une vue de côté d'un dispositif de

pulvérisation de couronnes de fil métallique, faisant partie d'un dispositif de décapage selon l'invention.

5 Le dispositif représenté à la Figure 1 comprend une enceinte de pulvérisation, des moyens de pulvérisation d'une solution de décapage dans ladite enceinte, des moyens de ventilation de ladite
enceinte, des moyens de contrôle, des moyens de recirculation, des
moyens de traitement et des moyens de maintien en température de ladite
solution.

10 Ladite enceinte de pulvérisation comprend un tunnel 1 doté d'une cuve réceptrice 2 et d'un couvercle 3, d'un sas d'entrée 4A et d'un sas de sortie 4B pour la bande à decaper et de moyens de transfert de ladite bande composés de rouleaux 5 qui définissent un chemin de bande ou plan de décapage P.

15 D'une manière classique, les moyens de pulvérisation comprennent des rampes de pulvérisation 6 parallèles aux rouleaux 5, régulièrement espacées et disposées au dessus et en dessous dudit plan de décapage P, tel que représenté en détail à la figure 2 ; les rampes 6 sont des conduites tubulaires rigides qui débouchent dans une multitude de buses de pulvérisation 7 disposées régulièrement le long de la rampe 6.

20 Lesdites buses de pulvérisation 7 sont d'un type connu par lui-même destiné à produire un jet plat.

La distance séparant les orifices des buses 7 du plan de décapage P le long de la direction du jet est comprise entre 5 cm et 70 cm, et de préférence égale à 30 cm environ.

25 Les buses 7 d'une même rampe 6 sont orientées pour créer des jets plats qui s'étendent sur la largeur du chemin de bande et la distance entre les buses 7 est inférieure à la largeur du jet au niveau du plan de décapage P de telle sorte que les jets plats de chaque buse d'une même rampe se recouvrent partiellement sur toute la largeur du chemin de
30 bande, tel que représenté à la figure 2.

D'une manière générale, les moyens de ventilation comprennent un circuit d'amenée et un circuit d'évacuation de gaz de l'enceinte. Ces circuits sont de préférence adaptés d'une manière connue en elle-même pour assurer une composition homogène de l'atmosphère de l'enceinte.

Dans le dispositif de la figure 1, les moyens de ventilation du tunnel comprennent un ventilateur 8 relié à une extrémité du tunnel par une conduite d'amenée de gaz et une cheminée d'évacuation du gaz 9 située à l'autre extrémité du tunnel.

L'admission du ventilateur 8 est reliée à une bouche d'aspiration d'air non représentée et le ventilateur est doté d'une vanne de réglage de débit non représentée ; la cheminée 9 est reliée à un dispositif de traitement des gaz non représenté qui permet la récupération d'une partie des buées ou gouttelettes évacuées dans le flux gazeux.

Lesdits moyens de recirculation comprennent une cuve tampon 10 reliée à la cuve réceptrice 2 et une pompe 11 pour réinjecter sous pression la solution provenant de la cuve tampon 10 vers chacune des rampes 6.

La pompe 11 présente des caractéristiques qui permettent d'alimenter lesdites rampes à une pression comprise entre $0,5 \cdot 10^5$ et $7 \cdot 10^5$ Pa, et de préférence égale à $3 \cdot 10^5$ Pa ; la pompe 11 est dotée d'une vanne de réglage de débit non représentée.

La cuve tampon 10 est dotée d'un orifice d'alimentation, notamment pour compléter la quantité de solution de décapage S.

Lesdits moyens de contrôle consistent en une sonde de mesure de potentiel redox implantée au niveau de la cuve tampon 10, non représentée.

Sans se départir de l'invention, ladite sonde de mesure de potentiel redox peut être implantée en d'autres points du circuit de recirculation de la solution de décapage.

Lesdits moyens de traitement comprennent un décanteur
12.

Le décanteur 12 est installé sur un circuit de recirculation
secondaire branché sur la cuve tampon 10 dont le débit est réglé par une
5 pompe 12' ; le décanteur 12 , connu en lui-même, n'est pas décrit ici en
détail et est doté d'une évacuation des résidus solides R.

Lesdits moyens de maintien en température comprennent
un réchauffeur 13 qui est installé sur la conduite reliant la pompe 11 aux
rampes 6 ; le réchauffeur 13, connu en lui-même, n'est pas décrit ici en
10 détail.

On va maintenant décrire la mise en oeuvre du procédé de
décapage selon l'invention à l'aide du dispositif décrit ci-dessus.

Le procédé selon l'invention est utilisé ici pour décaper une
bande d'acier inoxydable B de largeur Lb.

15 On remplit la cuve tampon 10 d'une solution de décapage
S contenant des ions ferriques en milieu acide fluorhydrique.

On met en marche les moyens de pulvérisation, de recircu-
lation, de traitement et de chauffage de la solution de décapage ainsi que
les moyens de ventilation du tunnel de pulvérisation 1.

20 On fait passer en continu la bande B au travers du tunnel
de pulvérisation 1 sur les rouleaux 5 à une vitesse de défilement Vb,
successivement par le sas d'entrée 4A puis le sas de sortie 4B.

A l'aide de la vanne de réglage de la pompe 11, on peut
régler le débit d'aspersion de solution de décapage de telle sorte que,
25 exprimé en litres/minutes, il soit au moins égal à cinq fois la surface à
décaper, ici $(Vb \times Lb)$ exprimé en $m^2/minutes$.

Le volume total du tunnel de pulvérisation étant V en m^3 ,
à l'aide de la vanne de réglage du débit du ventilateur 8, on règle le débit
d'air poussé par ledit ventilateur 8 dans ledit tunnel à $V/15 m^3/minutes$, de
30 telle sorte que l'atmosphère dudit tunnel est en moyenne renouvelée au

moins toutes les quinze minutes, et de préférence toutes les cinq minutes.

5 Au passage dans le tunnel de pulvérisation 1, et en particulier entre les rampes d'aspersion 6, la bande B est aspergée de façon homogène sur ses deux faces par la solution de décapage S pulvérisée par les buses 7 des rampes 6.

La solution usée comprenant des résidus solides de décapage en suspension se déverse par gravité dans la cuve réceptrice 2 puis dans la cuve tampon 10.

10 La sonde de mesure de potentiel d'oxydo-réduction permet de mesurer le potentiel redox de la solution S dans la cuve tampon 10.

Les résidus solides de la solution S sont séparés par le décanteur 12 au moment du passage de ladite solution dans le circuit de recirculation secondaire branché sur la cuve tampon 10.

15 On réinjecte par la pompe 11 la solution S débarrassée de résidus solides en suspension vers les rampes 6 et les buses de pulvérisation 7, en la réchauffant par le réchauffeur 13.

Le réchauffeur 13 permet de maintenir avantageusement la température de la solution entre 15 et 80°C, et de préférence entre 40 et 70°C.

20 Au fur et à mesure du défilement en continu de la bande B dans le tunnel de pulvérisation 1, la solution S est pulvérisée en permanence sur ladite bande dans une atmosphère constamment renouvelée en oxygène et recircule en circuit fermé dans le dispositif de décapage.

25 Afin de compenser la consommation de solution de décapage S et de maintenir le pH dans une fourchette prédéterminée de valeurs, il est possible de rajouter de l'acide ou de la solution neuve directement dans la cuve tampon par son orifice d'alimentation ou en d'autres points adéquats de l'installation.

30 Sans se départir du procédé selon l'invention, on peut maintenir la valeur du potentiel redox mesurée par la sonde à une valeur

La Figure 3 représente un détail d'un tel dispositif et illustre la pulvérisation d'une couronne de fil.

Le dispositif comprend un support 14 en forme de crochet qui supporte sur sa partie inférieure une couronne de fil métallique C.

Les moyens de pulvérisation comprennent deux rampes de pulvérisation 6 disposées au-dessus et au-dessous de la couronne de fil métallique C et munies de buses de pulvérisation 7 semblables aux buses 7 représentées à la Figure 2, alimentées en solution de décapage S par une conduite reliée au circuit de recirculation de ladite solution.

Les rampes 6 sont disposées horizontalement dans l'enceinte l'une au-dessus de l'autre, les buses 7 de la rampe supérieure en regard des buses 7 de la rampe inférieure. Elles sont suffisamment espacées pour que la bobine C portée par le support 14 puisse s'insérer dans l'espace intermédiaire.

La puissance et l'orientation des jets produits par les buses 7 sont telles que la totalité de la couronne soit mise en contact avec la solution de décapage.

Ce dispositif de pulvérisation peut être intégré dans un dispositif de décapage en discontinu de couronnes de fil, le support 14 étant fixe par rapport à l'enceinte de décapage fermée et ventilée. Il peut également être intégré dans un dispositif de décapage en continu de couronnes de fil qui comprend plusieurs couples de rampes 6 définissant un espace horizontal dans lequel circulent des supports mobiles 14 portant des couronnes C et dans lequel la solution de décapage S est pulvérisée sur la succession de couronnes C.

Les exemples suivants illustrent l'invention.

Exemple comparatif 1

On réalise le décapage d'une plaque d'acier par immersion dans un bain de décapage contenant des ions ferriques et de l'acide fluorhydrique.

On prend une plaque rectangulaire de 20 mm x 50 mm d'acier de nuance AISI 430.

On prépare environ 1 l d'une solution aqueuse de décapage contenant 30 grammes par litre d'acide fluorhydrique (exprimé en HF), 30 grammes par litre de fer total en solution et présentant un potentiel d'oxydo-réduction de 250 mV par rapport à une électrode de référence au calomel saturé, mesuré à 60°C.

On place cette solution dans une cuve de décapage dotée d'une sonde de mesure de potentiel redox et de moyens de bullage d'air dans le fond de la cuve pour agiter la solution dans la cuve.

On décape ladite plaque par immersion dans la cuve et on y fait buller de l'air à un débit compris entre 10 et 20 l/minute. Pendant le décapage, la température du bain est maintenue entre 50 et 60°C et le pH est maintenu à sa valeur initiale par addition d'acide fluorhydrique.

On mesure la variation initiale de poids de la plaque d'acier toutes les trente secondes pendant deux minutes, puis la variation moyenne de poids au bout de quatre heures et l'évolution du potentiel redox de la solution en fonction du temps sur quatre heures, indicatrice du vieillissement de la solution.

On obtient les résultats suivants :

- Variation initiale de poids : 30 g/m²/min.
- Variation moyenne en 4 h : 3,5 g/m²/min.
- Evolution du potentiel redox : baisse supérieure à 100 mV en 4 heures.

Si l'on désirait augmenter encore la durée de vie d'une telle solution, il serait nécessaire de compléter le bullage d'air par l'addition de faibles quantités d'agents oxydants, par exemple d'eau oxygénée.

Exemple 1

On réalise le décapage de la même plaque rectangulaire 20 mm x 50 mm d'acier de nuance AISI 430, à l'aide d'un dispositif de pulvérisation.

On prépare environ 2 l d'une même solution de décapage

que dans l'exemple comparatif 1.

Le dispositif de pulvérisation modélise un tunnel de pulvérisation et comprend une enceinte munie d'un couvercle et d'une cuve remplie de la solution de décapage S et dotée d'une sonde de mesure de potentiel redox.

Dans cette enceinte est installée une buse d'aspersion alimentée en solution de pulvérisation par une pompe dont le tuyau d'entrée plonge dans ladite cuve.

La plaque à décaper est placée horizontalement au-dessus de la cuve, environ à 30 cm en dessous de la buse d'aspersion.

Un ventilateur aère l'enceinte de pulvérisation en permanence.

On pulvérise la solution de décapage S de façon homogène sur toute la surface de la plaque ; la solution usée est recueillie par la cuve sous la plaque ; la pompe extrait la solution recueillie et la renvoie vers la buse d'aspersion. La température de la solution est maintenue entre 50 et 60°C et le pH est maintenu à sa valeur initiale par addition d'acide fluorhydrique.

On mesure, comme pour l'exemple comparatif 1, la variation initiale de poids de la plaque d'acier toutes les trente secondes pendant deux minutes, puis la variation moyenne de poids au bout de quatre heures et l'évolution du potentiel redox de la solution en fonction du temps sur quatre heures.

On obtient les résultats suivants :

- Variation initiale de poids : 50 g/m²/min.
- Variation moyenne en 4 h : 8,7 g/m²/min.
- Evolution du potentiel redox : baisse inférieure à 80 mV en 4 heures.

Par rapport à l'exemple comparatif 1, la solution S présente une durée de vie beaucoup plus élevée sans rajouter d'agent oxydant plus

oxydant que l'air, comme de l'eau oxygénée.

En outre, grâce à ce procédé de pulvérisation, d'une part on obtient une amélioration de la vitesse de décapage dans la durée initiale d'utilisation de la solution de décapage (ici : 2 minutes), et d'autre part
5 cette amélioration de la vitesse de décapage reste significative même au bout de 4 heures.

Par rapport au décapage par immersion de l'exemple comparatif 1, la cinétique globale de décapage est environ multipliée par un facteur 2,5.

10

Exemple comparatif 2

Les conditions de cet essai sont identiques à celles de l'exemple comparatif 1, à la différence près que l'on décape la plaque pendant 3 heures en maintenant constante et à sa valeur initiale la valeur
15 du potentiel redox de la solution de décapage ; à cet effet, on rajoute régulièrement dans la solution de décapage une solution d'eau oxygénée à 30% en poids d'H₂O₂.

A bout de 3 heures, on mesure le volume total V₀ d'eau oxygénée rajouté dans la solution de décapage pour maintenir constant son
20 potentiel redox ; on mesure également la variation de poids de la plaque d'acier.

La variation moyenne de poids en 3 heures est de 10 g/m²/min.

25

Exemple 2

Les conditions de cet essai sont identiques à celles de l'exemple comparatif 2, à la différence près que l'on décape la plaque pendant 3 heures en maintenant constante et à sa valeur i[1935] la valeur
du potentiel redox de la solution de décapage ; à cet effet, on rajoute
30 régulièrement dans la solution de décapage une solution d'eau oxygénée

à 30% en poids d' H_2O_2 .

A bout de 3 heures, on mesure le volume total V d'eau oxygénée rajouté dans la solution de décapage pour maintenir constant son potentiel redox ; on mesure également la variation de poids de la plaque d'acier.

La variation moyenne de poids en 3 heures est de 14 g/m²/min.

Pour apprécier la différence d'efficacité des procédés de l'exemple comparatif 2 et de l'exemple 2, on rapporte les volumes rajoutés V_o, V d'eau oxygénée aux quantités d'acier décapées, pour calculer le gain d'eau oxygénée, qui s'élève ici à 54%.

Ainsi, dans le cas où l'on utilise un oxydant tel que l'eau oxygénée, le procédé sous jet oxygéné de l'invention reste économique puisqu'il permet de diminuer de moitié la quantité de ce réactif coûteux pour aboutir à une efficacité égale.

Exemple comparatif 3

Dans cet exemple, on procède au décapage d'une plaque rectangulaire 20 mm x 50 mm d'acier de nuance AISI 304 par immersion dans des conditions identiques à celles de l'exemple comparatif 1. On obtient les résultats suivants :

- Variation initiale de poids : 27 g/m²/min ;
- Variation moyenne en 4 h : 0,5 g/m²/min.

Exemple 3

Dans cet exemple, on procède au décapage de la même plaque par pulvérisation dans des conditions identiques à celles de l'Exemple 1. On obtient les résultats suivants :

- Variation initiale de poids : 33 g/m²/min ;

— Variation moyenne en 4 h : 1 g/m²/min. ...

Par rapport au décapage par immersion de l'exemple comparatif 3, la cinétique moyenne de décapage sur plusieurs heures est multipliée par 2 avec le procédé de l'exemple 3.

5

Exemple 4

La solution de décapage utilisée dans les exemples précédents peut être utilisée pour le décapage en continu, en tunnel de pulvérisation d'une bande d'acier de nuance AISI 304.

10

Le tunnel de pulvérisation a un volume total de 50 m³. Il est équipé à une de ses extrémités d'un ventilateur branché sur une bouche d'aspiration d'air soufflant de l'air dans le tunnel à un débit de 3,5 m³/minute.

15

La bande d'acier, d'une largeur de 1,3 m, défile dans le tunnel à une vitesse de 25 m/min.

Les rampes d'aspersion d'un type courant sont munies de buses de pulvérisation espacées de 30 cm.

20

La solution de décapage pompée dans la cuve réceptrice du tunnel alimente les rampes de pulvérisation sous une pression de 3.10⁵ Pa pour un débit de 2 m³/min.

Un dispositif de réchauffage permet de maintenir la température de la solution de décapage entre 50 et 60°C.

25

Ce dispositif de décapage a pu fonctionner pendant des périodes de plusieurs semaines en conservant un potentiel redox satisfaisant avec une bonne qualité de décapage.

Exemple 5

30

On prépare une solution aqueuse de décapage contenant 60 g/l d'acide fluorhydrique (exprimé en HF), 70 g/l de fer total en solution et présentant un potentiel d'oxydo-réduction de 220 mV par rapport à une

électrode de référence au calomel saturé, mesuré à 75° C.

On utilise cette solution pour décaper en continu des bandes d'acier inoxydable de nuance AISI 304 laminées à froid, dans un tunnel de pulvérisation d'un volume de 31 m³ environ.

5 Ce tunnel est doté de trois bouches reliées à un dispositif d'aspiration d'air et le débit d'air aspiré est de 160 m³/min; les trois bouches sont disposées régulièrement le long d'une des parois latérales de l'enceinte, parallèle au chemin de défilement de bande.

10 Le tunnel est doté de 32 rampes de pulvérisation disposées à 25 cm environ en dessous et au dessus de la bande de défilement et réparties régulièrement le long du tunnel; chaque rampe est dotée de buses de pulvérisation uniformément espacées de 35 cm.

Les rampes sont alimentées en solution de décapage sous une pression de 3.10⁵ Pa (3 bar) et débitent au total 2 m³/min de solution.

15 Un dispositif de réchauffage permet de maintenir la solution de décapage de 75° C environ. On maintient le potentiel redox de la solution à 220 mV par addition régulière d'eau oxygénée. La bande d'acier, d'une largeur de 1,24 m défile dans le tunnel à une vitesse de 48 m/min.

20 On a comparé les résultats obtenus avec cette installation à ceux d'une installation de décapage par immersion de même longueur avec la même solution maintenue à la même température et au même potentiel redox grâce à de l'eau oxygénée et appliquée aux mêmes bandes d'acier défilant à une vitesse plus faible de 42 m/min.

25 On constate que, grâce à l'invention, on consomme 15 % d'eau oxygénée en moins pour une vitesse de défilement supérieure de 15 %.

On a donc gagné 15 % en efficacité de décapage et économisé 30 % de la quantité d'eau oxygénée utile au décapage d'une longueur donnée de tôle.

REVENDICATIONS

1. Procédé de décapage de matériaux métalliques, par une solution de décapage contenant des ions ferriques en milieu acide comprenant au moins un acide choisi parmi un acide halogéné, un acide minéral et des acides organiques non oxydants du fer, dans lequel ladite solution est pulvérisée sur le matériau, récupérée et recyclée dans un circuit fermé de solution de décapage et ladite pulvérisation est réalisée dans une atmosphère
10 confinée dans une enceinte de pulvérisation avec un apport en oxygène par introduction dans ladite enceinte d'un gaz contenant de l'oxygène.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les matériaux métalliques sont en acier allié, en acier inoxydable ou en alliages de titane.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel l'acide halogéné comprend l'acide fluorhydrique.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'acide minéral comprend l'acide
20 sulfurique ou l'acide phosphorique.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel lesdits acides organiques comprennent l'acide formique ou l'acide acétique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel on entretient la circulation dans l'enceinte de pulvérisation d'un gaz contenant de l'oxygène.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la teneur en oxygène dudit gaz contenant de l'oxygène est supérieure à 10%.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le débit dudit gaz contenant de l'oxygène est au moins égal au débit de pulvérisation de ladite solution.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel la circulation dudit gaz
10 contenant de l'oxygène permet de renouveler l'atmosphère dans l'enceinte de pulvérisation en moyenne au moins toutes les 15 minutes.

10. Procédé selon la revendication 9, dans lequel la circulation dudit gaz contenant de l'oxygène permet de renouveler l'atmosphère dans l'enceinte de pulvérisation en moyenne au moins toutes les cinq minutes.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel la teneur en oxygène de ladite atmosphère est maintenue supérieure à 10%

20 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le rapport entre le débit de pulvérisation de ladite solution exprimé en litres par minute et la surface à décaper une unité de temps exprimée en mètres carrés par minute est au moins égal à cinq.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel une partie au moins de la

solution de décapage est introduite dans ladite enceinte par atomisation.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, dans lequel le potentiel redox de la solution de décapage est maintenu à une valeur prédéterminée.

15. Procédé selon la revendication 14, dans lequel ledit potentiel redox est ajusté à ladite valeur prédéterminée en modifiant le débit d'introduction dudit
10 gaz contenant de l'oxygène.

16. Procédé selon la revendication 14 ou 15, dans lequel ledit potentiel redox est ajusté à ladite valeur prédéterminée en ajoutant un agent oxydant à la solution de décapage.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, dans lequel ledit potentiel redox est ajusté à ladite valeur prédéterminée en modifiant le débit de pulvérisation de la solution.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, dans lequel on insuffle dans la solution de
20 décapage un courant d'air chaud contenant de l'oxygène.

19. Dispositif de décapage par pulvérisation de surfaces métalliques qui comprend une enceinte de pulvérisation (1) munie d'une cuve réceptrice (2), des moyens de pulvérisation (6) d'une solution de décapage S dans ladite enceinte, des moyens de recirculation (11) de ladite solution entre ladite cuve (2) et lesdits moyens de

pulvérisation (6), et des moyens de ventilation de ladite enceinte (8), (9) par un gaz G contenant de l'oxygène.

20. Dispositif selon la revendication 19, caractérisé en ce que lesdits moyens de ventilation (8), (9) délivrent ledit gaz contenant de l'oxygène à un débit minimum représentant le volume dudit tunnel au moins toutes les quinze minutes.

21. Dispositif selon la revendication 20, dans lequel lesdits moyens de ventilation délivrent ledit gaz
10 contenant l'oxygène au moins toutes les cinq minutes.

22. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, dans lequel lesdits moyens de pulvérisation (6) de ladite solution de décapage sont du type à atomisation pneumatique.

23. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 19 à 21, dans lequel lesdits moyens de pulvérisation (6) de ladite solution de décapage comprennent des moyens du type à aspersion classiques et du type à atomisation pneumatique.

20 24. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 19 à 23, qui comprend en outre des moyens de maintien en température (13) de ladite solution.

25. Dispositif selon la revendication 24, dans lequel lesdits moyens de maintien en température comprennent des moyens d'insufflation dans ladite solution d'un gaz chaud contenant de l'oxygène.

26. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 19 à 25, qui comprend en outre des moyens de séparation liquide/solide.

27. Dispositif selon la revendication 26, dans lequel lesdits moyens de séparation liquide/solide sont munis de moyens d'insufflation d'un gaz chaud contenant de l'oxygène dans la zone où réside le liquide.

28. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 19 à 27, qui comprend en outre des moyens de
10 contrôle comprenant au moins une sonde de mesure implantés en un point quelconque du circuit de recirculation de ladite solution.

29. Dispositif selon la revendication 28, dans lequel ladite sonde de mesure est une sonde de mesure de la température, du pH, ou du potentiel redox de ladite solution.

30. Dispositif selon la revendication 28 ou 29, dans lequel lesdits moyens de contrôle comprennent une sonde de mesure du potentiel redox de ladite solution de
20 décapage.

31. Dispositif selon la revendication 30, qui comprend en outre des moyens d'injection d'un agent oxydant dans le circuit de recirculation de ladite solution, asservis à ladite sonde de mesure de potentiel.

32. Dispositif selon la revendication 31, dans lequel ledit agent oxydant est de l'eau oxygénée.

33. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 30 à 32, dans lequel lesdits moyens de ventilation sont dotés d'une vanne de réglage de débit de gaz G asservie à ladite sonde de mesure de potentiel.

34. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 30 à 33, dans lequel lesdits moyens de pulvérisation sont dotés d'une vanne de réglage de débit de solution S asservie à ladite sonde de mesure de potentiel.

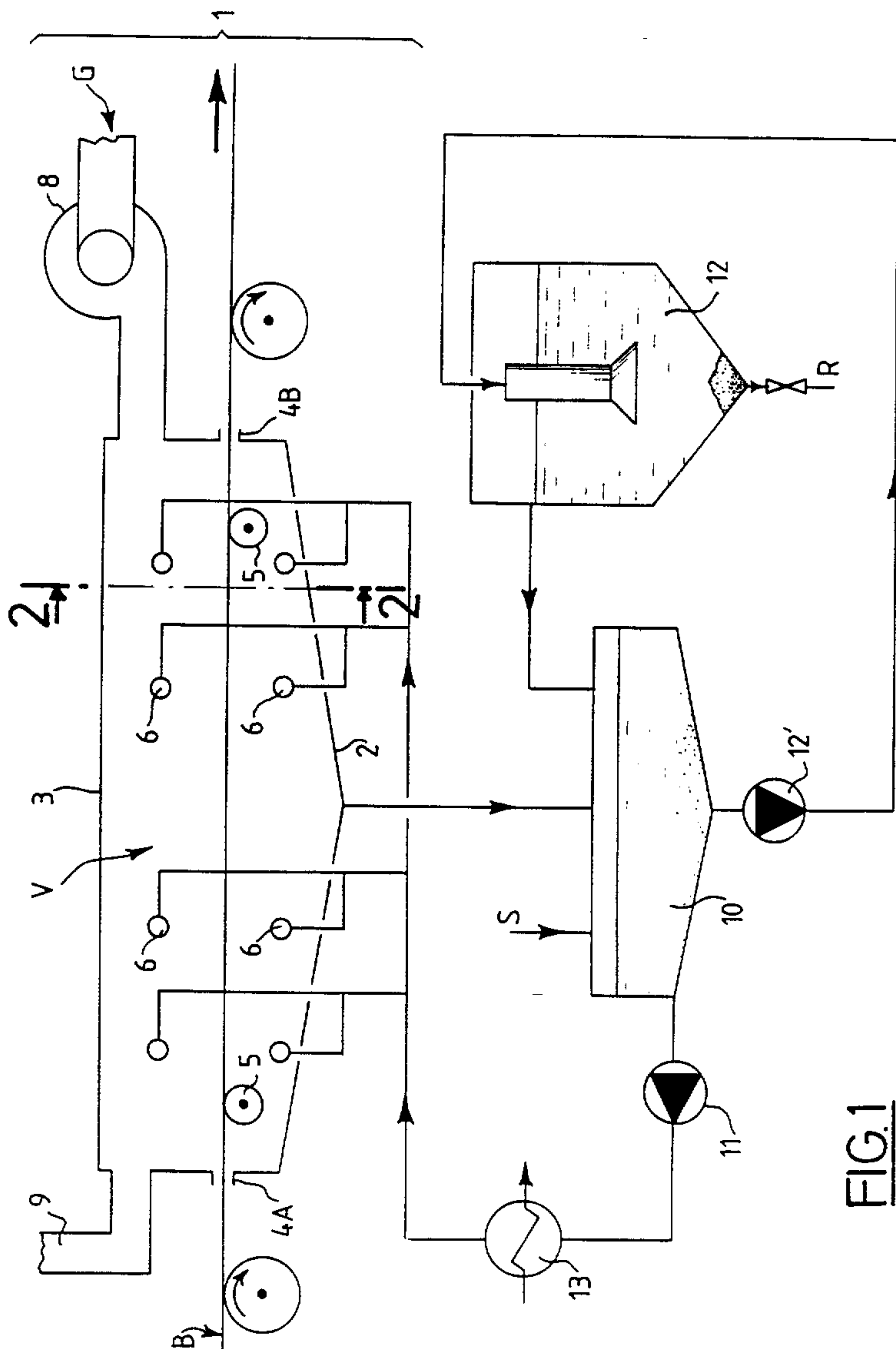
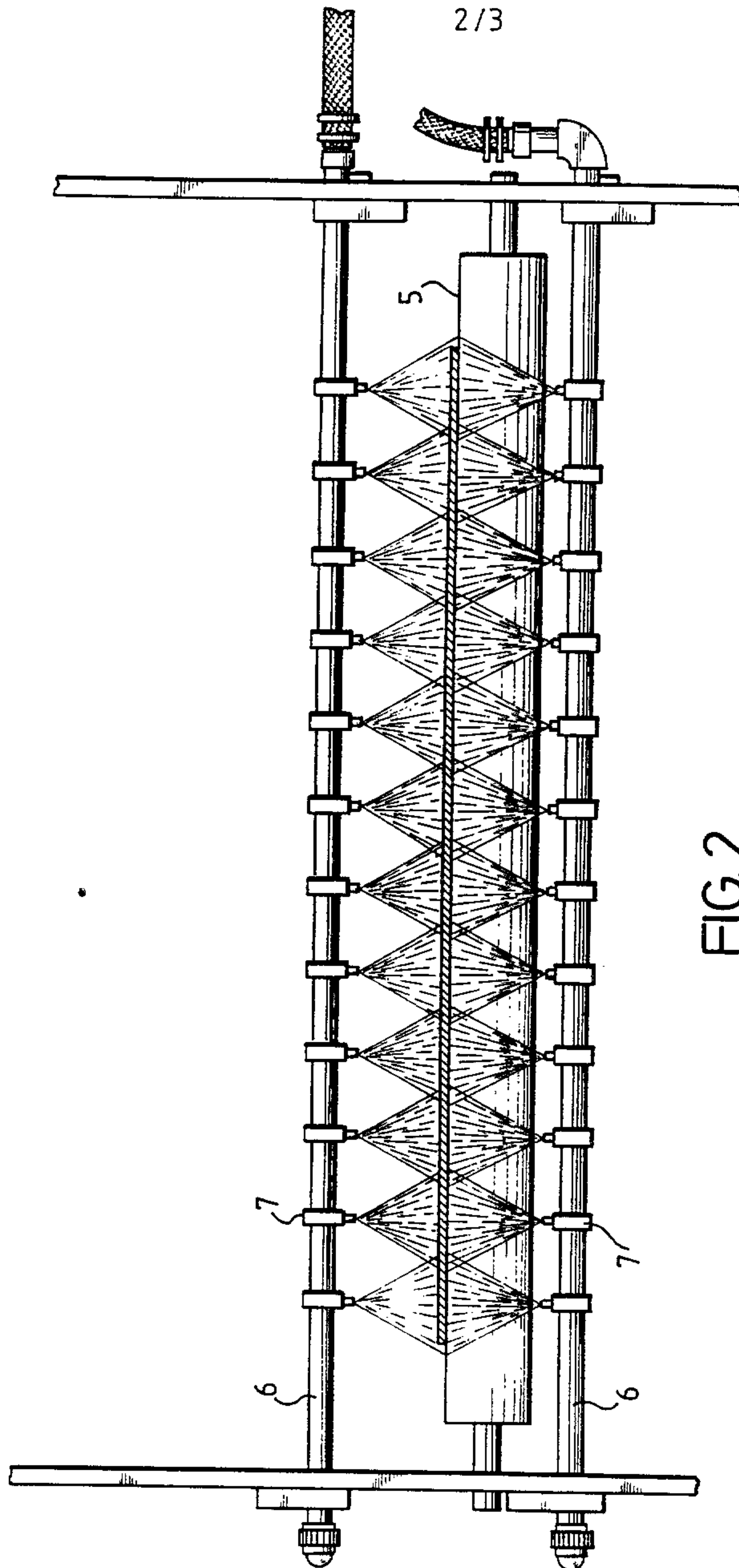
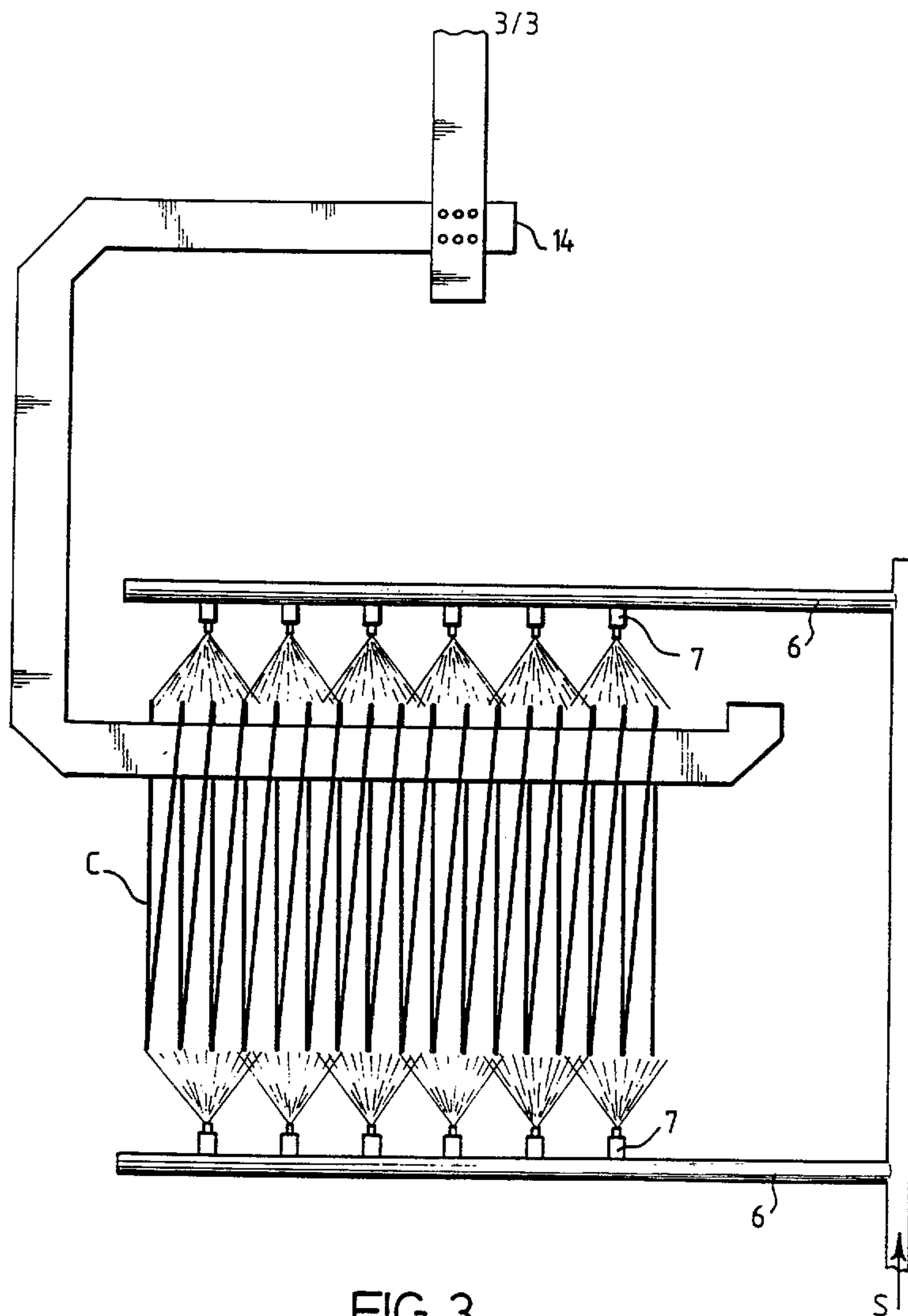


FIG. 1



FIG. 3

