

- (51) Classification internationale des brevets :**
C23C 22/00 (2006.01) *C11D 11/00* (2006.01)
C23G 3/00 (2006.01) *G01N 15/02* (2006.01)
C23G 1/14 (2006.01) *G01N 27/06* (2006.01)
C23G 1/00 (2006.01) *G01N 33/18* (2006.01)

[FR/FR]; F-64510 Bordes (FR). **AERO PROTEC**
[FR/FR]; 6 rue Vincent Auriol, F-64000 Pau (FR). **UNI-**
VERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
[FR/FR]; Avenue de l'Université BP 576, F-64012 Pau
(FR).

- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/EP2012/064117
- (22) Date de dépôt international : 18 juillet 2012 (18.07.2012)

- (72) **Inventeurs; et**
 (75) **Inventeurs/Déposants** (*pour US seulement*) : **PESTEL, Fabien** [FR/FR]; c/o Messier-Bugatti-Dowty, Inovel Parc Sud, F-78140 Velizy Villacoublay (FR). **GRUDE, Fabrice** [FR/FR]; 3 rue du Lys, F-64140 Billere (FR). **HAURE MIRANDE, Thierry** [FR/FR]; 6 rue Vincent Auriol, F-64000 Pau (FR). **LARRERE, Delphine** [FR/FR]; 11 route de la chapelle de n'Haux, F-64370 Arthez de Beam (FR). **ANDRIEU, Nadège** [FR/FR]; 7 rue Lou Cailhau Beth, F-64121 Montardon (FR). **CASTETBON, Alain** [FR/FR]; rue du stade, F-64390 Sauveterre de Beam (FR). **FRAYRET, Jérôme** [FR/FR]; 26 chemin Vert, F-64000 Pau (FR). **GLEYZES, Christine** [FR/FR]; 31 avenue du Tonkin, F-64140 Billere (FR). **MENTA, Mathieu** [FR/FR]; Résidence Harmonie, 43 bis boulevard Alsace Lorraine, F-

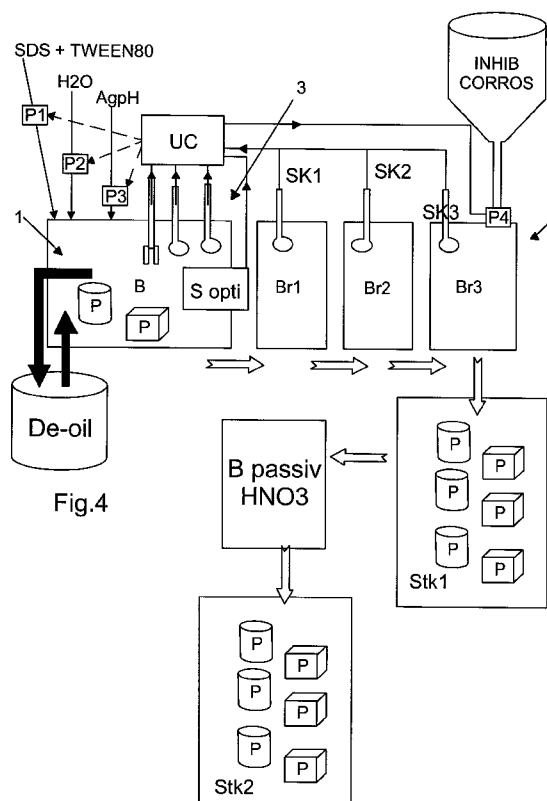
- | | | |
|--|--------------------------------|----|
| (25) Langue de dépôt : | français | |
| (26) Langue de publication : | français | |
| (30) Données relatives à la priorité : | | |
| 11 56508 | 18 juillet 2011 (18.07.2011) | FR |
| 11 58103 | 13 septembre 2011 (13.09.2011) | FR |

- (71) **Déposants** (pour tous les États désignés sauf US) : **MES-SIER-BUGATTI-DOWTY** [FR/FR]; Inovel Parc Sud, F-78140 Velizy Villacoublay (FR). **TURBOMECA**

[Suite sur la page suivante]

- (54) Title :** DEVICE FOR REGULATING A CLEANING BATH FOR METAL ALLOY PARTS

- (54) Titre : DISPOSITIF DE REGULATION D'UN BAIN DE NETTOYAGE POUR PIECES EN ALLIAGE DE METAUX**



(57) Abstract : Device (1) for regulating a cleaning bath (B) for metal alloy parts (P) comprising: a bath (B) comprising surfactants (SDS, Tween80); a tank (2) in which the bath (B) is placed, this tank being intended to receive parts (P) to be cleaned. The regulating device (1) comprises: a system (3) for measuring physical parameters of the bath(B) that are representative of its capacity to form micelles with surfactants of the bath and oil present in the bath (B); a means (4) for metering surfactant into the bath (B) suitable for controlling the pouring of an amount of surfactant into the bath as a function: of measurements of physical parameters (K, pH, Sniv) measured by the measurement system; and of preestablished metering rules.

(57) Abrégé : Dispositif de régulation (1) d'un bain de nettoyage (B) pour pièces (P) en alliage de métaux comprenant: un bain (B) comportant des tensioactifs (SDS, Tween80); un bassin (2) dans lequel est placé le bain (B), ce bassin étant destiné à recevoir des pièces (P) à nettoyer. Le dispositif de régulation (1) comporte: un système de mesure (3) de paramètres physiques du bain (B) représentatifs de sa capacité à former des micelles avec des tensioactifs du bain et de l'huile présente dans le bain (B); un moyen de dosage (4) du tensioactif dans le bain (B) adapté à commander le versement d'une quantité de tensioactif dans le bain en fonction : de mesures de paramètres physiques (K, pH, Sniv) mesurés par le système de mesure; et de règles de dosage préétablies.



64000 Pau (FR). **POTIN-GAUTIER, Martine** [FR/FR];
7 avenue Charles Touzet, F-64110 Jurançon (FR).

TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(74) **Mandataires** : **PARZY, Benjamin** et al.; CABINET
BOETTCHER, 16 rue Médéric, F-75017 Paris (FR).

(84) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) **États désignés** (*sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ,

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

**DISPOSITIF DE REGULATION D'UN BAIN DE NETTOYAGE POUR
PIECES EN ALLIAGE DE METAUX**

ARRIERE PLAN DE L'INVENTION

5 Il existe dans l'industrie un grand nombre de
pièces de différentes sortes d'alliages métalliques
recouvertes de différents types d'huiles et
éventuellement de polluants. Pour nettoyer ces pièces, on
cherche à utiliser des produits chimiques aussi
10 performants que possible et l'on utilise donc
généralement un produit adapté pour chaque couple
d'alliage à nettoyer et d'huile à retirer. Ceci conduit à
utiliser un grand nombre de produits de nettoyage qu'il
est nécessaire de stocker. Le stockage des produits
15 chimiques de nettoyage est particulièrement délicat car
chacun de ces produits pris seul ou en combinaison avec
un autre peut présenter un risque pour la santé et pour
l'environnement.

OBJET DE L'INVENTION

20 L'objet de la présente invention est donc de
fournir des moyens pour réduire le volume de stockage et
éventuellement le nombre de produits chimiques à stocker
tout en améliorant le nettoyage des pièces de différents
alliages de métaux.

RESUME DE L'INVENTION

25 L'invention concerne principalement un dispositif
de régulation d'un bain de nettoyage pour pièces en
alliage de métaux. Ce dispositif est décrit ci-après et
présente pour avantage de permettre une régulation de la
30 qualité du bain et ainsi augmenter la durée de vie du
bain et par conséquent limiter le besoin de remplacement
du bain et le besoin de stockage de produits nécessaires
pour former un nouveau bain.

35 Selon un premier aspect de l'invention, il est
aussi proposé un bain de nettoyage pour pièces en alliage

de métaux comprenant de l'aluminium et/ou du nickel et/ou du fer et/ou du titane et /ou du cuivre, ce bain comprenant de l'eau, un tensioactif anionique, un tensioactif non ionique, un inhibiteur de corrosion adapté à former, sur chaque pièce en alliage de métaux sorties du bain, une couche limitant la corrosion de ces pièces, un agent de pH adapté à limiter la variation du pH du bain de nettoyage, ce bain présentant une concentration massique de tensioactif anionique et de tensioactifs non ionique inférieure à 3%.

Grâce au bain de l'invention, les pièces en alliages métalliques contenant de l'aluminium et/ou du nickel et/ou du fer et/ou du titane et /ou du cuivre sont nettoyées correctement tout en évitant de les dégrader lors du nettoyage. En effet la faible concentration en tensioactif anionique et non ionique associée à la présence d'agent de pH permet au bain d'être efficace sans devenir corrosif.

Ce bain peut donc être utilisé sur une variété de métaux comprenant au moins de l'aluminium et/ou du nickel et/ou du fer et/ou du titane et /ou du cuivre qui, comme on le verra par la suite, ont la particularité d'avoir une zone d'immunité à la corrosion commune comprise entre le pH 8,5 à le pH 9,5. Le bain est donc particulièrement adapté à nettoyer de tels alliages qui constituent la majeure partie des alliages de l'industrie. Ainsi le bain de nettoyage de l'invention permet d'avoir un seul bain utilisable pour une variété d'alliages ce qui réduit la variété de produits de nettoyage nécessaires et limite le besoin de stockage de ces produits. Il a été constaté qu'en limitant la concentration en tensioactif anionique et non ionique sous le seuil massique de 3% le bain est satisfaisant pour dégraisser les pièces et ne présente pas de risque de corrosion des pièces. Un tel bain conserve ses caractéristiques sur de longues périodes

grâce à l'agent de pH qui évite une dérive du pH du bain qui serait source possible de corrosion. Ainsi le bain est économique car il est rarement remplacé et permet de traiter avec la même efficacité un grand nombre de
5 pièces. La simplicité de ce bain de l'invention (peu de composants) facilite l'étude du taux d'usure du bain (c'est à dire sa capacité à remplir sa fonction de nettoyage) et permet une régulation aisée des composants du bain au cours de son utilisation (peu de composants /
10 principes actifs sont à réajuster lors de la vie du bain et leurs réajustements sont moins fréquents).

Dans un mode de réalisation préférentiel du bain selon l'invention, celui-ci est uniquement composé d'eau, d'une concentration massique en tensioactif anionique qui
15 est du SDS sensiblement égale à 1%, d'une concentration massique en tensioactif non ionique qui est du Tween 80 sensiblement égale à 1%, d'une concentration massique en inhibiteur de corrosion qui est du métasilicate de sodium Na_2SiO_3 sensiblement égale à 1%, d'une concentration
20 massique en agent de pH qui est du carbonate de sodium Na_2CO_3 sensiblement égale à 0.3% et d'éventuelles traces d'autres composants dont la concentration massique est inférieures à 1% et préférentiellement sans traces, l'eau étant préférentiellement de l'eau déminéralisée.

25 Pour la compréhension de l'invention on note que :

- SDS désigne du Laurylsulfate de sodium (aussi connu sous le nom de dodécylsulfate de sodium) ; et

30 Tween 80 désigne du polysorbate 80 aussi connu dans le domaine des détergents sous le nom de monostéarate de polyoxyéthylène(80)sorbitane.

Dans cette formulation idéale, le bain spécifique de l'invention ne comporte pas de complexants, d'épaississants, de charges, de sels, parfums, agents
35 anti-moussant et autres agents colorants mais comporte

uniquement deux agents tensioactifs, un seul inhibiteur de corrosion et un seul agent de pH connu. Ce bain est spécifiquement développé pour :

- dégraisser, sans les attaquer / corroder chimiquement, une variété de pièces en alliages contenant de l'aluminium et/ou du nickel et/ou du fer et/ou du titane et /ou du cuivre, ces pièces étant graissées par une variété d'huiles hydrosolubles et non hydrosolubles ; et

- limiter le nombre de molécules chimiques pouvant se développer dans le bain par recombinaison de polluants portés par les pièces avec des composants du bain ; et

- permettre une étude qualitative du bain par de simples procédés tels que le titrage acide/base, la mesure de conductivité et/ou la mesure de tailles de micelles (par exemple par Diffusion de Lumière Dynamique : DLS).

Pour cela on limite le nombre de composants du bain originel au strict minimum nécessaire à son efficacité. En limitant le nombre d'agents chimiques on réduit le risque d'avoir des molécules recombinaisonnées ce qui facilite le suivi qualitatif du bain ainsi que son réajustement qui est ainsi réalisable agent chimique par agent chimique.

En limitant le risque d'apparition de molécules recombinaisonnées on limite d'autant le risque de dégradation des pièces par le bain.

Un autre avantage de ce bain est qu'il ne comporte pas de solvant pouvant générer des risques environnementaux ou pour la santé des opérateurs.

Le bain selon l'invention (en l'occurrence la formulation idéale présentée ci-dessus) a été utilisé pour nettoyer 1 200 000 pièces d'acier de différents alliages (316L, 30NCD16, 35NC6 laminé) ayant chacune une

moyenne d'environ 10cm² de surface à nettoyer (rivets, boulons, tonneaux). Ce bain est chauffé à 60°C et une agitation mécanique du bain par bullage est utilisée uniquement pour mélanger les composants du bain. Cette agitation est stoppée durant le dégraissage des pièces pour éviter un débordement du bain qui aurait tendance à mousser. Malgré le fait qu'aucun réajustement en tensioactif n'a été effectué pendant cet essai, on a constaté que toutes les pièces étaient valablement nettoyées puisqu'aucun défaut d'adhérence de revêtement (passivation, peinture) sur les pièces n'a été constaté.

Il est donc démontré que le bain de l'invention a bien la propriété de rester efficace malgré une absence de régulation sur une longue période.

Selon deux autres aspects de l'invention répondant aussi à l'objet de l'invention, il est proposé deux méthodes d'évaluation de la capacité d'un bain de nettoyage, contenant au moins un tensioactif, à assurer une fonction de déshuilage de pièces. En permettant à l'opérateur d'évaluer la capacité réelle du bain à dégraisser des pièces on limite le risque qu'il remplace prématurément ce bain, ou au contraire qu'il tarde à le remplacer ou à le réajuster. L'opérateur ayant une information factuelle sur la capacité du bain à réaliser le dégraissage, il réduit l'usage inutile de produits nécessaires au dégraissage et réduit d'autant le besoin de stockage de produits chimiques. En effet, l'opérateur remplace moins souvent le bain car il peut simplement le réajuster en prenant en compte les informations sur la qualité du bain fournies par les méthodes d'évaluation. L'opérateur n'est pas non plus tenté de poursuivre le nettoyage des pièces si le bain n'est plus apte à sa fonction. On évite ainsi le besoin de re-nettoyer des pièces déjà partiellement nettoyées dans le bain et on évite surtout d'avoir à réformer des pièces pour cause de

traitement de surface défectueux suite à un mauvais nettoyage.

Dans tous les cas, ces méthodes d'évaluation du bain permettent de réduire le besoin de stockage de produits chimiques tout en améliorant le nettoyage des pièces de différents alliages métaux.

Une première méthode porte sur l'évaluation de la capacité d'un bain de nettoyage contenant au moins un tensioactif anionique ou ionique à assurer une fonction de déshuilage de pièces. Pour mettre en œuvre cette première méthode :

- on prélève un échantillon du bain à évaluer et on réalise au moins une mesure de quantité d'acide nécessaire pour que cet échantillon atteigne un pH neutre ;

- on évalue la teneur en huile du bain à évaluer à l'aide :

- de données d'étalonnage prédéterminées exprimant pour différents bains connus ayant des teneurs en huile connues, les quantités d'acide respectivement nécessaires pour que chacun de ces bains respectifs atteignent un pH neutre ; et

- de ladite quantité d'acide mesurée ;

- on évalue la teneur en tensioactifs du bain à l'aide :

- de ladite teneur évaluée en huile du bain à évaluer ;

- de la conductivité mesurée du bain à évaluer ; et

- de données d'étalonnage prédéterminées exprimant pour une pluralité de bains connus l'évolution de la conductivité théorique de ces bains connus en fonction de l'évolution de leurs teneurs respectives en huile et de leurs teneurs respectives en tensioactif ; puis

- en fonction de la teneur évaluée en huile du bain à évaluer, de la teneur évaluée en tensioactifs du bain à évaluer et d'une règle prédéterminée, on vérifie la capacité courante du bain à fixer de l'huile sous forme de micelles à l'aide de tensioactifs qu'il contient.

Cette première méthode est particulièrement efficace pour connaître la teneur en tensioactif anionique ou éventuellement ionique, ainsi que la teneur en huile du bain, ce qui permet d'évaluer la quantité de tensioactif libre et non encore chargés. Cette méthode présente une limitation car elle n'est utilisable que si le bain contient une seule huile et ne comporte qu'un seul tensioactif de type anionique ou alternativement un seul tensioactif de type ionique. Cette première méthode permet toutefois la caractérisation efficace d'un bain comportant un tensioactif anionique et un tensioactif non ionique comme c'est le cas du bain de l'invention.

La seconde méthode porte sur l'évaluation de la capacité d'un bain de nettoyage contenant au moins un tensioactif (éventuellement plusieurs tensioactifs ayant éventuellement des types anioniques et/ou non ionique et/ou ionique) à assurer une fonction de déshuilage de pièces. Pour mettre en œuvre cette seconde méthode :

- on évalue la taille de micelles contenues dans le bain, ces micelles étant au moins partiellement formées dudit au moins un tensioactif ; et

- on évalue la capacité dudit bain à absorber de l'huile en fonction des tailles de micelles évaluées.

Cette méthode est avantageuse car elle permet de qualifier une plus grande variété de bains que la première méthode, y compris des bains contenant de multiples sortes de tensioactifs et pollués par de multiples sortes d'huiles.

Selon un autre aspect de l'invention, celle-ci

porte en outre sur un dispositif de régulation d'un bain de nettoyage pour pièces en alliage de métaux permettant de réguler la composition du bain en utilisant l'une et/ou l'autre des méthodes d'évaluation de bain précitées.

L'usage d'un tel dispositif de régulation permet de limiter le besoin de remplacement du bain, ce qui limite la consommation de produits chimiques et diminue les besoins de stockage de tels produits.

Enfin selon un autre aspect de l'invention, celle-ci porte sur un dispositif de traitement de pièces pour le protéger contre la corrosion, ce dispositif de traitement comprenant le dispositif de régulation de bain selon l'invention.

L'invention selon ses différents aspects permet de répondre à l'objet précité par la mise au point d'un bain universel utilisable pour une variété d'alliages communs dans l'industrie et de méthodes qui permettent d'assurer le suivi et d'évaluer l'usure de ce bain.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront clairement de la description qui en est faite ci-après, à titre indicatif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels:

- La figure 1 est un graphique montrant les zones de sensibilité à la corrosion de différents métaux et une zone commune d'immunité Z_i à ces différents métaux Al, Ni, Fe, Ti, Cu ;

- les figures 2a, 2b et 2c présentent des étapes d'une première méthode d'évaluation de la capacité à dégraisser d'un bain, ces étapes permettant de connaître la concentration courante du bain en huile par titrage acide / base ;

- les figures 2d, 2e, 2f présentent les étapes

suivantes de la première méthode d'évaluation du bain permettant de connaître sa teneur en tensioactif anionique par mesure de conductivité ;

- la figure 3 illustre l'évolution en fonction du nombre de pièces nettoyées de la teneur du bain en micelles libres (tensioactifs non associé avec de l'huile) et en micelles chargés (tensioactifs associés à de l'huile) ;

- la figure 4 présente un dispositif de traitement de pièces contre la corrosion utilisant un bain de passivation et permettant la mise en œuvre du procédé de traitement contre la corrosion selon l'invention ;

- la figure 5 présente le dispositif de nettoyage de pièces qui est intégré au dispositif de traitement contre la corrosion de pièces présenté à la figure 4.

DESCRIPTION DETAILLÉE DE L'INVENTION

A) BAIN DE NETTOYAGE SELON UN ASPECT DE L'INVENTION

Un premier aspect de l'invention porte sur un bain de nettoyage spécifiquement élaboré pour le nettoyage de pièces en alliage de métaux comprenant de l'aluminium et/ou du nickel et/ou du fer et/ou du titane et /ou du cuivre.

Ce bain étant caractérisé en ce qu'il comprend de l'eau, un tensioactif anionique, un tensioactif non ionique, un inhibiteur de corrosion adapté à former, sur chaque pièce en alliage de métaux sortie du bain, une couche limitant la corrosion de ces pièces, un agent de pH adapté à limiter la variation du pH du bain de nettoyage, ce bain présentant une concentration massique de tensioactif anionique et de tensioactif non ionique inférieure à 3%.

Préférentiellement, la concentration en masse en tensioactif anionique et non ionique du bain est comprise

entre sensiblement 1% et 2,5% et préférentiellement sensiblement égale à 2%.

On a constaté qu'en limitant la concentration massique en tensioactifs anionique et non ionique sous la limite de 3% et préférentiellement en la maintenant à 2% on a un effet dégraissant supérieur à ce que l'on aurait en ajoutant plus d'agent tensioactif. Cette limitation de la concentration permet d'optimiser l'efficacité du bain tout en lui conférant un avantage économique (il nécessite peu de tensioactifs).

Le tensioactif anionique est utilisé pour son intérêt dégraissant et sa bonne stabilité à haute température et à des pH alcalins (c'est dans les pH alcalins que se trouve la zone d'immunité des alliages à nettoyer), mais il a tendance à générer des mousses. Pour cela en combinant 1% de tensioactif anionique avec un tensioactif non ionique on réduit le risque d'apparition de mousse tout en conservant les avantages du tensioactif anionique. Ce mélange de tensioactifs anionique et non ionique s'avère en outre plus efficace qu'un tensioactif unique. Cette synergie des tensioactifs anionique et non ionique permet d'avoir une Concentration Micellaire Critique plus faible que les Concentrations Micellaires Critiques des mêmes tensioactifs purs. C'est en parti grâce à cette combinaison que l'on peut avoir une efficacité dégraissante du bain tout en limitant la quantité de tensioactifs.

Préférentiellement le tensioactif anionique est du SDS, c'est-à-dire du Laurylsulfate de sodium et le tensioactif non ionique est du Tween 80, c'est-à-dire du monostéarate de polyoxyéthylène-80-sorbitane.

Ces tensioactifs sont choisis pour leur rendement dégraissant particulièrement important lorsqu'ils sont combinés en faibles concentrations dans le bain.

La concentration massique idéale du bain en SDS

est de 1% à +/- 0.2% et la concentration massique idéale du bain en Tween 80 est de 1% à +/- 0.2%, ce bain comprenant en outre une concentration massique en inhibiteur de corrosion, préférentiellement inorganique, sensiblement égale à de 1% et une concentration massique en agent de pH sensiblement égale à 0.3%.

En l'occurrence, la concentration massique du bain en agent de pH est de 0.3% à +/- 0.05%.

L'inhibiteur de corrosion choisi est du métasilicate de sodium Na_2SiO_3 qui a une nature inorganique et est inerte chimiquement vis-à-vis des alliages. Cet inhibiteur forme une couche protectrice à la surface des alliages sortis du bain, cette couche étant facilement éliminée dans un bain de passivation post-nettoyage, par exemple un bain d'acide nitrique.

L'agent de pH est choisi de manière que le bain ait un pH stabilisé autour d'une valeur de pH comprise entre 8.5 et 9.5. L'agent de pH sélectionné est du carbonate de sodium Na_2CO_3 qui est non toxique pour l'environnement.

On a constaté qu'en choisissant une telle valeur de pH on se trouve dans une zone de pH dite zone d'immunité Zi commune aux métaux les plus courants dans l'industrie c'est-à-dire l'aluminium et/ou le nickel et/ou le fer et/ou le titane et/ou le cuivre (ces domaines d'immunité des métaux sont donnés par des diagrammes de Pourbaix). Dans la zone d'immunité, ces métaux ne sont pas corrodés par le bain. Comme on le voit sur la figure 1 la zone d'immunité spécifique au Fer s'étend sur une plage pH allant de 8.5 à 12, la zone d'immunité spécifique au Nickel s'étend sur une plage de pH allant de 8.5 à 12,5, la zone d'immunité spécifique à l'Aluminium s'étend sur une plage de pH allant de 4 à 9.5, la zone d'immunité spécifique au Titane s'étend sur la plage allant de 5,5 à 14, la zone d'immunité

spécifique au Cuivre s'étend sur la plage allant de 7 à 12,5. La zone d'immunité commune Zi s'étend bien sur la plage de pH allant de 8.5 à 9.5.

Le pouvoir dégraissant du bain selon l'invention a été démontré par plusieurs essais de dégraissage d'éprouvettes en différents alliages. Chaque éprouvette est recouverte d'une masse d'huile donnée et est plongée pendant 60 secondes dans le bain de l'invention porté à 60°C et sans agitation pour bien caractériser le seul bain.

Après son passage dans le bain chaque éprouvette est séchée et pesée pour évaluer la masse d'huile qui a été enlevée par le bain.

On a réalisé ces essais avec des éprouvettes en alliages d'aluminium de type AU4G, des éprouvettes en acier inoxydable de type 316L et des éprouvettes en alliage Fer et Nickel de type NC22FeD. Pour chaque famille d'alliage choisie on a réalisé plusieurs séries d'essais, chaque série d'essai utilisant une huile industrielle connue. Les huiles sélectionnées sont des huiles hydrosolubles et des huiles non hydrosolubles. En on a choisi les huiles Bacticoil®, Superedge®, Ardox®, Turbonicoil® qui sont largement utilisées dans l'industrie. Ainsi les couples alliage / huile testés correspondent à la majorité des cas de dégraissage de pièces se présentant dans l'industrie. Le résultat de ces essais montre par type d'huile testé que le pourcentage moyen en masse d'huile retirée sur les pièces de différents alliages est dans tous les cas supérieur à 95% de la masse d'huile étalée sur la pièce (cela malgré le défaut d'agitation et le faible temps de séjour des pièces dans le bain).

Ce test démontre bien l'efficacité du bain selon l'invention et sa capacité à dégraisser une large variété de couples alliages / huiles. La facilité de suivi

qualitatif du bain sera démontrée par la suite en référence à la première méthode d'évaluation de bain.

On a aussi étudié l'impact corrosif du bain selon l'invention sur des pièces des alliages précités. On constate que le mélange à parts massiques égales SDS et Tween80 est peu corrosif puisque la corrosion annuelle de ce mélange est :

- de $1,26 \pm 0,05 \mu\text{m}$ / an sur une pièce en AG5UC (qui est un alliage d'aluminium connu) ;

- de $77 \pm 2 \mu\text{m}$ / an sur une pièce en alliage 316L ;

- de $0,87 \pm 0,01 \mu\text{m}$ / an sur une pièce en alliage NC22FeD.

La présence de l'inhibiteur de corrosion associé à l'agent de pH permet de toutes façons de limiter le risque de corrosion des pièces dans le bain et en sortie de bain.

On note aussi que l'invention porte sur une composition permettant de préparer le bain selon l'invention.

Pour préparer/ produire ce bain on utilise une composition comportant une moindre quantité d'eau que requise dans le bain.

Cette composition est plus facile à transporter jusqu'au lieu d'utilisation où elle est diluée avec de l'eau pour former le bain. Cette composition comporte un mélange de SDS, de Tween 80, de metasilicate de sodium et de carbonate de sodium, avec des dosages tels qu'en la diluant avec une quantité d'eau donnée on obtienne le bain de nettoyage.

B) PROCÉDÉ DE TRAITEMENT CONTRE LA CORROSION UTILISANT LE BAIN DU PREMIER ASPECT DE L'INVENTION.

Selon un second aspect de l'invention, il est proposé un procédé de traitement contre la corrosion d'au moins une pièce en alliage de métaux comportant de

l'aluminium et/ou du nickel et/ou du fer et/ou du titane et /ou du cuivre. Ce procédé de traitement comprend :

- une étape de nettoyage de ladite au moins une pièce en la plongeant dans un bain de nettoyage tel que défini précédemment selon le premier aspect de l'invention ; et

- une étape de traitement de cette au moins une pièce nettoyée consistant à la plonger dans un bain adapté à passiver au moins une surface de cette pièce nettoyée, ce bain étant préférentiellement acide, et cet acide étant préférentiellement de l'acide nitrique (par exemple si la pièces est en acier) ou de l'acide sulfurique si la pièce est un alliage d'aluminium anodisée.

Le fait de mettre en oeuvre une étape de nettoyage de la pièce en alliage avec le bain de l'invention suivie d'une étape de passivation de la pièce est particulièrement avantageux car la passivation de la pièce est plus homogène et de meilleure qualité lorsque la pièce est préalablement dégraissée sans être corrodée.

Alors que la plupart des bains de nettoyage de métaux de l'art antérieur corrodent les pièces en alliages de manière irrégulière, on constate que le bain de l'invention permet de retirer l'huile de la pièce sans la corroder. On obtient ainsi une surface propre homogène et non corrodée par le bain. Grâce à cette surface homogène, on favorise une passivation homogène de la pièce notamment par action acide. La corrosion de la pièce ou la présence de zone huileuse sur la pièce forment des obstacles à sa passivation. En réduisant les risques d'avoir de la corrosion ou un mauvais nettoyage le procédé de traitement contre la corrosion augmente les chances d'avoir une passivation régulière des pièces, prolongeant ainsi statistiquement l'espérance de vie des pièces traitées.

Idéalement le bain de nettoyage dans lequel est plongée ladite au moins une pièce est chauffé à 60°C à +/- 5°C et la pièce est plongée dans ce bain pendant une durée supérieure à 10 minutes et préférentiellement inférieure à 30 minutes.

L'agitation du bain est faible pour éviter l'apparition de mousse dans le bain et éviter le besoin d'agents anti moussant perturbant les analyses.

Ce procédé de traitement contre la corrosion est mis en œuvre à l'aide du dispositif de traitement de pièces présenté ci-après en référence à la figure 4.

C) MÉTHODES D'ÉVALUATION / ÉTUDE DE LA CAPACITÉ D'UN BAIN, À RÉALISER SA FONCTION DE NETTOYAGE DE PIÈCES EN RETIRANT L'HUILE POLLUANT CES PIÈCES

Comme indiqué précédemment il est aussi proposé selon l'invention deux méthodes particulièrement adaptées à l'évaluation du bain de l'invention présenté ci-avant (voir premier aspect de l'invention).

C-1) 1ère méthode d'étude de la capacité du bain à dégraisser des pièces, ce bain n'étant contaminé que par une seule huile:

Cette première méthode est applicable en particulier à un bain comprenant un seul tensioactif anionique ou un seul tensioactif ionique et contenant éventuellement un tensioactif non ionique. Cette méthode est préférentiellement applicable à des bains de nettoyage pollués par un seul type d'huile qui dans l'exemple ci-après est de l'huile Bacticoool.

Etape 1 on prélève un échantillon du bain à étudier et on réalise au moins une mesure de quantité d'acide Veqb nécessaire (c'est-à-dire la quantité d'acide devant être ajoutée à l'échantillon) pour que cet échantillon atteigne un pH neutre (en l'occurrence on connaît cette quantité d'acide en mesurant le volume d'acide versé jusqu'à inflexion de la courbe de pH et en

connaissant la concentration de l'acide ajoutée);

Etape 2 on évalue la teneur en huile %Mas estim du bain à étudier à l'aide :

- de données d'étalonnage prédéterminées exprimant pour différents bains connus ayant des teneurs en huile connues (en l'occurrence cette huile utilisée pour étalonnage est forcément celle présente dans le bain à évaluer), les quantités d'acide V_{eq} respectivement nécessaires pour que chacun de ces bains respectifs atteignent un pH neutre (en l'occurrence le pH neutre est de 7 et est atteint au volume équivalent d'acide) ;

- de la quantité d'acide mesurée V_{eqB} .

La courbe Coil ref de la figure 2b exprime la variation du volume équivalent V_{eq} en fonction du pourcentage massique d'huile. Cette courbe Coil ref est donc une donnée d'étalonnage prédéterminée permettant la mise en œuvre de cette étape 2.

Etape 3 (étape optionnelle) Cette teneur en huile du bain à étudier peut aussi être déduite en réalisant plusieurs mesures. On réduit ainsi le risque d'erreur de la mesure de titrage à l'acide. Pour cela on utilise plusieurs échantillons du bain et on réalise plusieurs dosages acide / base pour connaître les quantités V_{eq} d'acide respectivement nécessaires pour atteindre le pH neutre de chaque échantillon du bain respectif. Puis on calcule la moyenne de ces quantités V_{eqB} d'acide mesurées et on utilise cette moyenne V_{eqB} et les données étalonnage pour déduire la teneur moyenne % MasMoy du bain en huile.

On note que le pH peut être observé à l'aide d'un pH mètre ou d'un indicateur de pH changeant de coloration à pH 7.

Etape 4 on évalue la teneur en tensioactifs du bain (cette teneur comprend les tensioactifs libres dans le bain, c'est-à-dire des tensioactifs non associés avec

de l'huile pour former des micelles, et les tensioactifs déjà associés à des micelles et n'étant dès lors plus disponibles pour former de nouveaux micelles et fixer ainsi de l'huile se trouvant dans le bain) à l'aide :

5 - de la teneur en acide du bain évaluée à l'étape 2 ou 3 ;

 - de la conductivité K du bain à étudier évaluée par au moins une mesure de conductivité de ce bain ;

10 - de données d'étalonnage prédéterminées exprimant pour une pluralité de bains connus l'évolution de la conductivité théorique de ces bains connus en fonction de l'évolution de leurs teneurs respectives en huile et de leurs teneurs respectives en tensioactif.

 Pour exemplifier la réalisation de cette étape 4
15 on se référera aux figures 2D à 2F. Ainsi, pour évaluer la teneur en tensioactif dans le bain B on désigne un point M1 ayant la teneur en huile % Mas Moy préalablement évaluée (c'est-à-dire la teneur mesurée en huile du bain à étudier) et ayant une conductivité K égale à la
20 conductivité évaluée par mesure du bain à étudier (figure 2D). Puis on cherche à évaluer la conductivité originelle K de ce bain à étudier alors qu'il ne contenait pas encore d'huile (%Mas oil = 0). Pour cela on positionne en fonction du point M1 une courbe d1 (la courbe d1 est une
25 courbe type de variation de conductivité en fonction de la teneur en huile du bain B). La forme de la courbe d1 de conductivité en fonction de la variation de teneur en huile est connue d'essais préalablement mémorisés qui consistent à faire évoluer la teneur en huile dans un
30 bain étalon tout en mesurant l'évolution de sa conductivité en fonction de cette variation de teneur en huile (voir pour exemple les courbes C1, C2, C3). Pour positionner cette courbe d1 par rapport au point M1, on la translate la forme de la courbe C1 pour qu'elle passe
35 par le point déterminé M1. Une fois cette courbe d1

positionnée, on détermine (figure 2F) la valeur de la conductivité originelle K de ce bain lorsque sa teneur en huile était nulle. En l'occurrence, cette valeur K correspond au point d'intersection de l'axe des ordonnées (0% d'huile) avec cette courbe d1 translatée de variation de conductivité passant par le point M1. On note que le point déterminé en fonction de M1 peut être un point confondu avec M1 et/ou un point réalisé en calculant en valeur moyenne de conductivité du bain à l'aide de plusieurs mesures de conductivité (il s'agit ici d'évaluer la conductivité moyenne du bain à un instant donné ou sur une période donnée pendant laquelle la teneur en huile dans le bain est restée sensiblement constante, c'est-à-dire que la variation de teneur en huile du bain pendant le temps nécessaire à ces mesures de conductivité doit être inférieure à 0.5% en masse du bain. On évitera ainsi d'ajouter dans le bain des pièces à nettoyer au moment où l'on réalise une mesure de conductivité moyenne du bain.

On note que pour déterminer la conductivité originelle K de ce bain à étudier alors qu'il ne contenait pas encore d'huile (%Masoil =0%), on peut aussi réaliser une première estimations de cette valeur K conformément à la méthode décrite ci-avant à l'aide de la courbe de forme connue de variation de conductivité en fonction de la teneur en huile et faire la moyenne de cette première estimation de K avec au moins une seconde valeur de conductivité K estimée mesurée dans avec un échantillon du bain à étudier dans lequel on a introduit une quantité connue d'huile pour augmenter la teneur en huile de l'échantillon (ceci est illustré avec la courbe C4 à la figure 2e qui sera explicitée ci-après). A l'aide de la seconde valeur de conductivité K mesurée dans l'échantillon contenant l'huile ajoutée et de la teneur en huile de cet échantillon qui est connue, on désigne un

second point M2 (visible à figure 2E) ayant une teneur en huile préalablement évaluée de l'échantillon avec huile ajoutée (c'est-à-dire la teneur en huile du bain à étudier à laquelle s'ajoute la quantité d'huile ajoutée) et ayant une conductivité égale à la seconde valeur de conductivité (c'est-à-dire la conductivité K mesurée de l'échantillon du bain à étudier contenant de l'huile ajoutée).

Puis on positionne en fonction du point M2 une courbe d2 de variation de conductivité en fonction de la teneur en huile du bain. De la même manière que précédemment, cette opération est réalisée aisément car on connaît la forme de la courbe de conductivité en fonction de la variation de teneur en huile (cette forme est la même pour d1 que pour d2). Il suffit simplement de translater cette forme de courbe pour qu'elle passe par un point déterminé avec M2 (en l'occurrence on choisi de faire passer cette courbe par M2). On constate qu'il y a un écart entre les courbes d1 passant par M1 et la courbe d2 passant par M2, cet écart sdK est dû à plusieurs erreurs possibles comme une erreur dans l'estimation de la quantité d'huile du bain à étudier, une erreur dans la quantité d'huile ajoutée dans l'échantillon du bain à étudier, une erreur dans les mesures de conductivité électrique du bain et de l'échantillon.

Une fois cette courbe d2 positionnée, on détermine (figure 2F) la valeur de la conductivité originelle K de ce bain lorsque sa teneur en huile était nulle. En l'occurrence, on obtient une valeur de conductivité K moyenne à l'aide :

- de la valeur de K obtenue au point de la courbe d1 correspondant à 0% d'huile (intersection de d1 avec l'axe des ordonnées) ; et

- de la valeur de K obtenue au point de la courbe d2 correspondant à 0% d'huile (sur cette figure 2F, on

voit que la valeur de K donnée par d2 se trouve à l'intersection de la courbe d2 et de l'axe des ordonnées).

Selon l'exemple des figures 2A à 2F, on détermine à la figure 2C une valeur moyenne de teneur en huile du bain qui est de 5% en masse. Cette valeur moyenne est issue de plusieurs titrages acide / base donnant respectivement une concentration en huile de 4.8 et 5.2% en masse du bain. La valeur moyenne de concentration est la somme des valeurs de concentrations évaluées par mesure et divisées par le nombre de ces valeurs de concentration, en l'occurrence $(4.8+5.2)/2=5\%$ en masse du bain. L'écart entre ces valeurs de concentration est noté Delta % Mas estim.

A la figure 2D on voit plusieurs formes de courbes C1, C2, C3 qui sont des données d'étalonnage prédéterminées. Chacune de ces courbes présente l'évolution de la conductivité (la conductivité est en mS/cm) en fonction de la variation de la teneur en huile du bain (cette teneur est exprimée en pourcentage massique d'huile dans le bain % Mas oil (%W/W)). Dans le cas présent l'huile est du Bacticoool® dont on a fait varier le pourcentage en masse dans le bain de 0 à au moins 12%.

Pour obtenir ces courbes C1, C2, C3, on prend un bain à teneur connue en tensioactif anionique et on fait évoluer sa teneur en huile tout en mesurant l'évolution de sa conductivité.

La courbe C1 présente la courbe d'étalonnage obtenue en mélangeant de l'huile de type Bacticoool® avec de l'eau sans présence de tensioactif anionique et en faisant varier la teneur en huile de 0% à au moins 12%.

La courbe C2 présente la courbe d'étalonnage obtenue en mélangeant cette même huile avec de l'eau mais cette fois avec 1% de tensioactif qui est en l'occurrence

un tensioactif anionique de type SDS.

La courbe C3 présente la courbe d'étalonnage obtenue en mélangeant cette même huile avec de l'eau mais cette fois avec 5% en masse de tensioactif anionique de type SDS.

On note que ces courbes C1, C2, C3 ont des formes identiques entre elles car une fois la teneur en tensioactif anionique fixée, la conductivité évolue uniquement en fonction du taux d'huile et selon une loi quasi linéaire de forme constante. La valeur de conductivité d'un bain ne contenant pas d'huile dépend uniquement de sa teneur en tensioactif anionique.

Comme on va le voir dans l'exemple ci-après, connaissant la loi d'évolution de la conductivité K du bain en fonction de son pourcentage massique en huile % Mas oil, et connaissant la teneur courante en huile % Mas estim ou %Mas Moy, il est alors possible de déterminer sa teneur courante en tensioactif anionique ou le cas échéant en tensioactif ionique lorsque l'on remplace le tensioactif anionique par un tensioactif ionique.

Comme on le voit sur la figure 2d, on réalise une mesure de conductivité du bain à évaluer et connaissant par ailleurs sa teneur en huile (connue de la figure 2c), on positionne un point M1 à l'intersection de la valeur mesurée de conductivité (environ 6 mS/cm) et de la valeur de concentration en huile (environ 5% en masse). Puis, à la figure 2E, on obtient la courbe théorique d1 qui est une courbe d'évolution du bain à évaluer si l'on faisait uniquement varier sa teneur en huile sans modifier sa teneur courante en tensioactif anionique. Comme on l'a vu précédemment la forme de la courbe de variation de conductivité en fonction du taux d'huile est connue de C1, C2 ou C3. En translatant parallèlement à l'axe des ordonnées une courbe C1, C2 ou C3 pour qu'elle passe par le point M1 définissant le bain à évaluer on obtient

alors une courbe d1 qui est une première estimation de variation du bain à évaluer en fonction de sa teneur en huile.

Pour réduire les erreurs dans l'étude du bain, on ajoute alors un pourcentage massique prédéterminé d'huile dans le bain ou dans l'échantillon du bain B à étudier. On mesure la nouvelle valeur de conductivité du bain avec son pourcentage ajouté d'huile. Puis on positionne un point M2 à l'intersection de la teneur en huile de l'échantillon avec ajout d'huile (en l'occurrence la teneur de cet échantillon avec huile ajoutée est passée de 5% à 5.5% en masse de l'échantillon) et de la valeur de conductivité mesurée de cet échantillon (en l'occurrence 6.5 mS/cm). On constate qu'à teneur égale en tensioactif la conductivité de l'échantillon augmente avec sa teneur en huile (pour des teneurs respectives évaluées en huile de 5% et 5.5% en masse on a respectivement des conductivités évaluées de 6mS/cm et 6.5 mS/cm).

Puis, comme expliqué précédemment, on positionne la courbe d2 passant par M2 en translatant une courbe de forme connue C1, C2 ou C3. On constate en lisant les courbes respectives d1 et d2 qu'il y a un écart type sdK entre ces courbes correspondant à l'erreur de mesure que l'on voulait réduire. On constate aussi que les valeurs de conductivités K respectives pour 0% d'huile de chacune de ces courbes d1 et d2 sont respectivement estimées à 4mS/cm et 3.9mS/cm. La valeur de conductivité moyenne K du bain à évaluer si on lui retirait toute son huile et sans modifier sa teneur en tensioactif anionique est donc estimée à 3.95mS/cm (voir figure 2F).

Connaissant cette valeur de conductivité moyenne K du bain ne contenant pas d'huile, on détermine alors sa teneur totale en tensioactif anionique par simple produit en croix, puisqu'on sait des courbes C2, C3 que la

conductivité du bain ne contenant pas d'huile est de 2mS/cm pour un bain contenant 1% de tensioactif SDS et de 10.2 pour un bain contenant 5% de SDS.

Ainsi la teneur courante massique en tensioactif SDS du bain est comprise entre 2.33% ($4.9 \times 5 / 10.5 = 2.33\%$) et 2.45% ($4.9 \times 1/2$). On note que ce même produit en croix peut être réalisé avec d'autres valeurs de conductivité K que celles prises pour une teneur en huile à 0%. Par exemple, on peut décider d'utiliser les valeurs de conductivités obtenues lorsque le bain a une teneur en huile de 10% et l'on obtiendra toujours sensiblement les deux mêmes teneurs massiques de SDS à savoir 2.33% et 2.45%. On sait dès lors que l'on a une teneur en tensioactif anionique comprise entre 2.33% et 2.45% qui est supérieure au niveau du bain détergent idéal qui est de 1% en masse de SDS. Cette première méthode d'évaluation du bain permet donc de savoir si le bain est apte ou non à remplir sa fonction déshuilage de pièces.

On note que cette première méthode d'étude de la capacité du bain permet uniquement de mesurer le taux de tensioactif anionique ou éventuellement ionique (pour le cas où l'on envisagerait de remplacer le tensioactif anionique par du tensioactif ionique) mais ne permet pas de mesurer précisément la teneur en tensioactif non ionique qui n'a pas d'impact sur la conductivité du bain. Toutefois, on a constaté que le taux de tensioactif anionique, ou le cas échéant ionique, évolue dans les mêmes proportions que le taux de tensioactif non ionique. En effet, ces tensioactifs se fixent tous deux avec l'huile et forment des micelles chargées qui sont retirées du bain ce qui fait que ces taux de tensioactifs anionique et non ionique évoluent parallèlement. Ainsi, le fait de connaître le taux de tensioactif anionique ou le cas échéant ionique permet d'évaluer le taux de tensioactif non ionique. En outre si, comme c'est le cas

avec le dispositif de l'invention, les tensioactifs sont introduits dans le bain à l'aide de moyens de dosage, comme des pompes de dosage, contrôlant la quantité introduite de chacun des tensioactifs on peut connaître et maîtriser les teneurs et évolutions des tensioactifs du bain.

En résumé, à l'aide de la mesure de conductivité, on connaît la teneur du tensioactif anionique et sachant que la teneur en tensioactif non ionique évolue de la même manière que le tensioactif anionique on peut donc connaître la teneur de chacun de ces tensioactifs dans le bain.

Comme on le verra ci-après, si la concentration en tensioactif libre (un tensioactif libre est non combiné avec de l'huile pour former une micelle chargée) est considérée comme trop importante, on va alors chercher à réduire cette concentration pour qu'elle tende vers une valeur cible prédéterminée qui est en l'occurrence celle du bain détergent idéal de l'invention : la valeur cible est dans l'exemple de 1% de SDS.

Pour cela, on peut :

- retirer des micelles chargés en huile du bain car ils comportent des tensioactifs combinés à de l'huile (on utilise pour cela un déshuileur De-Oil) ; et/ou

- ajouter de l'eau dans le bain pour réduire sa concentration en tensioactif.

Dans le cas contraire, si la concentration en tensioactif libre est considérée comme insuffisante, on va alors chercher à augmenter cette concentration pour qu'elle tende vers la valeur cible prédéterminée.

Pour cela, on ajoute une quantité déterminée de tensioactif dans le bain (on utilise pour cela un doseur automatique de tensioactif qui peut comme dans l'exemple des figures 4 et 5 comprendre une pompe de dosage P1

commandée par une unité centrale UC).

Etape 5 (étape optionnelle présentée à l'étape 4) la teneur évaluée en tensioactif dans le bain est obtenue en calculant la moyenne de plusieurs mesures de conductivité du bain et/ou d'échantillons du bain.

Etape 6 en fonction de la teneur évaluée en huile du bain à étudier, de la teneur évaluée en tensioactifs du bain à étudier et d'une règle prédéterminée, on vérifie la capacité courante du bain à fixer de l'huile sous forme de micelles à l'aide de tensioactifs libres.

En fonction de la teneur évaluée en huile du bain et de la teneur évaluée en tensioactif du bain, on détermine la capacité des tensioactifs présents dans le bain à former des micelles chargés en huile.

Plusieurs tests peuvent permettre de savoir si le bain est apte au nettoyage de pièce.

Par exemple, connaissant la quantité évaluée d'huile présente dans le bain on détermine selon une règle prédéterminée la quantité minimale de tensioactif nécessaire pour former des micelles contenant toute huile présente dans le bain. Si la quantité courante évaluée de tensioactif présent dans le bain est inférieure à la quantité minimale de tensioactif nécessaire pour intégrer au moins 100%, préférentiellement au moins 150%, de l'huile présente dans le bain dans des micelles, alors on considère que le bain n'est plus suffisamment efficace pour le dégraissage de pièces.

Comme on le verra ci-après, on peut aussi décider que le bain n'est plus efficace à partir du moment où l'on constate que certains au moins des micelles chargées dépassent une taille critique prédéterminée.

C-2) Deuxième méthode d'étude de la capacité du bain à dégraisser des pièces

Cette méthode permet d'étudier une plus grande variété de bains que ne le permet la première méthode,

comme des bains contenant une ou plusieurs huiles et un ou plusieurs types de tensioactifs de différents types anionique non ionique ou ionique.

Cette méthode d'évaluation de la capacité d'un bain de nettoyage contenant au moins un tensioactif à assurer une fonction de déshuilage de pièces, consiste essentiellement à :

- évaluer la taille de micelles contenues dans le bain, ces micelles étant au moins partiellement formées dudit tensioactif ; et

- évaluer la capacité dudit bain à absorber de l'huile en fonction des tailles de micelles évaluées.

Plus précisément à partir d'une population donnée de micelles dont on a évalué les tailles on détermine le taux de ces micelles appartenant à un premier ensemble de micelles de petites tailles et/ou le taux de ces micelles appartenant à un deuxième ensemble de micelles de grandes tailles par rapport aux dites micelles de petites tailles. Puis lorsque l'un au moins de ces taux passe une valeur prédéterminée, alors on considère que le bain est inapte à sa fonction de nettoyage et on en modifie le dosage en tensioactifs ou on remplace ce bain par un autre bain de nettoyage.

Par cette méthode, on estime la taille de micelles du bain et on calcule le pourcentage de ces micelles qui appartiennent au premier groupe (micelles de petites tailles) et/ou le pourcentage de ces micelles qui appartiennent au second groupe (micelles de grandes tailles).

Les micelles non encore saturées en huile et pouvant encore capter de l'huile du bain et grossir appartiennent au premier ensemble de micelles de petites tailles. Plus une micelle se charge en huile et plus sa taille, en l'occurrence appréciée par son diamètre apparent, augmente. Ainsi l'ensemble des micelles de

grandes tailles regroupe en fait les micelles déjà chargées en huile et ayant par conséquent une capacité à capter de l'huile du bain qui est inférieure à la capacité des micelles de petites tailles.

5 On peut donc décider que le bain est adapté à remplir sa fonction de nettoyage tant que le taux de micelles appartenant au premier groupe est supérieur à une valeur minimale prédéterminée. Selon un premier exemple on peut dire que le bain est inadapté à réaliser
10 un nettoyage performant si le taux de micelles appartenant au premier groupe passe sous un seuil tel que 40% des micelles dont on a évalué la taille. A titre d'illustration, en fixant judicieusement la taille limite différenciant les premier et deuxième groupes on peut
15 alors considérer que les micelles libres appartiennent uniquement au premier groupe et que les micelles chargées appartiennent uniquement au deuxième groupe.

Dans l'exemple de la figure 3, cette limite de taille est fixée à 12 nanomètres car tous les
20 tensioactifs libres SDS et Tween80 ont un diamètre apparent inférieur et la population de micelles libres Mi Lib est ainsi clairement différenciée de la population de micelles chargées MiCrg.

Cette figure 3 illustre l'évolution de ces deux
25 populations en fonction du nombre de pièces P nettoyées dans ce bain B non ajusté / régulé et sans déshuilage. On voit sur cette figure 3 une droite symbolisant la limite LIM de pourcentage minimum de micelles libres acceptable pour avoir un nettoyage correct des pièces.

30 Cette limite est ici fixée à 40% de micelles libres sur l'ensemble de la population Pop de micelles observées. Ainsi en observant la taille statistique des micelles, dès que l'on passera sous le seuil limite on commandera le réajustement du bain.

35 Selon un deuxième exemple, on peut dire que le

bain est inadapté à réaliser un nettoyage performant si le taux de micelles appartenant au deuxième groupe passe au dessus d'un seuil par exemple 80% des micelles dont on a évalué les tailles.

5 Dans le cas du bain de l'invention les micelles du premier groupe sont :

- des micelles libres de SDS dont les tailles observées sont des rayons de l'ordre de 3 nanomètres ; et

10 - des micelles libres de Tween80 dont les tailles observées sont des rayons de l'ordre de 5 nanomètres.

Les micelles du second groupe sont donc des micelles ayant un rayon apparent supérieur telles que des micelles de rayons supérieurs à 10 nanomètres.

15 Selon un autre exemple, on peut aussi considérer que le bain est inadapté à remplir sa fonction de nettoyage lorsque le taux ou le nombre de très grosses micelles dépasse une valeur prédéterminée. Selon cet exemple, on peut définir le second groupe comme étant constitué uniquement de micelles très grosses par exemple

20 de rayons supérieurs à 20 nanomètres.

Dans ce cas, lorsque l'on voit que le taux ou le nombre de micelles de très grosses tailles passe une valeur seuil et si la concentration en micelles de petites tailles est inférieure à un seuil prédéterminé

25 alors on décide que le bain est inadapté à sa fonction de nettoyage et on lance alors la régulation du bain (ajout de tensioactifs et/ou mise en route du déshuileur) ou le remplacement du bain.

Selon un autre exemple, utilisable lorsque l'on connaît la quantité d'huile contenue dans le bain (cette

30 quantité d'huile peut être mesurée par exemple à l'aide du dosage d'échantillons du bain à l'acide comme décrit précédemment), on peut décider que le bain est inadapté à remplir sa fonction de nettoyage lorsque la quantité

35 courante évaluée de tensioactif présent dans le bain est

inférieure à une quantité minimale théorique de tensioactif nécessaire pour intégrer au moins 100%, préférentiellement au moins 150%, de l'huile présente dans le bain dans des micelles. On connaît par étalonnage la quantité de tensioactif nécessaire pour englober une quantité donnée d'huile. Ainsi connaissant la quantité d'huile dans le bain on peut en déduire la quantité de tensioactif minimale pour capter toute cette huile dans des micelles.

Pour évaluer les tailles de ces micelles on utilise la technique de Diffusion de Lumière Dynamique connue sous le terme Dynamic Light Scattering dont l'acronyme est DLS. Les moyens de mesure de taille des micelles par Diffusion de Lumière Dynamique comportent une sonde S opti présentée aux figures 4 et 5.

Contrairement à la première méthode qui est peu chère mais qui impose que le bain comporte des tensioactifs anioniques ou ioniques, cette méthode est plus coûteuse à mettre en œuvre mais elle est adaptable à une plus grande variété de bains contenant par exemple des tensioactifs anioniques et/ou ioniques et/ou non ioniques et une ou plusieurs huiles.

Il est possible de combiner ces deux méthodes d'étude de bain pour affiner la qualité d'évaluation du bain.

On peut en effet avoir un gros avantage à combiner ces deux méthodes, c'est à dire à éventuellement réaliser un titrage à l'acide pour connaître la teneur en huile du bain (dans le cas où l'on utilise un déshuileur qui maintient cette teneur en huile constante, celle-ci est connu car elle est fixée par le réglage du déshuileur et il n'est dès lors pas nécessaire de réaliser le dosage par acide), mesurer sa conductivité électrique du bain (première méthode) pour connaître la teneur en tensioactif anionique ou ionique et aussi observer la

taille des micelles (deuxième méthode).

Comme on l'a vu précédemment la première méthode ne permet pas de mesurer le taux de tensioactif non ionique, par contre la deuxième méthode permet de connaître le taux de tensioactif libres et le taux de tensioactif chargés mais ne permet pas de connaître les dosages respectifs des différents types de tensioactifs anionique ou ionique et non ionique. La combinaison de ces deux méthodes permet de connaître par exemple de la première méthode que l'on a une teneur en tensioactif anionique donnée et on détermine le taux de tensioactifs chargés et connaissant la quantité d'huile on détermine le taux théorique de tensioactif anionique libre et le taux théorique de tensioactif anionique chargé. Or il peut arriver lorsque les bains contiennent plusieurs types de tensioactifs anionique et non ionique que le taux de tensioactif anionique chargés soit inférieur au taux théorique car une partie des micelles chargées est formée avec du tensioactif non ionique.

Si le taux de micelles chargées observées avec la seconde méthode est supérieur au taux théorique de micelles chargées anionique estimé avec la première méthode on en déduit alors que cette différence (taux de micelles chargées donné par la seconde méthode - taux théorique de micelles chargées anionique) correspond au taux de micelles chargées avec un tensioactif non ionique.

La combinaison de ces deux méthodes d'évaluation de bain permet donc de connaître le taux de micelles chargées formés avec un tensioactif anionique, le taux de micelles formés avec le tensioactif non ionique. En utilisant ce même raisonnement pour les micelles non chargés, la combinaison de ces deux méthodes permet aussi de connaître le taux de micelles libres (non chargés d'huile) formés de tensioactifs anioniques et le taux de

micelles libres formés avec de tensioactif non ionique.

On connaît ainsi le taux de tensioactif anionique encore libre et le taux de tensioactif non ionique encore libre ce qui permet de mieux contrôler le dosage du bain avec ces tensioactifs et ainsi avoir une évaluation plus fine de la capacité du bain à réaliser sa fonction de nettoyage par captage tensioactif de l'huile.

Pour cette raison le dispositif de régulation de bain présenté à la figure 5, est préférentiellement adapté à mettre en œuvre l'une ou l'autre de ces première et deuxième méthodes d'évaluation et préférentiellement à combiner ces deux méthodes.

On note que ces première et deuxième méthodes sont particulièrement adaptées pour estimer la capacité de nettoyage d'un bain élaboré à partir du bain préférentiel de l'invention (eau, 1% de SDS, 1% de Tween 80, 1% de métasilicate de sodium Na_2SiO_3 , 0,3% de carbonate de sodium Na_2CO_3).

D) LE DISPOSITIF DE REGULATION DE BAIN B SELON L'INVENTION

Selon un autre aspect de l'invention, il est proposé un dispositif de régulation 1 d'un bain de nettoyage B pour pièces P en alliage de métaux tel que celui présenté à la figure 5. Ce dispositif comprend le bain B comportant des tensioactifs et un bassin 2 dans lequel est placé le bain à réguler. Ce bain est préférentiellement conforme au bain dit idéal selon l'invention et l'objectif du dispositif de régulation est réduire les dérives de composition de ce bain pour que les pièces P soient nettoyées de manière optimale.

Le dispositif 1 comporte un système de mesure 3 de paramètres physiques du bain représentatifs de sa capacité à former des micelles avec des tensioactifs du bain et de l'huile présente dans le bain est intégré au dispositif 1.

En l'occurrence, ce système de mesure 3 comporte :

- un moyen de mesure adapté à estimer la teneur courante en tensioactif contenu dans le bain ; et

5 - un moyen de mesure adapté à estimer la teneur courante en huile contenue dans le bain B.

Le dispositif 1 comprend aussi un moyen de dosage du tensioactif 4 dans le bain B adapté à commander le versement d'une quantité de tensioactifs, en l'occurrence
10 SDS et Tween80 dans le bain B en fonction :

- de mesures de paramètres physiques mesurés par le système de mesure 3 ; et

- de règles de dosage préétablies.

Plus particulièrement, ce moyen de dosage du
15 tensioactif dans le bain commande le versement d'une quantité de tensioactif dans le bain en fonction :

- de la teneur mesurée courante en tensioactif dans le bain B ; et

20 - de la teneur mesurée courante en huile contenue dans le bain B.

Le dispositif de régulation de bain 1 comporte aussi un déshuileur De-oil adapté à retirer une partie au moins de l'huile contenue dans le bain au moins lorsque celle-ci est contenue dans des micelles.

25 L'usage d'un déshuileur permet de maintenir le taux d'huile dans le bain B à un niveau sensiblement constant qui est en l'occurrence de $2 \cdot 10^{-3}\%$ en masse du bain B. Ainsi, la combinaison :

30 - d'un bain de tensioactif B pour capter l'huile présente sur les pièces et la fixer sous forme de micelles chargées ; et

- d'un déshuileur permettant de traiter ces micelles chargées pour retirer l'huile du bain ;

35 permet de maintenir le niveau global d'huile dans le bain relativement constant et facilite ainsi la

régulation du bain malgré l'arrivée constante d'huile portée par des pièces à nettoyer. L'usage du déshuileur de-Oil est aussi avantageux car il prolonge la durée de vie du bain et limite les rejets.

5 On note que des déshuileurs sont connus dans le domaine du traitement des effluents, voir par exemple les déshuileurs des documents brevets EP 2077160 ou WO 2010072249. D'autres types de déshuileurs utilisables sont connus dans le commerce sous les noms de
10 « Déshuileur hautes performances TB 250 pour émulsions & lessiviel » de la société allemande MKR-METZGER. Les déshuileurs utilisent par exemple des techniques de centrifugation ou de flottation pour séparer l'huile de l'eau. L'eau en sortie du déshuileur et éventuellement
15 les tensioactifs libres qu'elle contient sont alors réintroduits dans le bain pour limiter sa baisse de volume et ainsi limiter son assèchement. On limite ainsi l'augmentation de la concentration des différents constituants du bain.

20 On fait en sorte que le déshuileur soit régulé de manière qu'il maintienne une teneur massique en huile dans le bain égale à 0,02% d'huile à +/-0,005%.

 En fait on cherche à ce que le bain contienne une masse d'huile égale à 1% de la masse de tensioactif pour
25 favoriser la formation des micelles. Comme la concentration idéale du bain est de 2% en tensioactif (voir premier aspect de l'invention), la teneur massique en huile souhaitée sera de 0,02% à +/-0,005%.

 En régulant le déshuileur pour qu'il maintienne
30 une teneur massique en huile dans le bain sensiblement constante, on constate alors que la conductivité K du bain n'est alors presque plus affectée par la variation de la teneur en huile qui reste sensiblement constante, mais elle est essentiellement affectée par sa teneur en
35 tensioactif anionique ou éventuellement ionique (pour le

cas moins favorable où l'on remplacerait les tensioactifs anionique par un tensioactif ionique). La régulation de la quantité de tensioactif anionique à introduire est alors simplement réalisée en fonction de la conductivité du bain. Pour cela les moyens de dosage comportent une pompe P1 commandée par l'unité commande UC pour réguler la teneur en tensioactif SDS et Tween80 dans le bain en fonction de mesures de conductivité K de ce bain. L'unité de commande UC comporte préférentiellement un afficheur Affi pour afficher les valeurs des paramètres mesurés et une interface homme machine pour programmer cette unité de commande UC et fixer les valeurs souhaitées de concentration des différents composants du bain.

Dans le mode de réalisation des figures 4 et 5 les deux tensioactifs sont pré dosés dans une réserve et sont introduits ensemble dans le bain, ce qui réduit le besoin d'un moyen de dosage par tensioactif. Ceci est possible car ces tensioactifs sont consommés sensiblement au même rythme. Il est aussi envisageable que chacun de ces tensioactifs soit dosé indépendamment de l'autre tensioactif. Pour cela on peut utiliser un moyen de dosage propre au dosage de chaque tensioactif, ces moyens de dosage étant reliés et commandés par l'unité de commande UC.

On note que le dispositif 1 comporte en plus de la pompe P1 de dosage de tensioactif :

- une sonde de conductivité Sk0 ;
- une sonde de niveau Sniv
- une sonde de pH SpH du bain
- une pompe de dosage d'eau P2 ;
- une pompe de dosage d'agent de pH AgpH.

Toutes les sondes Sk0, Sniv, SpH, Sopti sont reliées à l'unité de commande UC afin de lui transmettre des résultats de mesures de paramètres du bain.

Toutes les pompes de dosage P1 pour les

tensioactifs, P2 pour l'eau et P3 pour l'agent de pH AgpH sont reliées aussi à l'unité de commande mais pour être commandées et ainsi réguler le bain en dosant ses différents composants.

5 L'arrivée d'eau H₂O est ainsi régulée en fonction du niveau mesuré par la sonde de niveau Sniv. Cet ajout d'eau est nécessaire car le niveau a tendance à baisser du fait de l'évaporation du bain B qui est chauffé à 60°C.

10 Dans un mode particulier de l'invention l'inhibiteur de corrosion est dosé dans le bain indépendamment du dosage des tensioactifs et agent de pH. Ce dosage est réalisé avec un moyen de dosage automatique du type de celui utilisé pour doser l'agent de pH.

15 Toutefois le dosage individuel de l'inhibiteur de corrosion n'est pas obligatoire. En effet si l'on constate que l'inhibiteur de corrosion disparaît du bain en même temps et dans les mêmes proportions que les tensioactifs alors cet inhibiteur est mélangé aux
20 tensioactifs selon un taux prédéterminé et dans ce cas il est dosé en même temps que ces tensioactifs, c'est à dire lors du versement du mélange pré-dosé des tensioactifs et d'inhibiteur de corrosion.

Toutes ces sondes permettent d'étudier la
25 composition courante du bain conformément à la première méthode ou éventuellement à la deuxième méthode ou éventuellement en combinant ces deux méthodes. L'usage des moyens de dosage de tensioactifs, de l'eau, de l'agent de pH AgpH ainsi qu'éventuellement d'un
30 inhibiteur de corrosion permet de faire tendre le bain vers sa formulation idéale.

Dans un mode particulier de réalisation du dispositif de régulation 1, on peut envisager d'avoir un moyen de mesure de teneur en huile adapté à réaliser, de
35 manière automatisée, une mesure par titrage acide / base

d'une partie au moins du bain conformément à la première méthode consistant à déterminer des volumes d'acide Veq nécessaires pour avoir un pH d'échantillon neutre. Mais il a été constaté qu'avec un déshuileur De-oil performant maintenant la teneur en huile du bain constante et à un niveau connu il n'est pas nécessaire de mesurer cette teneur en huile du bain.

Le moyen de mesure de la teneur courante en tensioactif est adapté à mesurer la teneur en tensioactif anionique en utilisant la mesure de conductivité K réalisée par la sonde Sk0. Sachant que la teneur en huile est maintenue constante par le déshuileur De-Oil, la conductivité du bain augmente donc linéairement uniquement en fonction de la teneur en tensioactif anionique.

Comme on l'a vu précédemment, il est aussi possible d'évaluer la teneur des différents types de tensioactifs contenus dans le bain en combinant la mesure de conducti-métrie réalisée avec la sonde Sk0 et une mesure optique de taille de micelles. Cette mesure optique est réalisée par la technique de Diffusion de Lumière Dynamique. Pour cela le moyen de mesure de la teneur courante en tensioactif comprend en plus de la sonde de conductivité Sk0, une sonde optique S opti mesurant au moins la teneur en micelles de petites tailles et par conséquent la teneur en tensioactif libres. Par cette méthode, on évalue les teneurs en tensioactifs libres et dans la mesure où ces tensioactifs auraient des écarts de tailles significatifs (ce qui n'est pas le cas pour le SDS et le Tween80) on pourrait aussi connaître les teneurs respectives de chacun des tensioactifs présents dans le bain.

L'unité de commande UC est programmée pour qu'en fonction des teneurs en tensioactifs évaluées par mesures et en fonction de la teneur en huile qui est fixée par

réglage du déshuileur ou éventuellement indiquée par un dosimètre acide base, cette unité UC régule l'admission des tensioactifs SDS et Tween80, d'eau H₂O, d'agent de pH AgpH et d'inhibiteur de corrosion pour faire tendre la composition du bain vers une composition identique à celle dudit bain idéal selon l'invention (voir premier aspect de l'invention).

L'unité de commande UC est programmée pour commander :

- l'ajout de tensioactif anionique si le niveau de conductivité requis K est inférieur à une valeur souhaitée (par exemple inférieur à 540 μ S/cm) et si le niveau du bain est trop bas (c'est à dire inférieur à une valeur niveau souhaité ;

- l'ajout d'eau si le niveau de conductivité requis K est supérieur à une valeur souhaitée et si le Niveau du bain est trop bas (c'est à dire inférieur à une valeur niveau souhaité) ;

- l'ajout de l'agent de pH si le niveau de pH indiqué par l'agent de pH est trop faible par rapport à une valeur de pH souhaitée (en l'occurrence, pour préserver les pièces, on veut que le pH soit supérieur à 8,5) ; et

- l'ajout de l'eau si le pH est trop élevé par rapport à une valeur de pH souhaitée (en l'occurrence, pour préserver les pièces, on veut que le pH soit inférieur à 9,5).

E) LE DISPOSITIF DE TRAITEMENT DE PIÈCES EN ALLIAGE MÉTALLIQUE

Selon un autre aspect de l'invention, il est proposé un dispositif 5 de traitement de pièces P en alliage métallique permettant de les protéger contre la corrosion.

Ce dispositif de traitement de pièces 5, visible à la figure 4, intègre le dispositif 1 de régulation de

bain décrit précédemment en référence à la figure 5.

Ce dispositif de traitement de pièces 5 comprend en outre un bain de passivation BpassivHNO3 contenant de l'acide nitrique pour passiver les pièces d'alliage métallique préalablement nettoyées avec le bain de nettoyage B.

Ce dispositif de traitement de pièces 5 comprend aussi plusieurs bains de rinçage Br1, Br2, Br3 disposés entre le bain de nettoyage B et le bain de passivation BpassivHNO3. L'un de ces bains de rinçage Br3 contient de l'eau et un inhibiteur de corrosion INHIB CORROS qui est préférentiellement du métasilicate de sodium Na2SiO3 dont la concentration dans le bain de rinçage est au moins égale à 1%.

On note que chacun des bains de nettoyage B et bains de rinçage Br1, Br2, Br3 peuvent être alimentés en inhibiteur de corrosion INHIB CORROS par des moyens de dosage spécifiques. L'un des moyens de dosage régule la concentration en inhibiteur de corrosion du bain de rinçage Br3 autour d'une valeur de concentration prédéterminée propre au bain de rinçage Br3. Ce bain Br3 est le dernier bain de rinçage par lequel passent les pièces nettoyées P avant d'être passivée dans le bain B passivHNO3.

Ces régulations des teneurs en inhibiteur de corrosion peuvent prendre en compte des mesures de concentration de chacun de ces bains en inhibiteur de corrosion afin d'être relativement précises ou simplement prendre en compte des estimations de concentrations fonction des quantité d'eau, de tensioactifs, d'agent de pH introduits dans les bains, des niveaux mesurés respectifs des bains et de la masse de matière retirée par le déshuileur.

On note que dans l'exemple de la figure 4, on a 3 bains de rinçage BR1, Br2, Br3, mais le nombre de ces

bains doit être au moins égal à deux si l'on veut rincer efficacement les pièces avant de les introduire dans le bain de passivation BpassivHNO3. Le premier de ces bains permet un rinçage grossier de la pièce pour en retirer les tensioactifs et agent de pH. Le dernier de ces bains de rinçage a pour fonction de protéger à nouveau la pièce contre la corrosion avant qu'elle ne soit plongée dans le bain de passivation Bpassiv HNO3.

L'usage d'un tel bain de rinçage Br3 avec inhibiteur de pH permet de stocker les pièces P nettoyées dans un stock d'attente Stk1 en attendant que le volume de pièces P nettoyées à passiver soit suffisant pour commencer la passivation. Pendant cette attente au stock Stk1, les pièces P ne se corrodent pas améliorant ainsi l'homogénéité de la passivation.

Ces bains de rinçage Br1, Br2, Br3 sont en série de manière à ce que chaque pièce P passe successivement par tous ces bains de rinçage. Chacun de ces bains de rinçage respectifs est équipé d'un capteur de conductivité propre : respectivement nommés Sk1, Sk2, Sk3. La mesure de conductivité d'un bain de rinçage permet de connaître son niveau de pollution et permet de conditionner son remplacement en fonction de cette conductivité.

On voit enfin qu'une fois passivées les pièces P traitées contre la corrosion sont stockées dans un second stock Stk2 en attente d'utilisation.

L'invention n'est pas limitée à ce qui vient d'être décrit, en particulier, il apparaîtra que :

- les procédés de traitement contre la corrosion selon l'invention ;
- les méthodes d'évaluation de la capacité d'un bain de nettoyage par évaluation de conductivité du bain ou par évaluation de tailles des micelles selon l'invention ;

- les dispositifs de régulation de bain selon l'invention ; et

- le dispositif de traitement de pièces selon l'invention ;

5 bien que décrits avec un bain destiné à nettoyer des pièces par immersion de ces pièces, s'étendent à tous les domaines où les pièces à nettoyer sont mises en contact avec le bain, qu'il s'agisse d'une mise en contact par immersion des pièces dans le bain ou par un autre moyen
10 de mise en contact tel que l'aspersion et/ou la projection sous pression de bain sur les pièces.

En d'autres termes, les principes énoncés selon l'invention pour permettre le suivi ou la régulation du bain de nettoyage restent les mêmes dès lors que le bain
15 est utilisé pour nettoyer des pièces par mise en contact avec ces pièces avec le bain, et cela qu'il s'agisse d'une mise en contact par immersion ou par aspersion.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de régulation (1) d'un bain de nettoyage (B) pour pièces (P) en alliage de métaux
5 comprenant :

- un bain (B) comportant des tensioactifs (SDS, Tween80) ;

- un bassin (2) dans lequel est placé le bain (B), ce bassin étant destiné à recevoir des pièces (P) à nettoyer, caractérisé en ce qu'il comporte :

- un système de mesure (3) de paramètres physiques du bain (B) représentatifs de sa capacité à former des micelles avec des tensioactifs du bain et de l'huile présente dans le bain (B) ;

- un moyen de dosage (4) du tensioactif dans le bain (B) adapté à commander le versement d'une quantité de tensioactif dans le bain en fonction :

- de mesures de paramètres physiques (K, pH, Sniv) mesurés par le système de mesure ; et

- de règles de dosage préétablies.

2. Dispositif de régulation (1) de bain de nettoyage selon la revendication 1, dans lequel le système de mesure de paramètres physiques (3) comprend :

- un moyen de mesure (Sk0) adapté à estimer la teneur courante en tensioactif contenu dans le bain ;

- un moyen de mesure adapté à estimer la teneur courante en huile contenue dans le bain ;

le moyen de dosage du tensioactif (4) étant adapté à commander le versement de tensioactif dans le bain en fonction :

- de la teneur mesurée courante en tensioactif dans le bain ;

- de la teneur mesurée courante en huile contenue dans le bain.

3. Dispositif de régulation d'un bain selon la

revendication précédente, dans lequel le moyen de mesure de la teneur courante en tensioactif est adapté à réaliser cette mesure par titrage acide / base d'une partie au moins du bain.

5 4. Dispositif de régulation de bain selon l'une au moins des revendications 2 ou 3, dans lequel le moyen de mesure de la teneur courante en tensioactif est adapté à réaliser cette mesure par observation de tailles de micelles contenus dans le bain.

10 5. Dispositif de régulation selon la revendication 4, dans lequel le moyen de mesure de la teneur courante en tensioactif est adapté à évaluer les tailles de micelles selon la technique de Diffusion de Lumière Dynamique (DLS).

15 6. Dispositif de régulation selon l'une au moins des revendications 1 à 5, comprenant un déshuileur adapté à retirer une partie au moins de l'huile contenue dans le bain au moins lorsque celle-ci est contenue dans des micelles.

20 7. Dispositif de régulation selon la revendication 6, dans lequel :

- le déshuileur est régulé de manière à maintenir une teneur massique en huile du bain égale à 0,02% à +/-0,005% ; et

25 - dans lequel les moyens de dosage régulent la teneur en tensioactif dans le bain en fonction de mesures de conductivité de ce bain.

30 8. Dispositif de régulation selon l'une au moins des revendications 1 à 7, adapté pour ajuster la composition du bain pour qu'elle comprenne de l'eau, une concentration massique prédéterminée en un tensioactif anionique, une concentration massique prédéterminée en un tensioactif non ionique, une concentration massique prédéterminée en un inhibiteur de corrosion adapté à
35 former, sur chaque pièce en alliage de métaux sortie du

bain, une couche limitant la corrosion de ces pièces,, une concentration massique en un agent de pH adapté à limiter la variation du pH du bain de nettoyage.

5 9. Dispositif de régulation selon la revendication 8, dans lequel le bain présente une concentration massique de tensioactif anionique et de tensioactifs non ionique régulée pour être inférieure à 3%.

10 10. Dispositif de régulation selon la revendication 9, dans lequel la concentration massique en tensioactif anionique et non ionique est régulée pour être comprise entre sensiblement 1% et 2,5% et préférentiellement sensiblement égale à 2%.

15 11. Dispositif de régulation selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10 dans lequel :

- le tensioactif anionique du bain est du SDS, c'est-à-dire du Laurylsulfate de sodium ; et

20 - le tensioactif non ionique du bain est du Tween 80, c'est-à-dire du monostéarate de polyoxyéthylène-80-sorbitane,

la concentration massique du bain en SDS étant régulée pour être sensiblement de 1% et la concentration massique du bain en Tween 80 est régulée pour être sensiblement de 1%.

25 12. Dispositif de régulation selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans lequel la concentration massique en inhibiteur de corrosion est régulée pour être sensiblement égale à de 1% et la concentration massique en agent de pH est régulée pour être sensiblement égale à 0.3%.

30 13. Dispositif de régulation selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 dans lequel l'agent de pH est choisi de manière que le bain ait un pH stabilisé autour d'une valeur de pH comprise entre 8.5 et 9.5.

14. Dispositif de traitement (5) de pièces (P) en alliage métallique comprenant un dispositif de régulation de bain selon l'une au moins des revendications 1 à 13 et comprenant en outre un bain de passivation (BpassivHNO3) contenant de l'acide nitrique disposé pour passiver les pièces d'alliage métallique (P) préalablement nettoyées avec le bain de nettoyage (B).

15. Dispositif de traitement (5) de pièces (P) selon la revendication 14, comprenant des bains de rinçage (Br1, Br2, Br3) disposés entre le bain de nettoyage et le bain de passivation l'un de ces bains de rinçage contenant de l'eau et un inhibiteur de corrosion qui est préférentiellement du métasilicate de sodium Na2SiO3 dont la concentration dans le bain de rinçage est au moins égale à 1%.

1/3

Fig.1

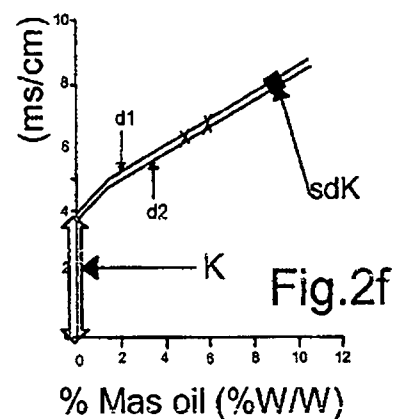
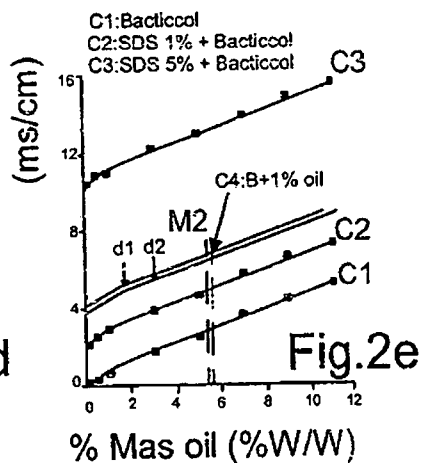
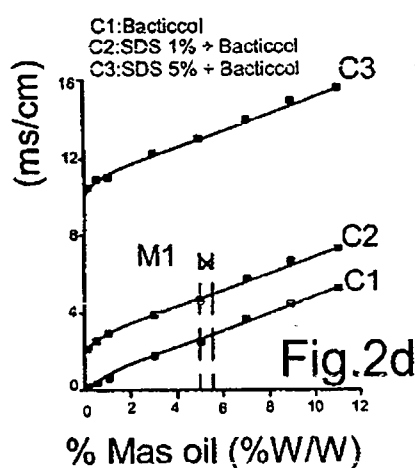
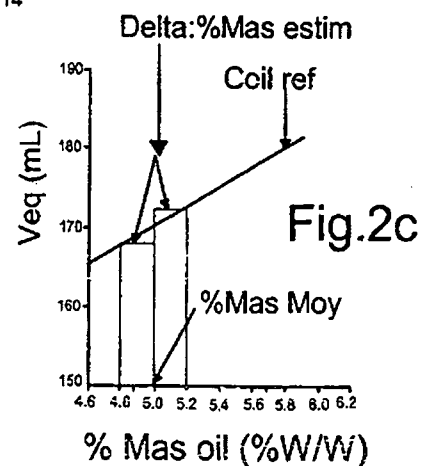
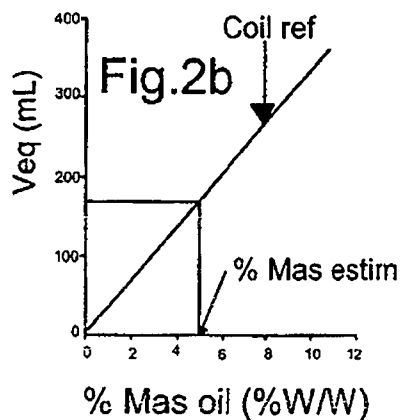
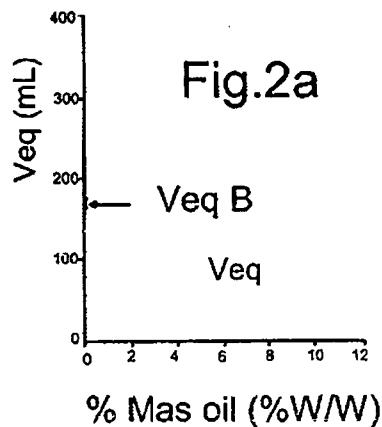
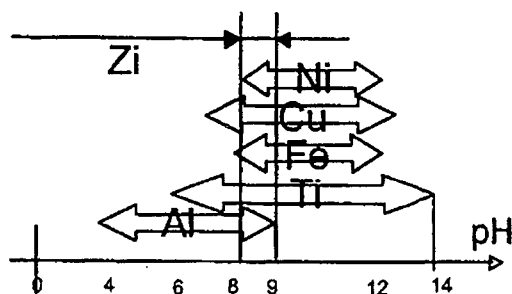
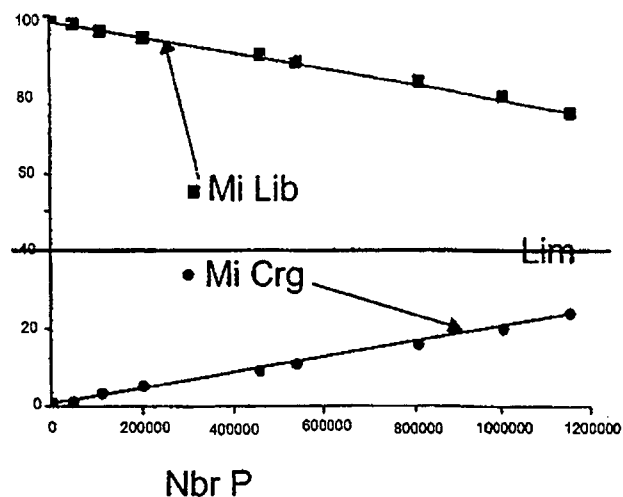
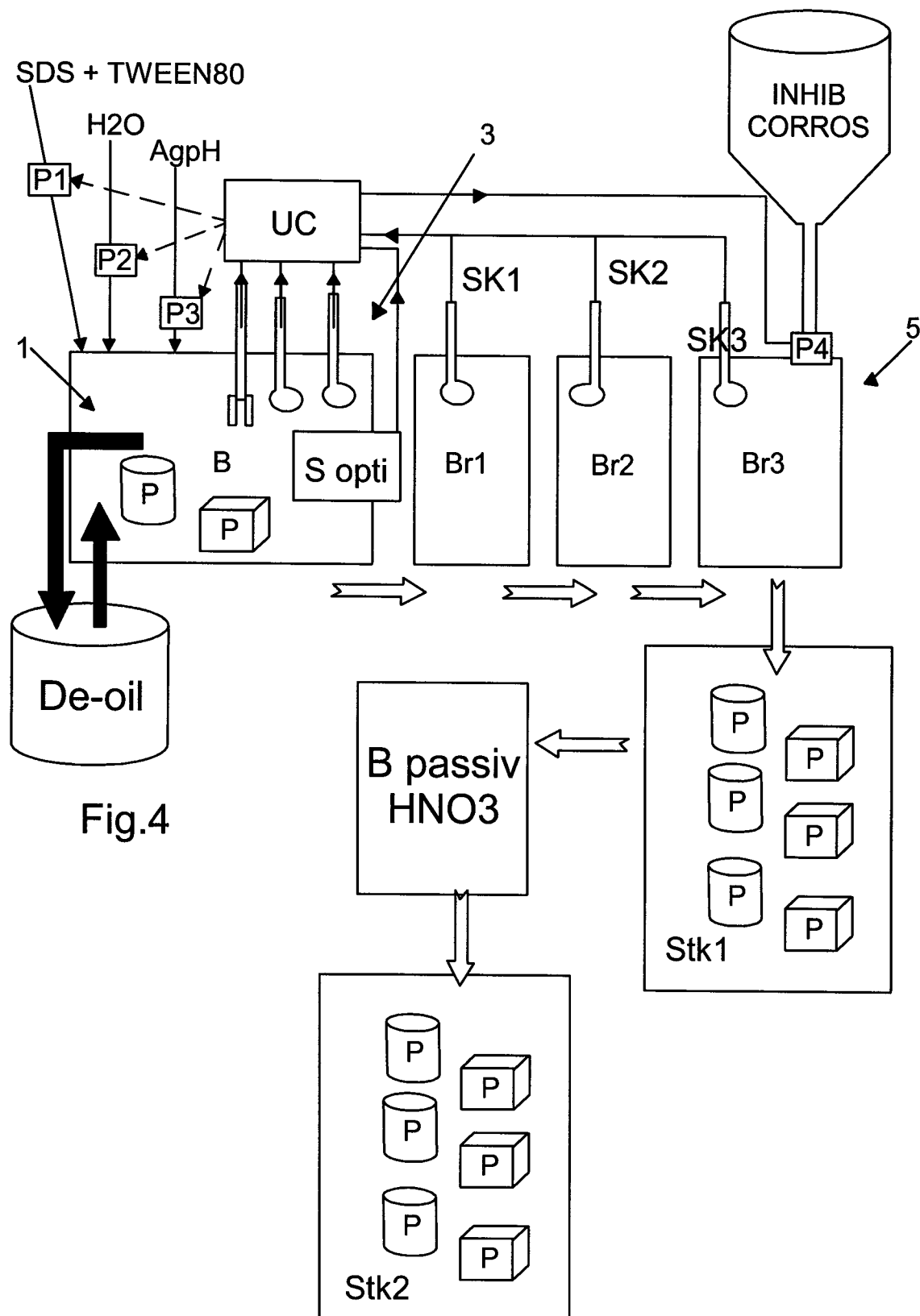


Fig.3



2/3



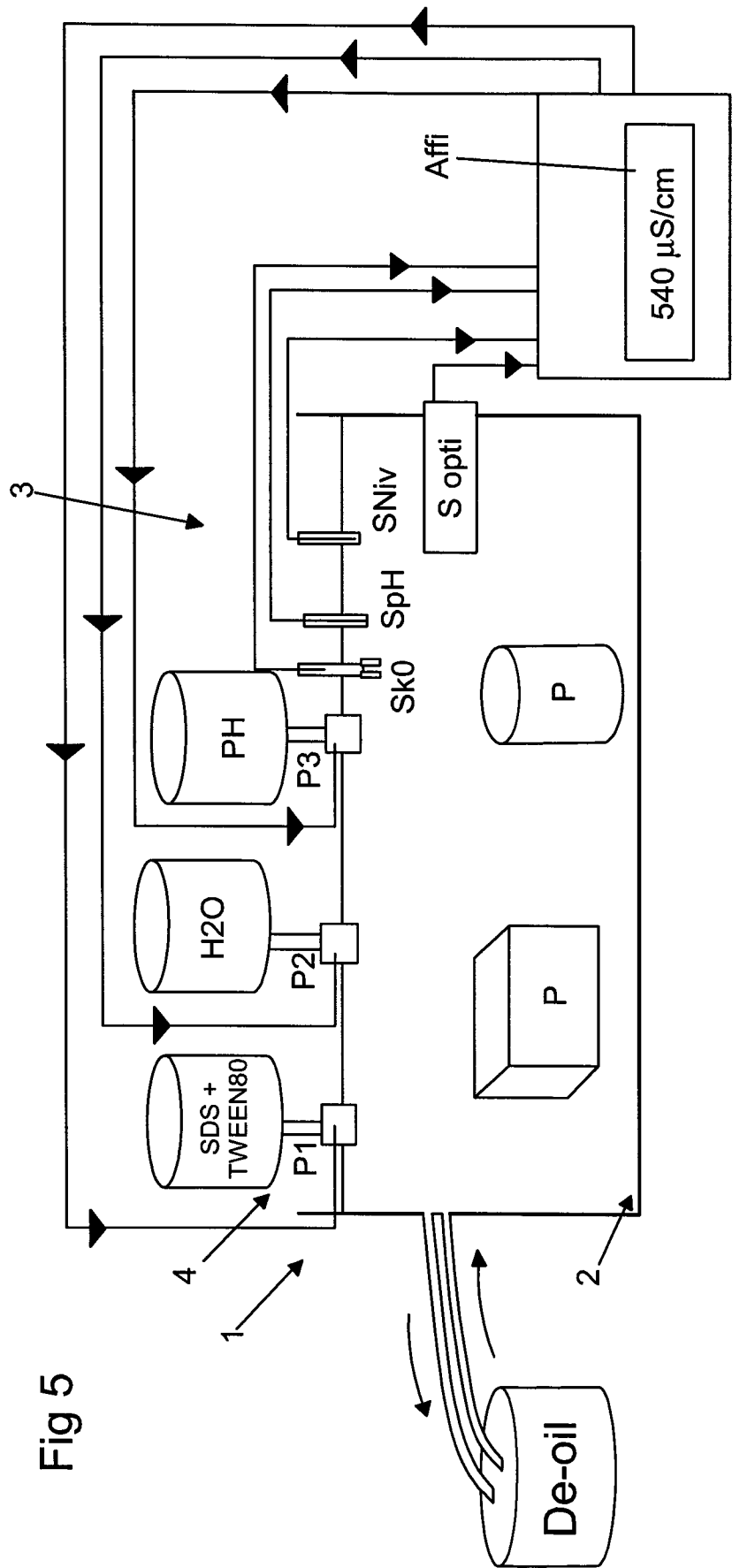


Fig 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C23C22/00 C23G3/00 C23G1/14 C23G1/00 C11D11/00
G01N15/02 G01N27/06 G01N33/18

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C C23G G01N C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 93/09269 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 13 May 1993 (1993-05-13)	1-3,6-15
Y	page 2, line 1 - page 3, line 12 page 5, line 1 - page 8, line 5 page 11, line 27 - page 14, line 24; claims; figure 5 ----- -/--	4,5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2012

Date of mailing of the international search report

05/11/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mauger, Jeremy

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/064117

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CAUSSE J ET AL: "Acidic surfactant solutions for tributylphosphate removal in nuclear fuel reprocessing plants: A formulation study", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 147, no. 2-3, 15 April 2009 (2009-04-15), pages 180-187, XP025942724, ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/J.CEJ.2008.06.033 [retrieved on 2008-07-06] "3.4 Dynamic light scattering", "4.4 Swollen TBP micelle size",; figures 9,10; table 2 -----	4,5
A	US 6 191 094 B1 (CALA FRANCIS R [US] ET AL) 20 February 2001 (2001-02-20) page 3, line 56 - page 5, line 47; claims; examples -----	8-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/064117

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9309269	A1	13-05-1993	AT 129296 T 15-11-1995
		AU 2875392 A 07-06-1993	
		BR 9206718 A 24-10-1995	
		CA 2123099 A1 13-05-1993	
		DE 4136442 A1 13-05-1993	
		DE 59204083 D1 23-11-1995	
		EP 0611400 A1 24-08-1994	
		ES 2078064 T3 01-12-1995	
		JP H07501104 A 02-02-1995	
		US 5503682 A 02-04-1996	
		WO 9309269 A1 13-05-1993	

US 6191094	B1	20-02-2001	AU 6796198 A 27-11-1998
			US 5866528 A 02-02-1999
			US 6191094 B1 20-02-2001
			WO 9850503 A1 12-11-1998

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2012/064117

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C22/00 C23G3/00 C23G1/14 C23G1/00 C11D11/00 G01N15/02 G01N27/06 G01N33/18 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C23C C23G G01N C11D		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, COMPENDEX		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 93/09269 A1 (HENKEL KGAA [DE]) 13 mai 1993 (1993-05-13)	1-3,6-15
Y	page 2, ligne 1 - page 3, ligne 12 page 5, ligne 1 - page 8, ligne 5 page 11, ligne 27 - page 14, ligne 24; revendications; figure 5 ----- -/--	4,5
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 23 octobre 2012		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/11/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Mauger, Jeremy

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	CAUSSE J ET AL: "Acidic surfactant solutions for tributylphosphate removal in nuclear fuel reprocessing plants: A formulation study", CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 147, no. 2-3, 15 avril 2009 (2009-04-15), pages 180-187, XP025942724, ISSN: 1385-8947, DOI: 10.1016/J.CEJ.2008.06.033 [extrait le 2008-07-06] "3.4 Dynamic light scattering", "4.4 Swollen TBP micelle size",; figures 9,10; tableau 2 -----	4,5
A	US 6 191 094 B1 (CALA FRANCIS R [US] ET AL) 20 février 2001 (2001-02-20) page 3, ligne 56 - page 5, ligne 47; revendications; exemples -----	8-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/064117

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9309269	A1	13-05-1993	AT 129296 T 15-11-1995
		AU 2875392 A 07-06-1993	
		BR 9206718 A 24-10-1995	
		CA 2123099 A1 13-05-1993	
		DE 4136442 A1 13-05-1993	
		DE 59204083 D1 23-11-1995	
		EP 0611400 A1 24-08-1994	
		ES 2078064 T3 01-12-1995	
		JP H07501104 A 02-02-1995	
		US 5503682 A 02-04-1996	
		WO 9309269 A1 13-05-1993	
US 6191094	B1	20-02-2001	AU 6796198 A 27-11-1998
			US 5866528 A 02-02-1999
			US 6191094 B1 20-02-2001
			WO 9850503 A1 12-11-1998