

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 090

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1999 - 2665**
(22) Přihlášeno: **28.01.1998**
(30) Právo přednosti:
31.01.1997 DE 1997/19703641
(40) Zveřejněno: **15.03.2000**
(Věstník č. 3/2000)
(47) Uděleno: **03.12.2003**
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **18.02.2004**
(Věstník č. 2/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/EP1998/000440**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1998/033952**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 23 C 22/08

C 23 C 22/77

G 05 D 11/08

(73) Majitel patentu:

MARX Joachim, Mülheim an der Ruhr, DE;

(72) Původce vynálezu:

Marx Joachim, Mülheim an der Ruhr, DE;

(74) Zástupce:

Andera Jiří Ing., Nad Štolou 12, Praha 7, 17000;

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby svařovaných dutých těles

(57) Anotace:

Způsob výroby svařovaných dutých těles, při kterém se ocelový pás tvaruje přetvářením při současném mazání do tvaru svařovaných dutých těles, dutá tělesa se svaří, zkoušejí na těsnost, čistí a fosfátují. Při čištění se použije koncentrát čistícího prostředku, který obsahuje 10 až 20 % hmotn. kyseliny citronové, 10 až 20 % hmotn. monoesteru kyseliny fosforečné, 0,5 až 5 % hmotn. neionogenního tenzidu a/nebo kationického tenzidu nebo 0,5 až 2,5 % hmotn. amfoterního tenzidu, a který se pro použití zředí vodou na koncentraci 0,5 až 3 %. Použije se fosfátovací roztok pro tenkou vrstvu na železe a ve fosfátovací lázni se kontinuálně zaznamenává hodnota pH a při odchylce hodnoty pH od předem dané žádané hodnoty $\pm 0,2$ se vyrovná pH na předem danou žádanou hodnotu, a nanesou se fosfátové vrstvy tloušťky menší než 1 μm .

CZ 293090 B6

Způsob výroby svařovaných dutých těles

Oblast techniky

5

Vynález se týká způsobu výroby svařovaných dutých těles, u kterého se ocelový pás tvaruje přetvářením při současném mazání do tvaru svařovaných dutých těles, dutá tělesa se svařením spojí do v podstatě těsného dutého tělesa, získaná dutá tělesa se zkoušejí na těsnost a čistí a poté se fosfátují. Zejména se vynález týká způsobu výroby svařovaných dutých těles s elektronickým řízením, měřením a dokumentací podle normy ISO 9000ff.

10

Dosavadní stav techniky

15

V dosavadním stavu techniky jsou všeobecně známa zařízení, u nichž se průběh způsobu elektronicky hlídá. Taková zařízení vyžadují zpravidla zvýšené investice a jejich použití se tedy zvažuje jen tehdy, když to vyžadují zákonná ustanovení a/nebo když se nemůže zajistit nutný dozor za pomoci pracovníků. Náklady investované při realizaci takových plně elektronicky řízených zařízení nejsou ale podmíněny jen zákonnými nebo hospodářskými důvody. Odborník použije takové elektronické řídicí prostředky jen tehdy, když zvýšené náklady na zřízení takových zařízení přinesou i technické zlepšení. Z toho důvodu se v dosavadním stavu techniky zcela výjimečně vyskytují zařízení, u nichž se provádí jak zaznamenávání měřených dat, tak i řízení zařízení, pokud se zjistí odchylka od tolerancí. Většinou se úkol takových zařízení řeší dohledem obsluhy, a nanejvýš spuštěním alarmu, spojeného s vypínacími prostředky.

20

Svařená dutá tělesa se obecně získají prostřednictvím těchto kroků postupu:

25

- 1) ocelový pás tvaruje přetvářením při současném mazání do tvaru svařovaných dutých těles
- 2) dutá tělesa se svařením spojí do v podstatě těsného dutého tělesa,
- 3) získaná dutá tělesa se zkoušejí na těsnost a čistí a
- 4) fosfátují se

30

Poslední krok postupu slouží v podstatě k tomu, opatřit dutá tělesa antikoročním základem a také zlepšit jejich vzhled. Zejména se dutá tělesa, když jde o topná tělesa, opatří jednou nebo více ochrannými vrstvami lakováním a/nebo pokrytím vrstvou použitím práškové technologie.

35

Při výrobě topných těles bylo nyní zjištěno, že obvyklé prostředky při provádění způsobu (viz kroky 1 až 4 shora) vždy nestačí na to, aby zajistily dokonalou ochranu topných těles proti korozi. Mimo jiné tak bylo potřeba nanést silnější ochrannou vrstvu vedle vrstvy laku, aby se získala uspokojující ochrana před korozi. Současně ale vzniká závažná potřeba zmenšit tloušťku lakové vrstvy, potřebné například k ochraně před korozi. Tlustší laková vrstva nevyžaduje totiž jen použití větších množství laku (takže při způsobu podle stavu techniky vznikají větší náklady), nýbrž potlačuje také průběh celkové produktivity způsobu, protože rychlost závěrečného stupně lakování celkově ovlivňuje produkční výkonnost.

40

45

V německé zveřejněné přihlášce DE 2113 854 se popisuje způsob a zařízení pro kontinuálnímu hlídání a regulaci roztoků pro provádění způsobu. Zejména je zmíněn nitridačně urychlovací fosfátovací roztok. Řízení fosfátovacích lázní se má podle tohoto spisu provádět pomocí a) měření vodivosti a b) titrací vzorků lázní s iontově citlivými elektrodami. K tomu účelu se kontinuálně odebírá z provozního roztoku vzorek. Roztok vzorku se přivádí do filtračního zařízení, pak se stanoví vodivost roztoku vzorku, konečně se roztok vzorku smísí se specifickým reagenčním roztokem, v návaznosti na to se reagenční směs se vzorkem přivede do další měřicí komůrky, ve které se potom elektrometricky měří předem určený druh iontů. Pak se provedou nastavení na žádanou hodnotu, odpovídající odchylkám, změřeným tímto opravdu nákladným

50

způsobem. Bezprostřední převedení hodnot měřených v jediné měřicí komůrce nebo bezprostředně v provozním roztoku a převedení těchto změřených dat do řídicích prostředků se nedají z této zveřejněné přihlášky seznat.

5 Odborník, který se zabývá úkolem, vytvořit zlepšený způsob výroby dutých těles odolných proti korozi, tedy stojí před úkolem, který z jednotlivých kroků způsobu upravit či změnit. Taková zlepšení mohou například spočívat ve zlepšených fosfátovacích lázních nebo nových ochranných, popř. lakových vrstvách.

10 V dokumentu US 4 565 585 je popsán běžně známý způsob zinkového fosfátování, u kterého se dosahuje silnější vrstvy, vedoucí ke zvýšení odolnosti proti korozi tím, že se hodnota pH udržuje v rozmezí 2, 7 až 3. Dokument však neobsahuje žádný odkaz na použití čistícího prostředku, který by aktivoval kovový povrch, a umožnil tak nanášení velmi tenké fosfátované vrstvy v tloušťkách pod 1 μm .

15 Fosfátováním se pomocí hydrogen fosforečnanů, které jsou ve fosfátovací lázni v nadbytku, převádí povrch železa na fosforečnan železnatý a dalším působením na tuto sůl vzniká fosforečnan železitý. V průběhu fosfátování stoupá hodnota pH roztoku z počáteční hodnoty pH 4 až na hodnotu pH 6. Potom dojde ke klidovému stavu. Proto se přidávají přísady, které mají udržet pH roztoku v rozmezí hodnot pH 4 až 6.

20 Cílem vynálezu je vytvořit způsob výroby svařených dutých těles, jehož výsledkem bude dodávat dutá tělesa se zlepšenou korozní ochranou, popř. umožnit jejich výrobu s vyšší rychlostí. Toto zlepšení spočívá například v tom, že ve srovnání s dutými tělesy podle dosavadního stavu techniky při stejné tloušťce ochranné lakové vrstvy odolává duté těleso déle korozi. Výhoda ale spočívá také v tom, že dutá tělesa, vyrobená podle vynálezu, mají tenčí lakovou vrstvu než mohou mít dutá tělesa dosavadního stavu techniky, přičemž ale je korozní ochrana identická. Stačí-li však tenčí lakování, může se při identické ochraně dosáhnout zvýšení produkce.

30

Podstata vynálezu

Tohoto cíle se dosahuje způsobem výroby svařovaných dutých těles, u kterého se ocelový pás tvaruje přetvářením při současném mazání do tvaru svařovaných dutých těles, dutá tělesa se svařením spojí do v podstatě těsného dutého tělesa, získaná dutá tělesa se zkoušejí na těsnost a čistí a fosfátují se, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že při čištění se použije koncentrát čistícího prostředku, který zahrnuje směs z:

- a) 10 až 20 % hmotn. kyseliny citronové,
- b) 10 až 20 % hmotn. monoesteru kyseliny fosforečné,
- 40 c) 0,5 až 5 % hmotn. neionogenního tenzidu a/nebo kationického tenzidu nebo 0,5 až 2,5 % hmotn. amfoterního tenzidu ve vodě,

a který se pro použití zředí vodou na koncentraci 0,5 až 3 %. Použije se fosfátovací roztok pro tenkou vrstvu na železe a ve fosfátovací lázni se kontinuálně zaznamenává hodnota pH a při odchylice hodnoty pH od předem dané žádané hodnoty o $\pm 0, 2$ se vyrovná pH na předem danou žádanou hodnotu, a nanese se fosfátové vrstvy tloušťky menší než 1 μm .

50 Zvlášť je výhodný způsob, když se hodnota pH udržuje uvnitř tolerančního rozmezí $\pm 0,1$. U fosfátovacích roztoků jde o slabě kyselé roztoky, které mají hodnotu pH 4,7 až 5,4. Optimální hodnota pH předem daného fosfátovacího roztoku se může určit v tomto rozmezí na základě jednoduchých pokusů. Výhodné je také, když se udržuje konstantní teplota v rozmezí $\pm 2,5$ °C.

Dále je výhodné vést hodnoty pH, měřené kontinuálně ve fosfátovací lázni dále na centrální jednotku dozoru a při stanovení odchylek v předem daných tolerančních mezích zpětně nařizovat, rovněž prostřednictvím centrální jednotky dozoru, pH na žádanou hodnotu. Zpětného nařízení hodnoty pH na předem danou žádanou hodnotu se může dosáhnout různým způsobem. V nejjednodušším případě se přidávají kyseliny, popř. zásady. Při odchylce hodnoty pH ve fosfátovací lázni v alkalické oblasti se nabízí použít k vyrovnání na žádanou hodnotu kyselý koncentrát fosfátovací směsi.

Zpracovává-li se způsobem podle vynálezu ocel v oblasti asi 50 °C po dobu působení asi 0,5 až 1,0 min, získají se rovnoměrně tenké fosfátové vrstvy s tloušťkou 0,5 až 2,5 μm, výhodně 0,4 až 0,8 μm, které vedle časově stálé korozní ochrany vytváří základ pro dobré přilnutí laku (vrstva fosfátu železa).

U způsobu podle vynálezu bylo překvapivě zjištěno, že jednoduché a kontinuální měření hodnot pH zajišťuje úspěch nárokovaného způsobu.

Koncentrace podstatné aktivní složky/složek:

- a) v roztoku mazacího prostředku při přetváření ocelového pásu,
- b) v čisticím roztoku při čištění svařených a v podstatě těsných dutých těles a
- c) ve fosfátovací lázni v návaznosti na čištění

se kontinuálně zaznamenávají pomocí měřicích čidel, měřená data se dále přivádějí na centrální jednotku dozoru a odchylky koncentrací mimo předem dané tolerance se vyrovnávají.

Zaznamenávání koncentrací aktivní složky zde znamená, že na přímé nebo nepřímé cestě se zaznamenávají prostřednictvím elektronických čidel koncentrace složek, rozhodujících pro působení roztoků, jak se používají v jednotlivých procesních krocích. Například v případě roztoku mazacího prostředku je to mazací prostředek a v případě čisticího roztoku tenzid. Centrální jednotka dozoru je ve smyslu vynálezu například počítač, který je pomocí dálkového vedení (například telefonu) ve spojení s výrobním zařízením a je způsobilý přijímat a zpracovávat a znázorňovat elektronicky snímaná měřená data. Takové znázornění měřených dat se může uskutečňovat vytisknutím nebo na obrazovce. Navíc se předpokládá, že vycházejíc od jednotky dozoru, je možný zásah do průběhu procesu, aby se při odchylkách koncentrací podstatných aktivních složek v provozních roztocích umožnilo zpětné nastavení koncentrací na hodnoty uvnitř žádaných tolerancí. Odborník může bez velkých nákladů jednoduchými pokusy určit tolerance, jež je třeba dodržovat. Pro nastavení hodnoty pH a vodivosti se osvědčily zejména tyto toleranční meze:

pro hodnotu pH: $\pm 0,15$

pro vodivost: ± 250 mS

Navíc by se měla teplota v manipulačních lázních nastavovat, popř. řídit s tolerancí $\pm 2,5$ °C.

Příklady provedení vynálezu

Podle vynálezu se může získat topné těleso, odolné korozi, které již s velmi tenkými fosfátovanými vrstvami v řádu méně než 1 μm vykazuje dostatečnou ochranu proti korozi. K tomu je v rámci vynálezu potřebné vykonat jen málo orientačních pokusů, přičemž zpravidla stačí dbát v roztoku mazacího prostředku a čisticího prostředku o poměrně úzké tolerance. Základem vynálezu ale není poznatek, že je postačující jen udržování určitých tolerančních mezí, aby se dosáhlo úspěchu celého procesu. Mnohem více stojí v popředí poznatek, že kontinuální zazname-

návání a navazující řízení zcela určitých, zde udaných, provozních kroků působí překvapujícím způsobem zlepšení při korozní ochraně. Odborník, vycházející ze znalosti vynálezu, může snadno sestavit jednotlivá potřebná zařízení, jako měřicí čidla, centrální jednotku dozoru a prostředky k vyrovnání odchylek. Taková zařízení jsou všeobecně známa a obchodně dostupná. Proto nejsou
5 další technické údaje k těmto zařízením na tomto místě uváděny.

Předložený vynález nepřináší jen ekonomicky a ekologicky výhodný proces, ale překvapuje
10 možností jasně vymezenými provozními kroky, měřicí technikou a s ní spojenými dokumentačními možnostmi vyhovět požadavkům předpisů ISO 9000 ff na certifikaci uceleného výrobního procesu.

Výroba dutých těles, popsaných na příkladu výroby topných těles, se uskutečňuje v kontinuálně
15 po sobě následujících krocích, přičemž každý procesní krok vyžaduje přesné a bezporuchové provedení předchozího kroku. Vedle řízení pracovních strojů, jako lisů, svářecích zařízení, fosfátovacích zařízení až k lakování a eventuálně k pokrytí práškovou technikou se všechny pomocné látky, jako maziva, čisticí roztoky nebo fosfátovací směsi hlídají pomocí zvolené měřicí techniky, v přiměřeném rozsahu zobrazují a současně dokumentují. V tomto smyslu to platí také pro konečné zpracování, např. lakování, popř. vytvoření základu v zařízení KTL s navazujícím práškovým nánosem barvy.

20 Podle tohoto způsobu se výsledky měření a z nich nutně vyplývající dodatečné dávkování pomocných látek, nebo chemických látek pro povrchovou úpravu, přenášejí z centrálního počítače, měřené hodnoty se dálkově přenášejí k dodavatelům přes připojení ISDN, např. Telecomu. Dodavatelé jsou schopni v každém čase hlídat funkce zařízení, např. na obrazovce nebo dokonce
25 ovlivnit elektronicky dálkovým přenosem řízení dávkovacích zařízení. Toto vše ve vztahu k vyššímu nebo nižšímu výkonu podle předávaných výsledků měření on line v reálném čase.

Další zvýšení rychlosti přenosu a tím rychlejší možnost zásahu nabízí přenos dat, podporovaný
30 satelitem. Hospodářský pokrok, dosažený úsporami materiálu a personálu je velmi značný, to platí zejména pro personál dozoru a náklady pro dodavatele.

Podle vynálezu se daří například snížit cenu za kus na výrobní jednotku, zjištěno z rychlosti
dopravního pásu ze 4 m/min na 11 m/min.

35 Jako maziva, popř. mazací prostředky se rozumějí obvykle takové látky, které zmenšují tření a namáhání například proti sobě nebo po sobě se vzájemně pohybujících strojních částí. Tím zabraňují spotřebě energie a opotřebením materiálu a dále působí jako chladicí prostředky. Syntetická maziva sama o sobě jsou známa již mnoho let a byla mimo jiné používána pro účely přetváření, avšak bez toho, že by se dodnes plně prosadila. To záleží na často nedostatečné
40 antikorozní ochraně a vedle toho na řadě dalších problémů, jako např. na většinou vysoké viskozitě a často na malé biologické odbouratelnosti v životním prostředí.

Po vyseknutí, vyražení, lisování a odštížení se mohou získané tvarové díly spojit dohromady
45 a svařit. Přitom je důležité, aby při svářecím procesu shořely na kovových částech lpící zbytky maziva pokud možno bez odstraňování pomocí uhlovodíků, takže se na tvarových dílech netvoří žádné nežádoucí usazeniny. Současně jsou pro hospodárnost kroku procesu přetváření a svařování tvarových dílů zcela rozhodující malý elektrický odpor na svařovaných svitcích a dosažitelná rychlost svařování.

50 První krok výroby dutých těles, jako radiátorů nebo konvektorů spočívá v přetvoření oceli z navinutého pásu lisováním, ražením, vysekáváním, hlubokým tažením. Tyto pracovní pochody se musí mazat. K tomu účelu se mazací prostředek nanáší například protahováním pásu ze svitku vanou, naplněnou mazacím prostředkem, naválcováním nebo nástřikem. Podle vynálezu, zejména v zájmu dalších pracovních postupů se používají jen vodou ředitelné, průhledné mazací

prostředky bez obsahu oleje a tuku. Koncentrace se určuje, hlídá a registruje měřením vodivosti, aby se mohla zjistit spotřeba. Vodou ředitelné, zpravidla neemulgovatelné směsi mazadel mají jen nepatrné, měřeními sotva vyhodnotitelné, vodivosti. K tomu, aby směsi ve vodě získaly hodnotu vodivosti, vyhodnotitelnou technickým měřením, je třeba přísad. K tomu účelu přicházejí v úvahu dobře rozpustné, definované soli. Jako příklad slouží síran sodný. Podle vynálezu se výhodně používá kyselina fosforečná neutralizovaná etanolaminem, která ukazuje překvapivě příznivé ochranné účinky proti korozi, což se pozitivně projevuje na celkové produkci. Také soli etanolaminu a alkalické soli fosfonátů se příznivě projevují.

Ke snížení tvorby okují při dále uvedeném pracovním procesu, zpravidla při sváření tvarových dílů dohromady, je výhodný přídavek 5 až 10 % hmotn. sloučeniny bóru, podle vynálezu ve formě soli etanolaminu, přičemž se zásadně používá jen etanolaminů, které nemohou tvořit karcinogenně působící nitrosaminové sloučeniny (jako speciálně sekundární aminy).

Podle vynálezu se pro tento způsob připravuje koncentrát maziva, obsahující směs z:

- a) 10 až 30 % hmotn. nejméně jednoho nekorozivního, pro životní prostředí únosného polyakylénglykolového základního oleje,
- b) 2 až 10 % hmotn. nejméně jednoho prostředku pro ochranu proti korozi a
- c) 2,5 až 10 % hmotn. nejméně jednoho rozpouštědla, vybraného ze skupiny C₂ až C₅ alkanolů a nižších glykoléterů, jako například dipropylénglykolmetyléter,
- d) sůl monoetanolaminu kyseliny fosfonové ve vodě.

Výhodně obsahuje koncentrát maziva směs z:

- a) 20 až 27 % hmotn. nejméně jednoho nekorozivního, pro životní prostředí únosného polyetyténglykolového základního oleje,
- b) 5,0 až 10 % hmotn. sloučeniny bóru a
- c) 2,5 až 10 % hmotn. nejméně jednoho rozpouštění zprostředkujícího prostředku, vybraného ze skupiny C₂ až C₅ alkanolů a nižších glykoléterů,
- d) 2,5 až 5 % soli kyseliny fosfonové, výhodně zinečnatých solí, pufovaných obchodně dostupnými polymery kyseliny akrylové a/nebo maleinové (obchodní název Sokalan (BASF)).

Podle vynálezu zvolené polyakylénglykoly byly zvoleny s ohledem na svou biologickou snášenlivost s životním prostředím, dobré mazací vlastnosti při různých teplotách, zejména při teplotách 200 až 350 °C, bezzbytkovém odpařování při tepelném zpracování a co možno nejmenší korozivité. Výhodné polyakylénglykoly jsou polymerizáty z etylénoxidu a propylénoxidu, výhodně v poměru 4:1 a PEG : PPG 20.000. (Ty se dodávají od firmy HOECHST pod označením Polyglykoly P41, B II, B 01).

Koncentrát maziva podle vynálezu se k aplikaci ředí vodou na koncentraci 5 až 20 %, výhodně 3 až 10 %. V této koncentraci pro použití může mazivo podle vynálezu plně uplatnit své mazací působení při aplikacích jako vrtání, frézování, lisování, tažení nebo podobně. Při kontinuálním pracovním postupu, jak je obvyklé při výrobě topných těles, se může ocelový pás ze svitku odvíjet před vběhnutím do lisu proběhnutím vanou, jež obsahuje podle vynálezu zředěné mazivo. Ocelový pás se pak může bez problémů smočit mazivem. Také pro výrobu pánví pro topná tělesa je koncentrát maziva podle vynálezu zvláště výhodný. Navíc má tu výhodu, že usnadní svářecí proces, který následuje po lisování, protože minimalizuje tvorbu okují. Zbytky maziva podle vynálezu se odpaří bez většího obtěžování zápachem a podporují sváření dobrou vodivostí a působením redukcujících příměsí.

Jako složky chránící před korozi pro zesílenou ochranu při setrvání v meziskladu, jak se ještě vyskytuje ve starších, diskontinuálně pracujících výrobcích, se doporučují podle vynálezu solemi

etanolaminu, modifikované kyseliny ftálové, třeba imid (Chemical Abstracts Service Registry Number) CAS č. 94109-17-8 nebo C_8 až C_{16} mastné aminy jako etoxylát s výhodně 2 až 5 etoxy skupinami. Synergická působení inhibitorů spolu s působením boranů jsou nečekaně velká. Kvartérní amin, poly (oxyetylén (dimetylamino) - etylén (dimetylamino) etylén dichlorid se osvědčuje překvapivě jako nepěnicí aktivátor.

Po tvarování oceli se dvě nebo více dílů vzájemně spojí odporovým svářením a bodováním. Pro tento pracovní postup není třeba žádných chemických přísad, když se odhlédne od průběhových pomocných látek při vkládání závitových částí a jiného příslušenství.

Dohromady do dutých těles spojené ocelové části se zpravidla zkoušejí na těsnost tlakováním tlakovým vzduchem v nádrži s vodou. Zpracovávané kusy většinou na sobě mají dostatek ochrany proti korozi od pomocných prostředků tváření, takže zůstávají bez koroze i po krátkodobém pobytu ve vodě při tlakové zkoušce. Není-li to ten případ, přidají se stejné antikorozní přísady, jaké se používají při tvářecím procesu, např. ftalimidy kyseliny borité a o.a. k tlakované vodě.

V následném pracovním úkonu se svařené zpracovávané kusy čistí, tj. čistí se od lpících zbytků tuků (pocházejících ze svitku), pomocných prostředků při sváření a prachu atd. Obecně se pro čištění kovových povrchů používají vodné prací prostředky (mýdla, tenzidy), rozpouštědla, jako lehké minerální oleje, nízkovroucí étery, glykoléter nebo dříve halogenované uhlovodíky. Tyto běžné čisticí prostředky pro kovové povrchy a jisté, v malých nenápadných množstvích spolupřítomné inhibitory jsou ale ekologicky značně škodlivé, protože nejsou z větší části biologicky odbouratelné a jejich toxické působení se obohacením ve vodě například v potravinovém řetězci zesiluje. Proto byly vyvinuty pro životní prostředí přijatelnější čisticí prostředky, které jsou alespoň částečně biologicky odbouratelné nebo alespoň eliminovatelné z odpadních vod. Takové čisticí prostředky jsou popsány např. v DE-PS 41 02 709. Známé, biologicky odbouratelné, čisticí prostředky nejsou však způsobilé splnit všechny požadavky, které jsou kladeny na vysoce čisté, aktivizované kovové povrchy, které se připravují pro fosfátování a lakování.

Podle vynálezu se používají kyseliny nastavené, tenzid obsahující produkty, které mají pH mezi 4 a 6.

Pro čištění povrchů kovového tvarového tělesa podle vynálezu se připravuje koncentrát čisticího prostředku, obsahující směs z:

- a) 10 až 20 % hmotn. kyseliny citronové,
- b) 10 až 20 % hmotn. monoesteru kyseliny fosforečné,
- c) 0,5 až 5 % hmotn. neionogenního tenzidu a/nebo kationického tenzidu ve vodě.

Jako monoester kyseliny fosforečné se přednostně používají její metyl-, etyl-, n-propyl-, i-propyl-, n-butyl-, terc.-butylester. Ostatní monoestery kyseliny fosforečné jsou také použitelné.

Kyselina citronová se může použít v každé obchodní formě. Může být krystalická nebo práškovitá. Zvláště výhodný je monohydrát.

Vhodné neionogenní tenzidy jsou alkylnepolyglykoléter, zejména etoxyláty mastných alkoholů. Zvláště výhodné jsou adukty etylénoxidů s mastnými alkoholy, přičemž podíl jednotek etylénoxidů činí obvykle 6 až 20 a mastné alkoholy se získávají z přirozeně narůstajících surovin. Výhodně obsahuje podíl mastného alkoholu 12 až 18 atomů C. Zvláště výhodné tenzidy jsou (C_{12} - C_{18}) alkyl polyetyl glykol polybutylénglykol (<8 BuO)éter, které mají hodnotu HLB menší než 9.

Jako kationické tenzidy se výhodně používají ($C_8 - C_{18}$) alkylaminoetoxylát s 5 až 10 etoxy skupinami ze skupiny kvartérních amoniových sloučenin, jako dialkylalkyl amoniumchlorid (mastné řady). Z těchto posledních je zejména výhodný dimetylalkylamoniumchlorid (mastné řady) a poly {hydroxyetylén (dimetylimino) metyléndichlorid} nebo jejich derivát poly {2- hydroxyetylén (dimetylimino) - hydroxypropylén (dimetylimino) metyléndichlorid}.

Podle vynálezu použité amfotenzidy jsou:

1-hydroxyetyl-2-alkyl imidazolin (dodává firma Rewo) nebo také kaprylamfo propionan nebo cocosamfo propionan v podobě alkalické soli. (Tyto tenzidy dodává firma Mona pod označením Monaferic Surfactans.)

Tyto amfotenzidy se používají v množstvích 0,5 až 2,5 % hmotn., výhodně 0,5 až 2 % hmotn. vztaheno na koncentrát čisticího prostředku.

Koncentrát čisticího prostředku podle vynálezu může dále obsahovat prostředek regulující pH. Zejména se jako prostředek, regulující pH přidává 45 % louh draselný, aby se dosáhlo pH cca 2 až 6.

Směs podle vynálezu se k použití ředí vodou na koncentraci 0,5 až 3, výhodně 1 až 2 %.

Čistění se může provádět každým běžným způsobem. Výhodně se čistění provádí v ponořovací nádobě nebo stříkovým nanesením koncentrátu čisticího prostředku, zředěného na koncentraci k použití.

Čisticí proces je vhodný jak pro horké čistění, tak i teplé čistění. Výhodný je rozsah teploty 35 až 60 °C.

S koncentrátem čisticího prostředku se mohou povrchy kovových tvarových těles nanejvýš efektivně zbavit rušivých úsad, jako okují nebo rzi, také prachu a špíny z doby uložení v mezi-skladu. Právě to je rozhodující v případě, že je požadováno další zpracování jako fosfátování a/nebo lakování. Čisticí účinek převažuje nad známými produkty.

Další výhodou je aktivizace kovového povrchu účinkem čisticího prostředku. Proto se mohou nanášet velmi tenké fosfátované vrstvy, tloušťky pod 1 μm . Při použití způsobu a koncentrátu čisticího prostředku podle vynálezu se dosáhne hodnot ochrany před korozi, fosfátováním železa v tenké vrstvě, následující po čistění, které byly dosud umožněny jen zinkovým fosfátováním. Tato aktivizace povrchu čisticím prostředkem podle vynálezu je tím překvapivější, neboť u kyseliny citronové a esteru kyseliny fosforečné, které působí jako slabé kyseliny, se dal očekávat leptací účinek a s tím spojený úbytek materiálu.

Vždy podle účelu použití se může tvarové těleso po úspěšném čistění potáhnout jednou nebo více ochrannými vrstvami. Obvykle se k tomu účelu nanese na kovový povrch tvarového tělesa fosfátová vrstva a/nebo laková vrstva. Tato pokrytí vrstvou se mohou provést každým běžným způsobem, výhodné je lakování KTL s následným pokrytím práškovou technikou nebo bez tohoto následného pokrytí.

Podle vynálezu se fosfátování ocelových povrchů dutých těles, které byly zhotoveny popsáním způsobem, provádí s použitím komerčně běžných dostupných fosfátovacích roztoků pro tenké vrstvy na železe. Fosfátováním se pomocí hydrogen fosforečnanů, které jsou ve fosfátovací lázni v nadbytku, převádí povrch železa na fosforečnan železnatý a dalším působením na tuto sůl vzniká fosforečnan železitý. U fosfátovacích roztoků jde o slabě kyselé roztoky, které mají

hodnotu pH 4,7 až 5,4. Optimální hodnota pH fosfátovacího roztoku z uvedeného rozmezí se volí na základě jednoduchých pokusů.

5 Fosfátovací zařízení je elektronicky řízené a hlídáno. Jak teplota, tak i koncentrace fosfátovací lázně nebo fosfátovacích lázní ve spojení s časovou prodlevou ocelových dílů k vytvoření stejnoměrně tlusté a husté fosfátové vrstvy je řízeno s nepatrnými tolerancemi. Souvislost mezi jednoduchým měřením hodnot pH a zajištěním hustých fosfátových vrstev v dosavadním stavu techniky nikdo nepoznal.

10 Ačkoli řízení pracuje plně automaticky, jsou zařízení nejen trvale hlídána a měřené hodnoty zaznamenávány, nýbrž pomocí on-line přenosu jsou zaznamenávány i ty údaje u dodavatelů, které jsou rozhodující pro výslednou kvalitu, tj. pro pevnost a ochranu tvarových těles před korozí. Pro přehlednost se při zobrazování dat na obrazovce dává zpravidla přednost grafickému znázornění, ačkoli všechna měřená data jsou dále k dispozici také tabelárně.

15 Po fosfátování samotném obvykle následuje opláchnutí vodou různé čistoty a závěrem pokrytí vrstvou laku např. způsobem KTL. Prokázalo se, že mezi precizním, podle vynálezu provedeným fosfátováním a pečlivým vytvořením vrstvy existuje souvislost v tom, že tloušťka lakové vrstvy, která je nutná, aby se dosáhlo časově definované antikorozi ochrany, může být značně menší a tím levnější.

20 Také nádrže s laky, lhostejno podle kterého způsobu se pracuje, se také snadno elektronicky hlídají, např. měřením vodivosti, a popřípadě také řídí.

25 Jako závěr celkového způsobu a nezávisle na jednotlivých krocích se podle vynálezu automaticky měří dosažená tloušťka vrstvy, data jsou ukládána do paměti a také, když je to žádáno, graficky znázorňována na obrazovce. Například se může po dokončení celého procesu, tedy po lakování, výsledná celková tloušťka magneticky měřit a přitom zjištěná data se mohou přenášet do centrálního počítače.

30 Jak již bylo shora uvedeno, dovoluje elektronický dozor, řízení, ukládání výrobních dat do paměti a možný dálkový přenos dat od dodavatelů složek systému dosáhnout nejen cenově příznivé ceny za kus vyráběného zboží, ale také dosažení jakosti podle ISO 9000ff.

PATENTOVÉ NÁROKY

- 40 1. Způsob výroby svařovaných dutých těles, u kterého se
- 1) ocelový pás tvaruje přetvářením při současném mazání do tvaru svařovaných dutých těles,
 - 2) dutá tělesa se svařením spojí do v podstatě těsného dutého tělesa,
 - 3) získaná dutá tělesa se zkoušejí na těsnost a čistí, a
 - 45 4) fosfátují se,

v y z n a č u j í c í s e t í m , že při čištění v kroku 3) se použije koncentrát čistícího prostředku, který zahrnuje směs z:

- a) 10 až 20 % hmotn. kyseliny citronové,
- 50 b) 10 až 20 % hmotn. monoesteru kyseliny fosforečné,
- c) 0,5 až 5 % hmotn. neionogenního tenzidu a/nebo kationického tenzidu nebo 0,5 až 2,5 % hmotn. amfoterního tenzidu ve vodě,

a který se pro použití zředí vodou na koncentraci 0,5 až 3 %,

5 a použije se fosfátovací roztok pro tenkou vrstvu na železe a ve fosfátovací lázni se kontinuálně zaznamenává hodnota pH a při odchylce hodnoty pH od předem dané žádané hodnoty $\pm 0,2$ se vyrovná pH na předem danou žádanou hodnotu, a nanese se fosfátové vrstvy tloušťky menší než 1 μm .

10 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že při odchylce hodnoty pH od žádané hodnoty $\pm 0,1$ se vyrovná hodnota pH na žádanou hodnotu.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ve fosfátovací lázni se udržuje konstantní teplota s tolerancí $\pm 2,5$ $^{\circ}\text{C}$.

15 4. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že ve fosfátovací lázni se nanese fosfátovací vrstva s tloušťkou 0,4 až 0,8 μm .

5. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace podstatné aktivní složky/složek

20 a) v roztoku mazacího prostředku v kroku 1), a/nebo

b) v čisticím roztoku v kroku 3)

se kontinuálně zaznamenávají pomocí měřicích čidel, měřená data se dále přivádějí do centrální jednotky dozoru, a odchylky koncentrací mimo předem dané tolerance se vyrovnávají.

25 6. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že v návaznosti na krok 4) se dodatečně nanese na dutá tělesa nejméně jedna ochranná vrstva a jedna vrstva laku.

30 7. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že koncentrace v roztoku mazacího prostředku v kroku 1) se zjišťuje měřením vodivosti.

8. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že čisticí prostředek v kroku 3) se nastaví na kyselou reakci a obsahuje kationtový tenzid.

35 9. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že v čisticím roztoku v kroku 3) se zaznamenává hodnota pH.

40

Konec dokumentu
