

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87105110.8**

51 Int. Cl. 4: **C23C 22/73**, **C23F 11/00**,
C09G 1/02

22 Anmeldetag: **07.04.87**

30 Priorität: **11.04.86 GB 8608797**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.87 Patentblatt 87/42

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR IT NL SE

71 Anmelder: **METALLGESELLSCHAFT AG**
Reuterweg 14 Postfach 3724
D-6000 Frankfurt/M.1(DE)

72 Erfinder: **Higgins, George**
31 Frances Road
Windsor, Berks.(GB)

74 Vertreter: **Rieger, Harald, Dr.**
Reuterweg 14
D-6000 Frankfurt a.M.(DE)

54 **Verfahren zur Behandlung von Eisen- oder Stahloberflächen.**

57 Bei einem Verfahren zur Behandlung von Eisen- oder Stahloberflächen mit Hilfe fester Strahlmittel setzt man zwecks Verbesserung des Korrosionsverhaltens und der Haftung eines ggf. aufgetragenen Lackes mindestens in der Endphase der Behandlung Strahlmittel ein, die mit einer Phosphationen und Imin-bzw. Imidverbindung enthaltenden wäßrigen Lösung versetzt sind.

Besonders geeignete Imin-bzw. Imidverbindungen sind Aminoguanidin, Auramin, Kreatin, Dicyandiamid, Phthalimid, Pyrrol, Pyrrolin, Pyrrolidin, Rosindulin und/oder Triphenylguanidin, vorzugsweise Guanidin.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung versetzt man das Strahlmittel mit einer durch Zugabe von Phosphorsäure und Guanidincarbonat im Gewichtsverhältnis (0,3 bis 3) : 1, vorzugsweise (0,5 bis 0,75) : 1, erhaltenen Lösung und stellt die Guanidinzugabe auf 0,2 bis 4,5 g/l, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 g/l (ber. als Guanidincarbonat), ein.

EP 0 240 982 A2

Verfahren zur Behandlung von Eisen-oder Stahloberflächen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von Eisen-oder Stahloberflächen mit Hilfe fester Strahlmittel, die mit einer wäßrigen inhibitorhaltigen Lösung versetzt sind.

Es ist bekannt, Eisen-und Stahloberflächen mit Hilfe fester Strahlmittel zu behandeln, um dadurch insbesondere große Flächen zu reinigen und für die Lackierung und dergl. vorzubereiten. Dabei wird es zunehmend gebräuchlicher, aus Gesundheits-, Sicherheits-und Umweltschutzgründen dem Luft/Strahlmittel-Strahl Wasser zuzusetzen. Dadurch soll insbesondere die Staubbelästigung im Hinblick auf das Personal und die Umgebung vermindert werden. Ein weiterer Vorteil dieses häufig auch als "Naßstrahlen" bezeichneten Prozesses ist, daß auch wasserlösliche korrosive Salze, die beim Trockenstrahlen auf der Oberfläche verbleiben, beseitigt werden können. Ein Nachteil des Naßstrahlens ist jedoch, daß die frisch gestrahlte Oberfläche sehr rein und in feuchtem Zustand äußerst reaktiv ist. Dadurch ist eine für eine anschließende Lackierung schädliche Rostbildung begünstigt.

Um diesen Nachteil zu beheben, ist es bekannt, dem Wasser einen Korrosionsinhibitor, wie Natriumnitrit und Polyphosphat, zuzusetzen. Beide Inhibitoren sind jedoch bezüglich der erforderlichen Konzentrationen sehr empfindlich. Beispielsweise kann Natriumnitrit die Korrosion bei richtiger Konzentrationseinstellung sehr wohl verringern. Aber bei Anwendung in zu niedriger Konzentration wird die Rostbildung beschleunigt. Polyphosphat läßt bei zu niedriger Konzentration die Rostbildung ebenfalls zu. Bei zu hohen Konzentrationen oder bei Anreicherung in der flüssigen Phase und teilweisem Auftrocknen auf der Metalloberfläche ist die Haftung des anschließend aufgetragenen Lackes unbefriedigend. Außerdem sind die mit diesen Korrosionsinhibitoren auf der Metalloberfläche erzeugten Filme wasserlöslich. Bei einer vorgesehenen Wasserspülung werden sie mithin von der Eisen-oder Stahloberfläche wieder entfernt, womit die Oberfläche erneut dem Korrosionsangriff ausgesetzt ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Behandlung von Eisen-oder Stahloberflächen mit Hilfe fester Strahlmittel bereitzustellen, das ein Rosten während des Strahlens und nach dem Strahlen unterbindet, die Haftung eines nachträglich aufgetragenen Lackes erhöht und das insbesondere zu befriedigenden Resultaten über einen weiten Konzentrationsbereich des Inhibitors führt, gleichgültig, ob die gestrahlten Oberflächen mit Wasser gespült werden oder nicht.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man mindestens in der Endphase der Behandlung Strahlmittel einsetzt, die mit einer Phosphationen und Imin-bzw. Imidverbindung enthaltenden Lösung versetzt sind.

Um zu vermeiden, daß die zugesetzte Lösung zu reaktiv ist, sollten aktivitätserhöhende Zusätze unterbleiben. Auch sollte die Lösung im wesentlichen frei von Metall-, Ammonium-oder Aminkationen sein, die in die gebildete korrosionsinhibierende Schicht eingebaut werden könnten.

Daher wird die Lösung am zweckmäßigsten durch Auflösen von Imin-bzw. Imidphosphat, ggf. mit zusätzlicher freier Phosphorsäure, oder durch Auflösen von Phosphorsäure und wasserlöslicher Imin-bzw. Imidverbindung, im allgemeinen der Carbonatverbindungen, in Wasser hergestellt.

Für Imin-bzw. Imidverbindungen ist eine Stickstoff/Kohlenstoff-Gruppierung charakteristisch, bei der die NH-Gruppe mittels einer Doppelbindung an ein Kohlenstoffatom oder mittels zweier Einfachbindungen an je ein Kohlenstoffatom gebunden ist. Das am Stickstoff befindliche H-Atom kann ggf. substituiert sein. Es kann jede Verbindung verwendet werden, die in phosphorsaurer Lösung löslich ist. Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung setzt man Strahlmittel ein, die mit einer Phosphationen und Aminoguanidin, Auramin, Kreatin, Dicyandiamid, Guanidin, Phthalimid, Pyrrol, Pyrrolidin, Rosindulin und/oder Triphenylguanidin enthaltenden Lösung versetzt sind.

Besonders günstig ist es, Strahlmittel einzusetzen, die mit einer Phosphationen und Guanidin enthaltenden Lösung versetzt sind.

Gemäß einer weiteren zweckmäßigen Ausführungsform der Erfindung verwendet man Strahlmittel, die mit einer durch Zugabe von Phosphorsäure und Guanidincarbonat im Gewichtsverhältnis (0,3 bis 3) : 1. vorzugsweise (0,5 bis 0,75) : 1, erhaltenen Lösung versetzt sind. Bei Verwendung anderer Imin-bzw. Imidverbindungen werden äquivalente Mengen empfohlen.

Die Absolutmengen an wirksamen Bestandteilen sind nicht besonders kritisch. Wenn die Phosphorsäurekonzentration oberhalb des optimalen Wertes liegt, reagiert der überwiegende Teil des Phosphorsäureüberschusses mit der Eisen-oder Stahloberfläche. Ein ggf. nicht reagierender Rest wird abgespült, insbesondere wenn eine Nachspülung vorgesehen ist. Sollte der Zusatz an Guanidin bzw. an einer anderen Imin-bzw. Imidverbindung mehr als das Optimum betragen, entsteht ggf. keine echte Lösung, d.h. ein Teil des Zusatzes

verbleibt ungelöst. Sofern der Zusatz nicht übermäßig hoch ist, entsteht aus technischer Sicht kein Nachteil, nur wird das Verfahren unökonomisch.

Eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung besteht darin, Strahlmittel einzusetzen, die mit einer durch Zugabe von 0,2 bis 4,5 g/l Guanidin (ber. als Guanidincarbonat) erhaltenen Lösung versetzt sind. Besonders günstige Konzentrationen liegen im Bereich von 1,5 bis 2,5 g/l. Falls die Lösungen zu verdünnt sind, wird kein zufriedenstellender Korrosionsschutz mehr erzielt. Bei übermäßig hohen Konzentrationen kann die Lackhaftung beeinträchtigt sein.

Nach dem derzeitigen Kenntnisstand entstehen bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens chemisch gebundene Überzüge, die Eisen, Imin bzw. Imid und Phosphat enthalten.

Die Anwendungsdauer des erfindungsgemäßen Verfahrens richtet sich nach dem Zustand der zu behandelnden Metalloberfläche. Es kann während der gesamten Strahlbehandlung, ggf. auch erst in der Endphase, eingesetzt werden. Das heißt, anfangs kann eventuell die Naßstrahlung nur unter Zugabe von Wasser erfolgen, ggf. kann auch trocken gestrahlt werden.

Die Behandlungsdauer mit dem mit einer Lösung von Phosphationen und Imin-bzw. Imidverbindung versetzten Strahlmittel sollte zweckmäßigerweise im Bereich von 6 sec bis 2 min liegen. Die Behandlungstemperatur wird üblicherweise auf einen Wert unterhalb 50°C, am vorteilhaftesten auf einen Wert im Bereich von 10 bis 25°C eingestellt.

Im übrigen erfolgt die Durchführung des Naßstrahlens in konventioneller Weise. Geeignete Strahlmittel sind z.B. Stahlschrot oder -grieß, Gesteinsgrieß oder gekörnte Mineralschlacke. Der Druck des Luft/Strahlmittel-Strahles sollte zweckmäßigerweise 3,5 bis 10 kg/cm² betragen. Die Menge an wäßriger Lösung liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 5 l/min.

Die Erfindung wird anhand des Beispiels beispielsweise und näher erläutert.

BEISPIEL

Warmgewalzter Stahl wurde mit einem Luft/Mineralschlacke-Strahl von 7 kg/cm² gestrahlt. Diesem Strahl wurde eine wäßrige Lösung von 2 g/l Guanidincarbonat und 1,32 g/l Phosphorsäure (ber. als 100%ige Säure) zugesetzt.

Nach der Behandlung, der ggf. eine Wasserspülung folgte, ließ man die Oberfläche trocknen. Anschließend wurde lackiert. Es wurde festgestellt, daß vor der Lackierung keine merkliche Rostbildung auftrat und der Lack selbst gut haftete.

Ansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von Eisen-oder Stahloberflächen mit Hilfe fester Strahlmittel, die mit einer wäßrigen inhibitorhaltigen Lösung versetzt sind, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens in der Endphase der Behandlung Strahlmittel einsetzt, die mit einer Phosphationen und Imin-bzw. Imidverbindung enthaltenden Lösung versetzt sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Strahlmittel einsetzt, die mit einer Phosphationen und Aminoguanidin, Auramin, Kreatin, Dicyandiamid, Guanidin, Phthalimid, Pyrrol, Pyrrolin, Pyrrolidin, Rosindulin und/oder Triphenylguanidin enthaltenden Lösung versetzt sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Strahlmittel einsetzt, die mit einer Phosphationen und Guanidin enthaltenden Lösung versetzt sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Strahlmittel einsetzt, die mit einer durch Zugabe von Phosphorsäure und Guanidincarbonat im Gewichtsverhältnis (0,3 bis 3) : 1, vorzugsweise (0,5 bis 0,75) : 1, erhaltenen Lösung versetzt sind.

5. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Strahlmittel einsetzt, die mit einer durch Zugabe von 0,2 bis 4,5 g/l, vorzugsweise 1,5 bis 2,5 g/l Guanidin (ber. als Guanidincarbonat), erhaltenen Lösung versetzt sind.