

(19)



(11)

EP 4 541 946 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
23.04.2025 Patentblatt 2025/17

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25D 3/22 (2006.01) C25D 5/10 (2006.01)
C25D 7/04 (2006.01) C25D 15/00 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23204872.8**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25D 15/00; C25D 3/22; C25D 5/10; C25D 7/04

(22) Anmeldetag: **20.10.2023**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Benteler Steel/Tube GmbH**
33104 Paderborn (DE)

(72) Erfinder: **MÜLLER, Ulrich**
33104 Paderborn (DE)

(74) Vertreter: **Cullinane, Marietta Bettina**
df-mp Patentanwälte Rechtsanwälte PartG mbB
Theatinerstraße 16
80333 München (DE)

(54) **VERFAHREN ZUM GALVANISCHEN ABSCHIEDEN EINER ZINKBESCHICHTUNG AUF EINEM STAHLSUBSTRAT UND STAHLROHRPRODUKT**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden einer Zinkbeschichtung mit mindestens drei Zinklagen auf einem Stahlsubstrat in Form eines Rohres, wobei das Verfahren zumindest den folgenden Schritt umfasst: Einbringen des Stahlsubstrats in ein elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten,

der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer siliziumhaltigen Zinklage.

Zudem wird ein Stahlrohrprodukt beschrieben, das eine siliziumhaltige Zinkbeschichtung aufweist.

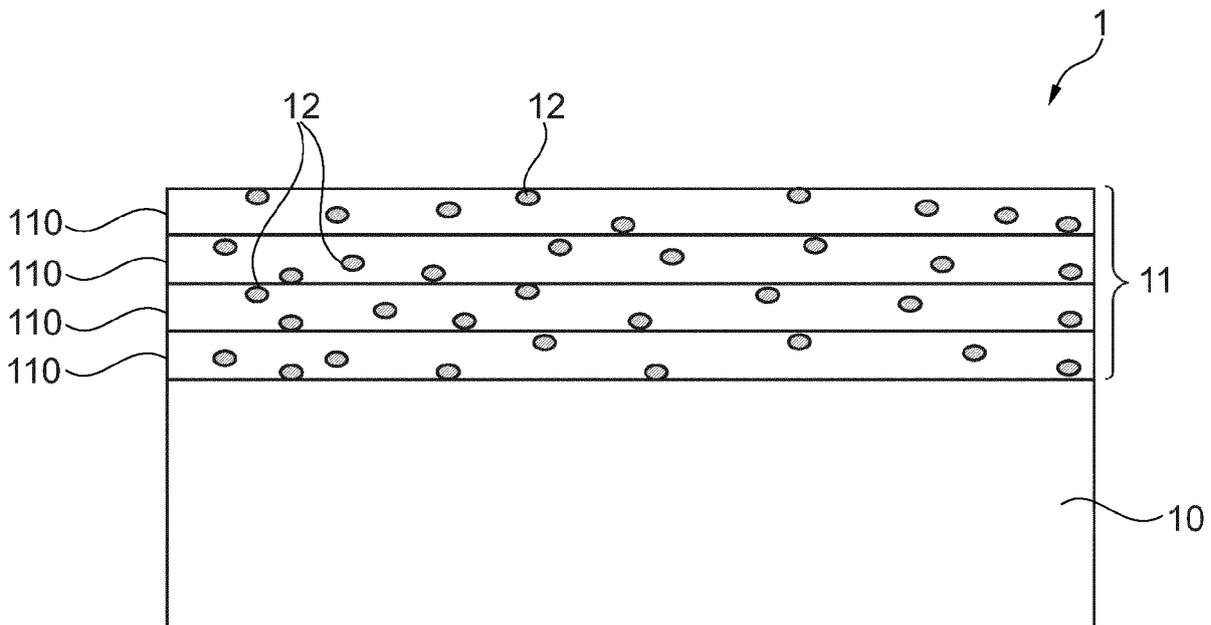


Fig. 4

EP 4 541 946 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden einer Zinkbeschichtung auf einem Stahlsubstrat und ein Stahlrohrprodukt.

[0002] Zum Schutz von metallischen Oberflächen gegen Korrosion, insbesondere von Oberflächen von Stahlbauteilen, sind unterschiedliche Verfahren bekannt.

[0003] Hierbei ist die Verzinkung von Stahloberflächen heutzutage eine der effektivsten Methoden zum Schutz von Stahlbauteilen vor allgemeiner Korrosion. Einen besonders breiten Einsatz finden Zinküberzüge bei der Massenproduktion von Rohren, Karosseriebauteilen und dergleichen. Der Zinküberzug, der als Zinkschicht bezeichnet wird, dient in einem Korrosionsmedium als Opferanode (bei einem guten elektrischen Kontakt mit den Stahloberflächen) infolge des unedleren Charakters des Zinks im Vergleich zum Eisen. Somit korrodiert zuerst die Zinkschicht, bevor das Eisen der Korrosion ausgesetzt wird und dabei rotbraune Korrosionsprodukte, die auch als Rotrost bezeichnet werden, bildet.

[0004] Zur Verzögerung der Korrosion ist es bekannt Zinklegierungen elektrolytisch abzuscheiden. Hierbei werden zumeist nur Zink-Eisen-, Zink-Nickel- oder Zink-Kobalt-Legierungen kommerziell verwendet. Derartige Verfahren weisen wirtschaftliche sowie technische Nachteile auf, wie beispielsweise die verhältnismäßig langsamen Abscheidegeschwindigkeiten, gesundheits-schädliche Schwermetalle und die zumeist sehr hohen Konzentrationen an stark komplexbildenden Stoffen, welche zu einer starken Belastung des Abwassers und somit zu Reinigungs- und Entsorgungsproblemen führen.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Lösung zu schaffen, mittels derer einem Stahlprodukt mit einem Stahlsubstrat eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit verliehen werden kann.

[0006] Gemäß einem ersten Aspekt wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1.

[0007] Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden einer Zinkbeschichtung mit mindestens drei Zinklagen auf einem Stahlsubstrat in Form eines Rohres, wobei das Verfahren zumindest den folgenden Schritt umfasst: Einbringen des Stahlsubstrats in ein elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer siliziumhaltigen Zinklage.

[0008] Das galvanische Abscheiden kann auch als Elektro-Plattieren bezeichnet werden. Das zu beschichtende Stahlsubstrat kann in das elektrolytische Bad eingebracht werden, indem dieses in das Bad, das mit dem Elektrolyten gefüllt ist, eingetaucht wird und durch das Bad hindurchgeführt wird. Das elektrolytische Bad kann dabei auch als Tauchbecken bezeichnet werden. Als Beaufschlagung des Bades mit Strom wird das Leiten

von elektrischem Strom, insbesondere Gleichstrom durch den in dem Bad aufgenommenen Elektrolyten bezeichnet. Hierzu wird eine entsprechende elektrische Spannung angelegt.

[0009] Die durch den Verfahrensschritt des Einbringens des Stahlsubstrats in ein elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer siliziumhaltigen Zinklage abgeschieden wird, kann eine erste, zweite, dritte und/oder weitere Zinklage der Zinkbeschichtung sein. Als erste Zinklage wird hierbei die Lage bezeichnet, die unmittelbar auf dem Stahlsubstrat abgeschieden wird. Als zweite, dritte und weitere Zinklage wird eine Lage bezeichnet, die auf einer unterliegenden Zinklage abgeschieden wird.

[0010] Vorzugsweise sind hierbei alle Zinklagen siliziumhaltige Zinklagen gemäß der vorliegenden Erfindung. Es liegt aber auch im Rahmen der Erfindung, dass eine ohne mehrere der Zinklagen herkömmliche Zinklagen, insbesondere nicht-siliziumhaltige Zinklagen, darstellen, solange zumindest eine der Lagen der Zinkbeschichtung eine siliziumhaltige Zinklage gemäß der Erfindung darstellt.

[0011] Die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzielte Zinkbeschichtung kann daher aus einer siliziumhaltigen Zinklage und mindestens einer weiteren zinkhaltigen Zinklage und/oder oder mindestens einer weiteren nicht-siliziumhaltigen Zinklage bestehen.

[0012] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird eine erste siliziumhaltige Zinklage abgeschieden durch Einbringen des Stahlsubstrats in ein erstes elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer ersten siliziumhaltigen Zinklage, und das Verfahren umfasst zumindest die folgenden weiteren Verfahrensschritte:

anschließendes Einbringen des Stahlsubstrats in ein zweites elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer zweiten siliziumhaltigen Zinklage, und anschließendes Einbringen des Stahlsubstrats in ein drittes elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer dritten siliziumhaltigen Zinklage.

[0013] Das Stahlsubstrat, das in das zweite, dritte sowie gegebenenfalls weitere elektrolytische Bad eingebracht wird, stellt ein mit bereits mindestens einer Zinklage versehenes Stahlsubstrat dar.

[0014] Die elektrolytischen Bäder für das erfindungsgemäße Verfahren sind vorzugsweise nacheinander an-

geordnet, so dass das Stahlsubstrat vorzugsweise sukzessive durch das erste, zweite und dritte elektrolytische Bad sowie gegebenenfalls ein oder mehrere zusätzliche elektrolytische Bäder geführt werden kann.

[0015] Erfindungsgemäß enthält der Elektrolyt zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner. Der Elektrolyt ist vorzugsweise ein wässriger Elektrolyt auf einer Chlor- oder Sulfatbasis. Vorzugsweise weist der Elektrolyt einen pH-Wert im Bereich von 2 bis 6 auf. Die Zinkionen können insbesondere zweiwertige Zinkionen sein. Die Siliziumverbindungen, die in dem Elektrolyten enthalten sind, können organische oder anorganische Siliziumverbindungen sein. Der Glanzbildner kann auch als Glanzmittel oder Glanzträger bezeichnet werden. Der Glanzbildner wirkt Kornverfeinernd bei der Abscheidung des Zinks auf dem Stahlsubstrat.

[0016] Die Anzahl der Bäder, in die das Stahlsubstrat eingebracht wird, ist nicht auf drei beschränkt. Beispielsweise kann die Zinkbeschichtung in drei bis zwölf Bädern aufgebracht werden. Die Bäder können dabei sukzessiv zueinander angeordnet sein. Alternativ können die Zinklagen beispielsweise auch in drei Bädern aufgebracht werden, wobei nach Durchlaufen des dritten Bades das Stahlsubstrat erneut durch das erste, danach das zweite und dann das dritte Bad geführt wird.

[0017] Als Lagen werden Teile der Zinkbeschichtung bezeichnet, die separat voneinander, insbesondere nacheinander aufgebracht werden und somit abgeschlossene Lagen darstellen und gemeinsam als Zinkbeschichtung bezeichnet werden. Die Lagen der Zinkbeschichtung, die auch als Zinklagen bezeichnet werden, stellen somit kristalline Einzelschichten dar. Die Lagen der Zinkschicht sind im Querschliff der Zinkbeschichtung erkennbar.

[0018] Indem erfindungsgemäß mindestens drei Lagen auf das Stahlsubstrat aufgebracht werden, kann die Lagendicke der einzelnen Lagen gering gehalten werden und dennoch eine aus den Zinklagen gebildete Zinkbeschichtung geschaffen werden, die eine ausreichende Schichtdicke aufweist, um eine Korrosion des Stahlsubstrates zu verhindern. Durch die aufgrund der Mehrschichtigkeit der elektrolytischen Zinkbeschichtung mögliche geringe Lagendicke der einzelnen Zinklagen wird zudem das Umformvermögen der Zinkbeschichtung gesteigert ohne den Korrosionsschutz wesentlich zu beeinträchtigen. Dies ist zumindest teilweise dadurch bedingt, dass die dünneren Zinklagen eine bessere Dehnbarkeit und geringere Rissneigung als dicke elektrolytische Zinkschichten aufweisen. Zinklagen mit geringer Lagendicke sind besser umformbar und Risse, insbesondere Oberflächenrisse, die bei einer größeren Lagendicke zu befürchten wären, können vermieden werden. Insbesondere liegen bei den geringen Lagendicken in den Zinklagen kleinere Kristalle vor und das Abgleiten im Kristallgitter ist geringer als bei einer einlagigen Zinkschicht.

[0019] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die siliziumhaltige Beschichtung in kurzer Zeit auf das Stahlsubstrat aufgebracht werden. Insbesondere ist die

Abscheidegeschwindigkeit gegenüber den im Stand der Technik bekannten Zinklegierungsverfahren durch den Einsatz von höheren Stromdichten wesentlich besser und kann beispielsweise in einem Durchlaufverfahren erreicht sowie eine höhere Stromausbeute erzielt werden.

[0020] Des Weiteren werden durch das erfindungsgemäße Verfahren Nachteile bei der Dispergierung von Kieselsäure in Zinkschichten mit der Bereitstellung einer neuartigen Zusammensetzung des Elektrolyten, der keine Salpetersäure und Komplexbildner verwendet, und gleichzeitig durch das optimierte Glanzmittelsystem welches die Siliziumverbindungen stabilisiert und gezielt während der Feinkornbildung der Zinkkristalle das Silizium dispergiert behoben werden. Durch das Dispergieren des Siliziums in der Zinklage wird zusätzlich das Kornwachstum behindert und die siliziumhaltige Zinklage weist dadurch eine feinkristalline Gefügestruktur auf.

[0021] Somit wird die Korrosionsbeständigkeit des erfindungsgemäß mit einer Zinkbeschichtung versehenen Stahlsubstrats insbesondere aufgrund der Mehrschichtigkeit der Zinkbeschichtung, der feinkristallinen Gefügestruktur und der Anwesenheit von Siliziumverbindungen verbessert.

[0022] Gemäß einer Ausführungsform umfassen die Siliziumverbindungen in dem Elektrolyten anorganische Silikate. Als Siliziumverbindung kann beispielsweise Kieselsäure verwendet werden.

[0023] Zusätzlich oder alternativ können die Siliziumverbindungen in dem Elektrolyten organische Silanverbindungen umfassen. Hierbei können folgende Silane oder Derivate von Silanen verwendet werden:

Diethoxydimethylsilan,
 Dimethoxydimethylsilan,
 Triethoxysilan,
 Phenyltrimethoxysilan,
 Aminoethylsilan,
 Aminopropylsilan,
 Glucidyloxypropylsilan,
 Aminosolan,
 Aminoethyl-aminopropyltrimethoxysilan,
 Aminopropyltrimethoxysilan und/oder
 Methyltriethoxysilan.

[0024] Gemäß einer Ausführungsform liegt die Partikelgröße der anorganischen Silikate in dem Elektrolyten im Bereich von 10-100nm.

[0025] Gemäß einer Ausführungsform weist der Elektrolyt anorganische Silikate in einem Bereich von 3-5 g/l und/oder organische Silanverbindungen in einem Bereich von 1-100 g/l auf. Besonders bevorzugt weist der Elektrolyt Kieselsäurepartikel in einem Bereich von 3-5 g/l und/oder organische Silanverbindungen in einem Bereich von 1-100 g/l auf. Bei einem höheren Gehalt anorganischer Silikate und/oder organischen Silanverbindungen kann nicht mehr gewährleistet werden, dass diese in dem Elektrolyten in Lösung gebracht werden

können. Hingegen wird bei einem geringeren Gehalt anorganischer Silikate und/oder organischen Silanverbindungen der Einbau des Silizium in die Zinklage nicht mehr zuverlässig gewährleistet und damit wird die Korrosionsbeständigkeit verschlechtert.

[0026] Vorzugsweise ist der Elektrolyt frei von Stickstoffverbindungen, Nickel und/oder Ammonium. Hierdurch kann die Abwasserbehandlung vereinfacht werden. Insbesondere können vorgeschriebene Grenzwerte auf einfache Weise eingehalten werden, wenn diese schädlichen Stoffe in dem Elektrolyt nicht enthalten sind.

[0027] Gemäß einer Ausführungsform stellt der Glanzbildner einen organischen Glanzbildner auf Basis von Polysaccharid dar. Insbesondere mit diesem optimierten Glanzbildner können die Siliziumverbindungen in dem Elektrolyten stabilisiert werden und das Silizium gezielt während der Feinkornbildung der Zinkkristalle dispergiert werden. Insbesondere kann ein unkontrolliertes Ausfällen von Silicaten und/oder Silanen in dem Elektrolyten verhindert werden.

[0028] Gemäß einer Ausführungsform weist der Elektrolyt mindestens ein nichtionisches Tensid auf. Das Tensid kann auch als Benetzungsmittel bezeichnet werden. Als nichtionische Tensid wird insbesondere ein Tensid bezeichnet, das keine dissoziierbaren funktionellen Gruppen enthält und daher bei Kontakt mit Wasser zwar in Wasser löslich ist, aber keine Ionen bildet. In dem Elektrolyten sorgt das nichtionische Tensid unter anderem für eine gute Benetzung der Oberfläche des Stahlsubstrates.

[0029] Gemäß einer Ausführungsform ist das Tensid aus der Gruppe von Octylphenolethoxylaten und/oder Alkylglucosiden ausgewählt. Diese Auswahl ist besonders schaumarm und beständig im Elektrolyt.

[0030] Gemäß einer Ausführungsform weist der Elektrolyt zumindest 90 - 200 g/l zweiwertige Zinkionen, 3 - 5 g/l Kieselsäure und/oder 1-100 g/l Silan, 3 - 50 g/l Polysaccharid, 1 - 5 g/l eines nichtionischen Tensides und unvermeidbare Verunreinigungen auf.

[0031] Der Elektrolyt kann auf Chloridbasis oder Sulfatbasis gebildet sein.

[0032] Vorzugsweise erfolgt das Abscheiden der Zinkbeschichtung bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 80 °C, vorzugsweise von 50 bis 60 °C.

[0033] Vorzugsweise erfolgt das Abscheiden der Zinkbeschichtung bei einer Stromdichte bis zu 200A/dm², vorzugsweise im Bereich von 10 bis 140 A/dm².

[0034] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können unterschiedliche Formen von Stahlsubstraten beschichtet werden. Insbesondere kann ein Stahlsubstrat in Form eines Rohres beschichtet werden. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren können auf diesen Stahlsubstraten haftfeste und gleichmäßige Überzüge mit einer sehr guten Deckfähigkeit und einem kontrollierten Siliziumgehalt und unterschiedlichen dekorativen und mechanischen Eigenschaften abgeschieden werden.

[0035] Gemäß einer Ausführungsform werden die Verfahrensschritte als kontinuierlichen Verfahren, insbeson-

dere als ein Durchlaufverfahren, durchgeführt.

[0036] Gemäß einer Ausführungsform beträgt die Durchlaufgeschwindigkeit mindestens 2m/min vorzugsweise mindestens 5-100m/min.

5 **[0037]** Gemäß einer Ausführungsform stellt das Verfahren ein Verfahren zur Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink-siliziumhaltigen Lagen, mit dem zu beschichtende Substrate mittels eines sauren Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen, ein
10 Glanzmittel welches gleichzeitig die Siliziumverbindungen bindet und ein Tensid aufweist, metallisiert werden. Mit Hilfe eines derartigen Verfahrens können in einem Durchlaufverfahren, haftfeste Überzüge mit kontrollierten Siliziumgehalten und unterschiedlichen dekorativen
15 und mechanischen Eigenschaften abgeschieden, und höhere Korrosionsschutzeigenschaften erreicht werden. Dieses wird insbesondere dadurch erreicht wird, dass dem auf Chlorid- oder Sulfatbasis gebildeten Elektrolyten Siliziumverbindungen, ein organisches Glanzmittel
20 auf Basis von Polysacchariden sowie bei Bedarf nichtionisches Tenside aus der Gruppe der Octylphenolethoxylate und/oder Alkylglucoside zugegeben wird, womit elektrolytische Zink-siliziumhaltige Lagen mit einer einstellbaren Einbaurrate von 0,01 bis 1%, vorzugsweise
25 0,02 bis 0,06 %, Silizium abgeschieden werden.

[0038] Gemäß einer Ausführungsform stellt das Verfahren ein Verfahren zur Hochgeschwindigkeitsabscheidung von siliziumhaltigen Zinkschichten dar, wobei das Verfahren die folgenden Schritte aufweist:

- 30
- Bereitstellen eines zu beschichtenden Stahlsubstrates,
 - Eintauchen und Hindurchführen des Stahlsubstrats in und durch ein erstes Tauchbecken gefüllt mit einem sauren Elektrolyt, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen, eine Glanzmittel welches gleichzeitig die Siliziumverbindungen bindet und bei Bedarf ein Tensid sowie unvermeidbare Verunreinigungen aufweist, wobei die Siliziumverbindungen Kieselsäure mit Partikelgröße 10-100 nm und/oder Silanverbindungen umfassen,
 - 35
 - Eintauchen und Hindurchführen des vorbeschichteten Stahlsubstrats in und durch ein zweites Tauchbecken gefüllt mit einem sauren Elektrolyt, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen, eine Glanzmittel welches gleichzeitig die Siliziumverbindungen bindet und bei Bedarf ein Tensid sowie unvermeidbare Verunreinigungen aufweist, wobei die Siliziumverbindungen Kieselsäure mit Partikelgröße
40 10-100 nm und/oder Silanverbindungen umfassen,
 - Eintauchen und Hindurchführen des vorbeschichteten Stahlsubstrats in und durch ein drittes Tauchbecken gefüllt mit einem sauren Elektrolyt, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen, eine Glanzmittel welches gleichzeitig die Siliziumverbindungen bindet und bei Bedarf ein Tensid sowie unvermeidbare Verunreinigungen aufweist, wobei die Siliziumverbindungen Kieselsäure mit Partikelgröße
45 10-100 nm und/oder Silanverbindungen umfassen,
 - 50
 - Eintauchen und Hindurchführen des vorbeschichteten Stahlsubstrats in und durch ein drittes Tauchbecken gefüllt mit einem sauren Elektrolyt, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen, eine Glanzmittel welches gleichzeitig die Siliziumverbindungen bindet und bei Bedarf ein Tensid sowie unvermeidbare Verunreinigungen aufweist, wobei die Siliziumverbindungen Kieselsäure mit Partikelgröße
55

- 10-100 nm und/oder Silanverbindungen umfassen, wobei die siliziumhaltigen Zinkschichten mit einer Dispergierrate von 0,01 bis 1 % Silicium abgeschieden werden und jeweils eine Schichtdicke 1 bis 5µm eingestellt wird.

[0039] Gemäß einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Stahlrohrprodukt, das ein Stahlsubstrat in Form eines Rohres und eine Zinkbeschichtung umfasst. Das Stahlrohrprodukt ist dadurch gekennzeichnet, dass die Zinkbeschichtung auf zumindest einem Teil der Oberfläche des Stahlsubstrates vorgesehen ist,

die Zinkbeschichtung eine siliziumhaltige Zinkbeschichtung darstellt,
 die Zinkbeschichtung mindestens drei Lagen umfasst,
 mindestens eine der Lagen Zink mit dispergiertem Silizium aufweist und
 die Zinkbeschichtung überwiegend aus Zink besteht und einen Siliziumgehalt von 0,01-1 Gew.-% aufweist und wobei die Zinkbeschichtung durch ein elektrolytisches Verfahren abgeschieden wird.

[0040] Vorteile und Merkmale, die bezüglich des erfindungsgemäßen Verfahrens beschrieben wurden, gelten - sofern anwendbar - auch für das erfindungsgemäße Stahlrohrprodukt und umgekehrt und werden daher gegebenenfalls nur einmalig beschrieben.

[0041] Die Zinkbeschichtung ist auf zumindest einem Teil der Oberfläche des Stahlrohrsubstrates vorgesehen, insbesondere abgeschieden. Es liegt aber auch im Rahmen der Erfindung, dass die gesamte Oberfläche des Stahlrohrsubstrates die Zinkbeschichtung aufweist.

[0042] Die Zinkbeschichtung weist mindestens drei Lagen auf. Die Anzahl der Lagen kann allerdings auch höher sein. Beispielsweise kann die Zinkbeschichtung bis zu 12 Schichten aufweisen.

[0043] Vorzugsweise liegt das Silizium der siliziumhaltigen Zinkbeschichtung in jeder der Lagen in dispergiertem Zustand vor, die durch galvanisches Abscheiden aufgebracht sind. Allerdings liegt es auch im Rahmen der Erfindung, dass zumindest eine der Lagen der Zinkbeschichtung eine nicht-siliziumhaltige Zinklage darstellt.

[0044] Der Siliziumgehalt in der Zinkbeschichtung liegt in einem Bereich von 0,01-1 Gew.-%. Gemäß einer Ausführungsform liegt der Siliziumgehalt im Bereich von 0,02-0,6 Gew.-%. Gemäß einer weiteren Ausführungsform liegt der Siliziumgehalt im Bereich von 0,01-0,09 Gew.-% vorzugsweise im Bereich von 0,02-0,08 Gew.-%. Bei einer Ausführungsform, bei der auch nicht-siliziumhaltige Zinklagen in der Zinkbeschichtung enthalten sind, liegt der angegebene Siliziumgehalt vorzugsweise in der oder den vorgesehenen siliziumhaltigen Zinklagen vor.

[0045] Das dispergierte Silizium kann mittels Inducti-

vely Coupled Plasma (ICP)-Analyse in der Zinkschicht ermittelt werden.

[0046] Vorzugsweise ist der Siliziumgehalt in jeder der siliziumhaltigen Lagen der Zinkbeschichtung gleich.

5 **[0047]** Vorzugsweise liegt die Schichtdicke jeder Lage der Zinkbeschichtung im Bereich von 1- 5µm. Mit diesen geringen Schichtdicken, beziehungsweise Lagedicken, kann der Effekt der besseren Umformbarkeit und insbesondere Dehnbarkeit und der Vermeidung von Rissen, insbesondere Oberflächenrissen, erzielt werden. Insbesondere wird bei dieser geringen Schichtdicke das Kristallwachstum auf die einzelnen Lagen beschränkt. Erfindungsgemäß können beispielsweise vier Zinklagen auf das Stahlsubstrat nacheinander aufgebracht werden. Es
 10 liegt aber auch im Rahmen der Erfindung, dass die Anzahl der Zinklagen höher ist, beispielsweise 12 beträgt. Je höher die Anzahl der Zinklagen, umso geringer wird die Lagendicke oder Schichtdicke der jeweiligen Zinklagen eingestellt. Vorzugsweise weisen alle Zinklagen der Zinkbeschichtung die gleiche Lagendicke auf.

[0048] Gemäß einer Ausführungsform liegt die Partikelgröße der Siliziumpartikel in der Zinkbeschichtung in einem Bereich von 10nm bis 100nm, vorzugsweise bei 30 - 50nm.

25 **[0049]** Vorzugsweise ist die Partikelgröße der Siliziumpartikel in jeder der siliziumhaltigen Lagen der Zinkbeschichtung gleich.

[0050] Gemäß einer liegt die Korngröße der Zinkkristalle in der Zinkbeschichtung in einem Bereich von 10nm bis 500nm, vorzugsweise bei 100-400nm.

30 **[0051]** Gemäß einer Ausführungsform ist die Korngröße in jeder der siliziumhaltigen Lagen gleich groß. Die Korngröße kann beispielsweise durch den Glanzmittelanteil in dem jeweiligen Elektrolyten beeinflusst werden.

35 **[0052]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ist das Stahlrohrprodukt durch das erfindungsgemäße Verfahren hergestellt.

[0053] Gemäß einer Ausführungsform weist die Zinkbeschichtung eine Gesamtschichtdicke im Bereich von 3 bis 40µm, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 25µm auf. Da die Zinkbeschichtung aus mehreren Lagen gebildet ist, kann trotz dieser relativ großen Gesamtschichtdicke die Umformbarkeit der Zinkbeschichtung und damit ein verbesserter Korrosionsschutz gewährleistet werden.

40 **[0054]** Gemäß einer Ausführungsform stellt das Stahlprodukt ein Rohrprodukt dar, das ein Grundrohr aus einer Stahllegierung mit einer Innenumfangsfläche und einer Außenumfangsfläche umfasst, wobei das Grundrohr zumindest auf einem Teil der Umfangsflächen die siliziumhaltige Zinkbeschichtung aufweist. Vorzugsweise ist nur die Außenumfangsfläche mit der Zinkbeschichtung beschichtet. Es ist aber auch möglich die Zinkbeschichtung sowohl auf der Außenumfangsfläche als auch auf der Innenumfangsfläche aufzubringen.

45 **[0055]** Gemäß einer Ausführungsform zeigt eine umgeformte Rohrbogenprobe des Rohrproduktes mit einem Biegewinkel von 180° und einem Biegeradius von mindestens 2,5xRohraußendurchmesser in der neutralen

Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227 nach 480 Stunden keine Grundmetallkorrosion.

[0056] Auf die Zinkbeschichtung des Stahlrohrproduktes kann eine Passivierungsschicht, eine Versiegelung und/oder Lackierung aufgebracht werden. Durch das in der Zinkbeschichtung dispergierten Silizium wird die Haftfestigkeit dieser weiteren Schichten nicht behindert und der Korrosionsschutz weiter verbessert.

[0057] Der erfindungsgemäß verbesserte Korrosionsschutz wird beispielhaft in den beiliegenden Figuren verdeutlicht. Es zeigen:

Figur 1: Vergleich einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Stahlrohrprodukts als Geradrohr mit herkömmlichem Stahlprodukt;

Figur 2: Vergleich einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Stahlrohrprodukts als gebogenes Rohr mit herkömmlichem Stahlprodukt nach einer ersten Prüfungsdauer;

Figur 3: Vergleich einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Stahlrohrprodukts als gebogenes Rohr mit herkömmlichem Stahlrohrprodukt nach einer zweiten Prüfungsdauer; und

Figur 4: eine schematische Schnittansicht einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Stahlrohrproduktes durch die Rohrwand des Stahlrohrproduktes.

[0058] In Figur 1 sind Proben eines Stahlrohrproduktes gemäß der vorliegenden Erfindung und eines herkömmlichen Stahlrohrproduktes gezeigt. Das Stahlrohrprodukt stellt hierbei ein Geradrohr dar. Weder das erfindungsgemäße Stahlrohrprodukt noch das Stahlrohrprodukt mit einer herkömmlichen Zinkschicht ohne Silizium wurde einer Passivierung unterworfen. Figur 1 zeigt die Proben nach 240h eines neutralen Salzsprühnebeltests (NSS-Test) gemäß ISO 9227.

[0059] In Figur 1a ist das erfindungsgemäß mit einer siliziumhaltigen Zinkbeschichtung versehenes Stahlrohr gezeigt. Das Stahlrohr weist einen Außendurchmesser von 8mm und eine Wandstärke von 1mm auf und besteht aus einem Stahl DIN/EN 235. Die Dicke der Zinkbeschichtung beträgt $5\mu\text{m}$ und wurde bei einer Stromdichte von 30 A/dm^2 abgeschieden.

[0060] In Figur 1b ist ein mit einer herkömmlichen Zinkschicht ohne Silizium beschichtetes Stahlrohr gezeigt. Das Stahlrohr weist einen Außendurchmesser von 8mm und eine Wandstärke von 1mm auf und besteht aus einem Stahl DIN/EN 235. Die Dicke der Zinkschicht beträgt $5\mu\text{m}$ und wurde bei einer Stromdichte von 30 A/dm^2 abgeschieden.

[0061] Wie sich aus Figur 1 ergibt, weist das erfindungsgemäß beschichtete Stahlrohr einen mindestens 30 % höheren Korrosionsschutz gegen Grundmetallkorrosion auf.

[0062] In Figuren 2 und 3 sind Proben eines Stahlrohrproduktes gemäß der vorliegenden Erfindung und eines herkömmlichen Stahlrohrproduktes gezeigt. Das Stahlrohrprodukt stellt hierbei ein gebogenes Rohr dar. Sowohl das erfindungsgemäße Stahlrohrprodukt als auch das Stahlrohrprodukt mit einer herkömmlichen Zinkschicht ohne Silizium wurde einer Cr-VI-freien Passivierung unterworfen. Figur 2 zeigt die Proben nach 192h eines neutralen Salzsprühnebeltests (NSS-Test) gemäß ISO 9227. Figur 3 zeigt die Proben nach 480h eines neutralen Salzsprühnebeltests (NSS-Test) gemäß ISO 9227. Die Rohrproben sind um 180° mit einem Biegeradius von $2,5x$ Rohraußendurchmesser gebogen worden.

[0063] In Figuren 2a und 3a ist das erfindungsgemäß mit einer siliziumhaltigen Zinkbeschichtung versehene Stahlrohr gezeigt. Das Stahlrohr weist einen Außendurchmesser von 8mm und eine Wandstärke von 1mm auf und besteht aus einem Stahl DIN/EN 235. Die Dicke der Zinkbeschichtung beträgt $5\mu\text{m}$ und wurde bei einer Stromdichte von 30 A/dm^2 abgeschieden.

[0064] In Figur 2b und 3b ist ein mit einer herkömmlichen Zinkschicht ohne Silizium beschichtetes Stahlrohr gezeigt. Das Stahlrohr weist einen Außendurchmesser von 8mm und eine Wandstärke von 1mm auf und besteht aus einem Stahl DIN/EN 235. Die Dicke der Zinkschicht beträgt $5\mu\text{m}$ und wurde bei einer Stromdichte von 30 A/dm^2 abgeschieden.

[0065] Wie sich aus den Figuren 2 und 3 ergibt, weist das erfindungsgemäß beschichtete Stahlrohr nach 480 Stunden NSS Test keine Grundmetallkorrosion auf.

[0066] In Figur 4 ist eine schematische Schnittansicht einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Stahlproduktes 1 gezeigt. In der gezeigten Ausführungsform ist auf einer Seite des Stahlsubstrates 10 eine Zinkbeschichtung 11 aufgebracht. Die Zinkbeschichtung 11 besteht dabei aus vier Zinklagen 110. In jeder der Zinklagen 110 ist schematisch Silizium 12 angedeutet, das in den Zinklagen dispergiert ist.

[0067] Die vorliegende Erfindung weist eine Reihe von Vorteilen auf.

[0068] Durch den gezielten Einbau von Siliziumverbindungen bei der Abscheidung von elektrolytisch erzeugten Zinklagen kann sowohl die Optik als auch der Korrosionsschutz gegenüber reinen Zinklagen verbessert werden.

[0069] Zudem wird mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Verfahren zur Hochgeschwindigkeitsabscheidung von Zink-siliziumhaltigen Lagen angegeben, welches gegenüber den im Stand der Technik bekannten Zinklegierungsverfahren wesentlich höhere Abscheidengeschwindigkeiten insbesondere in einem Durchlaufverfahren erreicht sowie einen höheren Wirkungsgrad erzielt.

[0070] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und insbesondere der erfindungsgemäßen Zusammensetzung des Elektrolyt kann eine Stromausbeute von $> 60\%$, vorzugsweise $> 75\%$ erzielt werden. Der Rest der

Stromstärke beziehungsweise Energie wird in Wärme umgewandelt und geht durch unerwünschte Nebenreaktion mit Wasserstoff verloren.

[0071] Schließlich zeichnet sich die Erfindung und insbesondere die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zink-siliziumhaltigen-Lagen im Vergleich zu Zinkschichten durch eine wesentlich bessere Korrosionsbeständigkeit trotz nur geringer Siliziumgehalte in der Zinkbeschichtung aus.

Bezugszeichenliste

[0072]

1	Stahlrohrprodukt
10	Stahlsubstrat
11	Zinkbeschichtung
110	Lage
12	Silizium

Patentansprüche

1. Verfahren zum galvanischen Abscheiden einer Zinkbeschichtung mit mindestens drei Zinklagen auf einem Stahlsubstrat in Form eines Rohres, wobei das Verfahren zumindest den folgenden Schritt umfasst: Einbringen des Stahlsubstrats in ein elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer siliziumhaltigen Zinklage.

2. Verfahren nach Anspruch 1 wobei die durch den Verfahrensschritt erzeugte siliziumhaltige Zinklage eine erste, zweite und/oder weitere Zinklage der Zinkbeschichtung darstellt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die durch den Verfahrensschritt erzeugte siliziumhaltige Zinklage eine erste Zinklage darstellt und das Verfahren die zumindest die folgenden weiteren Verfahrensschritte umfasst:

anschließendes Einbringen des Stahlsubstrats in ein zweites elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer zweiten siliziumhaltigen Zinklage, und

anschließendes Einbringen des Stahlsubstrats in ein drittes elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer dritten siliziumhaltigen Zinklage.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Siliziumverbindungen anorganische Silikate und/oder organische Silanverbindungen umfassen.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Partikelgröße der anorganische Silikate in dem Elektrolyten im Bereich von 10-100nm liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, wobei der Elektrolyt anorganische Silikate in einem Bereich von 3-5 g/l und/oder organische Silanverbindungen in einem Bereich von 1-100 g/l aufweist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Elektrolyt frei von Stickstoffverbindungen, Nickel und/oder Ammonium ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Glanzbildner einen organischen Glanzbildner auf Basis von Polysaccharid darstellt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei der Elektrolyt mindestens ein nichtionisches Tensid aufweist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Octylphenoethoxylaten und/oder Alkylglucosiden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, wobei das Abscheiden bei einer Temperatur im Bereich von 25 bis 80 °C, vorzugsweise von 50 bis 60 °C erfolgt und das Abscheiden bei einer Stromdichte bis zu 200A/dm², vorzugsweise im Bereich von 10 bis 140 A/dm² erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei der Elektrolyt zumindest 90

- 200 g/l zweiwertige Zinkionen, 3 - 5 g/l Kieselsäure und/oder 1-100 g/l Silan, 3

- 50 g/l Polysaccharid, 1 - 5 g/l eines nichtionischen Tensides und unvermeidbare Verunreinigungen aufweist.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei die Verfahrensschritte als kontinuierlichen Verfahren, insbesondere als ein Durchlaufverfahren, durchgeführt werden, wobei die Durchlaufgeschwindigkeit insbesondere mindestens 2m/min, vorzugsweise zwischen 5-100m/min beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, wobei der Elektrolyt auf Chloridbasis oder Sulfatbasis gebildet ist.

14. Stahlrohrprodukt, das ein Stahlsubstrat und eine Zinkbeschichtung umfasst,

dadurch gekennzeichnet, dass die Zinkbe-

- schichtung auf zumindest einem Teil der Oberfläche des Stahlsubstrates vorgesehen ist,
 die Zinkbeschichtung eine siliziumhaltige Zinkbeschichtung darstellt, 5
 die Zinkbeschichtung mindestens drei Lagen umfasst,
 mindestens eine der Lagen Zink mit dispergiertem Silizium aufweist und
 die Zinkbeschichtung überwiegend aus Zink besteht und einen Siliziumgehalt von 0,01-1 Gew.-% aufweist, und wobei die Zinkbeschichtung durch ein elektrolytisches Verfahren abgeschieden wird. 10
 15
15. Stahlrohrprodukt nach Anspruch 14, wobei jede der Lagen Zink mit dispergiertem Silizium aufweist. 15
16. Stahlrohrprodukt nach Anspruch 14 oder 15, wobei der Siliziumgehalt im Bereich von 0,02-0,6 Gew.-%, 20
 oder im Bereich von 0,01-0,09 Gew.-% liegt.
17. Stahlrohrprodukt nach einem der Ansprüche 14 bis 16, wobei die Schichtdicke jeder Lage der Zinkbeschichtung im Bereich von 1- 5µm liegt. 25
18. Stahlrohrprodukt nach einem der Ansprüche 14 bis 17, wobei die Partikelgröße der Siliziumpartikel in der Zinkbeschichtung in einem Bereich von 10 nm bis 100 nm, vorzugsweise bei 30-50 nm liegt. 30
19. Stahlrohrprodukt nach Anspruch 18, wobei die Partikelgröße in jeder der Lagen gleich groß ist.
20. Stahlrohrprodukt nach einem der Ansprüche 14 bis 19, wobei die Korngröße der Zinkkristalle in der Zinkbeschichtung in einem Bereich von 10 nm bis 500 nm, vorzugsweise bei 100-400 nm liegt. 35
21. Stahlrohrprodukt nach Anspruch 20, wobei die Korngröße in jeder der Lagen gleich groß ist. 40
22. Stahlrohrprodukt nach einem der Ansprüche 14 bis 21, wobei das Rohrprodukt durch ein Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 hergestellt ist. 45
23. Stahlrohrprodukt nach einem der Ansprüche 14 bis 22, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zinkbeschichtung eine Gesamtschichtdicke im Bereich von 3 bis 40µm, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 25µm aufweist. 50
24. Stahlrohrprodukt nach einem der Ansprüche 14 bis 23, wobei eine umgeformte Rohrbogenprobe des Rohrproduktes mit einem Biegewinkel von 180° und einem Biegeradius von mindestens 2,5xRohr- 55
 raußendurchmesser in der neutralen Salzsprühnebelprüfung nach DIN EN ISO 9227 nach 480 Stunden keine Grundmetallkorrosion zeigt.

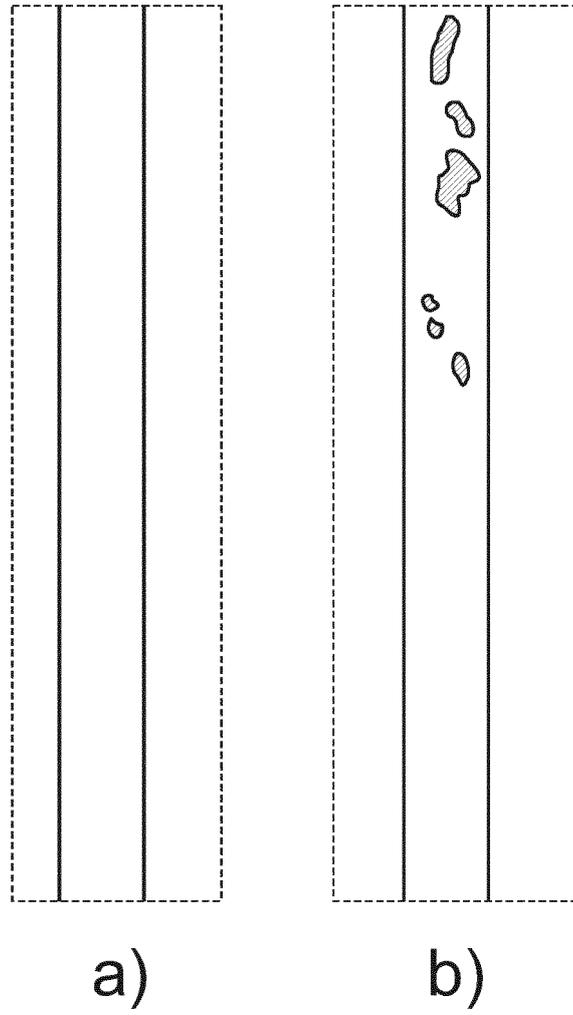


Fig. 1

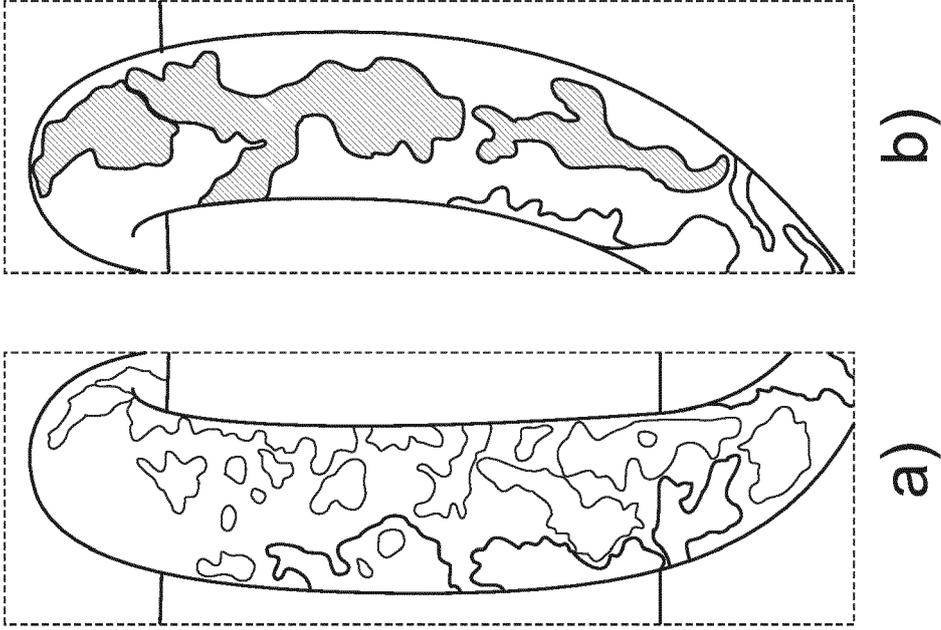


Fig. 3

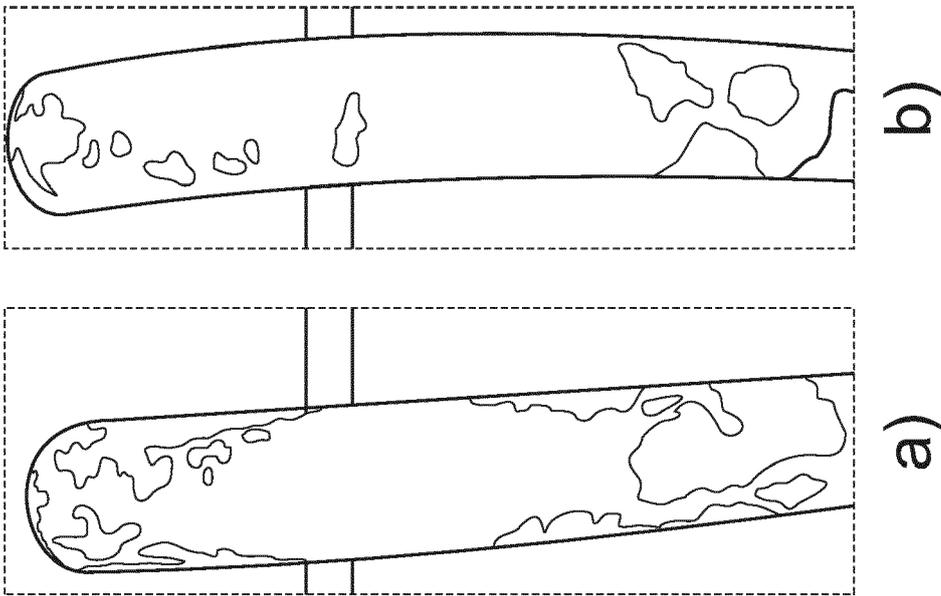


Fig. 2

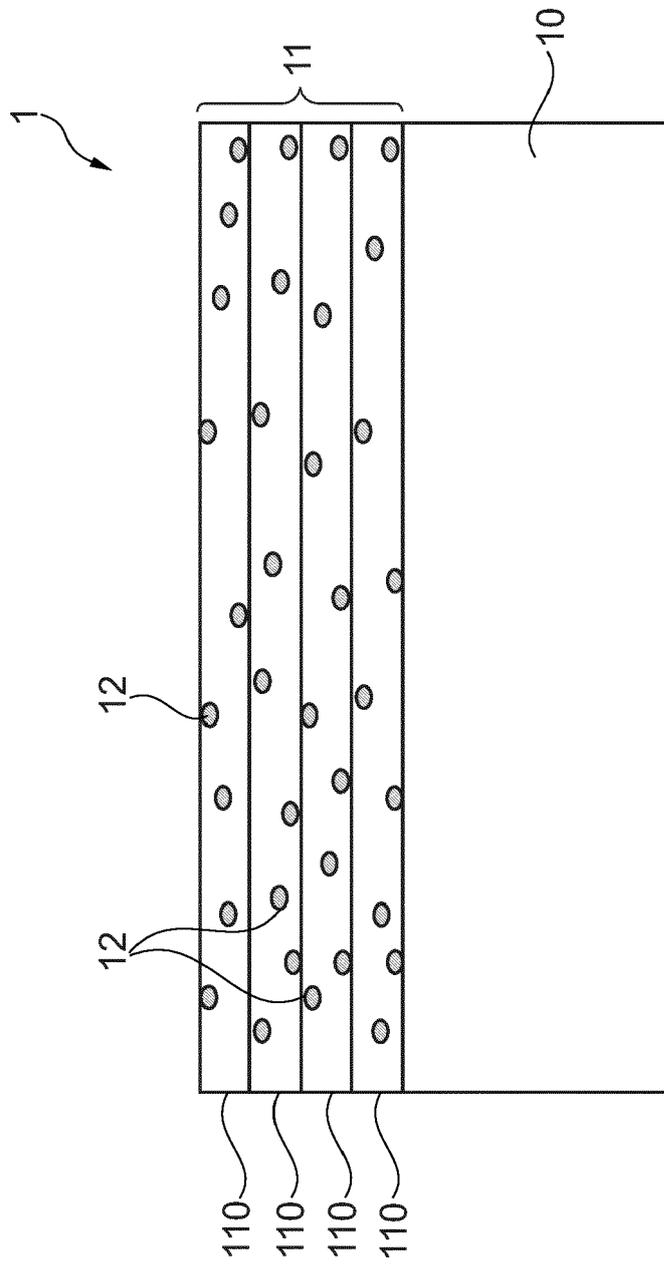


Fig. 4



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 23 20 4872

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EPO FORM 1503 03.92 (F04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	CN 1 289 717 C (UNIV KUNMING SCIENCE & TECHNOLOGY [CN]) 13. Dezember 2006 (2006-12-13) * Zusammenfassung * * Beispiel 1 * * Absatz "Technical background" * -----	1-24	INV. C25D3/22 C25D5/10 C25D7/04 C25D15/00
X	CN 1 854 350 B (UNIV KUNMING SCIENCE & TECHNOLOGY; YINGJIE ZHANG) 13. Oktober 2010 (2010-10-13) * Zusammenfassung * * Beispiel 1 * -----	1,2,4-7, 9,10, 12-24	
A	US 3 778 358 A (URMSTON HOLKER K) 11. Dezember 1973 (1973-12-11) * Zusammenfassung * * Anspruch 7 * -----	8	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 17. Mai 2024	Prüfer Lange, Ronny
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	



5

GEBÜHRENPFLICHTIGE PATENTANSPRÜCHE

Die vorliegende europäische Patentanmeldung enthielt bei ihrer Einreichung Patentansprüche, für die eine Zahlung fällig war.

10

Nur ein Teil der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für jene Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war, sowie für die Patentansprüche, für die Anspruchsgebühren entrichtet wurden, nämlich Patentansprüche:

15

Keine der Anspruchsgebühren wurde innerhalb der vorgeschriebenen Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Patentansprüche erstellt, für die keine Zahlung fällig war.

20

MANGELNDE EINHEITLICHKEIT DER ERFINDUNG

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

25

Siehe Ergänzungsblatt B

30

Alle weiteren Recherchegebühren wurden innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.

35

Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Recherchenabteilung nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

40

Nur ein Teil der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf Erfindungen beziehen, für die Recherchegebühren entrichtet worden sind, nämlich Patentansprüche:

45

Keine der weiteren Recherchegebühren wurde innerhalb der gesetzten Frist entrichtet. Der vorliegende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen, nämlich Patentansprüche:

50

55

Der vorliegende ergänzende europäische Recherchenbericht wurde für die Teile der Anmeldung erstellt, die sich auf die zuerst in den Patentansprüchen erwähnte Erfindung beziehen (Regel 164 (1) EPÜ).



**MANGELNDE EINHEITLICHKEIT
DER ERFINDUNG
ERGÄNZUNGSBLATT B**

Nummer der Anmeldung
EP 23 20 4872

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung nicht den Anforderungen an die Einheitlichkeit der Erfindung und enthält mehrere Erfindungen oder Gruppen von Erfindungen, nämlich:

1. Ansprüche: 2-6 (vollständig); 1 (teilweise)

Erfinderische Idee I betrifft ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden einer Zinkbeschichtung mit mindestens drei Zinklagen auf einem Stahlsubstrat in Form eines Rohres, wobei das Verfahren zumindest den folgenden Schritt umfasst: Einbringen des Stahlsubstrats in ein elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer siliziumhaltigen Zinklage wobei die durch den Verfahrensschritt erzeugte siliziumhaltige Zinklage eine erste, zweite und/oder weitere Zinklage der Zinkbeschichtung darstellt und/oder wobei die Siliziumverbindungen anorganische Silikate und/oder organische Silanverbindungen umfassen.

2. Ansprüche: 7-24 (vollständig); 1 (teilweise)

Erfinderische Idee II betrifft ein ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden einer Zinkbeschichtung mit mindestens drei Zinklagen auf einem Stahlsubstrat in Form eines Rohres, wobei das Verfahren zumindest den folgenden Schritt umfasst: Einbringen des Stahlsubstrats in ein elektrolytisches Bad mit einem Elektrolyten, der zumindest Zinkionen, Siliziumverbindungen und einen Glanzbildner enthält, und Beaufschlagung des Bades mit Strom zum Abscheiden einer siliziumhaltigen Zinklage, wobei der Elektrolyt frei von Stickstoffverbindungen, Nickel und/oder Ammonium ist und/oder wobei der Glanzbildner einen organischen Glanzbildner auf Basis von Polysaccharid darstellt und/oder wobei der Elektrolyt mindestens ein nichtionisches Tensid aufweist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe von Octylphenoethoxylaten und/oder Alkylglucosiden. Erfinderische Idee II umfasst zudem das entsprechende Stahlrohrprodukt.

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 23 20 4872

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

17-05-2024

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
CN 1289717 C	13-12-2006	KEINE	
CN 1854350 B	13-10-2010	KEINE	
US 3778358 A	11-12-1973	DE 2234325 A1 FR 2146401 A1 GB 1393894 A NL 7209816 A US 3778358 A	22-02-1973 02-03-1973 14-05-1975 23-01-1973 11-12-1973

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82