

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
13. Juli 2017 (13.07.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/118716 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25D 9/10 (2006.01) C25D 11/36 (2006.01)
C25D 15/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/050240

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Januar 2017 (06.01.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 100 245.3
8. Januar 2016 (08.01.2016) DE

(71) Anmelder: STAKU ANLAGENBAU GMBH [DE/DE];
Bahnhofstraße 33-35, 35423 Lich (DE).

(72) Erfinder: GERHARD, Jörg; Lützelbergstraße 24, 35457
Lollar (DE).

(74) Anwalt: MICHALKI HÜTTERMANN & PARTNER
PATENTANWÄLTE MBB; ALBERSMEYER, Uwe,
Speditionstr. 21, 40221 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA,
NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO,
RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)



WO 2017/118716 A2

(54) Title: SELF-LUBRICATING ELECTROLYTICALLY DEPOSITED PHOSPHATE COATING

(54) Bezeichnung : SELBSTSCHMIERENDE ELEKTROLYTISCH ABGESCHIEDENE
PHOSPHATIERUNGSBESCHICHTUNG

(57) Abstract: The present invention relates to a self-lubricating, electrolytically deposited phosphate coating on metal workpieces, comprising stabilized solid lubricants incorporated into the phosphate coating and to a method for the production thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine selbstschmierende, elektrolytisch abgeschiedene Phosphatierungsbeschichtung auf metallischen Werkstücken aufweisend stabilisierte, in die Phosphatierungsbeschichtung eingelagerte Festschmierstoffe und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

5

Selbstschmierende elektrolytisch abgeschiedene Phosphatierungsbeschichtung

10

Die vorliegende Erfindung betrifft eine selbstschmierende, elektrolytisch abgeschiedene Phosphatierungsbeschichtung auf metallischen Werkstücken aufweisend stabilisierte, in die Phosphatierungsbeschichtung eingelagerte Festschmierstoffe und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

15

Die Funktionalität metallischer Werkstücke lässt sich heutzutage durch eine Vielzahl nachgelagerter Verarbeitungsschritte gezielt erweitern. Insbesondere zur Modifikation der Oberflächeneigenschaften werden industrielle Verfahren bereitgestellt, welche in der Lage sind sowohl die ästhetischen wie auch die Anwendungseigenschaften so zu verändern, dass langlebige und optisch ansprechendere Produkte erhältlich sind. Neben abtragenden Verfahren wie das Polieren und Schleifen kommen für die Weiterverarbeitung vorzugsweise Beschichtungsverfahren zum Einsatz, in denen gasförmige, flüssige, gelöste oder feste Substanzen zum Aufbau zusätzlicher, kohärenter Schichten auf dem Werkstück genutzt werden. Für schnelle Beschichtungen setzt man flüssige, vorwiegend wässrige Systeme ein, aus welchen gelöste Substanzen chemisch oder aber auch elektrochemisch abgeschieden werden können. Beispiele für elektrolytische Beschichtungsverfahren sind das Chromatieren, das galvanische Verzinken und das Phosphatieren, wobei letzteres dann Verwendung findet, wenn die Korrosionsbeständigkeit erhöht oder aber eine Kaltmassivumformung des metallischen Grundkörper beabsichtigt ist. Bei der Kaltmassivumformung metallischer Werkstücke entsteht aufgrund der Flächenpressung eine hohe Reibung zwischen Werkzeug und Werkstück und es kann zum lokalen Verschweißen der aufeinander gleitenden Oberflächen und nachfolgender Beschädigung

30

des Werkstücks und/oder des Werkzeugs kommen. Zur Verminderung der Reibung wird vor der Umformung eine Phosphatierungsschicht aufgebracht, welche üblicherweise in Kombination mit dem Auftrag weiterer Schmiermittel zu einer Reduzierung der Reibung bei dem folgenden Umformprozess beiträgt. Die Gleitwirkung der Phosphatschicht ist dabei selbst von nur untergeordneter Bedeutung, wichtiger ist, dass diese Schicht eine kristalline Struktur mit hoher Porosität aufweist, welche im Vergleich zu unbehandelten Metalloberflächen bis zu 13 mal mehr Schmiermittel, beispielsweise Öl, aufnehmen kann. Auch Festschmierstoffe haften auf einer phosphatierten Metalloberfläche besser als auf blankem Stahl. Mittels dieser Kombinationsbehandlung aus Phosphatierung und anschließender Öl-/Schmierstoffauflage lassen sich die auftretenden Kräfte bei der Kaltumformung so vermindern, dass ein reproduzierbarer Bearbeitungsprozess ermöglicht wird.

Ein mögliches Verfahren zur Phosphatierung von Metallschichten nennt beispielweise die DE 103 48 251 A1. Es werden elektrolytische Abscheidungen aus sauren wässrigen Lösungen offenbart, die zumindest Zink- und Phosphationen enthalten und unter gleichzeitiger Anwendung von Gleichstrom erfolgen. Simultan mit der Abscheidung der Phosphatierungsschicht findet dabei eine elektrolytische Abscheidung von Zink im selben Elektrolyten statt, wobei die Stromdichte größer als -5 A/dm^2 beträgt.

Ein weiteres Verfahren zur Phosphatierung einer Metallschicht durch elektrolytische Abscheidung aus sauren wässrigen Lösungen, die zumindest Zink- und Phosphationen enthalten ist in der DE 10 2006 035 974 A1 offenbart. Diese Schrift offenbart Metallschichten, welche mit einer Zink(Zinklegierung)/Zinkphosphatschicht bedeckt sind, wobei in die Zink(Zinklegierung)/Zinkphosphatschicht Fremdpartikel eingelagert wurden.

Die DE 164 492 7 gibt ein Verfahren zum Herstellen von Trockenschmiermittel enthaltenden Teilchen an, die in auf gleitender Reibung ausgesetzten Werkstücken auf galvanischem Wege aufzubringende Metallüberzüge eingelagert werden sollen, indem man sie in den Elektrolyten

einbringt und während der galvanischen Abscheidung des Metallüberzuges gegen die Oberfläche des als Kathode geschalteten Werkstückes lenkt, wobei feinzerteiltes, pulverisiertes Trockenschmiermittel gegebenenfalls zusammen mit Siliziumcarbid- oder Aluminiumoxidteilchen als verschleißfeste Teilchen in eine Kunstharzlösung oder in eine Silikatlösung, der
5 gegebenenfalls als eine Umsetzung in schwer lösliche Verbindungen bewirkende Stoffe Kalkwasser, Aluminiumchlorid oder Schwefelsäure beigemischt sind, eingerührt wird, dass man das Lösungsmittel aus der Mischung durch Verdampfen austreibt und den Rückstand auf die gewünschte Teilchengröße mechanisch zerkleinert.

10 Eine weitere Methode zum doppelten Phosphatieren, gegebenenfalls auch unter Zuhilfenahme eines Polymers in der Phosphatierlösung, ist in der DE 197 81 959 B4 beschreiben. Nach einer ersten Phosphatierung wird das phosphatierte Werkstück einem Bad aus $8,5$ bis $100 \text{ Ca}^{+1} \text{ g/l}$; $0,5$ bis $100 \text{ Zn}^{2+} \text{ g/l}$, 5 bis $100 \text{ PO}_4^{3-} \text{ g/l}$; 0 bis $100 \text{ NO}_3^- \text{ g/l}$; 0 bis $100 \text{ ClO}_3^- \text{ g/l}$ und 0 bis 50 F^- oder $\text{Cl}^- \text{ g/l}$ ausgesetzt, welchem zur Verbesserung der Reibungseigenschaften der zweiten Phosphatierungsschicht Polymere und Festschmiermitteln zugegeben werden.
15

Die bisherigen Verfahren zum Aufbringen von Festschmiermitteln auf Phosphatierungsschichten sind aufwendig und teuer und gestatten es insbesondere nicht, hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten zu erreichen oder integrierte Festschmierstoffpartikel innerhalb von Phosphatierungsschichten bereitzustellen. Es ist daher die Aufgabe der folgenden Erfindung die Nachteile des Standes der Technik auszuräumen und insbesondere selbstschmierende Phosphatierungsschichten sowie Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen.
20

Die Merkmale des erfindungsgemäßen Verfahrens und die Merkmale der erfindungsgemäßen Phosphatierungsschichten sind in den unabhängigen Ansprüchen wiedergegeben. Die abhängigen Ansprüche geben hingegen bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens und der Schichten wieder.
25

Erfindungsgemäß ist eine elektrolytisch abgeschiedene Phosphatierungsschicht mindestens umfassend die Elemente Zink und Phosphor auf einem metallischen Werkstück, wobei die Phosphatierungsschicht durch Hydrokolloide stabilisierte Festschmierstoffpartikel aufweist, wobei die stabilisierten Festschmierstoffpartikel zumindest partiell in die Phosphatierungsschicht eingelagert sind. Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Phosphatierungsschichten mit oben genannten Merkmalen auf Werkstücken reproduzierbar abscheiden lassen und selbst hohe Abscheidegeschwindigkeiten zu kohärenten Schichten führen, welche sich ohne weiteren Gleitmittel- oder Schmierstoffauftrag in folgenden Kaltumformungsschritten ohne Probleme verarbeiten lassen. Dieser Befund ist insbesondere deshalb erstaunlich, da zu erwarten gewesen wäre, dass der Einbau von Festschmierstoffpartikeln in die Phosphatierungsschicht zu deutlichen Qualitätseinbußen der abgeschiedenen Schicht führt. Diese Feststoffpartikel können nämlich dazu führen, dass die Schicht mechanisch destabilisiert wird oder aber, dass überhaupt keine zusammenhängenden (kohärenten) Schichten gebildet werden. Zusätzlich ist überraschend, dass diese qualitativ hochwertigen Schichten mit eingebauten Schmierstoffpartikeln innerhalb üblicher Badzusammensetzungen und -Parameter erhalten werden können. So ist es insbesondere möglich, die erfindungsgemäßen Schichten mit gleichen oder ähnlichen Abscheidegeschwindigkeiten herzustellen, so dass sich im Rahmen der Effizienz der Bäder keine oder nur minimale Einbußen ergeben. Weiterhin ist es von Vorteil, dass durch den Einbau der Schmierstoffpartikel der zusätzliche Schritt eines Gleitmittel- oder Gleitmittel/Schmierstoffpartikelaufrags entfällt, so dass die erfindungsgemäß phosphatierten Werkstücke ohne weitere Verfahrensschritte einer mechanischen Kaltumformung zugeführt werden können. Ohne durch die Theorie gebunden zu sein, ergibt sich die qualitätsgerechte Abscheidung und die daraus resultierende Stabilität der zusätzlich festschmierstoffbeladenen Phosphatierungsschichten aus der Anwesenheit der Hydrokolloide im Phosphatierungsbad. Diese Hydrokolloide sind anscheinend in der Lage, die Festschmierstoffe in der Lösung in der Form von Koazervaten zu stabilisieren, indem sie sich an die Festschmierstoffpartikel anlagern. Diese Anlagerungskomplexe können anscheinend zu einer besseren Verteilung der Festschmierstoffpartikel in der Lösung beitragen. Zudem scheinen diese Koazervate in der Lage,

sich im Vergleich zu den nicht-stabilisierten Partikeln schneller und weniger das Schichtgefüge störend in die Phosphatierungsschicht einzulagern. Es ergibt sich ein gleichmäßigerer und kohärenter Phosphatierungsschichtaufbau, welcher im Vergleich zu Schichten mit nicht stabilisierten Partikeln mechanisch stabiler ist.

5

Eine Phosphatierungsschicht im Sinne der Erfindung ist eine elektrolytisch abgeschiedene Zinkphosphatschicht auf einem metallischen Werkstück. Diese kann prinzipiell nach bekannten Verfahren aufgetragen werden und ist beispielsweise zum Korrosionsschutz niedrig legierter Stähle weit verbreitet. In einer pH-gesteuerten Fällungsreaktion werden beim Phosphatieren Zinkphosphatkristalle (Hopeit) durch Überschreiten dessen Löslichkeitsprodukts auf der Bauteiloberfläche abgeschieden. Dies kann beispielsweise durch ein Anbeizen des Grundmetalls (z. B. $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$) erreicht werden, wobei die frei werdenden Elektronen der Protonenreduktion dienen. Hierbei wird der pH-Wert der wässrigen Badlösung in einen neutralen bis basischen Bereich verschoben und das Löslichkeitsprodukt des Zinkphosphats überschritten. Die sich bildende Schicht ist in der Regel ca. 2 - 20 μm stark und kann einen Bedeckungsgrad der Bauteiloberfläche von ca. 90% bis 95%, teilweise auch bis 100% aufweisen.

Die erfindungsgemäß aufgebraachte Phosphatierungsschicht wird elektrolytisch abgeschieden. Dies kann entweder durch das Anlegen eines Gleichstroms oder aber auch durch Anlegen eines gepulsten Gleichstromes erfolgen. Übliche Stromstärken liegen in einem Bereich von 0,1 und 250 mA/cm^2 und die Badtemperaturen können in einem Bereich von 20 bis zu 90 $^{\circ}\text{C}$ gewählt werden. Bevorzugt liegt die Temperatur zwischen 25 $^{\circ}\text{C}$ und 80 $^{\circ}\text{C}$. Die Beschichtungsdauer, d.h. die Zeit in welcher ein Strom durch das Werkstück fließt und Metallionen aus der Lösung auf dem Werkstück abgeschieden werden, ist frei bestimmbar und kann zweckmäßigerweise zwischen wenigen Sekunden, beispielsweise 1 Sekunde und mehreren Minuten, wie beispielsweise 5 Minuten betragen. Zweckmäßigerweise wird die Beschichtungszeit als Funktion der Konzentration der abzuscheidenden Ionen, der gewünschten

25

Schichtdicke und der Werkstückgeometrie gewählt. So liegen die Behandlungszeiten moderner Anlagen zur elektrolytischen Verzinkung und Phosphatierung von Stahlbändern bei 90 bis 120 m/min. Es ergeben sich Abscheidezeiten im Bereich bis zu 5 Sekunden. Im Allgemeinen kann bei dieser Beschichtungssituation mit Behandlungszeiten von 0,5 bis 5 Sekunden gearbeitet werden. In den gängigsten Anwendungen kann die Schichtdicke der Phosphatierungsschicht von 5 μm bis 15 μm betragen.

Mittels der erfindungsgemäßen Phosphatierungsbeschichtungen lassen sich metallische Werkstücke ausrüsten. Unter den Begriff eines metallischen Werkstückes fallen ein-, zwei- oder drei-dimensionale Gebilde aus in der Regel niedrig legierten Stählen. Ebenso können diese Schichten aber auch auf rostfreien Stählen sowie anderen edlen und unedlen Metallen, wie z.B. Eisen, Al, Ti, Cu, Ni, oder deren Legierungen, sowie feuerverzinkten Materialien angebracht werden. Unter den Begriff der eindimensionalen Gebilde fallen beispielsweise Drähte, der zwei-dimensionalen beispielsweise Bänder oder Bleche und der dreidimensionalen beispielsweise komplexere Formen wie Lagerschalen. Die metallischen Werkstücke können ein- oder mehrschichtig aufgebaut sein. So ist es insbesondere auch im Sinne der Erfindung, dass die stabilisierte Festschmierstoffpartikel aufweisende Phosphatierungsschicht auch auf einer „normalen“ nicht mit stabilisierten Festschmierstoffpartikeln ausgerüsteten Schicht aufgebracht werden kann.

20

Die Festschmierstoffpartikel werden sowohl in der Lösung wie auch hochwahrscheinlich in der Phosphatierungsschicht durch Hydrokolloide stabilisiert. Die Hydrokolloide weisen dabei bevorzugt eine kettenartige Struktur aus einzelnen, aufeinanderfolgenden Bausteinen auf. Die Hydrokolloide sind befähigt in Wasser durch Quellen unter Anlagerung von Wasser an das Hydrokolloidgerüst viskose Lösungen auszubilden. Die erfindungsgemäß einsetzbaren Hydrokolloide können aus ein und demselben (Homopolymer) oder aber auch aus unterschiedlichen Bausteinen (Heteropolymer) aufgebaut sein. Die Hydrokolloide können dabei ein Gewicht von vorzugsweise 1000 bis zu 1.000.000 Da aufweisen. Diese Teilchengröße hat sich für eine

25

effektive Interaktion mit den Festschmierstoffpartikeln als besonders geeignet erwiesen. Größere Teilchen können den Einbau des Schmierstoffpartikels in die Schicht stören und kleinere Hydrokolloidgrößen können zu einer nur ungenügenden Stabilisierung des Schmierstoffteilchens und damit zu mechanisch instabilen Phosphatierungsschichten führen. Zweckmäßigerweise kann das Gewicht der Hydrokolloide über Gelpermeationstechniken anhand definierter Referenzproben bestimmt werden. Geeignete Hydrokolloide sind insbesondere die wasserlöslichen, d.h. quellbaren Hydrokolloide. Beispielhaft seien genannt Phenolsulfonat/Formaldehyd-Kondensate, Polyvinylalkohol, Polyether, Polyacrylate und -methacrylate, Polyacrylamide, Polyvinylamine, Polyamine, Polyimine sowie deren quaternäre Salze, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylpyridine, Polyvinylphosphonate sowie deren Copolymere, sowie natürliche Hydrokolloide wie Kollagen, Gelatine, Chitosanhydrolysat, Keratinhydrolysat, Caseinhydrolysat, Guar, Pektine, Agar-Agar, Stärke und modifizierte Stärke, Cellulosederivate wie Carboxyalkylcellulose oder Celluloseether, oder Mischungen und Copolymere daraus.

Mittels der Hydrokolloide werden die Festschmierstoffpartikel stabilisiert. Dies bedeutet, dass die Festschmierstoffpartikel in der wässrigen Lösung mit den gequollenen polymeren Hydrokolloiden in Kontakt treten und an der Oberfläche mit diesen interagieren. Dabei ist prinzipiell möglich, dass der Festschmierstoffpartikel sowohl durch Wechselwirkung mit den Seitenketten oder aber auch durch Kontakt mit dem Rückgrat des Hydrokolloids stabilisiert wird. Ohne durch die Theorie gebunden zu sein wird, kommt es zu einer Adsorption der Hydrokolloidteilchen auf der Schmierstoffoberfläche, wobei zumindest partiell eine Polymerschicht um den Festschmierstoff ausgebildet wird. Diese haftende Hydrokolloidschicht ist in der Lage, das Schmierstoffteilchen in der Lösung und in der Phosphatierungsschicht mechanisch zu stabilisieren. In einer bevorzugten Ausführungsform ist es möglich, dass die abgeschiedene Phosphatierungsschicht einen Anteil von 15 bis 60 Gewichts-%, weiterhin bevorzugt von 20 bis 40 Gewichts-%, Festschmierstoffpartikel aufweist. Mittels dieses Schmierstoffanteils lässt sich für viele Anwendungen eine ausreichende intrinsische Schmierung unter gleichzeitiger

Beibehaltung guter mechanischer Eigenschaften der Phosphatierungsschicht bewerkstelligen. Die Größe der stabilisierten Festschmierstoffpartikel kann im Bereich zwischen 0,5 µm bis zu 3 µm, bevorzugt zwischen 1,0 µm und 2 µm liegen. Die Größe der stabilisierten Schmierstoffpartikel kann dabei durch dynamische Laserlichtstreuung oder mittels mikroskopischer Methoden bestimmt werden. Das Gewichtsverhältnis Festschmierstoffpartikel zu Hydrokolloid kann innerhalb eines weiten Bereichs variiert werden, ohne dass das Gebiet einer effektiven Stabilisierung des Feststoffpartikels verlassen wird. Zweckmäßigerweise kann das Verhältnis von 100:1 bis zu 1:100 variiert werden. Dies bedeutet, dass eine effektive Stabilisierung des Schmierstoffpartikels auch dann erreichbar ist, wenn nur ein Teil dessen Oberfläche durch die erfindungsgemäß einsetzbaren Hydrokolloide belegt ist.

In Folge der Elektrolyse werden die stabilisierten Schmierstoffpartikel, zumindest partiell, in die Phosphatierungsschicht eingelagert. Erfindungsgemäß werden die stabilisierten Festschmierstoffpartikel nicht nur auf der Oberfläche oder in die Poren der Phosphatierungsschicht abgeschieden, sondern vielmehr auch in die Phosphatierungsschicht mit eingebaut. Demzufolge kann ein stabilisierter Festschmierstoffpartikel sowohl ganz, wie auch partiell von Zinkphosphat umgeben sein. Es ist aber auch möglich, dass nicht jeder stabilisierter Festschmierstoffpartikel in die Schicht fest eingebaut ist, sondern, dass einige der stabilisierten Festschmierstoffpartikel nur adsorptiv auf der Werkstückoberfläche gebunden sind. Erfindungsgemäß verbleiben nach einem einmaligen Eintauchen des Werkstücks ohne zusätzliche mechanische Bewegung in entmineralisiertem Wasser bei 20°C für 1 Minute mindestens 60 Gewichts-%, bevorzugt 80 Gewichts-% und des Weiteren bevorzugt mindestens 90 Gewichts-% der stabilisierten Festschmierstoffpartikel nicht abwaschbar innerhalb der Schicht. Die Gesamtmenge an stabilisierten Festschmierstoffpartikeln kann dabei über ein Auflösen des Werkstoffs und anschließender quantitativer Elementaranalyse bestimmt werden. Die Menge an nur oberflächlich gebundenen stabilisierten Festschmierstoffpartikel kann sich aus einer Konzentrationsbestimmung der stabilisierten Festschmierstoffpartikel im Waschwasser erge-

ben. Alternativ lässt sich der Anteil auch an den gewaschenen/ungewaschenen beschichteten Werkstücken mittels quantitativer röntgenografischer Methoden wie ED-RFX bestimmen.

In einer ersten Ausgestaltung kann das Hydrokolloid ein stickstoffhaltiges Hydrokolloid sein. Insbesondere die stickstoffhaltigen Hydrokolloide scheinen in der Lage zu sein, mit den Festschmierstoffpartikeln stabile Koazervate auszubilden. Diese speziellen Koazervate ermöglichen eine besonders ausreichende Stabilisierung der Festschmierstoffpartikel in der Lösung und sorgen für einen korrekten Einbau der Partikel in die Phosphatierungsschicht. Speziell die stickstoffhaltigen Hydrokolloide können also zu einer effektiven Abscheidung der Festschmierstoffpartikel beitragen, ohne dass die Abscheidung der weiteren Phosphatierungsbestandteile qualitätsmindernd beeinträchtigt wird. Ohne hier durch die Theorie gebunden zu sein, scheint insbesondere auch die bei den vorherrschenden Badbedingungen kationische Ladung des N-Hydrokolloids dieses Abscheideverhalten zu begünstigen, wobei sowohl die Stabilisierung der Schmierstoffpartikel im Bad, wie auch der Einbau dieser in die Phosphatierungsschicht positiv beeinflusst werden. Als Resultat ergibt sich eine mechanisch flexible und hinreichend stabile Einkapselung der Festschmierstoffe, welche das Schichtgefüge der Phosphatierungsschicht auf dem Werkstück nicht stören und bei mechanischer Belastung in einer Kaltumformung leicht freigesetzt werden können. Prinzipiell ist es möglich, dass das Hydrokolloid den Stickstoff entweder in den Seitenketten, am Hydrokolloidrückrat oder sowohl als auch aufweist. Bevorzugt können die Hydrokolloide sowohl innerhalb der Kette wie auch an den Seitengruppen Stickstoffatome aufweisen. Die Stickstoffe können zudem unterschiedliche, dem Fachmann bekannte organische funktionelle Gruppen bilden.

In einer weiteren Ausgestaltung können die Hydrokolloide aus der Gruppe umfassend Polyamine, Polyimine sowie deren quaternäre Salze, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylpyridine, Kollagen, Gelatine, Chitosanhydrolysat, Keratinhydrolysat, Caseinhydrolysat, Amidopektine, sowie Copolymere und/oder Mischungen daraus ausgewählt sein. Insbesondere diese Gruppe an stickstoffhaltigen Hydrokolloiden führt in Kombination mit den gängigsten Festschmier-

stoffpartikeln zu besonders starken Wechselwirkungen und damit zu einer besonders geeigneten mechanischen Stabilisierung der Festschmierstoffpartikeln und/oder auch der daraus resultierenden Phosphatierungsschicht. Ohne durch die Theorie gebunden zu sein, kann dies insbesondere an dem mol-Verhältnis zwischen Stickstoff und den anderen Bestandteilen der genannten Polymere und dem Quellverhalten dieser Hydrokolloide mit der wässrigen Badzusammensetzung liegen. Bevorzugt kann das Hydrokolloid zwischen 5 und 40 mol%, des Weiteren bevorzugt zwischen 10 und 30 mol% Stickstoff aufweisen. Diese Stickstoffmengen im Hydrokolloid können zu einem hinreichenden Quellverhalten unter Entfaltung des Hydrokolloids in der Phosphatierungslösung führen und so zu einer schnellen und effektiven Interaktion mit dem Festschmierstoffpartikel beitragen.

In einer weiteren Ausgestaltung können die Hydrokolloide ausgewählt sein aus der Gruppe der pflanzlichen oder tierischen stickstoffhaltigen Hydrokolloiden bestehend aus Gelatine, Chitosanhydrolysat, Keratinhydrolysat, Caseinhydrolysat oder Mischungen daraus.

In einer weiteren Ausführungsform kann das Hydrokolloid Gelatine mit einem Molekulargewicht von größer oder gleich 1000 Da und kleiner oder gleich 100.000 Da sein. Gelatine mit einem Molekulargewicht im oben angegebenen Bereich kann mit Festschmierstoffpartikel besonders stabile Komplexe eingehen. Dies kann insbesondere daher rühren, dass Gelatine in sauren Phosphatierungsbädern besonders gut quillt und eine fast gänzlich entfaltende Kette ausbildet. Diese entfaltete Kette ist wiederum in der Lage besonders effektiv mit den Festschmierstoffpartikeln zu interagieren und diese mechanische zu stabilisieren. Ein weiterer Grund für die besondere Stabilisierung könnte zudem darin liegen, dass Gelatine Stickstoff sowohl im Grundgerüst wie auch in den Seitenketten trägt. Durch diese Aufteilung des Stickstoffs kann die Hydrokolloidkette besonders schnell und effektiv an den Festschmierstoffpartikel binden. Bevorzugte Molekulargewichtsbereiche für die Gelatine liegen des Weiteren zwischen größer oder gleich 5000 Da und kleiner oder gleich 75.000 Da, weiter bevorzugt

zwischen größer oder gleich 10000 Da und kleiner oder gleich 50.000 Da. Innerhalb dieser Bereiche lassen sich qualitativ hochwertige Phosphatierungsschichten erhalten.

In einer zusätzlichen Charakteristik der Phosphatierungsschicht können die Festschmierstoffpartikel aus der Gruppe umfassend Metall- und Ammoniumsalze gesättigter Fettsäuren, MoS₂, h-BN, WS₂, Graphit, oxidiertes und fluoriertes Graphit, PTFE, Nylon, PE, PP, PVC, PS PET, PUR, Ton, Talk, TiO₂, Mullit, CuS, PbS, Bi₂S₃, CdS oder Mischungen daraus ausgewählt sein. Diese Verbindungen lassen sich in ausreichender Art und Weise durch die stickstoffhaltigen Hydrokolloide in der chemischen Umgebung eines Phosphatierungsbades stabilisieren und in ausreichender Menge in eine Phosphatierungsschicht einbauen, ohne dass das Gefüge der Schicht zu stark gestört wird. Man erhält kohärente, stabile Phosphatierungsschichten, welche mit einer hinreichenden Menge an Schmierstoff versehen sind, sodass auf weiteren Schmiermittelauftrag im Zuge einer mechanischen Weiterverarbeitung verzichtet werden kann. Vorteilhafterweise liegen die Schmierstoffpartikel partikulär vor. Insbesondere können die Teilchen ohne Stabilisierung eine Größe (größter Abstand innerhalb des Schmierstoffpartikels) von größer oder gleich 10 nm und kleiner oder gleich 10 µm, bevorzugt von größer oder gleich 25 nm und kleiner oder gleich 5 µm, des Weiteren bevorzugt von größer oder gleich 30 nm und kleiner oder gleich 2,5 µm aufweisen. Diese Partikelgrößen können ohne Zerstörung des Grundgefüges der Phosphatierungsschicht eingebaut werden und liefern ausreichende Schmiermittelmengen. Die Größe der Schmierstoffpartikel kann über dem Fachmann bekannte Methoden, wie beispielsweise Laserlichtstreuung bestimmt werden.

Weiterhin können in einer bevorzugten Charakteristik die Festschmierstoffpartikel aus MoS₂ bestehen und eine plättchenförmige Geometrie aufweisen. Schmierstoffpartikel aus Molybdänsulfid lassen sich durch Hydrokolloide besonders effektiv stabilisieren und liefern eine Einbaukinetik, welche sich über einen weiten Bereich steuern lässt. So können auch unter kurzen stromführenden Kontaktzeiten ausreichende Mengen an Schmierstoffpartikeln in Schichtabscheidungen eingebaut werden. Eine äußerst geringe Störung des Schichtaufbaus

der Phosphatierungsschicht ergibt sich insbesondere auch dann, wenn die Teilchen eine plättchenförmige Geometrie aufweisen. Diese Geometrie kann zu einer höheren Beladung der Phosphatierungsschicht mit Schmierstoffpartikeln führen und kann einen sofortigen Schmier-
effekt bei einer mechanischen Bearbeitung gewährleisten. Letzteres kann deshalb der Fall
5 sein, da anscheinend die Schmierstoffpartikel mit ihren länglichen Seiten parallel zur Werk-
stückoberfläche in die Phosphatierungsschicht eingebaut werden. Die MoS₂-Plättchen weisen
dann eine plättchenförmige Geometrie auf, wenn die Teilchenabmessungen innerhalb der fol-
genden Grenzen liegen: eine mittlere Länge ausgewählt aus einem Bereich mit einer unteren
Grenze von 0,1 µm und einer oberen Grenze von 2 µm und einer mittleren Breite ausgewählt
10 aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 0,1 µm und einer oberen Grenze von 2 µm
und einer mittleren Höhe ausgewählt aus einem Bereich mit einer unteren Grenze von 2 nm
und einer oberen Grenze von 50 nm.

Ebenfalls erfindungsgemäß ist ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierte Festschmier-
stoffpartikel aufweisenden Phosphatierungsschicht, welches mindestens die Schritte umfasst:

- a) Bereitstellen eines metallischen Werkstückes,
- b) Eintauchen des metallischen Werkstückes in eine wässrige Elektrolytlösung mindes-
tens umfassend Zink, Phosphationen, Festschmierstoffpartikel und Hydrokolloide,
- c) Leiten eines elektrischen Stromes durch das metallische Werkstück zur Abscheidung
20 einer Phosphatierungsschicht auf dem Werkstück und
- d) optional, Nachbehandeln der elektrolytisch abgeschiedenen Phosphatierungsschicht.

Mittels dieses Verfahrens lassen sich kohärente Phosphatierungsschichten herstellen, welche
mit einer ausreichenden Schmiermittelmenge versehen sind und auch im Rahmen einer me-
chanischen Nachbehandlung keines weiteren Schmiermittelzusatzes bedürfen. Dieses Verfah-
ren lässt sich zudem mit hohen Stromdichten betreiben, sodass hohe Abscheidungsgeschwin-
25 digkeiten und somit hohe Schichtdicken bei kurzen Prozesszeiten erreichbar sind. Das Ver-
fahren lässt sich einfach mit den gängigen Phosphatierungs-Vorbehandlungsschritten wie al-
kalische Reinigung mit oder ohne Tensid und mit oder ohne Zwischenspülung kombinieren.

Das Verfahren ist vorzugweise ein Tauchverfahren die Badzusammensetzung kann des Weiteren Beschleuniger wie Harnstoff, Nitrate, Chlorate, Bromate, Wasserstoffperoxid, Ozon, organische Nitrokörper, Peroxyverbindungen, Hydroxylamin, Nitrit-Nitrat, Nitrat-Perborat oder Gemische davon aufweisen. Vorzugweise handelt es sich bei der Beschichtungslösung um eine Emulsion mit Emulsionströpfchen im sub-Micronbereich. Die Zinkphosphat-Lösung kann über Säuren auf einen sauren pH-Wertebereich eingestellt sein. Als mögliche Nachbehandlungen kommen beispielsweise Spülen mit demin. Wasser oder Nachpassivierung durch Chromsäure, Chromsäure/Phosphorsäurelösung oder eine organische Nachpassivierung mit Poly(vinylphenol) in Frage.

10

Bevorzugte Badparameter können sich ergeben zu:

- Temperatur ≥ 20 und $\leq 70^{\circ}\text{C}$
- pH-Wert $\geq 0,5$ und $\leq 2,5$
- Zn-Konzentration ≥ 10 und ≤ 70 g/L
- 15 - Phosphat-Konzentration ≥ 35 und ≤ 70 g/L
- Schmierstoffpartikelkonzentration ≥ 2 und ≤ 25 g/L
- Hydrokolloidkonzentration $\geq 0,01$ und ≤ 5 g/L
- Netzmittelkonzentration $\geq 0,5$ und ≤ 5 g/L
- Stromdichte ≥ 10 und ≤ 20 A/dm²
- 20 - Kontaktzeit ≥ 1 und ≤ 15 sec

In einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens kann die stabilisierte Festschmierstoffpartikel aufweisende Phosphatierungsschicht auf einem Werkstück abgeschieden werden, welches an der Oberfläche eine Phosphatierungsschicht mit den Elementen ZnXP aufweist, wobei X ausgesucht ist aus der Gruppe umfassend Fe, Ni, Ca, Mn. Die Abscheidung weiterer Metalle aus oben genannter Gruppe kann zu einer zusätzlichen mechanischen Stabilisierung der Phosphatierungsschicht beitragen. Derart kann der Schmiermittelanteil erhöht werden, sodass sich besonders effektiv, selbstschmierende Werkstücke erhalten lassen.

25

In einer zusätzlichen Charakteristik kann die stromführende Kontaktzeit eines Oberflächenelementes des Werkstückes mit der wässrigen Elektrolytlösung größer oder gleich 1 Sekunde und kleiner oder gleich 100 Sekunden betragen. Das erfindungsgemäße Verfahren ist insbesondere dazu geeignet, innerhalb kurzer Prozesszeiten eine ausreichend dicke Phosphatierungsschicht auf einem Metallwerkstück abscheiden zu können. Aus diesem Grund kann die stromführende Kontaktzeit, also die Zeit in der das Werkstück in das Bad eintaucht und das Werkstück mit Strom durchflossen wird, sehr kurz gehalten werden. Dies ist insbesondere für Drähte und Bänder wichtig, welche mit hohen Geschwindigkeiten durch die Beschichtungsbäder gezogen werden. Ausdrücklich wird von dieser Zeitspanne nicht die Zeit mit umfasst, auf welcher sich noch Bestandteile des Bades auf der Oberfläche des Werkstücks befinden, aber keine eigentliche Beschichtung (Ablagerung) mehr erfolgt.

Innerhalb eines weiteren Verfahrensaspektes kann das Flächengewicht der abgeschiedenen, stabilisierte Festschmierstoffpartikel aufweisenden Phosphatierungsschicht bestimmt nach DIN EN ISO 3892 größer oder gleich $0,5 \text{ g/m}^2$ und kleiner oder gleich 10 g/m^2 betragen. Neben den schon oben erwähnten Vorteilen kann der Einbau stabilisierter Festschmierstoffpartikel dazu führen, dass sich im Vergleich zu den üblichen Phosphatierungsverfahren deutlich geringere Flächengewichte erhalten lassen. Auf diese Art und Weise lassen sich beispielsweise auch Kosten für den Einsatz an Beschichtungsmetallen einsparen. Diese Flächengewichte liefern hinreichend kohärente und fest anhaftende Schichten, welche erst nach deutlicher mechanischer Belastung partiell zerstört werden können und als Folge davon den Schmierstoff freigeben. Bevorzugt kann das Flächengewicht zudem größer oder gleich $0,75 \text{ g/m}^2$ und kleiner oder gleich 8 g/m^2 und des Weiteren bevorzugt größer oder gleich $1,0 \text{ g/m}^2$ und kleiner oder gleich $5,0 \text{ g/m}^2$ betragen.

In einem weiteren, bevorzugten Aspekt kann die wässrige Elektrolytlösung zusätzlich ein anionisches, kationisches, amphoterer oder nicht-ionogenes Netzmittel in einer Konzentration

von größer oder gleich 0,1 und kleiner oder gleich 10 g/l aufweisen. Der Zusatz dieser Menge an Netzmittel kann dazu führen, dass die stabilisierten Festschmierstoffpartikel sich homogener in der Badlösung verteilen und insgesamt ein homogener Auftrag auf das metallische Werkstück erreicht wird. Des Weiteren können die Netzmittel dazu beitragen, dass die Beschichtungsgeschwindigkeit erhöht wird. Dies kann zu einer Reduktion der gesamten Prozesszeiten beitragen.

In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens kann die Phosphatierlösung ein Verhältnis von freier Säure zur Gesamtsäure (FSV, Freie Säure Verhältnis) von $\geq 2,5$ und ≤ 10 und weiter bevorzugt von $\geq 5,0$ und $\leq 8,0$ aufweisen. Dieses Verhältnis scheint zu einer besonders effektiven Stabilisierung der Festschmierstoffpartikel durch die Hydrokolloide zu führen. Ohne durch die Theorie gebunden zu sein, kann durch dieses Verhältnis das Zeta-Potential sowohl der Festschmierstoffpartikel wie auch der Hydrokolloide derart modifiziert werden, dass sich sowohl eine besonders gute Stabilisierung der Partikel in der Lösung als auch ein besonders effektiver Einbau der stabilisierten Partikel in die Phosphatierungsschicht ergibt. Die maßanalytische Bestimmung des oben genannten Verhältnisses ist dem Fachmann bekannt.

Weiterhin im erfindungssinne sind metallische, beschichtete Werkstücke, mindestens umfassend eine selbstschmierende Phosphatierungsschicht aufweisend durch Hydrokolloide stabilisierte Festschmierstoffpartikeln.

In einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens kann dieses auch zur Behandlung von ziehgeschälten Werkstücken, insbesondere ziehgeschälten Drähten eingesetzt werden. Dabei kann es insbesondere vorgesehen sein, dass die ziehgeschälte Oberfläche des Werkstücks elektrochemische, z.B. durch Beizen, oder mechanisch, z.B. durch Strahlen, Bürsten oder Schleifen, aktiviert wird, bevor eine erfindungsgemäße Beschichtung erfolgt.

Hinsichtlich weiterer Vorteile und Merkmale des vorbeschriebenen Verfahrens wird hiermit explizit auf die Erläuterungen im Zusammenhang mit den erfindungsgemäßen Systems ver-

wiesen. Auch sollen erfindungsgemäße Merkmale und Vorteile der erfindungsgemäßen Schichten auch für das erfindungsgemäße Verfahren anwendbar sein und als offenbart gelten und umgekehrt. Unter die Erfindung fallen auch sämtliche Kombinationen aus zumindest zwei von in der Beschreibung und/oder den Ansprüchen offenbarten Merkmalen.

5

Beispiele:

Beispiel 1:

10 Es wird ein phosphatierter Kaltstauchdraht hergestellt, wobei ein Stahldraht mit einem Durchmesser von 10 mm für ca. 10 Sekunden durch eine Phosphatierlösung folgender Zusammensetzung

	Zink:	40 g/L
15	Phosphat:	40 g/L
	Säureverhältnis freie Säure-Gesamtsäure:	7,5
	pH-Wert:	1,2
	Gelatine	0,2 g/L (Hydrokolloid)
	Netzmittel (BASF Crafol AP 261)	0,2 g/L
20	Molybdändisulfid Partikel (5 µm)	6,0 g/L

gezogen wird. Die Temperatur des Bades beträgt ca. 55 °C und die Stärke des Gleichstromes liegt bei ca. 12 A/dm². Es wird eine Phosphatierungsschicht mit einer mittleren Dicke von 4-8 g/m² abgeschieden, welche eingelagerte Molybdänsulfid-Partikel aufweist. Der phosphatierte

25 Kaltstauchdraht wird mit Wasser gespült und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 0,06 m/sec in einem Schritt auf einen Durchmesser von 7 mm gezogen. Das Ziehen erfolgt ohne Zusatz eines weiteren Schmiermittels. Der Draht lässt sich bei konstantem Enddurch-

messer ohne Probleme ziehen und es kommt zu keinem Reißen des Drahtes oder sonstigen Qualitätseinbußen.

Beispiel 2

- 5 Es wird ein phosphatierter Kaltstauchdraht hergestellt, wobei ein Kaltstauchdraht mit einem Durchmesser von 10 mm für ca. 2 Sekunden durch eine Phosphatierlösung folgender Zusammensetzung:

	Zink:	45 g/L
10	Phosphat:	40 g/L
	Säureverhältnis freie Säure-Gesamtsäure:	6,5
	pH-Wert:	1,2
	Polyethylenimin G 35 BASF	0,1 g/L (Hydrokolloid)
	Netzmittel (BASF Lutensol ON 110)	0,5 g/L
15	Bornitrid Partikel 1 µm (Hebofill 410)	5,5 g/L

- gezogen wird. Die übrigen Badparameter entsprechen denen des Beispiels 1. Es wird eine Phosphatierungsschicht mit einer mittleren Dicke von 6 g/m² abgeschieden, welche eingelagerte Bornitrid-Partikel aufweist. Der phosphatierte Kaltstauchdraht wird mit Wasser gespült
- 20 und anschließend in einem Schritt auf einen Durchmesser von 7 mm gezogen. Das Ziehen erfolgt ohne Zusatz eines weiteren Schmiermittels. Der Draht lässt sich bei konstantem Enddurchmesser ohne Probleme ziehen und es kommt zu keinem Reißen des Drahtes oder sonstigen Qualitätseinbußen.

Patentansprüche

1. Elektrolytisch abgeschiedene Phosphatierungsschicht mindestens umfassend die Elemente Zink und Phosphor auf einem metallischen Werkstück, dadurch gekennzeichnet, dass die Phosphatierungsschicht durch Hydrokolloide stabilisierte Festschmierstoffpartikel aufweist, wobei die stabilisierten Festschmierstoffpartikel zumindest partiell in die Phosphatierungsschicht eingelagert sind.
2. Phosphatierungsschicht nach Anspruch 1, wobei das Hydrokolloid ein stickstoffhaltiges Hydrokolloid ist.
3. Phosphatierungsschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Hydrokolloide ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Polyamine, Polyimine sowie deren quaternäre Salze, Polyvinylpyrrolidone, Polyvinylpyridine, Kollagen, Gelatine, Chitosanhydrolysat, Keratinhydrolysat, Caseinhydrolysat, Amidopektine, sowie Copolymere und/oder Mischungen daraus.
- 5 4. Phosphatierungsschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Hydrokolloid Gelatine mit einem Molekulargewicht von größer oder gleich 1000 Da und kleiner oder gleich 100.000 Da ist.
5. Phosphatierungsschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Festschmierstoffpartikel ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Metall- und Ammoniumsalze gesättigter Fettsäuren, MoS₂, h-BN, WS₂, Graphit, oxidiertes und fluoriertes Graphit, PTFE, Nylon, PE, PP, PVC, PS PET, PUR, Ton, Talk, TiO₂, Mullit, CuS, PbS, Bi₂S₃, CdS oder Mischungen daraus.

6. Phosphatierungsschicht nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Festschmierstoffpartikel aus MoS_2 bestehen und eine plättchenförmige Geometrie aufweisen.
7. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierte Festschmierstoffpartikel aufweisenden Phosphatierungsschicht mindestens umfassend die Schritte:
 - a) Bereitstellen eines metallischen Werkstückes,
 - b) Eintauchen des metallischen Werkstückes in eine wässrige Elektrolytlösung mindestens umfassend Zink, Phosphationen, Festschmierstoffpartikel und Hydrokolloide,
 - c) Leiten eines elektrischen Stromes durch das metallische Werkstück zur Abscheidung einer Phosphatierungsschicht auf dem Werkstück und
 - d) optional, Nachbehandeln der elektrolytisch abgeschiedenen Phosphatierungsschicht.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei die Hydrokolloide ausgewählt sind aus der Gruppe der stickstoffhaltigen Hydrokolloide.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die stabilisierte Festschmierstoffpartikel aufweisende Phosphatierungsschicht auf einem Werkstück abgeschieden wird, welches an der Oberfläche eine Phosphatierungsschicht mit den Elementen ZnXP aufweist, wobei X gesucht ist aus der Gruppe umfassend Fe, Ni, Ca, Mn.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 - 9, wobei die stromführende Kontaktzeit eines Oberflächenelementes des Werkstückes mit der wässrigen Elektrolytlösung größer oder gleich 1 Sekunde und kleiner oder gleich 100 Sekunden beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 - 10, wobei das Flächengewicht der abgeschiedenen stabilisierte Festschmierstoffpartikel aufweisenden Phosphatierungsschicht be-

stimmt nach DIN EN ISO 3892 größer oder gleich $0,5 \text{ g/m}^2$ und kleiner oder gleich 10 g/m^2 beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 - 11, wobei die wässrige Elektrolytlösung zusätzlich ein anionisches, kationisches, amphoterer oder nicht-ionogenes Netzmittel in einer Konzentration von größer oder gleich 0,1 und kleiner oder gleich 10 g/l aufweist.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12, wobei das metallische Werkstück aus einem niedrig legierten Stahl, einem rostfreien Stahl, Eisen, Aluminium, Titan, Kupfer, Nickel, einer Legierung aufweisend Eisen, Aluminium, Titan, Kupfer, oder Nickel, oder einem feuerverzinkten Material besteht.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13, wobei das Werkstück ein mittels ziehschalen Werkstück ist.

15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei die Oberfläche des Werkstücks vor der Beschichtung mechanisch oder elektrochemisch vorbehandelt, insbesondere aktiviert wird.