



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 103 14 700 A1 2004.10.14**

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **103 14 700.4**

(22) Anmeldetag: **31.03.2003**

(43) Offenlegungstag: **14.10.2004**

(51) Int Cl.7: **B23K 1/19**

(71) Anmelder:

Behr GmbH & Co. KG, 70469 Stuttgart, DE

(72) Erfinder:

**Boger, Snjezana, Dr., 73734 Esslingen, DE;
Englert, Peter, Dipl.-Ing.(FH), 74177 Bad
Friedrichshall, DE; Pfitzer, Mathias, Dipl.-Ing.(FH),
73432 Aalen, DE; Sedlmeir, Sabine, Dipl.-Ing.(FH),
74821 Mosbach, DE; Trautwein, Ingo, 74321
Bietigheim-Bissingen, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu
ziehende Druckschriften:

DE 195 15 909 C2

DE 198 59 735 A1

DE 197 13 237 A1

DE 101 41 883 A1

DE 690 12 941 T2

US 39 45 899

EP 11 42 663 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft
Verfahren zur Oberflächenmodifikation von Werkstücken,
wobei die Werkstücke mit mindestens einem modifizieren-
den Mittel so in Kontakt gebracht werden, dass eine Ober-
flächenmodifikation auftritt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen sowie die mittels dieser Verfahren hergestellten Werkstücke.

[0002] Die direkte Beschichtung von Aluminium oder Aluminiumlegierungen mittels organischer Beschichtungssysteme ist aufgrund der geringen Haftfähigkeit der organischen Beschichtungssysteme auf dem Aluminium nahezu unmöglich. Zur Verbesserung der Haftvermittlung zwischen Ausgangswerkstoff und organischen Beschichtungssystemen ist es daher bekannt, Aluminium oder Aluminiumlegierungen einer sogenannten Böhmit-Behandlung zu unterziehen, wobei heißes Wasser oder heißer Dampf, gegebenenfalls zusammen mit Ammoniak oder Aminen, mit dem Werkstück in Verbindung gebracht wird, so dass eine Aluminiumoxid- bzw. Böhmit-Schicht gebildet beziehungsweise verstärkt wird. Diese ermöglicht dann das Aufbringen einer organischen Beschichtung. Die EP 1 142 663 A1 beschreibt Böhmitverfahren, im Rahmen derer deionisiertes Wasser bei Temperaturen von etwa 100°C oder Dampf bei Temperaturen von 150°C eingesetzt wird, um Aluminiumteile oberflächlich zu modifizieren. Aus der US 3,945,899 geht eine Böhmit-Behandlung von Aluminiumteilen mit Wasser einer Temperatur von 65 bis 100°C beziehungsweise Dampf mit Temperaturen von 100 bis 180°C hervor, wobei der Zusatz von Aminen und Ammoniak eine nochmalige Verstärkung der Aluminiumoxidschicht bewirkt.

[0003] Aus dieser Schrift ist es auch bekannt, Aluminium oder dessen Legierungen einer chemischen Oberflächenbehandlung unter Einsatz von wässrigen Lösungen von Chromaten oder Phosphaten zu unterziehen, um auf diese Weise einerseits die Haftfähigkeit zu erhöhen und andererseits die Korrosionsanfälligkeit zu reduzieren. Diese sogenannte Konversionsbehandlung ist auch aus Stolzenfels (Industrie-Lackierbetrieb, Nr. 3, Seite 93-98, Gurt R. Vincentz Verlag) bekannt, welche Chromatierungen von Aluminium-Werkstücken bei Temperaturen von 20 bis 50°C beschreibt. Riese-Meyer et al. (Aluminium 1991, Nr. 12, Seite 1215-1221) beschreibt chemische Konversionsbehandlungen mittels schichtbildender Phosphatierungen und Chromatierungen, wodurch die Lackhaftung und der Korrosionsschutz von Aluminium-Werkstücken verbessert werden können. Auch gemäß dieser Druckschrift wird die Chromatierung bei einer Temperatur von 20 bis 30°C beziehungsweise 30 bis 40°C durchgeführt.

[0004] Die vorgenannten Verfahren erweisen sich jedoch unter anderem aufgrund energetischer Überlegungen als nachteilig. Da die gemäß dem Stand der Technik zu modifizierenden Werkstücke in der Regel Raumtemperatur aufweisen, d.h. gegenüber

einem vorhergehenden Löt- oder Fügeprozess in abgekühltem Zustand eingesetzt werden, ergibt sich ein erhöhter Handhabungs- und Zeitbedarf bei der Oberflächenmodifizierung solcher Werkstücke. Überdies neigen die im Stand der Technik zu modifizierenden Formkörper aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen aufgrund des nach der Herstellung durchgeführten langsamen Abkühlprozesses zur sogenannten Grobkornbildung.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt daher das technische Problem zugrunde, die vorgenannten Nachteile überwindende Verfahren bereitzustellen, insbesondere Verfahren bereitzustellen, die in kostengünstiger Weise haftverbesserte und korrosionsgeschütztere Werkstücke aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen bereitstellen, insbesondere solche, deren Struktur sich bei gleicher oder verbesserter Korrosionsbeständigkeit und Haftvermittlung durch eine verringerte Grobkornbildung im Vergleich zu herkömmlich hergestellten Aluminium- oder Aluminiumlegierungs-Werkstücken auszeichnet.

[0006] Die vorliegende Erfindung löst das ihr zugrundeliegende technische Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke aus Aluminium oder einer oder mehreren Aluminiumlegierungen umfassend das Bereitstellen des zu modifizierenden Werkstückes, welches eine Temperatur von 80 bis 550°C, insbesondere 300 bis 550°C aufweist, und das anschließende Behandeln dieses Werkstückes bei der genannten Temperatur mit mindestens einem modifizierenden Mittel zum Erhalt des oberflächenmodifizierten Werkstückes, wobei das mindestens eine modifizierende Mittel eine Temperatur von 15 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 65°C aufweist. Die Erfindung löst das ihr zugrundeliegende Problem also insbesondere dadurch, dass ein an seiner Oberfläche zu modifizierendes Werkstück mit einer Temperatur von 80 bis 550° bereitgestellt wird und dieses, diese Temperatur aufweisende Werkstück mit mindestens einem modifizierenden Mittel, welches eine Temperatur von 15 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 65°C aufweist, in Kontakt gebracht wird, wobei ein oberflächenmodifiziertes Werkstück hergestellt wird.

[0007] Im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung wird unter einem Werkstück ein beliebig ausgebildeter Gegenstand verstanden, der beispielsweise als Formkörper, also Körper definierter Gestalt, aber auch als Granulat oder Pulver vorliegen kann. In bevorzugter Ausführungsform liegt das Werkstück als Wärmetauscher oder wesentlicher Bestandteil desselben vor.

[0008] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das zu modifizierende Werkstück aus Aluminium oder einer oder mehreren Aluminiumlegierungen aufgebaut, d.h. besteht aus

Aluminium oder einer oder mehreren Legierungen oder enthält Aluminium oder eine oder mehrere Aluminiumlegierungen im Wesentlichen, zum Beispiel in Anteilen zu mindestens 50, 60, 70, 80, 90, 95 und insbesondere 99 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Werkstückes.

[0009] Die Erfindung sieht in ihrer ersten Ausgestaltung vor, dass das Werkstück, dessen Oberfläche zu modifizieren ist, in erhitzter Form bereitgestellt wird, wobei das zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 80 bis 550°C, insbesondere 100 bis 550°C, vorzugsweise 150 bis 550°C und besonders bevorzugt 300 bis 550°C aufweist. Dies kann in einer bevorzugten Ausführungsform dadurch erreicht werden, dass das Werkstück in noch heißer Form direkt im Anschluss an seinen Herstellprozess, z.B. nach dem Austritt aus einer Lötzone, nach thermischen Fügeprozessen, oder nach Aufheizen in Kammeröfen unter Ausnutzung vorhandener Wärmekapazität dieser Werkstücke erfindungsgemäß eingesetzt wird. Das eine der vorgenannten Temperaturen, z.B. eine Temperatur von 80 bis 550, insbesondere 300 bis 550°C aufweisende Werkstück wird also unter Ausnutzung seiner noch vorhandenen erhöhten Temperatur behandelt, d.h. mit mindestens einem oberflächenmodifizierenden Mittel so in Kontakt gebracht, dass die angestrebte Oberflächenmodifikation des Werkstückes erreicht wird. Die erfindungsgemäß angestrebte Oberflächenmodifikation ist dabei eine chemische Konversion d.h. die Ausbildung einer Konversionsschicht und/oder eine Ausbildung oder Verstärkung einer Böhmschicht oder Aluminiumoxidschicht. Die erfindungsgemäß angestrebte Oberflächenmodifizierung kann in einer bevorzugten Ausführungsform auch in dem Einbau korrosionsinhibierender Stoffe in die Aluminiumoxid- beziehungsweise Böhmschicht liegen, und/oder in der Erzeugung von Konversionsschichten durch chemisch- physikalische Modifizierung gegebenenfalls vorhandener Flussmittelschichten. So kann vorgesehen sein, dass Werkstücke, die aufgrund eines vorhergehenden CAB-Lötverfahrens bereits eine CAB-Flussmittelschicht aufweisen, mittels der erfindungsgemäßen Vorgehensweise dergestalt behandelt werden, dass die vorhandene CAB-Flussmittelschicht chemisch-physikalisch modifiziert wird. Die erfindungsgemäße Vorgehensweise kann in einer Dotierung der vorhandenen Flussmittelschicht, zum Beispiel mit Metallen der Hauptgruppen I oder II oder der Nebengruppen IV bis VI oder/und einer Erhöhung des O₂ Anteil resultieren. Die erfindungsgemäße Behandlung resultiert unter anderem in einer verbesserten Korrosionsbeständigkeit.

[0010] Der erfindungsgemäß besonders bevorzugte Einsatz eines modifizierenden Mittels mit einer geringen Temperatur, insbesondere einer Temperatur von 15 bis 80°C, vorzugsweise 20 bis 65°C, insbesondere 40 bis 65°C führt bei Behandlung eines Werkstü-

ckes mit einer hohen Temperatur von 80 bis 550°C, insbesondere 300 bis 550°C zu einer raschen Abkühlung des Werkstückes und damit in vorteilhafter Weise zu einer Unterdrückung beziehungsweise Reduzierung der Grobkornbildung im Werkstück. Die erhaltenen Werkstücke unterscheiden sich daher in ihrer Struktur von herkömmlicher Weise hergestellten Werkstücken. Die erfindungsgemäß bevorzugt vorgesehene Behandlung von Flussmittel (CAB)-beschichteten Werkstücken führt zu einem vorteilhaften schuppigen, geschlossenen und abgerundeten Erscheinungsbild der Flussmittelschicht des Aluminiumteils, das sich deutlich von dem offenporigen, kantigen und plättchenartigen Erscheinungsbild unbehandelter Flussmittel-beschichteter Aluminiumteile unterscheidet.

[0011] In einer weiteren Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung wird das vorliegende technische Problem gelöst durch Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung umfassend das Bereitstellen des zu modifizierenden Werkstückes und das Behandeln dieses Werkstückes mit mindestens einem modifizierenden Mittel zum Erhalt eines oberflächenmodifizierten Werkstückes, wobei das mindesten eine modifizierende Mittel eine Temperatur von 80 bis 550°C, vorzugsweise 100 bis 200°C, bevorzugt 150 bis 200°C. In dieser Ausgestaltung der Erfindung kann das zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 15 bis 80°C, insbesondere 40 bis 65°C, aber auch 20 bis 60°C, insbesondere 20 bis 40°C, bevorzugt 20 bis 30°C oder von 80 bis 550°C, vorzugsweise 100 bis 550°C, bevorzugt 150 bis 550°C, insbesondere 300 bis 550°C aufweisen. Auch diese Ausgestaltung der folgenden Erfindung ermöglicht die vorteilhafte Oberflächenmodifikation eines Werkstückes, insbesondere die Erzeugung einer Aluminiumoxid- oder Böhmschicht, die Verstärkung einer vorhandenen Aluminiumoxid- oder Böhmschicht, den Einbau korrosionsinhibierender Stoffe in eine Aluminiumoxid- oder Böhmschicht und/oder die Erzeugung von Konversionsschichten durch chemischphysikalisch Modifizierung, insbesondere von Flussmittelschichten.

[0012] Nach der Oberflächenmodifikation des Werkstückes können die Werkstücke in üblicher Weise weiterbehandelt, insbesondere gespült und getrocknet werden. Es kann selbstverständlich auch eine weitere Beschichtung, zum Beispiel mittels organischer Beschichtungssysteme erfolgen. Das vorliegende Verfahren stellt also einen Ausschnitt aus dem Herstellprozess eines Werkstückes, zum Beispiel eines Wärmetauschers, dar. Die erfindungsgemäß vorgesehene Herstellweise führt im Rahmen dieses Herstellverfahrens zu einer Verringerung der Herstellkosten für Werkstücke, zur Einsparung von Energie und Ressourcen, insbesondere durch Nutzung vorhandener Wärmekapazitäten der Werkstü-

cke und zum reduzierten Einsatz beziehungsweise zur Vermeidung des Einsatzes von aggressiven Chemikalien zur Oberflächenbehandlung.

[0013] Das im Zusammenhang mit der vorliegenden Erfindung vorzugsweise eingesetzte modifizierende Mittel ist ein Metallsalz eines Elementes einer der Nebengruppen IV bis VI des PSE (Periodensystem der Elemente) zum Beispiel Titan, Hafnium, Vanadium, Tantal, Molybdän, Wolfram und insbesondere Zirkonium.

[0014] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das modifizierende Mittel ein Metallsalz eines Elementes der Hauptgruppe I oder II des Periodensystems der Elemente sein, zum Beispiel ein Metallsalz von Beryllium, Barium, insbesondere von Magnesium oder Calcium oder Natrium oder Kalium.

[0015] In bevorzugter Ausführungsform der Erfindung können die vorgenannten Metalle in Salzform mit Anionen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Chloriden, Carbonaten, insbesondere Hydrogencarbonaten, Nitraten, Sulfaten und Phosphaten vorliegen. Insbesondere die Metallsalze der Elemente der Hauptgruppe I zum Beispiel Kalium und Natrium, können als Lauge, also NaOH oder KOH oder als Borat, Aluminat, Silikat oder Halogenid, insbesondere Fluorid, vorliegen.

[0016] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das mindestens eine modifizierende Mittel ein CAB-Flussmittel („controlled atmosphere brazing“) der allgemeinen Formel K_xAlF_y mit x gleich 1 bis 3 und $y = 4$ bis 6 zum Beispiel Kaliumaluminiumhexafluorid.

[0017] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als modifizierendes Mittel Ammoniumfluorid oder Kaliumfluorid eingesetzt.

[0018] In besonders bevorzugter Ausführungsform werden zur Behandlung des Werkstückes das CAB-Flussmittel, Ammoniumfluorid und/oder Kaliumfluorid in alkalischer Phase insbesondere in Form wässriger alkalischer Lösungen oder alkalischer Dämpfe oder Aerosole eingesetzt.

[0019] Das Metallsalz eines der Elemente der Nebengruppen IV bis VI beziehungsweise der Hauptgruppe I, II, III oder IV kann vorzugsweise in wässriger Phase vorliegen, insbesondere in flüssiger oder gasförmiger Phase, vorzugsweise in Aerosolform oder als Dampf. Das zur Lösung eingesetzte Wasser ist vorzugsweise vollentsalztes Wasser.

[0020] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, als modifizierendes Mittel zur Behandlung der Oberfläche des Werkstücks Wasser,

vorzugsweise vollentsalztes und destilliertes Wasser einzusetzen. Selbstverständlich ist es erfindungsgemäß auch möglich, als oberflächenmodifizierendes Mittel wässrige Lösungen von Ammoniak, von Aminen, insbesondere primären, sekundären oder tertiären Aminen, zum Beispiel Mono-, Di- oder Triethanolamine, Dimethylethanolamine, organischen Säuren oder Salzen von Ammoniak, Aminen oder organischen Säuren einzusetzen.

[0021] Selbstverständlich können auch Gemische der vorgenannten modifizierenden Mittel eingesetzt werden.

[0022] Bevorzugt kommt eine Lösung von 0,1 – 1 % KOH und/oder 0,1 – 1 % NH_4OH und/oder 0,1 – 1 % K_xAlF_y ($x = 1$ bis 3, $y = 4$ bis 6) und/oder 0,1 – 1 % $Ca(NO_3)_2$ und/oder 0,1 – 1 % Salze der Elemente der Nebengruppen IV bis VI des PSE in vollentsalztem Wasser zum Einsatz.

[0023] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird als Ausgangswerkstück für das erfindungsgemäße Verfahren ein aus einem CAB-Lötverfahren resultierendes CAB-flussmittel beschichtetes Werkstück verwendet, welches mit einem oder mehreren der eingesetzten modifizierenden Mitteln unter den angegebenen Bedingungen behandelt wird. Dabei kann insbesondere bei Behandlung der Oberfläche mit Wasser oder wässrigen Lösungen eine modifizierte Oberfläche mit einem erhöhten Sauerstoffanteil erhalten werden, wobei diese je nach Art des eingesetzten modifizierenden Mittels auch dotiert sein kann, zum Beispiel mit einem oder mehreren der Metalle der Hauptgruppe I oder II oder der Nebengruppen IV bis VI oder sonstiger eingesetzter modifizierender Mittel.

[0024] Die Erfindung sieht in einer anderen bevorzugten Ausführungsform vor, dass das Metallsalz, das CAB-Flussmittel, Ammoniumfluorid und/oder Kaliumfluorid in einer Matrix, zum Beispiel einer Matrix aus organischen oder anorganischen Lösemitteln oder Mischungen davon zur Behandlung der Oberfläche des Werkstückes eingesetzt wird. Die Matrix enthält dabei insbesondere siliziumorganische Verbindungen.

[0025] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist vorgesehen, das Metallsalz, das CAB-Flussmittel, Ammoniumfluorid und/oder Kaliumfluorid bei der Behandlung in einer Konzentration von 50 ppm bis 10 000 ppm einzusetzen.

[0026] Das mindestens eine modifizierende Mittel wird mit dem zu modifizierenden Werkstück vorzugsweise in Kontakt gebracht, indem das Werkstück in das mindestens eine Mittel eingetaucht und imprägniert wird, oder indem es mit dem mindestens einen modifizierenden Mittel gespült oder geflutet und da-

bei imprägniert wird, oder indem das mindestens eine modifizierende Mittel auf das Werkstück gesprüht wird oder in sonstiger Form in Kontakt gebracht wird.

[0027] In einer besonderen Ausführungsform kann vorgesehen sein, das modifizierende Mittel unter gegenüber Atmosphärendruck erhöhtem Druck auf das Werkstück einwirken zu lassen.

[0028] Als Metallsalze finden beispielsweise wässrige Lösungen von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oder $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ Verwendung, insbesondere mit Konzentrationen zwischen 0,1% und 5%, wobei deren pH-Wert bevorzugt zwischen 5,5 und 7,5 bis 8. Die Anwendungstemperatur liegt dabei vorteilhafterweise zwischen 40°C und 60°C. Auch ist es unter Umständen von Vorteil, 0,005% bis 5% Tetraethylammoniumtetrafluorborat zuzufügen.

[0029] Insbesondere wird mit einer solchen Lösung ein gelöteter, vorzugsweise CAB-gelöteter Wärmeübertrager behandelt.

[0030] Die Erfindung betrifft selbstverständlich auch mittels der vorgenannten Verfahren hergestellte oberflächenmodifizierte Werkstücke, insbesondere oberflächenmodifizierte Wärmetauscher aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen.

[0031] Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke aus Aluminium oder einer oder mehreren Aluminiumlegierungen umfassend das Bereitstellen des zu modifizierenden Werkstückes und das Behandeln dieses Werkstückes mit mindestens einem modifizierenden Mittel zum Erhalt des oberflächenmodifizierten Werkstückes, wobei das bereitgestellte zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 80 bis 550°C und das mindestens eine modifizierende Mittel eine Temperatur von 15 bis 80°C aufweist.

2. Verfahren zur Herstellung oberflächenmodifizierter Werkstücke aus Aluminium und/oder einer oder mehreren Aluminiumlegierungen umfassend das Bereitstellen des zu modifizierenden Werkstückes und das Behandeln dieses Werkstückes mit mindestens einem modifizierenden Mittel zum Erhalt des oberflächenmodifizierten Werkstückes, wobei das mindestens eine modifizierende Mittel eine Temperatur von 80 bis 550°C, insbesondere 80 bis 200°C, aufweist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das bereitgestellte, zu modifizierende Werkstück eine Tempe-

ratur von 15 bis 80°C aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das bereitgestellte, zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 80 bis 550°C aufweist.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das bereitgestellte zu modifizierende Werkstück eine Temperatur von 300 bis 550°C aufweist.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das modifizierende Mittel ein Metallsalz eines Elementes einer der Nebengruppen IV bis VI des PSE (Periodensystem der Elemente) ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das modifizierende Mittel ein Metallsalz eines Elementes der Hauptgruppe I, II, III oder IV des PSE ist.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das modifizierende Mittel ein CAB-Flussmittel ist, insbesondere Kaliumaluminiumhexafluorid.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das modifizierende Mittel Ammoniumfluorid, Kaliumfluorid, Natrium- oder Kaliumsilikat, Natrium- oder Kaliumborat oder Natrium- oder Kaliumaluminat ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 oder 7, wobei das Metallsalz in einer wässrigen Phase vorliegt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 oder 9, wobei das CAB-Flussmittel, Ammoniumfluorid oder Kaliumfluorid in einer Phase mit alkalischem pH-Wert vorliegt.

12. Verfahren nach Anspruch 1 oder 5, wobei das modifizierende Mittel Wasser, insbesondere voll entsalztes und destilliertes Wasser, oder eine wässrige Lösung enthaltend Ammoniak, oder Amine, oder organische Säure oder deren Salze oder Mischungen davon ist.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Behandlung des Werkstückes durchgeführt wird, indem das mindestens eine modifizierende Mittel als Aerosol oder Dampf mit dem Werkstück in Kontakt gebracht wird, insbesondere auf diese gesprüht wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Behandlung des Werkstückes durchgeführt wird, indem das Werkstück in das mindestens eine, in Form einer wässrigen Lösung vorliegende modifizierende Mittel getaucht oder mit diesem geflutet wird.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metallsalz, das CAB-Flussmittel, Ammoniumfluorid, Kaliumfluorid und/oder siliziumorganische Verbindungen in einer Matrix zur Behandlung des Werkstückes eingesetzt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei die Matrix aus organischen, anorganischen Lösemitteln oder Mischungen davon aufgebaut ist.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Metallsalz, das CAB-Flussmittel, Ammoniumfluorid und/oder Kaliumfluorid zur Behandlung des Werkstückes in einer Konzentration von 50 ppm bis 10 000 ppm eingesetzt wird.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das zu modifizierende Werkstück ein Wärmeübertrager ist, insbesondere ein CAB-ge-löteter Wärmeübertrager.

19. Oberflächenmodifiziertes Werkstück, hergestellt nach einem der vorhergehenden Verfahren.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen