



(10) **DE 10 2013 220 060 B4** 2016.07.14

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2013 220 060.9**

(22) Anmeldetag: **02.10.2013**

(43) Offenlegungstag: **02.04.2015**

(45) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung: **14.07.2016**

(51) Int Cl.: **C09K 5/10 (2006.01)**

**C09K 5/04 (2006.01)**

**C21D 1/56 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:

**Universität Rostock, 18055 Rostock, DE**

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Bressel und Partner mbB, 10785  
Berlin, DE**

(72) Erfinder:

**Kragl, Udo, Prof. Dr., 18198 Kritzmow, DE;  
Schick, Christoph, Prof. Dr., 18190 Sanitz, DE;  
Kessler, Olaf, Prof. Dr., 18211 Retschow, DE;  
Stein, Florian, Dipl.-Chem., 18055 Rostock, DE;**

**Schöne, Stefan, Dipl.-Ing., 18057 Rostock, DE;**

**Beck, Martin, Dipl.-Ing., 18057 Rostock, DE;**

**Schmidt, Christin, Dipl.-Chem., 21680 Stade, DE;**

**Ahrenberg, Mathias, Dr., 18184 Roggentin, DE**

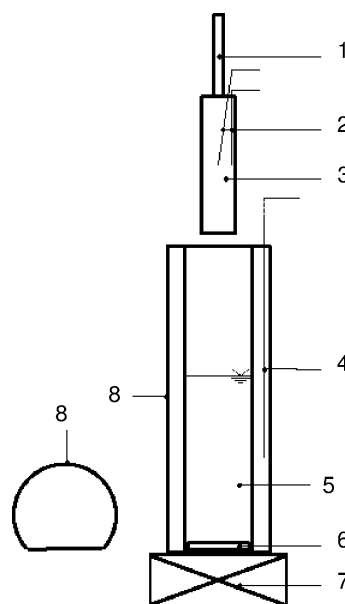
(56) Ermittelter Stand der Technik:

**DE 10 2005 028 451 A1**

**"The Ideal Quenching Medium? -  
Characterisation of Ionic Liquids for Heat  
Treatment of Metallic Components", M. Beck et  
al., HTM Nr. 68 (2013), Vol. 5, S. 214-223.**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Abschrecken eines Materials und Verwendung einer ionischen Flüssigkeit zum Abschrecken eines Materials**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zum Abschrecken eines festen Materials, wobei das Material mit einer Abschreckflüssigkeit direkt in Kontakt gebracht wird, die eine ionische Flüssigkeit aufweist.



## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abschrecken eines Materials unter Verwendung einer speziellen Abschreckflüssigkeit.

**[0002]** Die Wärmebehandlung ist eines der wichtigsten Verfahren zur Einstellung von Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften von Werkstoffen, insbesondere von metallischen Werkstoffen. In zahlreichen Wärmebehandlungsverfahren metallischer Werkstoffe spielt das rasche Abschrecken von einer Glühtemperatur eine zentrale Rolle, z. B. beim Ausscheidungshärten von Aluminiumlegierungen oder beim martensitischen Härten von Stählen. Ein Ziel des Abschreckens ist die Einstellung übersättigter Mischkristalle, die entweder selbst hohe Mischkristallverfestigungen aufweisen oder Ausgangszustände für nachfolgende Teilchenverfestigungen darstellen. Das Abschrecken sollte dabei einerseits so rasch wie nötig zur Einstellung der gewünschten Strukturen und Eigenschaften erfolgen. Andererseits sollte es so langsam und gleichmäßig wie möglich erfolgen, um Bauteilverzug und Eigenspannungen zu verringern. Das Abschrecken wird in unterschiedlichen Medien und Einrichtungen vorgenommen.

**[0003]** Überwiegend wird das Abschrecken in Bädern aus bei den Eintauchtemperaturen der Bauteile verdampfenden Flüssigkeiten (Wasser, Öl) durchgeführt. Vorteile des Abschreckens in Bädern aus verdampfenden Flüssigkeiten sind ein geringer Aufwand und hohe mittlere Abschreckgeschwindigkeiten, Nachteil die ungleichmäßige Abschreckung aufgrund des Leidenfrost-Effekts (Liscis et al., Quenching Theory and Technology, CRC Press, New York (2010), 2. Ed., p. 167–174, 486–487). Beim Flüssigkeitsabschrecken in verdampfenden Flüssigkeiten bilden sich örtlich und zeitlich ungleichmäßig am Bauteil Filmsieden, Blasensieden und Konvektion mit sehr unterschiedlichen Wärmeübergängen aus. Der Dampffilm wirkt isolierend, das Blasensieden dagegen bewirkt einen sehr hohen Wärmeübergang. Diese Ungleichmäßigkeit ist eine Ursache für die Entstehung von Verzug und Eigenspannungen.

**[0004]** In Abschreckbädern kann der Wärmeübergang nur begrenzt durch Badtemperatur, Badzusätze und Badumwälzung vergleichmäßig werden. In wässrigen Bädern mit Polymerzusätzen besteht ein Effekt in der Abscheidung eines dünnen Polymerfilms auf der Bauteiloberfläche, der das Filmsieden beeinflusst (Kohlmann, R., Veränderung der Werkstoffeigenschaften von Vergütungsstahl beim Abschrecken mit wässriger Polymerlösung, HTM – Härtereitechnische Mitteilungen, 50 (1995) 2, p. 126–131; Segerberg, S., Technische Eigenschaften und gesundheitliche Verträglichkeit von Polymerabschreckmitteln, HTM – Härtereitechnische Mitteilungen 42 (1987) 1, p. 50–54).

**[0005]** Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung des isolierenden Filmsiedens besteht in der Anwendung sehr hoher Strömungsgeschwindigkeiten (Rath, J. et al., Grundlegende Untersuchungen zur Erzeugung von Druckeigenspannungen durch Hochgeschwindigkeitsabschrecken, HTM J. Heat. Treatm. Mat. 64 (2009) 6, p. 338–350).

**[0006]** Auch bei der Sprühkühlung wird in der Regel mit Wasser/Luft-Gemischen eine verdampfende Flüssigkeit verwendet. Obwohl dabei über Wasser/Luft-Mengen, Größe und Geschwindigkeit der Wasserpartikel zahlreiche weitere Einflussgrößen auf die Abschreckung existieren, bleibt der Leidenfrost-Effekt prinzipiell erhalten (Bach, F. W. et al., Simulation des Abschreckhärtens mittels Sprühkühlung – Wärmeübergang, Gefüge und Härte, HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung, Vol. 61 (2006) 3, p. 142–147; Bernard, M. et al., Randzonenhärtung von Vergütungsstahl mit Sprühabschreckung, HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung, Vol. 60 (2005) 3, p. 150–157; Krause, C. et al., Randschichtvergüten von Zahnwellen mittels Wasser-Luft-Sprühkühlung, HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung, Vol. 63 (2008) 1, p. 22–26).

**[0007]** Eine Alternative stellt das Abschrecken in bei Eintauchtemperatur der Bauteile nicht verdampfenden Flüssigkeiten dar. Hierzu stehen Salzbad (Salzschmelzen) und niedrigschmelzende Metallschmelzen zur Verfügung, die bei Temperaturen deutlich oberhalb Raumtemperatur betrieben werden. In beiden Fällen liegen durch die fehlende Verdampfung rein konvektive und damit relativ gleichmäßige Wärmeübergänge vor. Im Vergleich zur Wasser- oder Ölabschreckung ist allerdings ein erhöhter Aufwand beim Betrieb der Bäder sowie bei der Reinigung der Bauteile nötig. Das Salzbadabschrecken wird u. a. beim martensitischen Härten von Wälzlagerlingen eingesetzt (Volkmoth, J., Eigenspannungen und Verzug, HTM Härtereitechn. Mitt., Vol. 51 (1996) 3, p. 145–154; Volkmoth, J. et al., Rechnergestützte Kurzzeitwärmebehandlung auf neuartigen Rollenherdanlagen am Beispiel von Wälzlagerbauteilen, HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung, Vol. 57 (2002) 3, p. 205–212 + 142), das Abschrecken in Metallschmelzen u. a. beim Patentieren (Einstellen eines feinlamellaren perlitischen Gefüges) von Stahldrähten (Eckstein, H.-J., Technologie der Wärmebehandlung von Stahl, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1987), 2. Ed., p. 219–224, 594).

**[0008]** Eine weitere Alternative stellt das Gasabschrecken dar, das in den Varianten Hochdruckgasabschrecken (typisch Stickstoff bis 10 bar, Helium bis 20 bar) oder Gasabschrecken im Düsenfeld (typisch Stickstoff, Luft, Strömungsgeschwindigkeiten 100 m/s) durchgeführt wird. Auch hier liegen rein konvektive Wärmeübergänge vor. Vorteil des Gasabschreckens ist die gleichmäßigere Abschreckung, Nachteile ein höherer Aufwand und niedrigere Abschreckgeschwindigkeiten (Edenhofer, B., An overview of advances in atmosphere and vacuum heat treatment, Heat Treatment of Metals, Vol. 26 (1999) 1, p. 1–5; Hoffmann, F. et al., Möglichkeiten und Grenzen des Gasabschreckens, HTM Härtereitechn. Mitt., Vol. 53 (1998) 2, p. 81–85).

**[0009]** Mit diesen Medien und Einrichtungen ist das Abschrecken heute ein relativ weit entwickelter Wärmebehandlungsschritt, der häufig eingesetzt wird. Dabei werden allerdings in vielen Fällen verbleibende Ungleichmäßigkeiten der Abschreckung und daraus resultierend Anteile an Maß- und Formänderungen in Kauf genommen, die durch Bauteilmaß- und anschließende aufwändige Nachbearbeitung (Richten, Schleifen, etc.) behoben werden müssen. Typische Maß- und Formänderungen und damit Nachbearbeitungsmaß- und Formänderungen von Wälzlagering, Zahnrädern und Ritzelwellen aus Wälzlager- und Einsatzstählen liegen in der Größenordnung von einigen 0,1 mm (Kleff, J. et al., Hochtemperaturaufkohlen – Einflüsse auf das Verzugverhalten schwerer Getriebebauteile, HTM Z. Werkst. Wärmebeh. Fertigung, Vol. 60 (2005) 6, p. 311–316).

**[0010]** Keines der derzeit verwendeten Abschreckmedien erfüllt alle Anforderungen hinsichtlich Geschwindigkeit, Gleichmäßigkeit und Einfachheit. Solche Abschreckmedien standen bisher nicht zur Verfügung.

**[0011]** Flüssige organische Salze sind aus dem Bereich der Kältemaschinen als Arbeitsmedium zum Wärmetransport bekannt. DE 10 2005 028 451 A1 betrifft ein Verfahren zum Transport von Wärme durch Bewegung eines Arbeitsmediums in Kältemaschinen, wobei das Arbeitsmedium mindestens ein nichtflüchtiges und unter Normalbedingungen flüssiges organisches Salz enthält, oder eine Mischung organischer Salze, mit der Maßgabe, dass diese unter Normalbedingungen flüssig ist.

**[0012]** Eine Aufgabe der Erfindung bestand in der Überwindung eines oder mehrerer der oben aufgeführten Nachteile des Standes der Technik. Insbesondere sollte ein Abkühlverfahren und ein Abkühlmedium angegeben werden, das eine hohe Abkühlgeschwindigkeit und eine gleichmäßige Abkühlung bei verschiedenen Materialien ermöglicht.

**[0013]** Angegeben wird ein Verfahren zum Abschrecken eines festen Materials, wobei das Material mit einer Abschreckflüssigkeit in Kontakt gebracht wird, die eine ionische Flüssigkeit aufweist. Durch das Abschrecken können Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften, z. B. bei der Herstellung oder Verarbeitung des Materials eingestellt werden. Beispielsweise kann die Mikrostruktur des Materials, insbesondere eine Kristallstruktur oder amorphe Struktur, beeinflusst oder eingestellt werden, um die Verarbeitungs- und Gebrauchseigenschaften zu beeinflussen. In einer anderen Variante kann eine plastische Verformbarkeit durch Abschrecken eingestellt werden, beispielsweise bei einem Kunststoff.

**[0014]** In einer speziellen Variante wird ein Verfahren zum Abschrecken eines Metalls oder einer Metalllegierung angegeben, wobei das Metall oder die Metalllegierung mit einer Abschreckflüssigkeit in Kontakt gebracht wird, die eine ionische Flüssigkeit aufweist.

**[0015]** Der aufgefunden Vorteil einer ionischen Flüssigkeit als Abschreckmedium ist, dass sie kein makroskopisch beobachtbares Verdampfen zeigt. Eine ionische Flüssigkeit könnte allenfalls sehr kurzzeitig und geringfügig verdampfen. Aber das Verdampfen tritt makroskopisch nicht in Erscheinung. Dadurch werden eingangs erwähnte nachteilige Effekte verdampfender Flüssigkeiten vermieden. Eine ionische Flüssigkeit zeigt beim Abschrecken kein Filmsieden.

**[0016]** Es hat sich gezeigt, dass ionische Flüssigkeiten einen schnellen und homogenen Abkühlvorgang ermöglichen und eine Verringerung bei Eigenspannungen und Verzug von abgekühlten Gegenständen ermöglichen.

**[0017]** Das Verfahren ist für verschiedenste Materialien und Werkstoffe geeignet, die bei ihrer Herstellung oder Verarbeitung einem Abschreckprozess unterzogen werden. Insbesondere ist das Material ausgewählt aus einem Metall, einer Metalllegierung, einer Keramik, einem Halbleiter, einem Glas, einem Kunststoff oder einem Verbundstoff. Ein Verbundstoff weist eine Kombination zwei oder mehr Materialien auf, die ausgewählt sind aus einem Metall, einer Metalllegierung, einer Keramik, einem Halbleiter, einem Glas, einem Kunststoff.

**[0018]** Das Material liegt vorzugsweise vor dem Abschrecken bereits in fester Form vor. Das Material kann ein Gegenstand oder ein Werkstoff in verschiedenster Form sein. Das Material, oder der Gegenstand kann in verschiedenen Produktionsstufen vorliegen, beispielsweise als Rohstoff, Hilfsstoff, Halbzeug, Halbfertigprodukt oder Fertigprodukt.

**[0019]** Der Begriff „Abschrecken“ bedeutet ein rasches oder plötzliches Abkühlen des Metalls oder der Metalllegierung. Entsprechend kann das Verfahren auch als Verfahren zum raschen oder plötzlichen Abkühlen bezeichnet werden.

**[0020]** Im Fall von Kunststoffen ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet zur Abschreckung extrudierter oder anderweitig wärmegeformter Kunststoffe. Beispielhafte Kunststoffe sind Polyethylene, Polypropylene, Polystyrole, Polyester, Polyvinylchloride, Polyamide, Polycarbonate.

**[0021]** Der Begriff „Metall“ umfasst reines Metall, wie beispielsweise reines Eisen. Der Begriff Metalllegierung umfasst eine Mischung eines reinen Metalls mit mindestens einem weiteren chemischen Element. Die Erfindung ist besonders geeignet zum Abschrecken von Eisenlegierungen, Titanlegierungen und Aluminiumlegierungen, aber nicht darauf beschränkt. Insbesondere dient das Verfahren zum Abschrecken von Gegenständen aus Metall oder Metalllegierung. Die Gegenstände können beliebiger Form sein und zu beliebigen Zwecken dienen.

**[0022]** Das Material kann auf verschiedenste Art und Weise mit der Abschreckflüssigkeit in Kontakt gebracht werden. In einer bevorzugten Variante wird das Material in die Abschreckflüssigkeit eingetaucht. In einer anderen Variante wird das Material mit Abschreckflüssigkeit übergossen oder besprüht.

**[0023]** Nachfolgend wird das erfindungsgemäße Verfahren am Spezialfall eines Metalls oder einer Metalllegierung erläutert. In analoger Weise gelten die nachfolgenden Erläuterungen aber auch für ein Abschreckverfahren, bei dem die anderen genannten Materialien eingesetzt werden. Gegebenenfalls werden zu anderen Materialien als Metallen und –legierungen spezielle Angaben zur Verfahrensdurchführung offenbart, wie z. B. Temperaturen.

**[0024]** Das Metall/die Metalllegierung weisen vor dem Abschrecken eine höhere Temperatur auf als die Abschreckflüssigkeit, wobei der Temperaturunterschied vorzugsweise mindestens 400°C beträgt. Vor dem Abschrecken wurde das Metall/die Metalllegierung erhitzt. Beispielsweise weist das Metall/die Metalllegierung vor dem Abschrecken eine erwünschte Härtungstemperatur auf.

**[0025]** In dem Verfahren hat die Abschreckflüssigkeit, vor in Kontakt bringen mit dem Material, insbesondere einem Metall oder einer Metalllegierung, vorzugsweise eine Temperatur im Bereich von 10 bis 100°C.

**[0026]** In dem Verfahren hat das Metall/die Metalllegierung, vor in Kontakt bringen mit der Abschreckflüssigkeit, vorzugsweise eine Temperatur (Eintauchtemperatur) im Bereich von 450°C bis 1250°C. Gleiche Temperaturbereiche sind für Keramik oder Glas bevorzugt. Der Begriff „Eintauchtemperatur“ wird in diesem Zusammenhang in einer weiteren Definition gebraucht und bezieht sich nicht nur auf ein Verfahren, bei dem das Metall eingetaucht wird, sondern auch auf Verfahren, worin das Metall mit Abschreckflüssigkeit übergossen oder besprüht wird.

**[0027]** Im Fall eines Kunststoffes hat der Kunststoff vor in Kontakt bringen mit der Abschreckflüssigkeit vorzugsweise eine Temperatur (Eintauchtemperatur) im Bereich von 60°C bis 300°C.

**[0028]** Als ionische Flüssigkeiten werden Salze mit Schmelztemperaturen unterhalb 100°C bezeichnet. Viele ionische Flüssigkeiten weisen Schmelztemperaturen unterhalb Raumtemperatur und keine messbaren Dampfdrücke auf. Ferner weisen ionische Flüssigkeiten in der Regel keinen Siedepunkt auf und werden oberhalb einer bestimmten Zersetzungstemperatur thermisch zersetzt. Der Begriff „ionische Flüssigkeit“ wird hier auch mit „IL“ (für ionic liquid) abgekürzt.

**[0029]** Die Erfindung ist nicht eingeschränkt auf spezielle ionische Flüssigkeiten. Es können alle geeigneten ionischen Flüssigkeiten verwendet werden, worunter auch Gemische verschiedener ionischer Flüssigkeiten verstanden werden.

**[0030]** Der Ausdruck, dass die Abschreckflüssigkeit eine ionische Flüssigkeit aufweist, bedeutet, dass auch weitere Substanzen außer der ionische Flüssigkeit in der Abschreckflüssigkeit vorhanden sein können, bei-

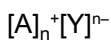
spielsweise weitere Flüssigkeiten, die mit der ionischen Flüssigkeit mischbar oder nicht mischbar sein können, oder Feststoffzusätze, die in der Abschreckflüssigkeit suspendiert oder gelöst sein können. Es kann sich bei Feststoffen beispielsweise um Verbindungen handeln, die zu einer erwünschten Beeinflussung der Abschreckgeschwindigkeit führen, beispielsweise Feststoffpartikel.

**[0031]** Vorzugsweise macht die ionische Flüssigkeit den Hauptbestandteil (> 50 Massen-%) der Abschreckflüssigkeit aus, insbesondere stellt die ionische Flüssigkeit 75 bis 100 Massen-% (hierin auch abgekürzt als ma.-%) der Abschreckflüssigkeit, noch mehr bevorzugt 90 bis 100 Massen-%.

**[0032]** In einer Ausführungsform der Erfindung weist die ionische Flüssigkeit eine Schmelztemperatur unterhalb von 60°C auf, mehr bevorzugt unterhalb 25°C.

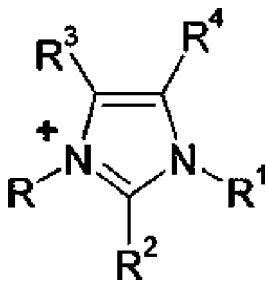
**[0033]** Ionische Flüssigkeiten sind in zahllosen Varianten bekannt und beispielsweise beschrieben in US2006251961(A1). Solche bevorzugte ionische Flüssigkeiten aus US2006251961(A1) sind nachfolgend wiedergegeben.

**[0034]** Bevorzugt werden ionische Flüssigkeiten der allgemeinen Formel

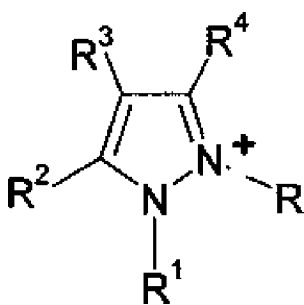


wobei n = 1, 2, 3 oder 4 ist und das Kation [A] ausgewählt ist aus

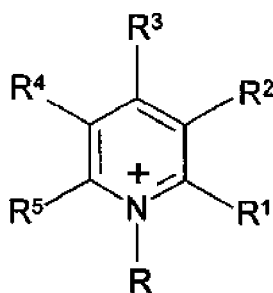
- quart. Ammonium-Kationen der allgemeinen Formel  $[NR^1R^2R^3R]^+$
- Phosphonium-Kationen der allgemeinen Formel  $[PR^1R^2R^3R]^+$
- Imidazolium-Kationen der allgemeinen Formel,



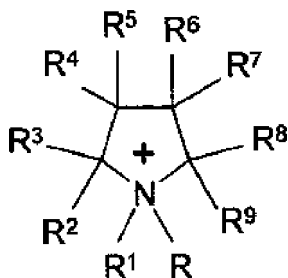
sowie alle, der obigen Formel analogen isomeren Imidazoliniumkationen und Imidazolidiniumkationen,  
– Pyrazolium-Kationen der allgemeinen Formel,



sowie 3H-Pyrazolium-Kationen, 4H-Pyrazolium-Kationen, 1-Pyrazolinium-Kationen, 2-Pyrazolinium-Kationen und 3-Pyrazolinium-Kationen,  
– Pyridinium-Kationen der allgemeinen Formel,

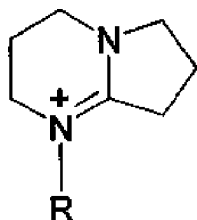


sowie Pyridazinium-, Pyrimidinium- und Pyraziniumionen,  
– Pyrrolidinium-Kationen der allgemeinen Formel,



– fünf- bis mindestens sechsgliedrige heterocyclische Kationen, die mindestens ein Phosphor- oder Stickstoffatom sowie gegebenenfalls ein Sauerstoff- oder Schwefelatom aufweisen, wie beispielsweise Thiazolium-, Oxazolium, 1,2,4-Triazolium- oder 1,2,3-Triazolium, besonders bevorzugt solche Verbindungen, die mindestens einen fünf- bis sechsgliedrigen Heterozyklus enthalten, der ein, zwei oder drei Stickstoffatome und ein Schwefel- oder ein Sauerstoffatom aufweist, ganz besonders bevorzugt solche mit ein oder zwei Stickstoffatomen,

– und dem 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-enium-Kation sowie dem 1,8-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-enium-Kation:



sowie Oligo- und Polymere, die diese Kationen enthalten, wobei die Reste R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff, C1–C18-Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C2–C18-Alkyl, C6–C12-Aryl, C5–C12-Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterozyklus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkoxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterozyklen substituiert sein können.

**[0035]** Darin bedeuten gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterozyklen substituiertes C1–C18-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α,α-Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonylpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Diethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl,

2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes C<sub>2</sub>–C<sub>18</sub>-Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-Pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

**[0036]** Die Reste R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> sind in einer besonders bevorzugten Ausführungsform Wasserstoff oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl.

**[0037]** Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

**[0038]** Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

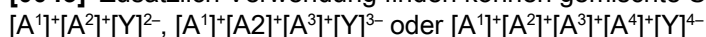
**[0039]** Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

**[0040]** Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise Imino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

**[0041]** Weiterhin bedeuten funktionelle Gruppen Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl)-amino, C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyloxycarbonyl, Cyano oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyloxy, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub>-Aryl beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropyl-naphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes C<sub>5</sub>–C<sub>12</sub>-Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z. B. Norbornyl oder Norbornenyl, ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclen beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl und C<sub>1</sub> bis C<sub>4</sub>-Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

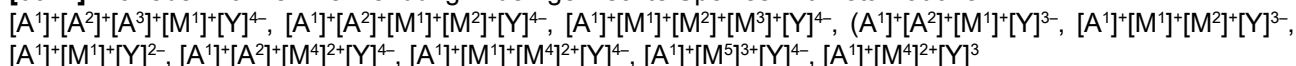
**[0042]** Bevorzugt sind R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Benzyl, Acetyl, Dimethylamino, Diethylamino und Chlor.

**[0043]** Zusätzlich Verwendung finden können gemischte Spezies



wobei  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  und  $A^4$  unabhängig voneinander aus den für  $[A]$  genannten Gruppen ausgewählt sind.

**[0044]** Daneben können Verwendung finden gemischte Spezies mit Metallkationen

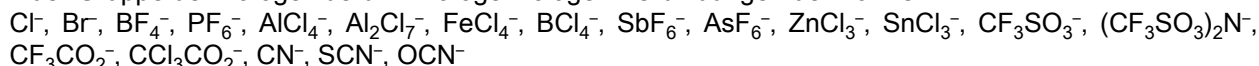


wobei  $M^1$ ,  $M^2$ ,  $M^3$  einwertige Metallkationen,  $M^4$  zweiwertige Metallkationen und  $M^5$  dreiwertige Metallkationen darstellen.

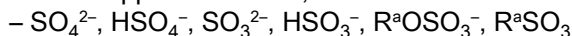
**[0045]** Als Anionen sind prinzipiell alle Anionen einsetzbar:

Das Anion  $[Y]$  ist bevorzugt ausgewählt aus

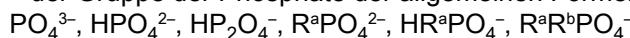
– der Gruppe der Halogenide bzw. halogenhaltigen Verbindungen der Formel:



– der Gruppe der Sulfate, Sulfate oder der Sulfonate der allgemeinen Formel:



– der Gruppe der Phosphate der allgemeinen Formel



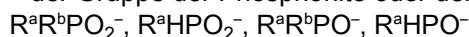
– der Gruppe der Phosphonate oder der Phosphinate der allgemeinen Formel:



– der Gruppe der Phosphite der allgemeinen Formel:



– der Gruppe der Phosphonite oder der Phosphinite der allgemeinen Formel:



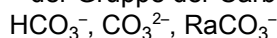
– der Gruppe der Carbonsäuren der allgemeinen Formel:  $R^aCOO^-$

– der Gruppe der Borate der allgemeinen Formel:

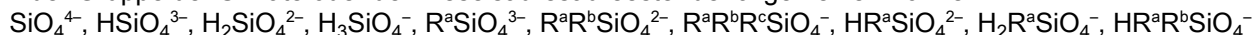


– der Gruppe der Boronate der allgemeinen Formel:  $R^aBO_2^{2-}$ ,  $R^aR^bBO^-$

– der Gruppe der Carbonate oder der Kohlensäureester der allgemeinen Formel:



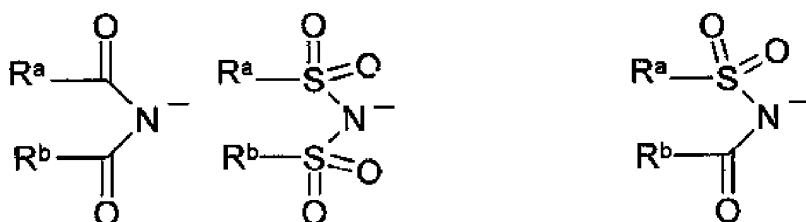
– der Gruppe der Silikate oder der Kieselsäuresäureester der allgemeinen Formel:



– der Gruppe der Alkyl- bzw. Arylsilan-Salze der allgemeinen Formel:



– der Gruppe der Carbonsäureimide, Bis(sulfonyl)imide oder der Sulfonylimide der allgemeinen Formel:



– der Gruppe der Alkoxide oder der Aryloxide der allgemeinen Formel:



– der Gruppe der komplexen Metallionen wie  $Fe(CN)_6^{3-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Fe(CO)_4^-$  und die Reste  $R^a$ ,  $R^b$ ,  $R^c$  unabhängig voneinander jeweils  $C_1$ – $C_{18}$ -Alkyl, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes  $C_2$ – $C_{18}$ -Alkyl,  $C_6$ – $C_{12}$ -Aryl,  $C_5$ – $C_{12}$ -Cycloalkyl oder einen fünf- bis sechsgliedrigen, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisenden Heterozyklus bedeuten oder zwei von ihnen gemeinsam einen ungesättigten, gesättigten oder aromatischen und gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenen Ring bilden, wobei die genannten Reste jeweils durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkoxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterozyklen substituiert sein können.

**[0046]** Darin bedeuten gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes  $C_1$ – $C_{18}$ -Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, Ben-



zyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl,  $\alpha,\alpha$ -Dimethylbenzyl, Benzhydryl, p-Tolylmethyl, 1-(p-Butylphenyl)-ethyl, p-Chlorbenzyl, 2,4-Dichlorbenzyl, p-Methoxybenzyl, m-Ethoxybenzyl, 2-Cyanoethyl, 2-Cyanopropyl, 2-Methoxycarbonethyl, 2-Ethoxycarbonylethyl, 2-Butoxycarbonpropyl, 1,2-Di-(methoxycarbonyl)-ethyl, 2-Methoxyethyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Butoxyethyl, Diethoxymethyl, Dethoxyethyl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxan-2-yl, 2-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 4-Methyl-1,3-dioxolan-2-yl, 2-Isopropoxyethyl, 2-Butoxypropyl, 2-Octyloxyethyl, Chlormethyl, 2-Chlorethyl, Trichlormethyl, Trifluormethyl, 1,1-Dimethyl-2-chlorethyl, 2-Methoxyisopropyl, 2-Ethoxyethyl, Butylthiomethyl, 2-Dodecylthioethyl, 2-Phenylthioethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl, 3-Hydroxypropyl, 4-Hydroxybutyl, 6-Hydroxyhexyl, 2-Aminoethyl, 2-Aminopropyl, 3-Aminopropyl, 4-Aminobutyl, 6-Aminohexyl, 2-Methylaminoethyl, 2-Methylaminopropyl, 3-Methylaminopropyl, 4-Methylaminobutyl, 6-Methylaminohexyl, 2-Dimethylaminoethyl, 2-Dimethylaminopropyl, 3-Dimethylaminopropyl, 4-Dimethylaminobutyl, 6-Dimethylaminohexyl, 2-Hydroxy-2,2-dimethylethyl, 2-Phenoxyethyl, 2-Phenoxypropyl, 3-Phenoxypropyl, 4-Phenoxybutyl, 6-Phenoxyhexyl, 2-Methoxyethyl, 2-Methoxypropyl, 3-Methoxypropyl, 4-Methoxybutyl, 6-Methoxyhexyl, 2-Ethoxyethyl, 2-Ethoxypropyl, 3-Ethoxypropyl, 4-Ethoxybutyl oder 6-Ethoxyhexyl und, gegebenenfalls durch ein oder mehrere Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder ein oder mehrere substituierte oder unsubstituierte Iminogruppen unterbrochenes  $C_2$ - $C_{18}$ -Alkyl beispielsweise 5-Hydroxy-3-oxa-pentyl, 8-Hydroxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Hydroxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Hydroxy-4-oxa-heptyl, 11-Hydroxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Hydroxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Hydroxy-5-oxa-nonyl, 14-Hydroxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Methoxy-3-oxa-Pentyl, 8-Methoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Methoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Methoxy-4-oxa-heptyl, 11-Methoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Methoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Methoxy-5-oxa-nonyl, 14-Methoxy-5,10-oxa-tetradecyl, 5-Ethoxy-3-oxa-pentyl, 8-Ethoxy-3,6-dioxa-octyl, 11-Ethoxy-3,6,9-trioxa-undecyl, 7-Ethoxy-4-oxa-heptyl, 11-Ethoxy-4,8-dioxa-undecyl, 15-Ethoxy-4,8,12-trioxa-pentadecyl, 9-Ethoxy-5-oxa-nonyl oder 14-Ethoxy-5,10-oxa-tetradecyl.

**[0047]** Bilden zwei Reste einen Ring, so können diese Reste gemeinsam bedeuten 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propylen, 2-Oxa-1,3-propylen, 1-Oxa-1,3-propenylen, 1-Aza-1,3-propenylen, 1- $C_1$ - $C_4$ -Alkyl-1-aza-1,3-propenylen, 1,4-Buta-1,3-dienylen, 1-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen oder 2-Aza-1,4-buta-1,3-dienylen.

**[0048]** Die Anzahl der Sauerstoff- und/oder Schwefelatome und/oder Iminogruppen ist nicht beschränkt. In der Regel beträgt sie nicht mehr als 5 in dem Rest, bevorzugt nicht mehr als 4 und ganz besonders bevorzugt nicht mehr als 3.

**[0049]** Weiterhin befinden sich zwischen zwei Heteroatomen in der Regel mindestens ein Kohlenstoffatom, bevorzugt mindestens zwei.

**[0050]** Substituierte und unsubstituierte Iminogruppen können beispielsweise amino-, Methylimino-, iso-Propylimino, n-Butylimino oder tert-Butylimino sein.

**[0051]** Weiterhin bedeuten funktionelle Gruppen Carboxy, Carboxamid, Hydroxy, Di-( $C_1$ - $C_4$ -Alkyl)-amino,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyloxycarbonyl, Cyano oder  $C_1$ - $C_4$ -Alkyloxy, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes  $C_6$ - $C_{12}$ -Aryl beispielsweise Phenyl, Toly, Xylyl,  $\alpha$ -Naphthyl, 4-Diphenyl, Chlorphenyl, Dichlorphenyl, Trichlorphenyl, Difluorphenyl, Methylphenyl, Dimethylphenyl, Trimethylphenyl, Ethylphenyl, Diethylphenyl, iso-Propylphenyl, tert.-Butylphenyl, Dodecylphenyl, Methoxyphenyl, Dimethoxyphenyl, Ethoxyphenyl, Hexyloxyphenyl, Methylnaphthyl, Isopropylnaphthyl, Chlornaphthyl, Ethoxynaphthyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,4,6-Trimethylphenyl, 2,6-Dimethoxyphenyl, 2,6-Dichlorphenyl, 4-Bromphenyl, 2- oder 4-Nitrophenyl, 2,4- oder 2,6-Dinitrophenyl, 4-Dimethylaminophenyl, 4-Acetylphenyl, Methoxyethylphenyl oder Ethoxymethylphenyl, gegebenenfalls durch funktionelle Gruppen, Aryl, Alkyl, Aryloxy, Alkyloxy, Halogen, Heteroatome und/oder Heterocyclen substituiertes  $C_5$ - $C_{12}$ -Cycloalkyl beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclododecyl, Methylcyclopentyl, Dimethylcyclopentyl, Methylcyclohexyl, Dimethylcyclohexyl, Diethylcyclohexyl, Butylcyclohexyl, Methoxycyclohexyl, Dimethoxycyclohexyl, Diethoxycyclohexyl, Butylthiocyclohexyl, Chlorcyclohexyl, Dichlorcyclohexyl, Dichlorcyclopentyl sowie ein gesättigtes oder ungesättigtes bicyclisches System wie z. B. Norbornyl oder Norbornenyl, ein fünf- bis sechsgliedriger, Sauerstoff-, Stickstoff- und/oder Schwefelatome aufweisender Heterocyclen beispielsweise Furyl, Thiophenyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxy, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethylpyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl, Difluorpyridyl, Methylthiophenyl, Isopropylthiophenyl oder tert.-Butylthiophenyl und  $C_1$  bis  $C_4$ -Alkyl beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

**[0052]** Bevorzugt sind  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Butyl, 2-Hydroxyethyl, 2-Cyanoethyl, 2-(Methoxycarbonyl)-ethyl, 2-(Ethoxycarbonyl)-ethyl, 2-(n-Butoxycarbonyl)-ethyl, Dimethylamino, Diethylamino und Chlor.

**[0053]** Besonders bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die nicht korrosiv oder sogar passivierend wirken. Hierzu zählen insbesondere ionische Flüssigkeiten mit Sulfat-, Phosphat-, Borat- oder Silikatanionen. Besonders bevorzugt sind Lösungen von anorganischen Salzen in ionischen Flüssigkeiten sowie metallkationenhaltige ionische Flüssigkeiten des Typs  $[A^1]^+[M^1]^+[Y]^{2-}$ , die eine verbesserte Temperaturstabilität der ionischen Flüssigkeit bewirken. Insbesondere bevorzugt hierfür sind Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. deren Salze.

**[0054]** Besonders bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die als Kation ein Imidazolium-, ein Pyridinium- oder ein Phosphonium-Kation aufweisen.

**[0055]** Besonders bevorzugte ionische Flüssigkeiten sind  
 1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid ([BMIM]Cl);  
 1-Butyl-3-methylimidazoliummethylsulfat ([BMIM][MeSO<sub>4</sub>]);  
 1-Butyl-3-methylimidazolium 2-(2-methoxyethoxy)ethylsulfat ([BMIM][MeOEtOEtSO<sub>4</sub>]);  
 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)amid ([EMIM][NTF<sub>2</sub>]);  
 1-Ethyl-3-methylimidazolium-ethylsulfat ([EMIM][EtSO<sub>4</sub>]);  
 1-Ethyl-3-methylimidazoliumtosylat ([EMIM][Tos]);  
 1-Ethyl-3-methylimidazoliumacetat ([EMIM][Ac]);  
 1-Hexylpyridiniumbromid ([HexPy]Br);  
 Ethyltributylphosphoniumdiethylphosphat;  
 Tetrabutylphosphoniumchlorid;

**[0056]** In einer Ausführungsform der Erfindung weist die Abschreckflüssigkeit zusätzlich zu der ionischen Flüssigkeit eine verdampfbare Flüssigkeit auf, welche bei der Temperatur, die das Material vor in Kontakt bringen mit der Abschreckflüssigkeit hat, verdampft. Die Temperatur, die das Material, insbesondere das Metall/die Metalllegierung, vor in Kontakt bringen mit der Abschreckflüssigkeit hat, wird hierin im weiteren Sinne auch als Eintauchtemperatur bezeichnet. Die Eintauchtemperatur, insbesondere eines Metalls/der Legierung, kann je nach Art des Metalls/der Legierung und je nach Verfahrenszweck unterschiedlich gewählt werden. Die verdampfbare Flüssigkeit kann entsprechend der Eintauchtemperatur gewählt werden, sodass sie bei der Eintauchtemperatur verdampfbar ist.

**[0057]** Insbesondere weist die verdampfbare Flüssigkeit eine Siedetemperatur auf, die kleiner oder gleich der Eintauchtemperatur des Materials, insbesondere eines Metalls oder einer Metalllegierung, ist. Vorzugsweise weist die verdampfbare Flüssigkeit eine Siedetemperatur von unter 500°C, noch mehr bevorzugt unter 300°, am meisten bevorzugt unter 200°C auf.

**[0058]** In Abgrenzung von der verdampfbaren Flüssigkeit weist die zuvor beschriebene ionische Flüssigkeit bei Normaldruck einen sehr geringen und vernachlässigbaren Dampfdruck, oder häufig keinen messbaren Dampfdruck auf. Beim Abschreckprozess ist bei IL in der Regel kein Verdampfen zu beobachten, im Gegensatz zu der verdampfbaren Flüssigkeit, deren Verdampfen beim Abschreckprozess beobachtbar ist.

**[0059]** Durch den Zusatz der verdampfbaren Flüssigkeit können einer oder mehrere der folgenden Vorteile erzielt werden:

- Eine erhöhte Kühlrate
- Ein erhöhter Wärmeübergangskoeffizient
- Eine verringerte Abkühlzeit
- Verringerung der Viskosität der Abschreckflüssigkeit
- Gleichmäßigere Abschreckung

**[0060]** Besonders bevorzugt beträgt in der Abschreckflüssigkeit die Summe der Massenprozentanteile von ionischer Flüssigkeit und verdampfbarer Flüssigkeit 95–100%.

**[0061]** Vorzugsweise wird in der Abschreckflüssigkeit die Menge an ionischer Flüssigkeit und die Menge an verdampfbarer Flüssigkeit so gewählt, dass beim Abschrecken Blasensieden (durch verdampfbare Flüssigkeit) und Konvektion (vorwiegend durch ionische Flüssigkeit) erfolgen, aber kein oder kaum Filmsieden. Dadurch verläuft die Abschreckung rasch und gleichmäßig. Als Erklärung wird angenommen, dass ein Anteil der verdampfbaren Flüssigkeit verdampft und aufgrund der Verdampfungswärme eine rasche Abschreckung bewirkt.

Gleichzeitig ist der Gehalt verdampfbarer Flüssigkeit nicht hoch genug, um einen geschlossenen Dampffilm zu bilden. Die verdampfbare Flüssigkeit steigt als Blasen auf oder kann zumindest teilweise oder größtenteils wieder in kühlerer ionischer Flüssigkeit gelöst werden.

**[0062]** Die verdampfbare Flüssigkeit ist in einer speziellen Ausführungsform ein Alkohol, ein halogenierter Kohlenwasserstoff, ein Ether, ein Kohlenwasserstoff, ein Keton, ein Ester, Wasser oder eine Mischung von zwei oder mehr davon.

**[0063]** Spezielle Beispiele einer verdampfbarer Flüssigkeit sind Aceton, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Ethylacetat, Isopropylacetat, Methanol, Methyl-Ethyl-Keton, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, Cyclohexan, Heptan, Toluol, Methylcyclohexan, Methyl-t-butylether, Isooctan, Acetonitril, 2-Methyl-tetrahydrofuran, Tetrahydrofuran, Xylole, Dimethylsulfid, Essigsäure, Ethylenglycol, Pentan, Hexane, Di-isopropylether, Diethylether, Dichlormethan, Dichlorethan, Chloroform, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Pyridin, Dimethylacetat, Dioxan, Dimethoxyethan, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Wasser, oder eine Mischung von zwei oder mehr davon.

**[0064]** Es ist besonders bevorzugt, wenn die verdampfbare Flüssigkeit überwiegend Wasser aufweist oder vollständig aus Wasser besteht.

**[0065]** Die Abschreckflüssigkeit weist vorzugsweise 0,1 bis 20 Massen-% der verdampfbarer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, auf, noch mehr bevorzugt 0,1 bis 10 Massen-%, insbesondere bevorzugt 0,6 bis 10 Massen-%. Weitere Mengenbereiche der verdampfbarer Flüssigkeit, insbesondere Wasser, sind 0,1 bis 9 Massen-%, 0,1 bis 8 Massen-%, 0,1 bis 7 Massen-%, 0,1 bis 6 Massen-%, oder 0,1 bis 5 Massen-%. Der Rest der Abschreckflüssigkeit besteht überwiegend aus IL. Insbesondere ist mehr als 50 Massen-% der übrigen Abschreckflüssigkeit IL, vorzugsweise mehr als 75 Massen-% der übrigen Abschreckflüssigkeit.

**[0066]** Folgende Kombinationen aus ionischer Flüssigkeit (IL) und verdampfbarer Flüssigkeit (VL), angegeben in Massen-% der gesamten Abschreckflüssigkeit, können in einer besonders bevorzugten Ausführungsform eingesetzt werden. Die Angaben können sich auf eine einzelne oder eine Mischung mehrerer IL beziehen. Ebenso können sich die Angaben auf eine einzelne oder eine Mischung mehrerer VL beziehen.

IL: 75 bis 99,9 Massen-%	und	VL: 0,1 bis 20 Massen-%
IL: 85 bis 99,9 Massen-%	und	VL: 0,1 bis 10 Massen-%,
IL: 86 bis 99,9 Massen-%	und	VL: 0,1 bis 9 Massen-%,
IL: 87 bis 99,9 Massen-%	und	VL: 0,1 bis 8 Massen%
IL: 88 bis 99,9 Massen-%	und	VL: 0,1 bis 7 Massen%
IL: 89 bis 99,9 Massen-%	und	VL: 0,1 bis 6 Massen%
IL: 90 bis 99,9 Massen-%	und	VL: 0,1 bis 5 Massen%

**[0067]** Sofern sich die gewählten Massen-% Kombinationen nicht zu 100 Massen-% ergänzen, kann der Rest aus einer oder mehreren weiteren Komponenten bestehen, beispielsweise Feststoffzusätzen.

**[0068]** In einer Ausführungsform ist der jeweilige Rest der Abschreckflüssigkeit eine ionische Flüssigkeit, so dass die Abschreckflüssigkeit nur aus einer ionischen Flüssigkeit und einer verdampfbarer Flüssigkeit besteht und der Anteil der ionischen Flüssigkeit berechnet wird zu 100 Massen-% minus Massen-%-Anteil der verdampfbarer Flüssigkeit.

**[0069]** Die ionische Flüssigkeit und die verdampfbare Flüssigkeit können in jedem Verhältnis ineinander mischbar sein, nur in begrenzten Verhältnissen miteinander mischbar sein oder in keinem Verhältnis ineinander mischbar sein. Dementsprechend kann die Abschreckflüssigkeit eine Phase aufweisen, in der die ionische Flüssigkeit und die verdampfbare Flüssigkeit als Mischung vorliegen, oder die Abschreckflüssigkeit kann zwei Phasen aufweisen, wobei eine erste Phase aus ionischer Flüssigkeit gebildet wird, oder aus einem Gemisch aus ionischer Flüssigkeit und verdampfbarer Flüssigkeit, und eine zweite Phase aus verdampfbarer Flüssigkeit gebildet wird.

**[0070]** In einem weiteren Aspekt betrifft die Erfindung die Verwendung einer ionischen Flüssigkeit oder eines Flüssigkeitgemisches, aufweisend eine ionische Flüssigkeit und eine verdampfbare Flüssigkeit zum Abschrecken eines festen Materials, insbesondere eines Metalls oder einer Metalllegierung. Die verdampfbare

Flüssigkeit verdampft bei der Temperatur, die das feste Material vor dem Abkühlen hat. Hierzu wird auf die gesamte vorangehende Offenbarung zu dem Verfahren und seinen Komponenten, wie ionische Flüssigkeit, verdampfbare Flüssigkeit und Mengenanteile Bezug genommen.

**[0071]** Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Ausführungsbeispielen weiter erläutert.

#### Kurzbeschreibung der Figuren

**[0072]** Fig. 1 Abschreckapparat im Labormaßstab

**[0073]** Fig. 2a–d Ergebnisse zu Abschreckversuchen mit ionischer Flüssigkeit [EMIm][NTf<sub>2</sub>], badtemperatur 30°C

**[0074]** Fig. 3a–d Ergebnisse zu Abschreckversuchen mit ionischer Flüssigkeit [EMIm][NTf<sub>2</sub>], badtemperatur 85°C

**[0075]** Fig. 4a–d Ergebnisse zu Abschreckversuchen mit ionischer Flüssigkeit [EMIm][EtSO<sub>4</sub>], badtemperatur 30°C

**[0076]** Fig. 5 Bilderreihe des Abschreckvorganges in reinem [EMIm][NTf<sub>2</sub>] und Wassermischungen bei 30°C Ausgangsbadtemperatur zu unterschiedlichen Zeiten.

**[0077]** Fig. 6 Bilderreihe des Abschreckvorganges in reinem [EMIm][NTf<sub>2</sub>] und Wassermischungen bei 85°C Ausgangsbadtemperatur zu unterschiedlichen Zeiten.

**[0078]** Fig. 7 Bilderreihe des Abschreckvorganges in reinem [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] und Wassermischungen bei 30°C Ausgangsbadtemperatur zu unterschiedlichen Zeiten.

### 1. Werkstoffe und Methoden

#### 1.1 Versuchsaufbau:

**[0079]** Der Versuchsaufbau für den Labormaßstab ist schematisch in **Fig. 1** dargestellt. Die Abbildung links zeigt eine Draufsicht auf das Abschreckbecken mit vorderer Sichtscheibe (abgeflachter Teil in Zeichnung). Ansonsten haben die Bezugszeichen in **Fig. 1** die folgende Bedeutung:

#### Bezugszeichenliste

- 1 Probenhalter
- 2 Thermoelemente
- 3 Probe
- 4 Thermoelement
- 5 Abschreckmedium
- 6 Magnetührstab
- 7 Magnetührvorrichtung mit Heizplatte
- 8 Abschreckbecken

**[0080]** Es wird eine zylindrische Aluminiumprobe **3** der Legierung EN AW-6082 mit einem Durchmesser von 29,5 mm und einer Länge von 120 mm verwendet. Sie ist mit Bohrungen mit einem Durchmesser von 0,7 mm versehen, welche funkenerosiv eingebracht wurden. Eine Bohrung endet axial und radial in der Probenmitte. Die andere Bohrung wurde randnah in mittlerer Probenhöhe mit einer Restwanddicke von 0,65 mm eingebracht. Diese Bohrungen wurden mit isoliert verschweißten Mantelthermoelementen **2** des Typs K mit einem Durchmesser von 0,5 mm versehen. Die Probe **3** ist über ein Gewinde mit einem Probenhalter aus Cr-Ni-Stahl verbunden. Über ein Außengestell ist somit eine definierte Positionierung zentral im Abschreckbecken **8** möglich. Das Abschreckbecken **8** ist zylinderförmig mit einem Innendurchmesser von 98 mm und besitzt eine 80 mm breite Sichtscheibe an der Vorderseite, welche Videoaufnahmen während des Abschreckvorganges ermöglicht. Innerhalb des Abschreckbeckens **8** wurden an der Beckenwand Thermoelemente **4** des Typs K mit einem Durchmesser von 1 mm in verschiedenen Höhen positioniert. Dadurch kann die vertikale Homogenität der Beckentemperatur vor und während der Abschreckversuche überprüft werden. Unterhalb des Abschreckbeckens befindet sich ein heizbarer Magnetührer **7** für die Temperierung des Abschreckbeckens. Auf dem

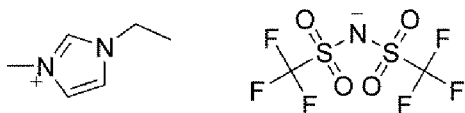
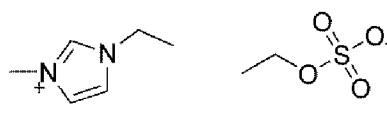
Boden des Abschreckbeckens befindet sich ein magnetischer Rührstab **6** mit einer PTFE-Ummantelung, mit dessen Hilfe eine Badumwälzung realisiert werden kann. Sämtliche Thermoelemente **2**, **4** wurden über eine Datenschnittstelle des Typs NI-cDAQ 9174 (temperature based data acquisition system) mit einem Personalcomputer verbunden, welcher über die Auswertesoftware LabVIEW® verfügt.

### 1.2 Versuchsdurchführung:

**[0081]** Die Versuchsproben wurden in einem Muffelofen in Luftatmosphäre bis auf eine Kerntemperatur von 540°C (±1 K) erwärmt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurden die Proben entnommen und in das Abschreckbecken **8** umgesetzt. Die Umsetzdauer betrug weniger als 10 s und der durch die Umsetzung erfolgte Temperaturverlust betrug weniger als 6°C. Bis auf Einzelfälle erfolgten mindestens 3 Versuche mit gleichen Parametern.

**[0082]** Das Volumen des Abschreckmediums **5** wurde bei sämtlichen Versuchen konstant bei 900 ml gehalten. Die Beckentemperatur wurde zwischen 30°C und 85°C (±1 K) variiert. Bis kurz vor dem Abschreckversuch und auch währenddessen fand immer eine Badumwälzung statt, um eine Temperaturschichtung innerhalb des Abschreckmediums **5** zu vermeiden. Der gesamte Abschreckvorgang wurde auf Video aufgezeichnet.

**[0083]** Als Abschreckmedien **5** wurden die Ionischen Flüssigkeiten [EMIm][NTf<sub>2</sub>] (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid), [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] (1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfonylimid) und zum Vergleich Leitungswasser der Stadt Rostock (Deutschland) verwendet.

EMIm[NTf<sub>2</sub>]EMIm[EtSO<sub>4</sub>]

**[0084]** Die Schmelztemperatur beider ionischer Flüssigkeiten liegt bei unter 0°C. Sie wurden sowohl im reinen Lieferzustand, als auch als Mischungen mit bis zu 10 Gewichts-% entionisiertem Wasser verwendet. Die Reinheit der verwendeten ionischen Flüssigkeiten liegt laut Hersteller bei mindestens 98%. Die Proben wurden nach jedem Abschreckvorgang in entionisiertem Wasser tauchgereinigt und anschließend mit Ethanol abgespült. Da sich die verwendeten Ionischen Flüssigkeiten hygroskopisch verhalten, wurden diese vor und zwischen den Abschreckversuchen mit Hilfe eines Rotationsverdampfers getrocknet und der Wassergehalt anschließend gegebenenfalls erneut eingestellt. Es wurden vereinzelt Proben genommen, um den Wassergehalt mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration zu bestimmen.

**[0085]** Der Temperaturverlauf der Proben wurde mit einer Messfrequenz von 50 Hz ermittelt. Anschließend erfolgte eine Glättung des Temperaturverlaufes mit einem gleitenden Mittelwert über 10 Messpunkte. Daraus wurde dann über eine Ableitung der Verlauf der Kühlrate ermittelt. Es erfolgte zusätzlich eine Ermittlung der Wärmeübergangskoeffizienten. Eine auftretende Baderwärmung wurde in der Berechnung mit berücksichtigt.

## 2. Ergebnisse

**[0086]** Eine Übersicht zur Abschreckwirkung der Ionischen Flüssigkeit [EMIm][NTf<sub>2</sub>] im Vergleich zu Leitungswasser bei einer Ausgangsbeckentemperatur von 30°C ist in **Fig. 2** dargestellt. **Fig. 2a–d** zeigen die Abschreckwirkung von [EMIm][NTf<sub>2</sub>] – rein und mit Wasserzugabe verglichen mit Leitungswasser analysiert mittels Randthermoelement der Probe (Ausgangsbadtemperatur: 30°C, aktivierte Badumwälzung). **Fig. 2a** zeigt Kühlkurven, **Fig. 2b** Kühlratenverläufe und **Fig. 2c, d** Wärmeübergangskoeffizienten als Funktion der Temperatur. Anhand der Temperatur-Zeit-Verläufe und der Kühlraten ist erkennbar, dass die reine Ionische Flüssigkeit kein Filmsieden aufweist. Durch Wasserzugabe kann die Kühlwirkung stark gesteigert werden. Der maximale Wärmeübergangskoeffizient kann dadurch von 1800 Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> bei reiner Flüssigkeit auf über 3600 Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> beim Wassergemisch erhöht werden. Dabei liegt die erreichbare maximale Kühlrate von ca. 100 Ks<sup>-1</sup> noch deutlich unterhalb der von Leitungswasser mit über 650 Ks<sup>-1</sup>. Auch bei einer Wasserzugabe von 10 Massen-% (ma.-%) tritt kein Filmsieden auf. Es ist kein signifikanter Unterschied der Abschreckwirkung zwischen einer Wasserzugabe von 3,5 ma.-% und 10 ma.-% in der ionische Flüssigkeit [EMIm][NTf<sub>2</sub>] erkennbar.

**[0087]** In **Fig. 3a–d** ist ebenfalls eine Übersicht zur Abschreckwirkung der Ionischen Flüssigkeit [EMIm][NTf<sub>2</sub>] im Vergleich zu Leitungswasser dargestellt. Die Ausgangsbeckentemperatur beträgt in diesem Fall aber 85°C. **Fig. 3a–d** zeigt die Abschreckwirkung von [EMIm][NTf<sub>2</sub>] – rein und mit Wasserzugabe verglichen mit Leitungswasser analysiert mittels Randthermoelement der Probe (Abschreckung in 40 l Leitungswasser ohne Badumwälzung wie beschrieben in Redmann, R., and Keßler, O., Charakterisierung der Abschreckwirkung einer ultraschallunterstützten Wasserabschreckung von Aluminiumzylindern, HTM J. Heat. Treatm. Mat. 66 (2011) 5, p. 281–289). **Fig. 3a** zeigt Kühlkurven, **Fig. 3b** Kühlratenverläufe und **Fig. 3c** und **Fig. 3d** Wärmeübergangskoeffizienten als Funktion der Temperatur.

**[0088]** Die Kurven mit Leitungswasser bei dem gegebenen Beckenvolumen von 0.9 l (**Fig. 3a, b**) zeigen eine deutlich ausgeprägte Filmsiedephase von ca. 60 s. Dies ist mit der starken Erwärmung des Wassers aufgrund des ungünstigen Verhältnisses von Wärmekapazität der Probe zum Volumen des Abschreckmediums zu erklären. Aus diesem Grund wurden zum Vergleich Kühlkurven von Redmann und Keßler hinzugefügt. Diese wurden anhand eines identischen Versuchsaufbaus mit ca. 40 l Abschreckmedium und ohne Badumwälzung durchgeführt (Redmann, R., and Keßler, O. Cooling power characterisation of ultrasonic assisted water quenching of aluminium cylinders, HTM J. Heat. Treatm. Mat. 66 (2011) 5, p. 281–289). Die Filmsiedephase ist hier lediglich ca. 15 s lang (**Fig. 3a, b**). Die Kühlkurven der reinen Ionischen Flüssigkeit und der 3,5% Wasserzugabe weisen kein Filmsieden auf. Die maximalen Wärmeübergangskoeffizienten der reinen Ionischen Flüssigkeit [EMIm][NTf<sub>2</sub>] und den 3,5% ma.-% Wasser-Gemischen sind bei den Beckentemperaturen von 30°C und 85°C nahezu identisch, bei ca. 1800 Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>, beziehungsweise 3600°Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>.

**[0089]** **Fig. 4a–d** zeigen die Abschreckwirkung der zweiten ionischen Flüssigkeit [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] – rein und mit Wasserzugabe verglichen mit Leitungswasser analysiert mittels Randthermoelement der Probe (Ausgangsbadtemperatur: 30°C, aktivierte Badumwälzung). **Fig. 4a** zeigt Kühlkurven, **Fig. 4b** Kühlratenverläufe und **Fig. 4c** und **Fig. 4d** Wärmeübergangskoeffizienten als Funktion der Temperatur.

**[0090]** Die Abkühlkurve der reinen ionischen Flüssigkeit (IL, ionic liquid) (**Fig. 4a**) verläuft ähnlich wie bei [EMIm][NTf<sub>2</sub>]. Dennoch zeigt die reine [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] schnelleres Abschrecken welches deutlich wird durch die maximale Kühlrate. Jedoch ist der maximale Wärmeübergangskoeffizient mit ca. 3700 Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> ca. doppelt so groß wie bei [EMIm][NTf<sub>2</sub>]. Bei Zugabe von Wasser kann die mittlere Kühlrate stark erhöht werden, sodass die Kühldauer von Lösungsglüh-temperatur auf unter 200°C von 25 s bei der reinen IL auf unter 10 s nach Wasserzugabe von 5 ma.-% sinkt. Eine Zugabe von 10 ma.-% Wasser kann die Abschreckwirkung nicht signifikant erhöhen. Die maximale Kühlrate und der maximale Wärmeübergangskoeffizient werden erst nach längerer Kühldauer und bei geringerer Temperatur erreicht. Die Abschreckintensität liegt auch bei dieser IL deutlich unterhalb der von Wasser.

**[0091]** In **Fig. 5** sind Bilderreihen der Abschreckung von [EMIm][NTf<sub>2</sub>] bei einer Ausgangsbadtemperatur von 30°C dargestellt. In diesen sowie allen weiteren Bilderreihen sind im mittleren und oberen Bildbereich horizontale Kontraste erkennbar. Diese stammen von einer außerhalb befestigten Haltevorrichtung für das Abschreckbecken. Die Badoberfläche befindet sich jeweils kurz oberhalb der gezeigten Bildausschnitte. Die oberste Bilderreihe zeigt verschiedene Zeitpunkte des Abschreckvorganges in der reinen IL. Die Schlierenbildung innerhalb der IL deutet auf Grenzschichten unterschiedlich warmer Flüssigkeitsbereiche hin. Diese verringert sich mit zunehmender Abkühlung der Probe. Auch unmittelbar nach Beginn des Abschreckvorganges ist augenscheinlich keine signifikante Blasenbildung erkennbar, was auf den überwiegenden Wärmeübergang durch Konvektion schließen lässt. Nach einer Zugabe von 3.5 ma.-% Wasser ist zu Beginn des Abschreckvorganges eine starke Blasenbildung erkennbar. Bereits nach 5 s ist diese deutlich reduziert und nach 10 s nicht mehr erkennbar. Das Abschreckverhalten nach einer Zugabe von 10 ma.-% Wasser ist ähnlich, jedoch scheint die Blasenbildung nach 5 s noch etwas intensiver zu sein. Nach 10 s ist die Blasenbildung kaum noch erkennbar und eine zweite Phase im oberen Beckenbereich zeichnet sich ab. Dabei handelt es sich um Wasser, welches sich aufgrund der Überschreitung der Sättigungsgrenze wegen seiner geringeren Dichte auf der IL abscheidet.

**[0092]** **Fig. 6** zeigt eine Bilderreihe des Abschreckvorganges in reinem [EMIm][NTf<sub>2</sub>] und Wassermischungen bei 85°C Ausgangsbadtemperatur zu unterschiedlichen Zeiten. Auch bei einer Ausgangsbadtemperatur von 85°C ist beim Abschreckvorgang in der reinen IL [EMIm][NTf<sub>2</sub>] ähnlich wie bei 30°C kein Blasensieden erkennbar. Es sind lediglich Schlieren, bzw. Grenzschichten zwischen unterschiedlich warmen Flüssigkeitsbereichen zu sehen (Bild 8). Nach einer Wasserzugabe von 3.5 ma.-% ist hingegen ein starkes Blasensieden erkennbar, welches auch nach 10 s vorhanden ist und erst nach 20 s langsam abzuklingen scheint.

**[0093]** **Fig. 7** zeigt eine Bilderreihe des Abschreckvorganges in reinem [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] und Wassermischungen bei 30°C Ausgangsbadtemperatur zu unterschiedlichen Zeiten. In **Fig. 7** ist erkennbar, dass die reine IL

[EMIm][EtSO<sub>4</sub>] beim Abschreckvorgang augenscheinlich fast ausschließlich Konvektion aufweist. Lediglich zu Beginn des Abschreckvorganges ist eine leichte Blasenbildung erkennbar. Bei einem Wassergehalt von 5.0 ma.-% ist nach einer Abschreckdauer von einer Sekunde bereits ein deutliches Blasensieden erkennbar, welches nach 5 s kaum noch vorhanden ist. Nach 10 s Abschreckung ist kein Blasensieden mehr vorhanden.

### 3. Diskussion

**[0094]** In reinen ionischen Flüssigkeiten ist kein Filmsieden zu beobachten. Wassergehalte in den verwendeten ionischen Flüssigkeiten erhöhen die maximale Kühlrate und die maximalen Wärmeübergangskoeffizienten. Selbst bei erhöhtem Wassergehalt und Badtemperatur ist Filmsieden, welches den Leidenfrost – Effekt charakterisiert, nicht festgestellt worden. Ein Sieden tritt auf, wenn der Wassergehalt im Gemisch mit [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] zu hoch ist. Gleichzeitig zeigt sich, wenn der Wassergehalt oberhalb der Löslichkeitsgrenze von [EMIm][NTf<sub>2</sub>] erreicht ist, das Abschreckvermögen nicht weiter erhöht werden kann. Bei erhöhten Temperaturen wird die Abschreckleistung des reinen Wassers von den ionischen Flüssigkeiten in dem vorgestellten experimentellen Aufbau deutlich übertroffen. Bei erhöhten Badtemperaturen können ionischen Flüssigkeiten schneller und gleichmäßiger als reines Wasser abschrecken.

**[0095]** Beobachtet wird eine Erhöhung der Abschreckwirkung der IL durch Zugabe von Wasser. Gleichzeitig wird die Viskosität durch Wasserzugabe verringert und die Wärmekapazität erhöht, was auch zu einer erhöhten Kühlrate beiträgt. Eine Temperaturerhöhung des Abschreckmediums führt generell zu einer langsameren Abschreckung. Dieser Effekt ist bei den untersuchten ionischen Flüssigkeiten gering (vergleiche **Fig. 2** und **Fig. 3**).

**[0096]** Die Abschreckung in der 5% Wassermischung mit [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] zeigt nach **Fig. 4b, d** eine etwas früher einsetzende maximale Abschreckrate und maximalen Wärmeübergangskoeffizienten im Vergleich zur Mischung mit 10% Wasser. Dies unterstützt die Beobachtung einer sehr kurzen Filmsiedephase (**Fig. 7**, unterste Bilderreihe, 1 s) zu Beginn des Abschreckvorganges in der 10% Wassermischung mit [EMIm][EtSO<sub>4</sub>]. Die Löslichkeitsgrenze an Wasser in [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] ist noch nicht erreicht. Der Wassergehalt ist aber bereits zu hoch um Filmsieden bei dem gegebenen Versuchsaufbau zu unterbinden. Die Grenze des Wassergehalts, bei der sich noch kein Filmsieden zeigt, liegt zwischen 5 ma.-% und 10 ma.-%. In **Fig. 4** und **Fig. 7** zeigt sich, dass der hohe Wasseranteil dafür verantwortlich ist, dass bei niedrigen Temperaturen Blasensieden auftritt. Die vereinzelt Blasen der reinen [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] zu Beginn der Abschreckung können teilweise durch beim Eintauchvorgang eingebrachte Luft oder wahrscheinlicher durch Reste an Wasser erklärt werden, welches sich noch in der IL befindet.

**[0097]** Im Falle der 3,5 ma.-% Mischung wird das überschüssige Wasser in [EMIM][NTf<sub>2</sub>] aufgrund der Badumwälzung durch eine Art Emulsion gebunden. Im Fall der 10 ma.-% Mischung ist eine klare Wassersegregation auf der IL erkennbar (**Fig. 7**, Bild unten rechts). Ist die Löslichkeitsgrenze an Wasser in der IL überschritten kann die Abschreckwirkung nicht mehr signifikant gesteigert werden (siehe **Fig. 2**).

**[0098]** Die leichte Gelbfärbung von [EMIm][NTf<sub>2</sub>] wird vermutlich durch schwache Zersetzungsvorgänge hervorgerufen werden. Die Zersetzungstemperatur dieser Flüssigkeit liegt nach Chen et al. bei über 350°C. Diese wurde mit Hilfe von Thermogravimetrie-Messungen ermittelt, wobei die Heizrate bei ca. 10 K/min lag. Bei den hier durchgeführten Abschreckversuchen ist die thermische Belastung der ionischen Flüssigkeiten nur sehr kurzzeitig oberhalb von 350°C (< 15 s) und nur in unmittelbarer Probennähe.

**[0099]** Die ermittelten Wärmeübergangskoeffizienten der Abschreckungen in der reinen ionischen Flüssigkeit [EMIm][NTf<sub>2</sub>] weisen mit sinkender Temperatur einen leichten Abfall auf. Es könnte möglich sein, dass die Wärmeübertragung von Abschrecken in reinen ionischen Flüssigkeiten nicht ausschließlich auf Konvektion zurückzuführen ist – obwohl fast keine Blasenbildung sichtbar ist. Der maximale Wärmeübergangskoeffizient der reinen ionischen Flüssigkeit [EMIm][NTf<sub>2</sub>] beträgt ca. 1800 Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>. Bei der reinen ionischen Flüssigkeit [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] hingegen ist der maximale Wärmeübergangskoeffizient mit 3600 Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup> circa doppelt so groß und der Abfall zwischen 500°C und 350°C deutlich ausgeprägter (**Fig. 4**).

### 4. Versuche mit weiteren Metalllegierungen, Ergebnisse und Diskussion

**[0100]** Die oben beschriebenen Versuche beziehen sich auf ein Abschreckverfahren für Aluminiumlegierungen, wie EN AW-6082 in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten. Die nachfolgenden Versuche betreffen das Abschrecken anderer Metalllegierungen. Die nachfolgende Tabelle fasst die Versuche mit vorstehend genannter Legierung und den vorstehend beschriebenen Beispielen zusammen. Desweiteren enthält Sie Beispiele mit

weiteren Metalllegierungen sowie anderen verdampfenden Flüssigkeiten. Eintauchtemperatur EN AW 6082: 540°C, Eintauchtemperatur Stahl: 840°C.

Tabellarische Übersicht zur Versuchsdurchführung

Legierung	Ionische Flüssigkeit	Temp. in °C	Zusatz	Max. Kühlrate (Rand) in K/s	Kühldauer bis 400°C ins	Kühldauer bis 200°C in s	Beobachtungen
EN AW-6082	-	30	H <sub>2</sub> O	650	1	2	Leichtes Filmsieden (FS), Blasensieden (BS), Konvektion (KV)
X5CrNi 18-10	-	30	H <sub>2</sub> O	333	4	7	Großes Becken (45 L) FS, BS, KV
EN AW-6082	-	60	H <sub>2</sub> O	110	1	2,5	FS, BS, KV
EN AW-6082	-	85	H <sub>2</sub> O	54	25	61	Ganz starkes FS, BS, KV
EN AW-6082	[EMIm] [EtSO <sub>4</sub> ]	30	-	68	2	24	Reine KV
EN AW-6082	[EMIm] [EtSO <sub>4</sub> ]	60	-				KV
EN AW-6082	[EMIm] [EtSO <sub>4</sub> ]	85	-				KV
EN AW-6082	[EMIm] [EtSO <sub>4</sub> ]	30	10% EtOH 4% H <sub>2</sub> O	70	2	12	FS, KV
EN AW-6082	[EMIm] [EtSO <sub>4</sub> ]	30	20% EtOH	60	5	10	Starker Dampffilm, KV, BS
EN AW-6082	[EMIm] [EtSO <sub>4</sub> ]	30	5% H <sub>2</sub> O	90	2	6	Kaum FS, BS, KV
EN AW-6082	[EMIm] [EtSO <sub>4</sub> ]	30	10% H <sub>2</sub> O	75	3,6	7	Leichtes FS, KV, KV
X5CrNi 18-10	[EMIm] [EtSO <sub>4</sub> ]	30	-	123	19 (bis 500°C 8 s)	-	BS, KV
EN AW-6082	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	30	-	65	4	32	KV
EN AW-6082	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	60	-				KV
EN AW-6082	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	85	-	60	6	53	KV
EN AW-6082	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	30	5% EtOH	77	2	8	BS, KV
EN AW-6082	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	30	10% EtOH	73	4	13	Wenig FS, BS, KV
EN AW-6082	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	30	3,5% H <sub>2</sub> O	68	2	6	BS, KV



EN AW-6082	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	60	1,7% H <sub>2</sub> O	80	2	15	KV
EN AW-6082	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	60	3,5% H <sub>2</sub> O	85	2	12	Wenig BS, KV
EN AW-6082	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	85	1,7% H <sub>2</sub> O	68	2,5	18	Ganz starkes FS, BS, KV
C45	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	30	-	123	19 (bis 500°C 8 s)	-	KV, BS
X5CrNi 18-10	[EMIm] [NTf <sub>2</sub> ]	30	-	186	9 (bis 500°C 3 s)	-	BS, KV
EN AW-6082	Ammo- eng 110	60	10% H <sub>2</sub> O	25	25	38	Sehr langes FS, wenig BS, KV

#### Beurteilung der weiteren Versuche:

**[0101]** Die Aluminiumlegierungen werden bei einer Temperatur von 540°C lösungsgeglüht, die verschiedenen Stähle bei 840°C. Dabei werden Eintauchtemperaturen von mehr als 800°C in die ionischen Flüssigkeiten erzielt, bei der jedoch keine stark sichtbare Zersetzung eintritt, obwohl die bei langsamer Erwärmung bestimmten Zersetzungstemperaturen dieser Substanzen weit überschritten wird. Deshalb ist es auch möglich, Eisenlegierungen, Titanlegierungen und andere Metalllegierungen, die Lösungsglühtemperaturen von deutlich oberhalb 540 °C besitzen, in solchen Fluiden abzuschrecken, ohne aufwändige Verfahren zur Kühlung einzusetzen und Nachbereitungsschritte in der Bauteilfertigung einzusparen.

**[0102]** Vor allem durch den Zusatz von verschiedenen weiteren Komponenten wie Lösungsmitteln (Ethanol und Wasser) konnten sehr gute Kühlraten erreicht werden, da sich die Wärmeübergangskoeffizienten auch auf Grund der geringeren Viskosität gesteigert haben.

**[0103]** Mittels der in verschiedenen Randabständen eingebrachten Thermolemente konnten lokal Abkühlkurven aufgenommen und Abkühlgeschwindigkeiten berechnet werden. Damit konnte auch die Gleichmäßigkeit der Abschreckung der zylindrischen Metallproben beurteilt werden, die bei ionischen Flüssigkeiten deutlich homogener ist, als bei reinen verdampfenden Flüssigkeiten.

**[0104]** Aus Beobachtungen der Abschreckung mittels Videokamera durch die Sichtscheibe sowie aus der Bestimmung von charakteristischen Knickpunkten in den Abkühlkurven konnten die Wärmeübergangsmechanismen, die auch in der obigen Tabelle dargestellt sind, der Abschreckung in ionischen Flüssigkeiten und Gemischen größtenteils aufgeklärt werden. Während Filmsieden (FS) und Konvektion (KV) geringere Abkühlgeschwindigkeiten hervorrufen, bewirkt Blasensieden (BS) höhere Abschreckgeschwindigkeiten. Das Filmsieden, welches unerwünscht thermisch isolierend wirkt und Ungleichmäßigkeiten im Verfahren verursacht, wurde lediglich bei sehr großen Wasser- bzw. Ethanolzusätzen beobachtet.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Abschrecken eines festen Materials, wobei das Material mit einer Abschreckflüssigkeit direkt in Kontakt gebracht wird, die eine ionische Flüssigkeit aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Material in die Abschreckflüssigkeit eingetaucht wird, oder mit der Abschreckflüssigkeit übergossen oder besprüht wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Material ausgewählt ist aus einem Metall, einer Metalllegierung, einer Keramik, einem Halbleiter, einem Glas, einem Kunststoff oder einem Verbundstoff.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Abschreckflüssigkeit eine verdampfbare Flüssigkeit aufweist, welche bei der Temperatur, die das Material vor in Kontakt bringen mit der Abschreckflüssigkeit hat, verdampft.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die verdampfbare Flüssigkeit ausgewählt ist aus Aceton, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Ethylacetat, Isopropylacetat, Methanol, Methyl-Ethyl-Keton, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, Cyclohexan, Heptan, Toluol, Methylcyclohexan, Methyl-t-butylether, Isooctan, Acetonitril, 2-Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuran, Xylol, Dimethylsulfoxid, Essigsäure, Ethylenglycol, Pentan, Hexan, Di-isopropylether, Diethylether, Dichlormethan, Dichlorethan, Chloroform, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Pyridin, Dimethylacetat, Dioxan, Dimethoxyethan, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Wasser oder einer Mischung davon.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei die Abschreckflüssigkeit 0,1 bis 20 Massen-% der verdampfbaren Flüssigkeit aufweist.

7. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die ionische Flüssigkeit eine Schmelztemperatur unterhalb von 60°C aufweist.

8. Verwendung einer ionischen Flüssigkeit oder eines Flüssigkeitsgemisches, aufweisend eine ionische Flüssigkeit und eine verdampfbare Flüssigkeit, zum Abschrecken eines festen Materials, wobei die verdampfbare Flüssigkeit bei der Temperatur, die das feste Material vor dem Abkühlen hat, verdampft.

9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei das Material ausgewählt ist aus einem Metall, einer Metalllegierung, einer Keramik, einem Halbleiter, einem Glas, einem Kunststoff oder einem Verbundstoff.

10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, wobei die verdampfbare Flüssigkeit ausgewählt ist aus Aceton, Ethanol, 2-Propanol, 1-Propanol, Ethylacetat, Isopropylacetat, Methanol, Methyl-Ethyl-Keton, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, t-Butanol, Cyclohexan, Heptan, Toluol, Methylcyclohexan, Methyl-t-butylether, Isooctan, Acetonitril, 2-Methyltetrahydrofuran, Tetrahydrofuran, Xylol, Dimethylsulfoxid, Essigsäure, Ethylenglycol, Pentan, Hexane, Di-isopropylether, Diethylether, Dichlormethan, Dichlorethan, Chloroform, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Pyridin, Dimethylacetat, Dioxan, Dimethoxyethan, Benzol, Kohlenstofftetrachlorid, Wasser oder einer Mischung davon.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 8–10, wobei das Flüssigkeitsgemisch 0,1–20 Massen-% der verdampfbaren Flüssigkeit aufweist.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 8–11, wobei die ionische Flüssigkeit eine Schmelztemperatur unterhalb von 60°C aufweist.

Es folgen 16 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

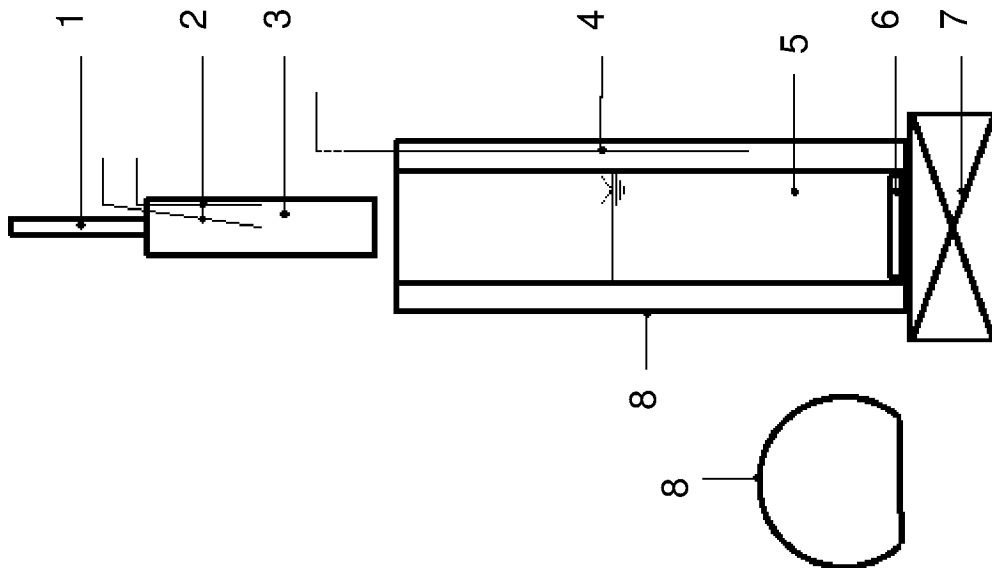


Fig. 1

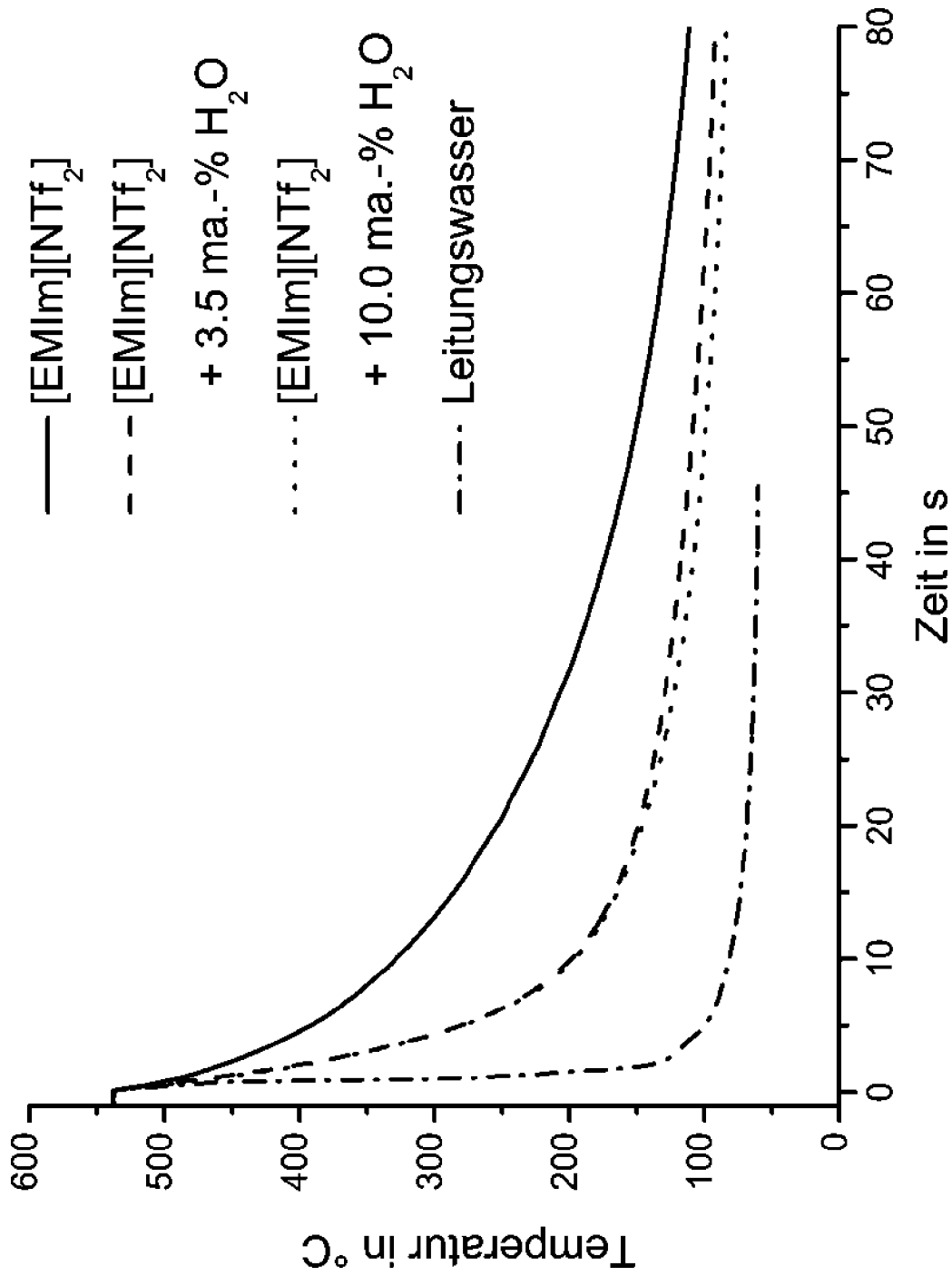


Fig. 2a

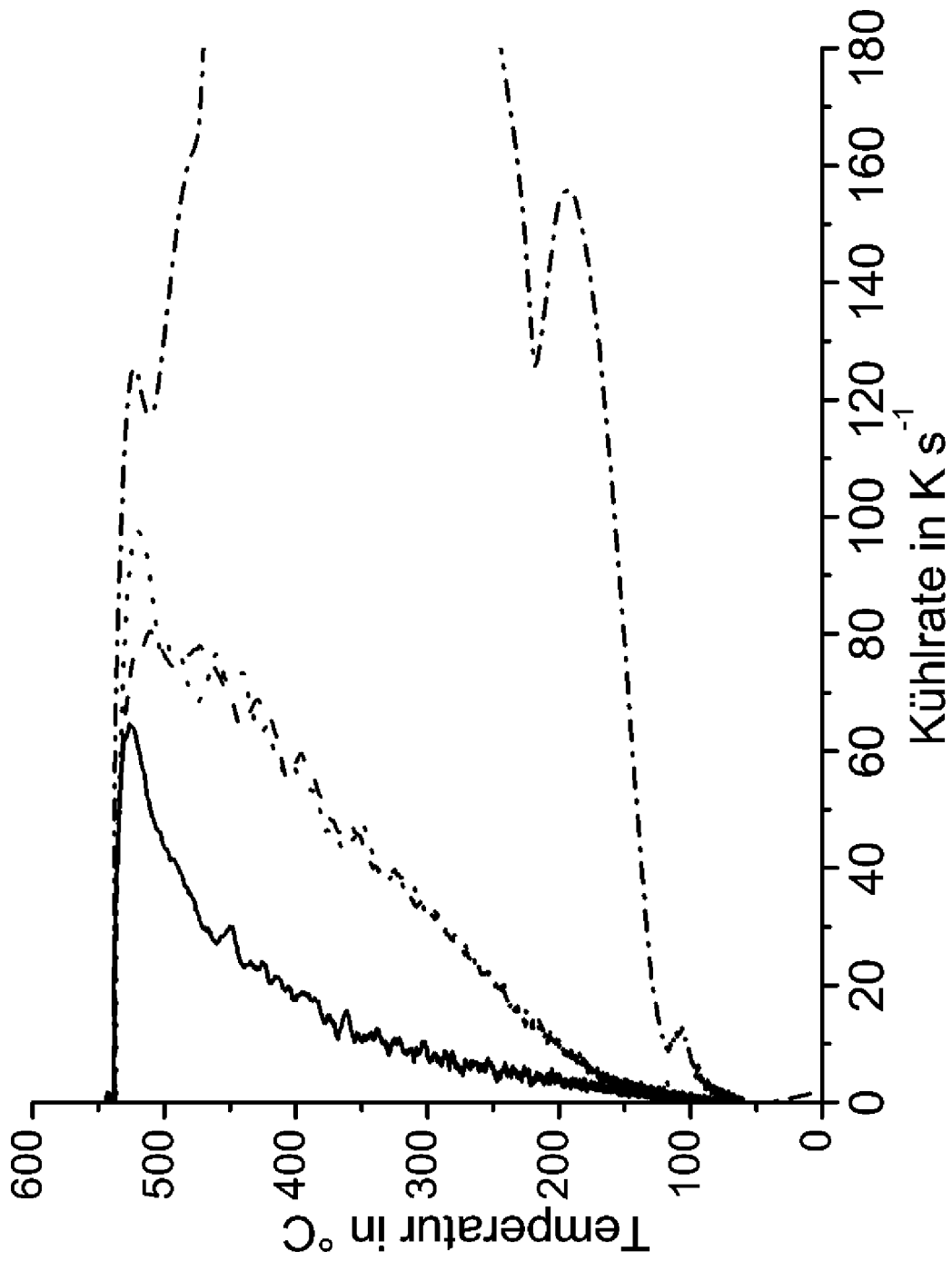


Fig. 2b

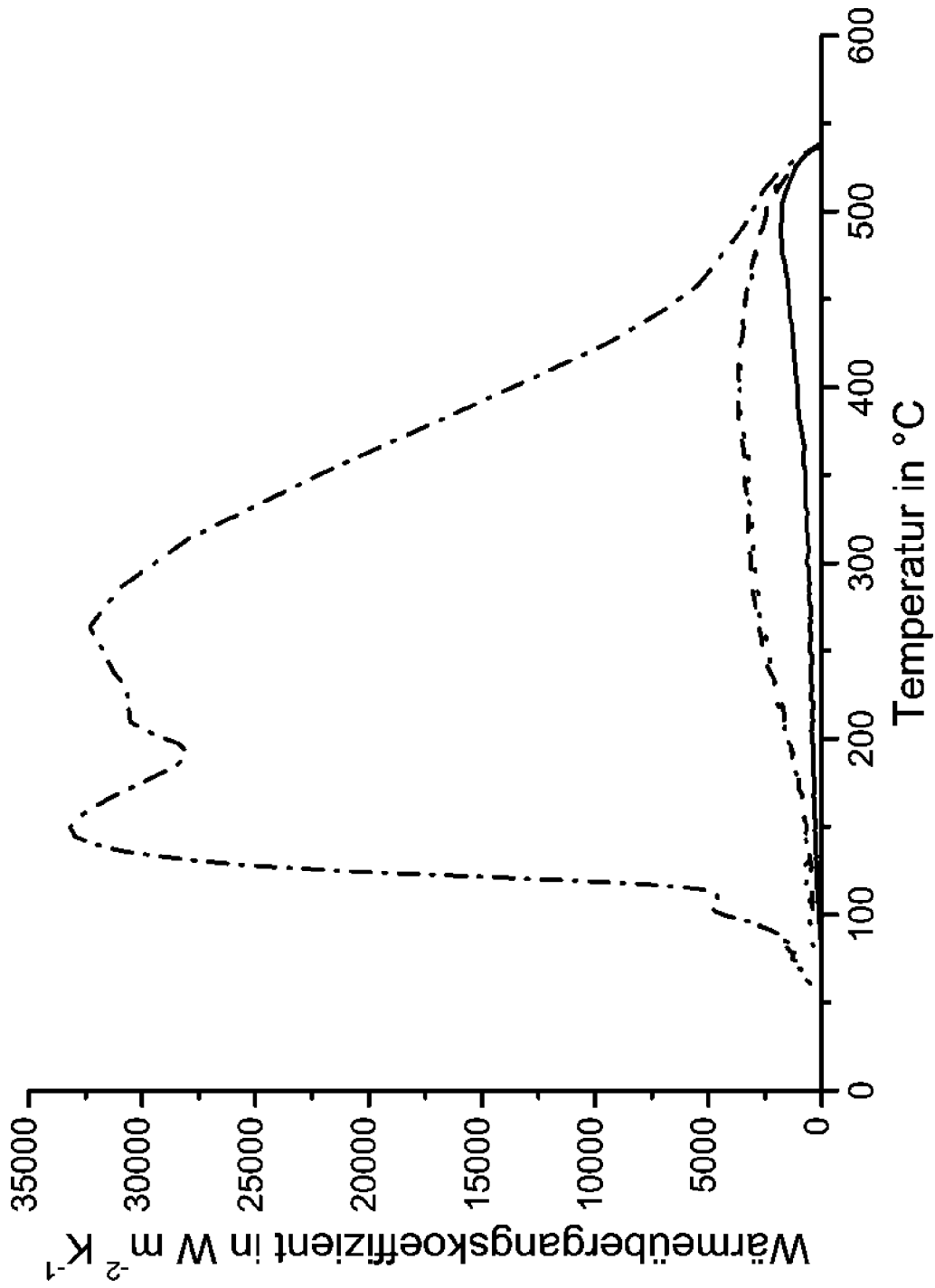


Fig. 2c

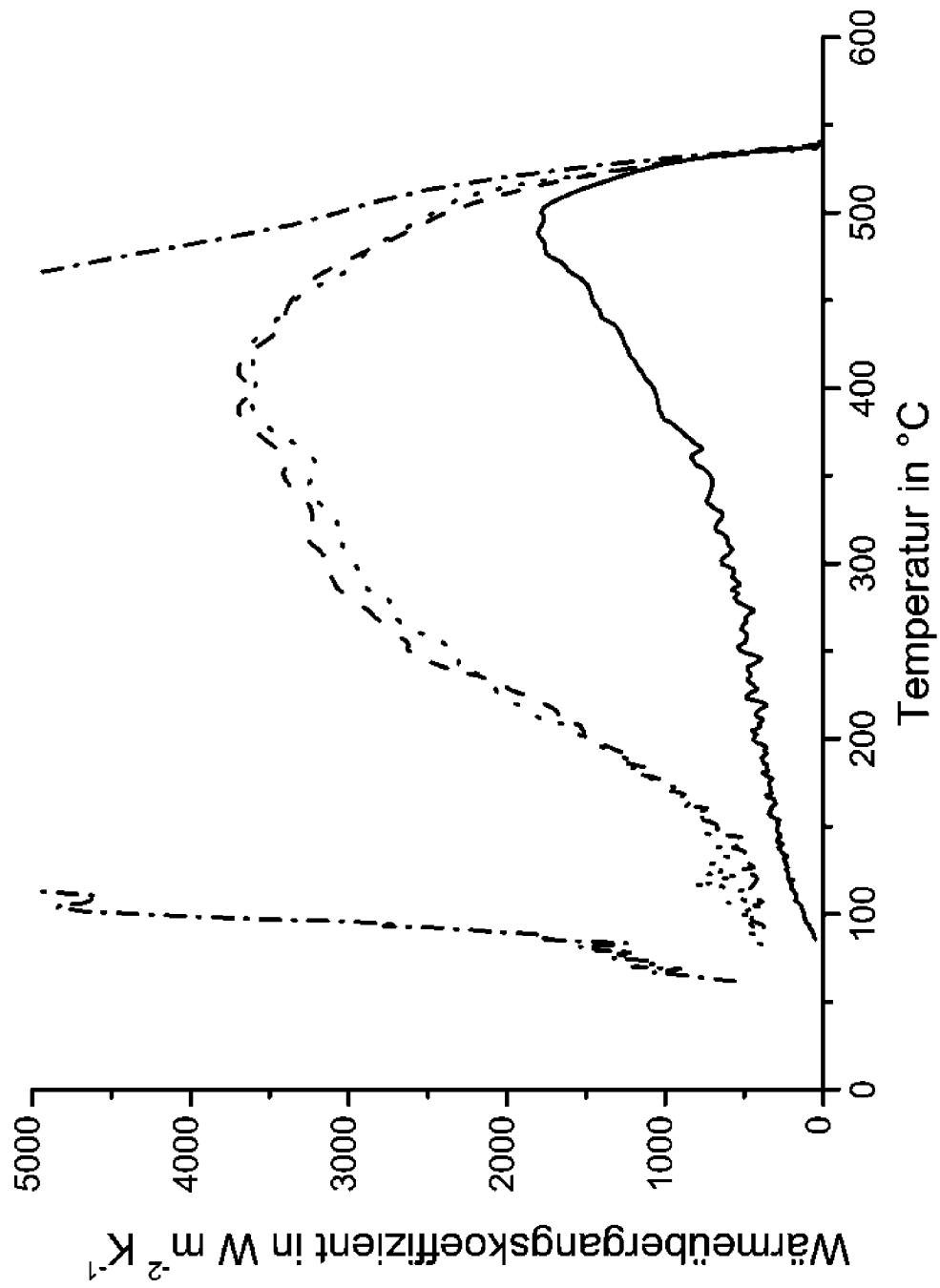


Fig. 2d

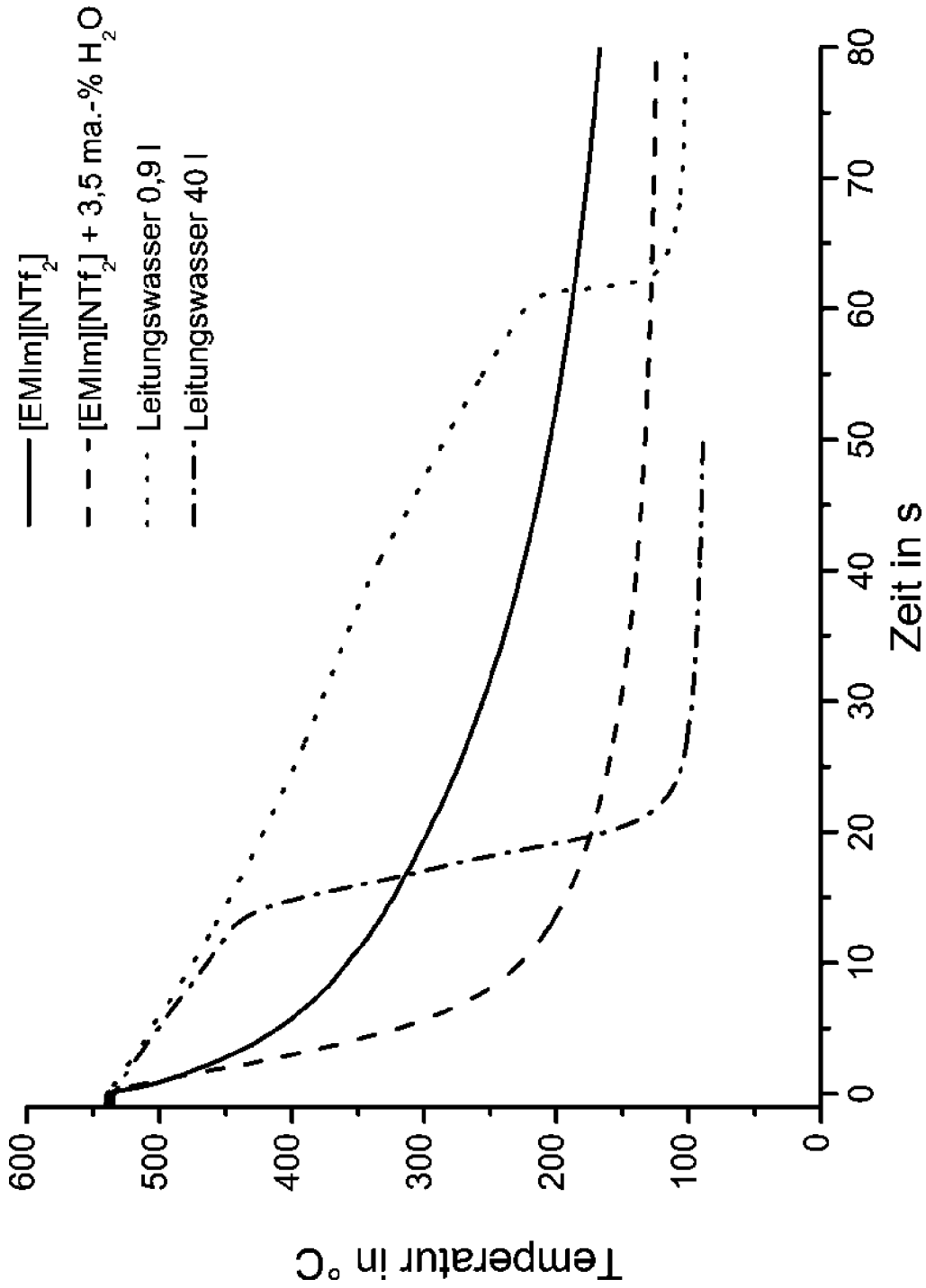


Fig. 3a



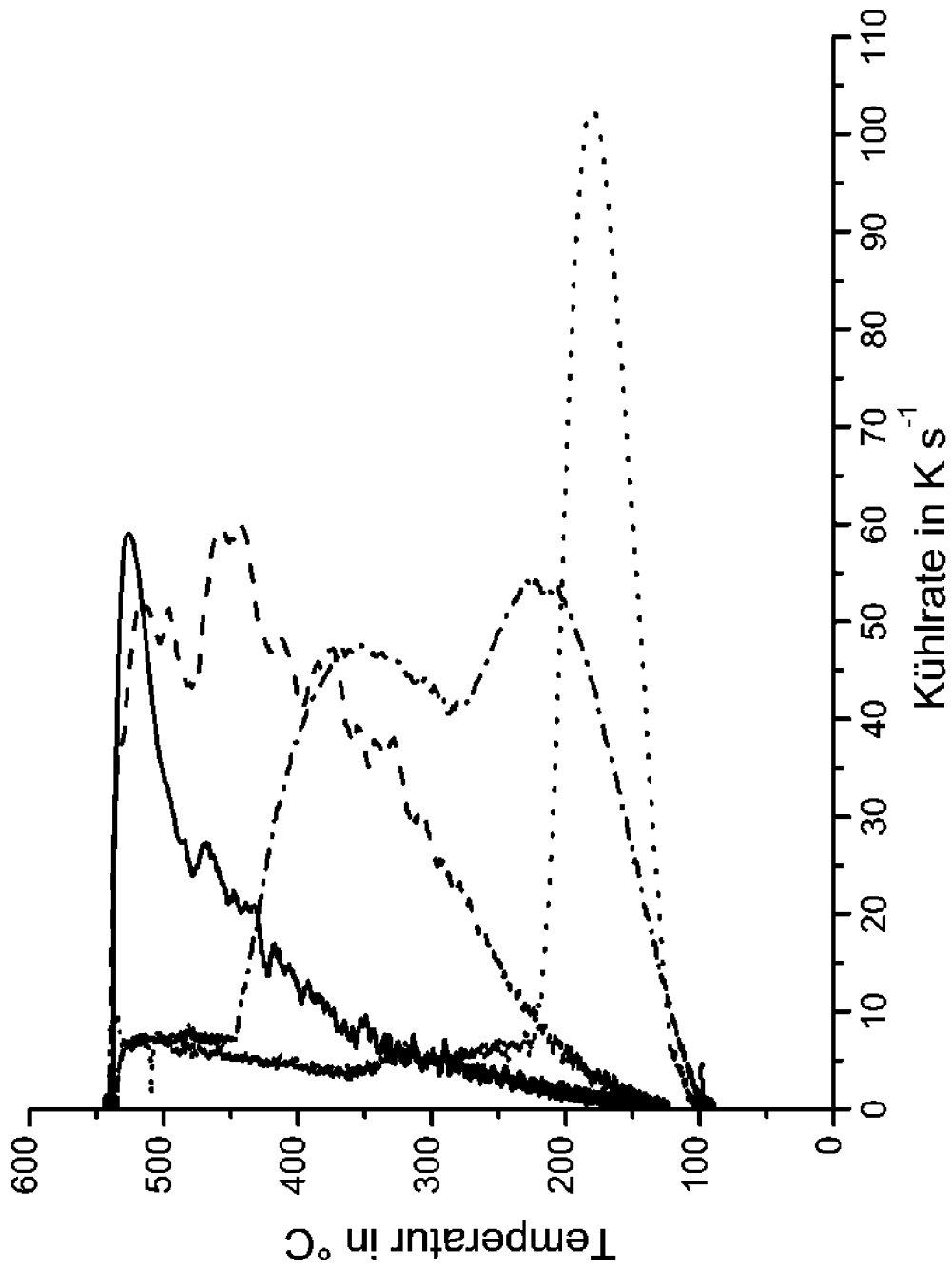


Fig. 3b

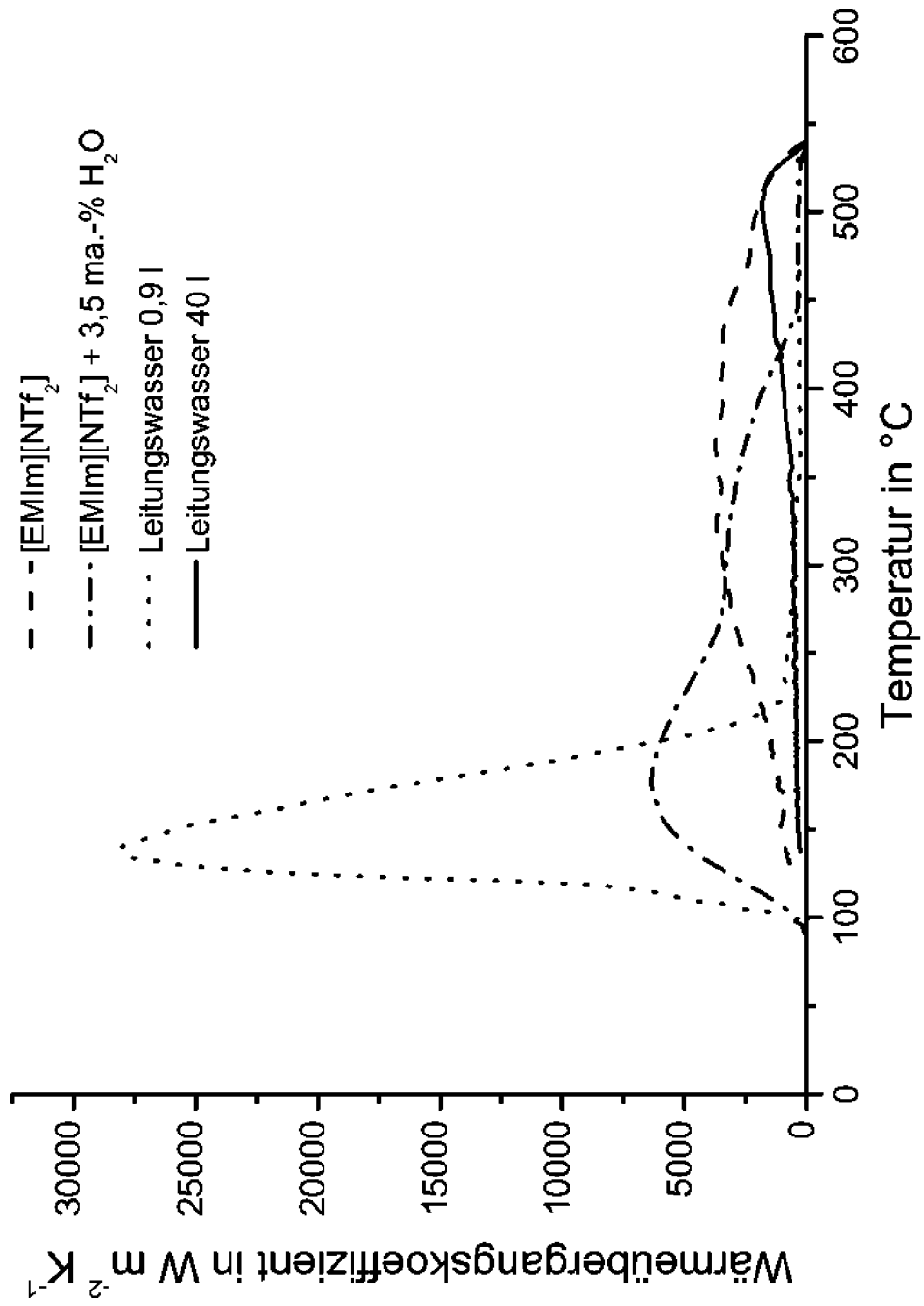


Fig. 3c

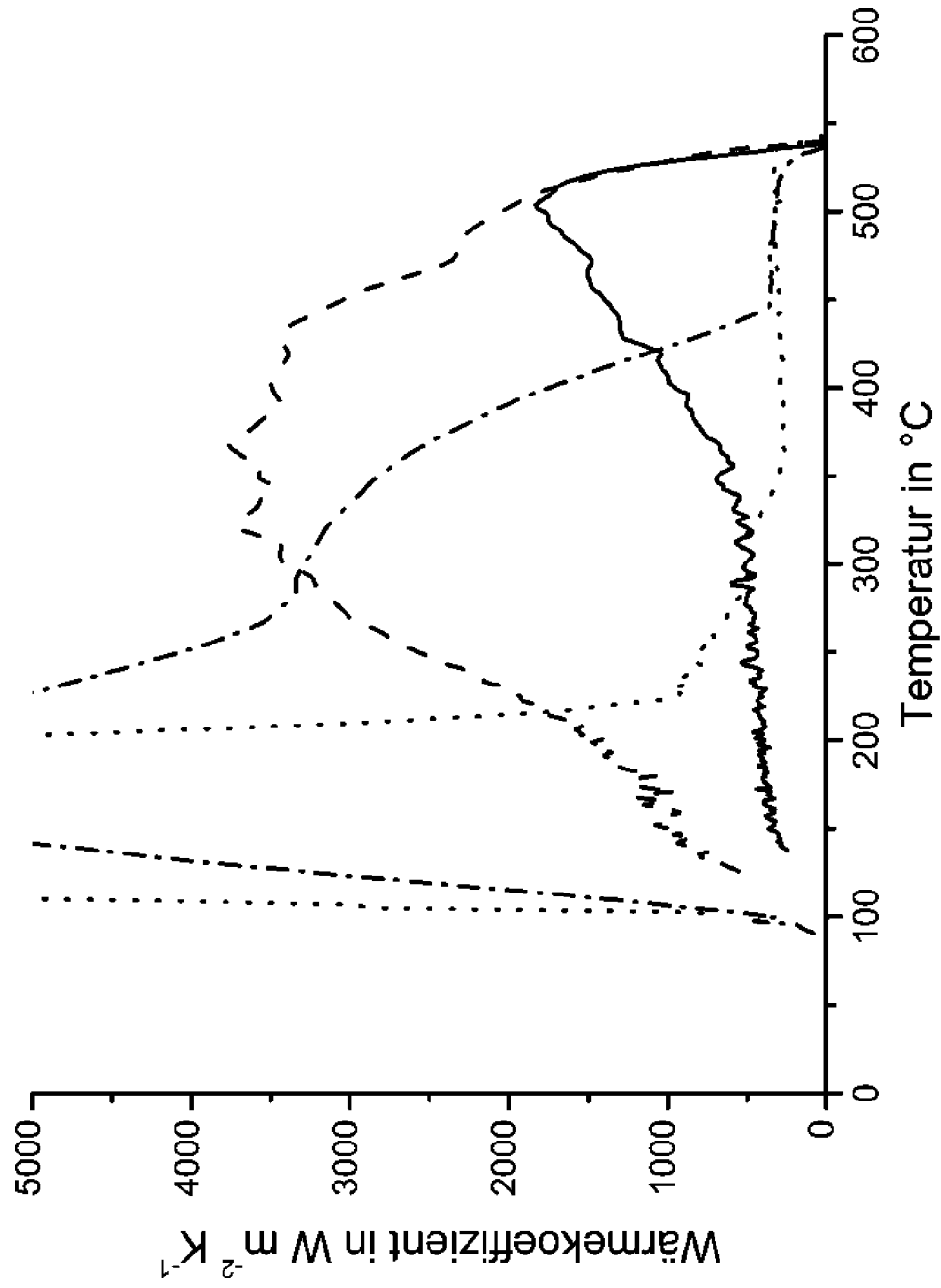


Fig. 3d

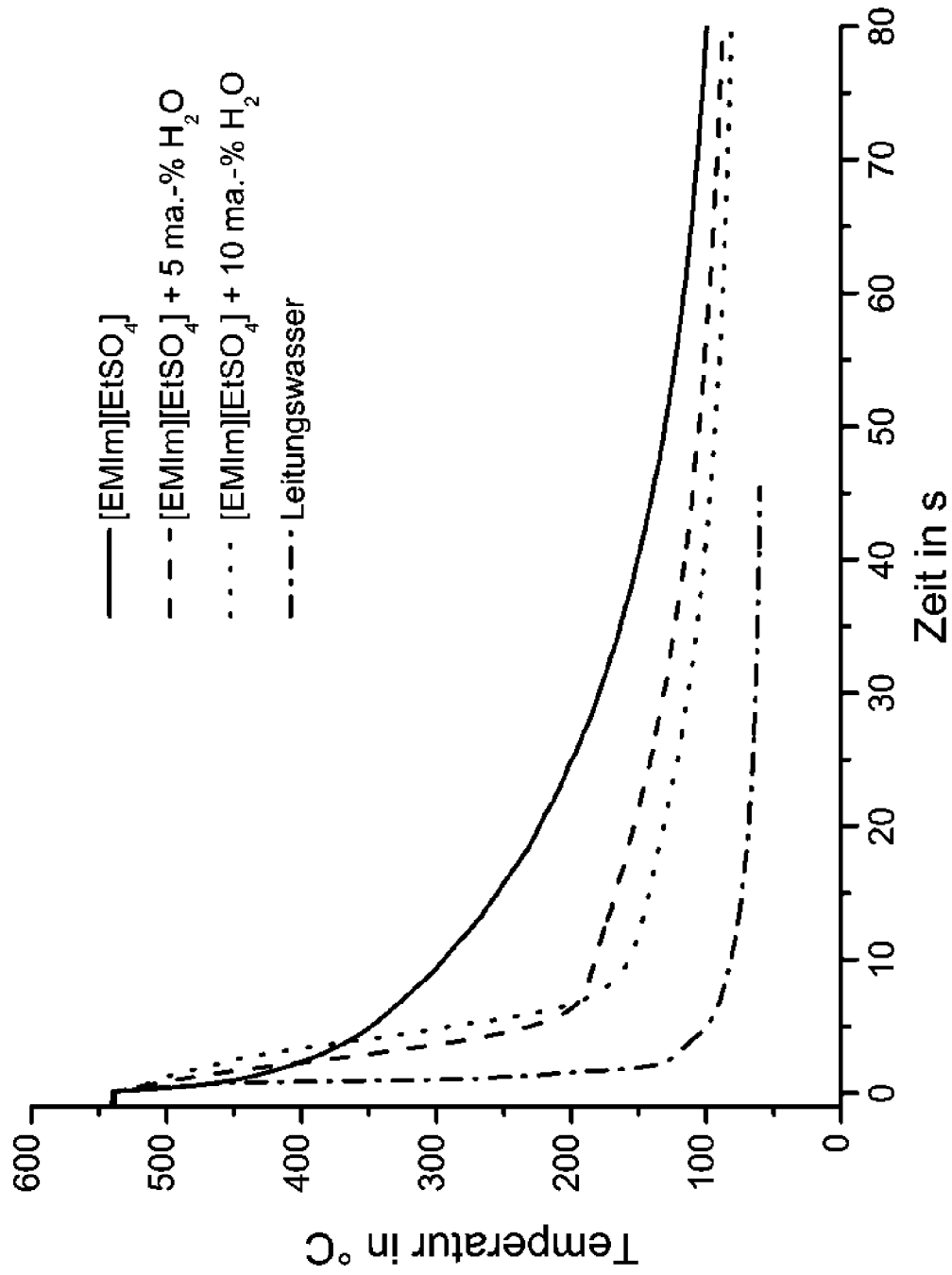


Fig. 4a

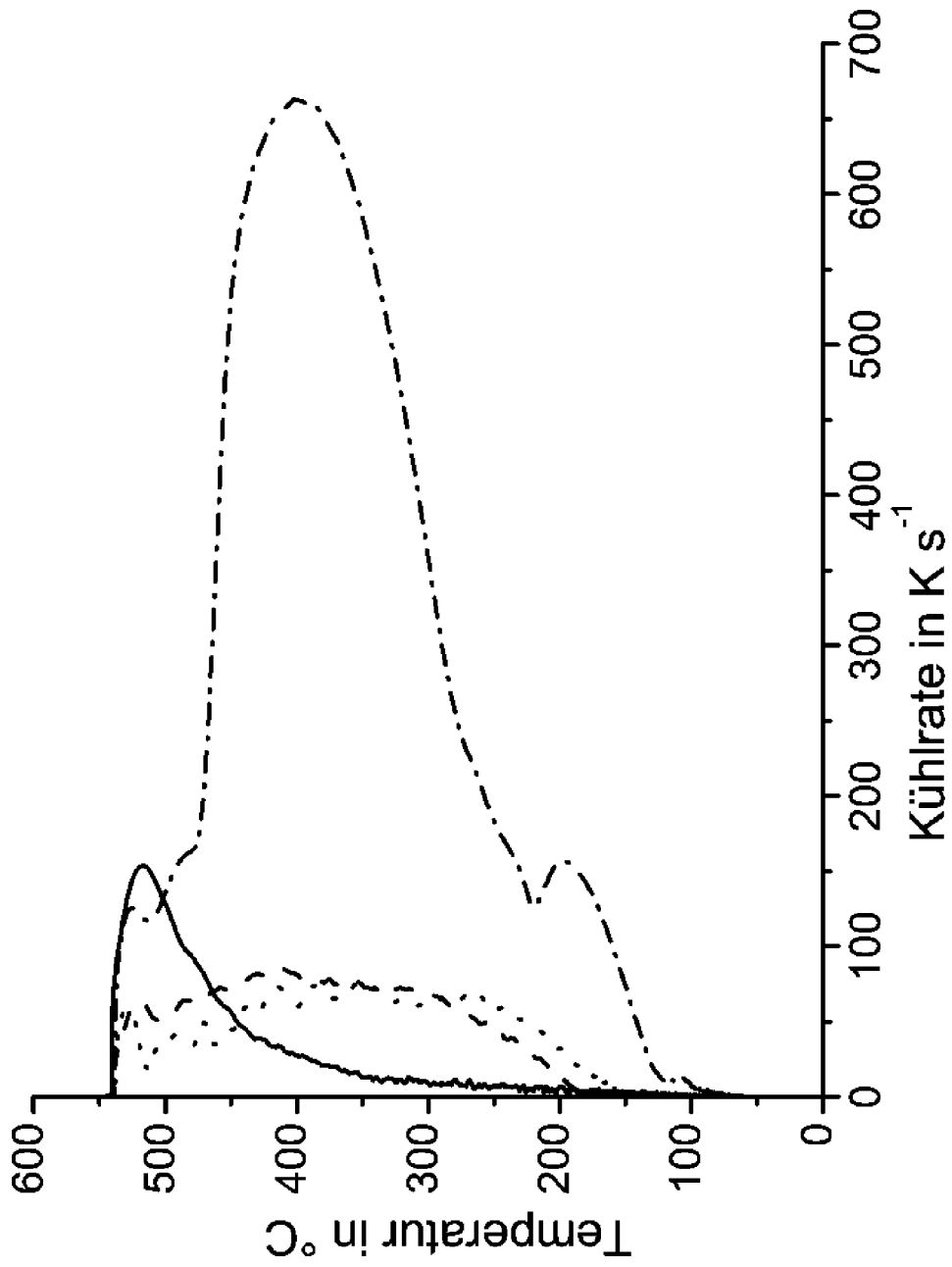


Fig. 4b

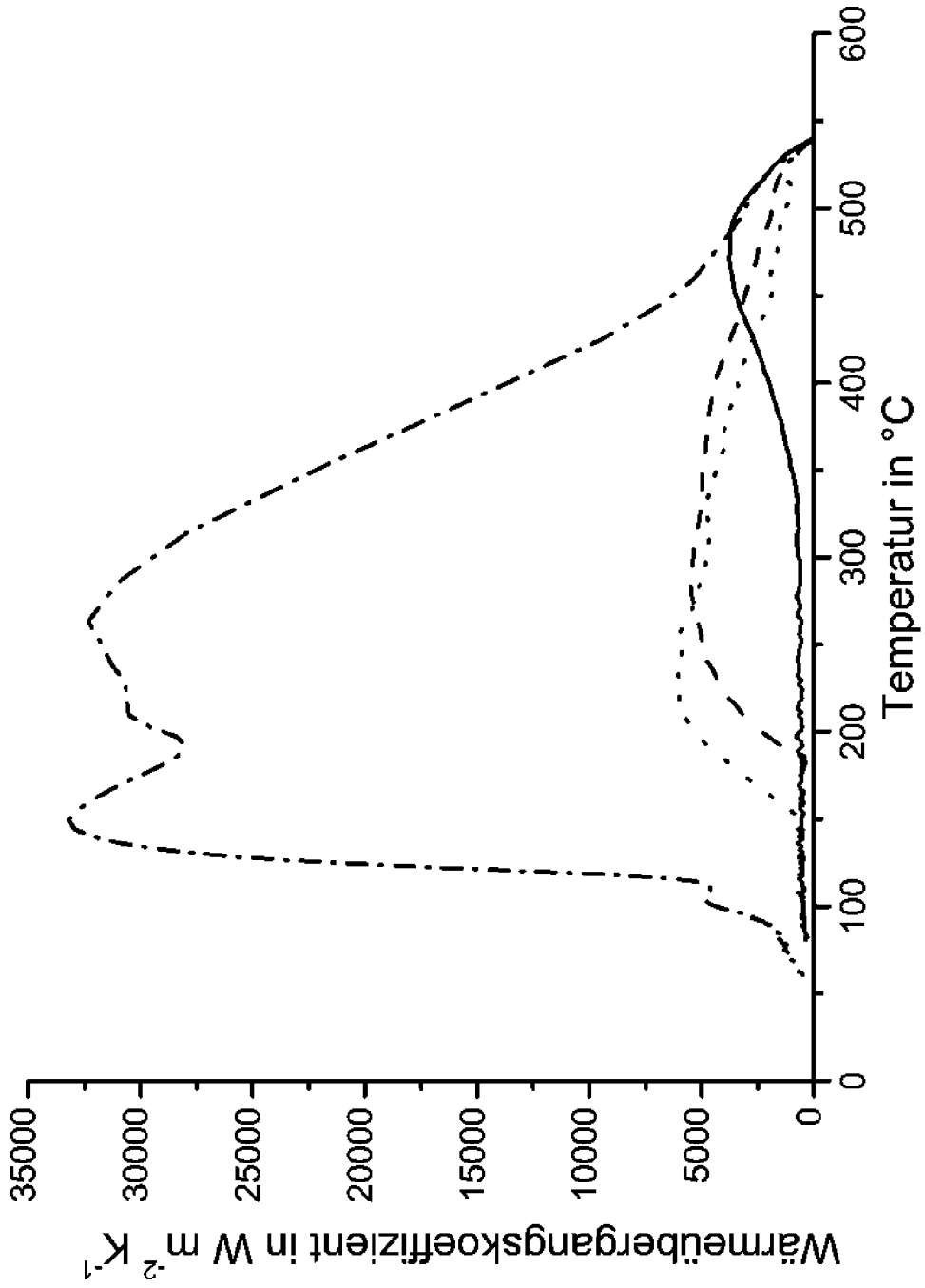


Fig. 4c

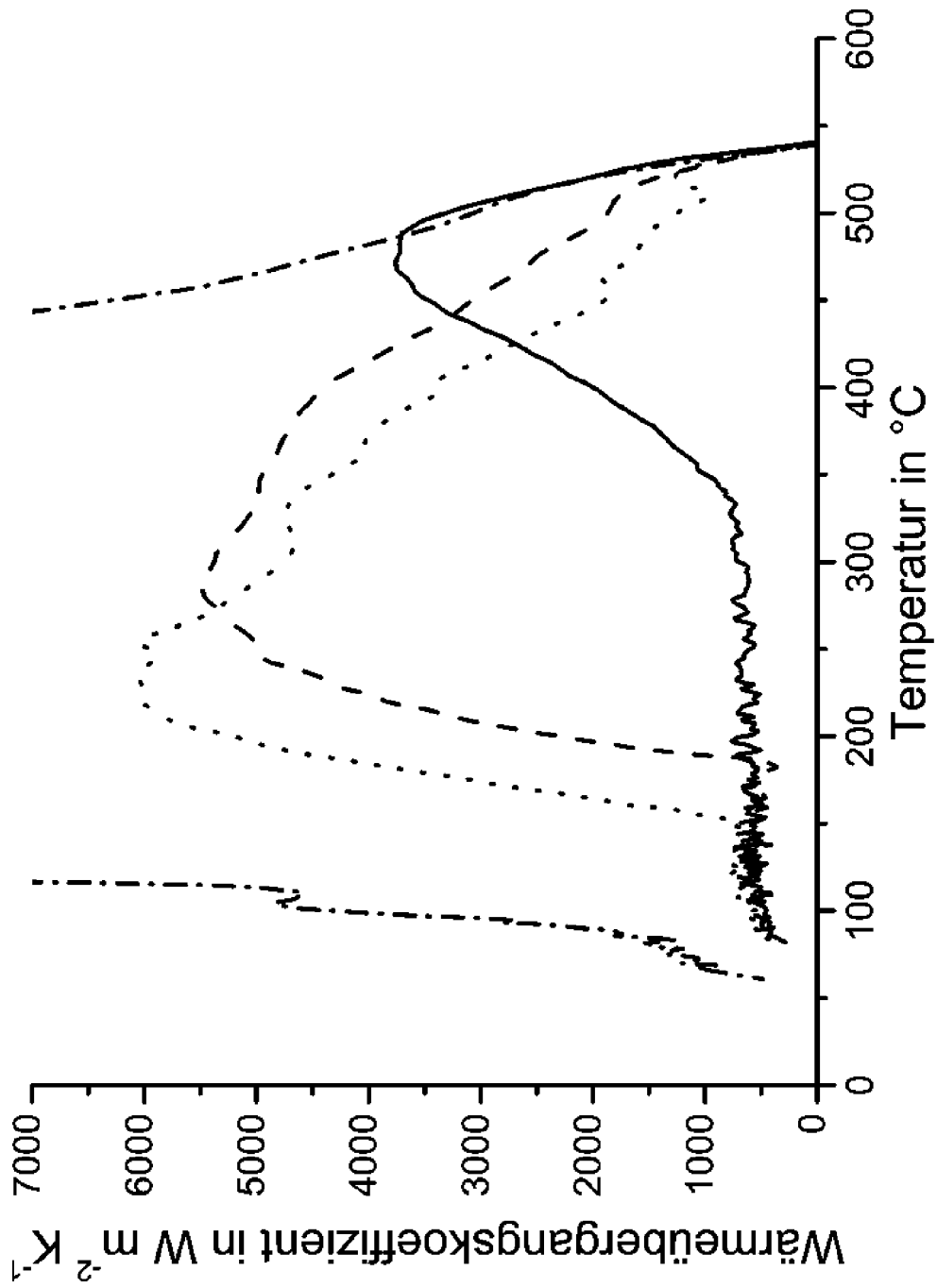


Fig. 4d

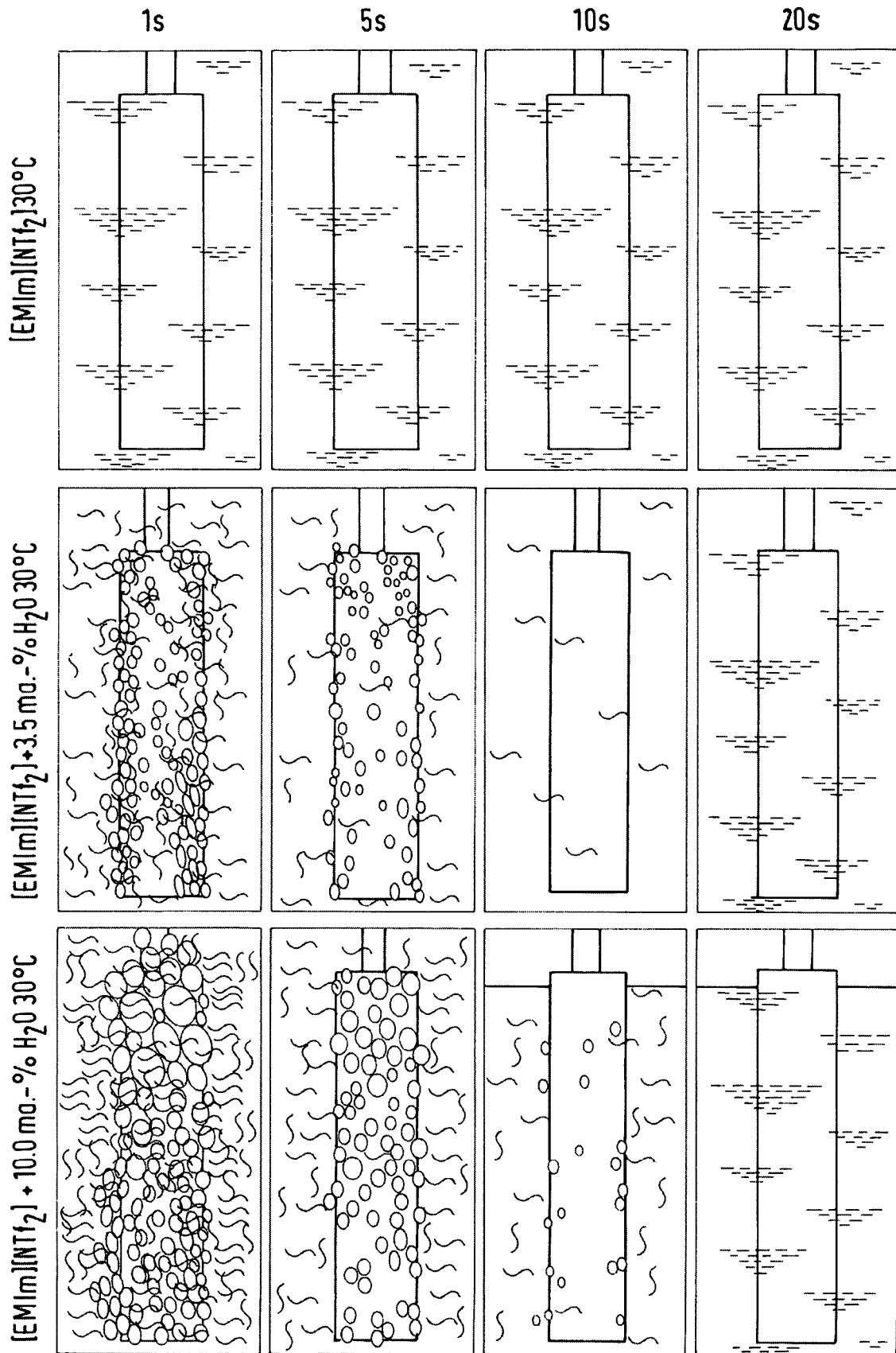


Fig.5



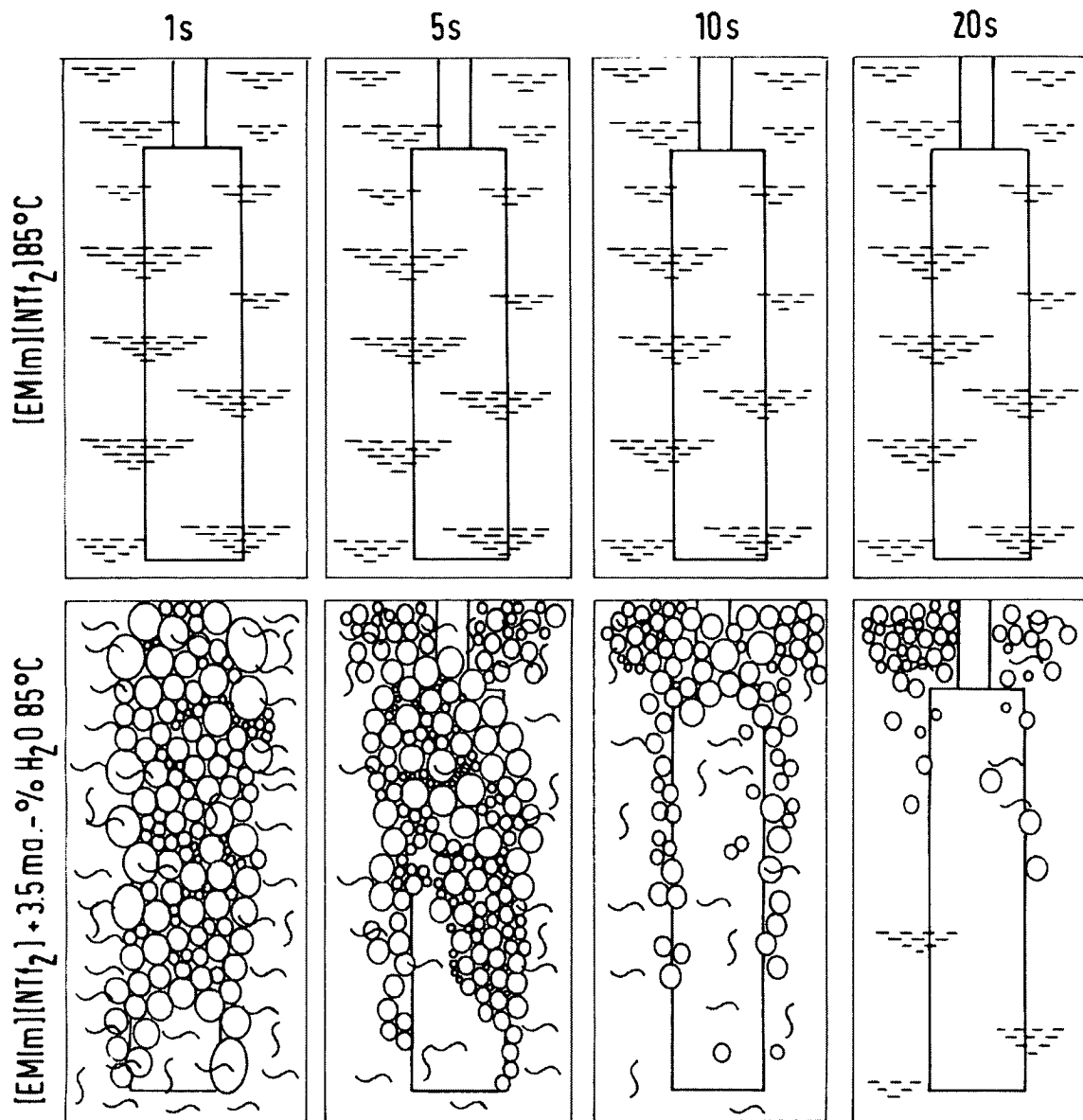


Fig.6

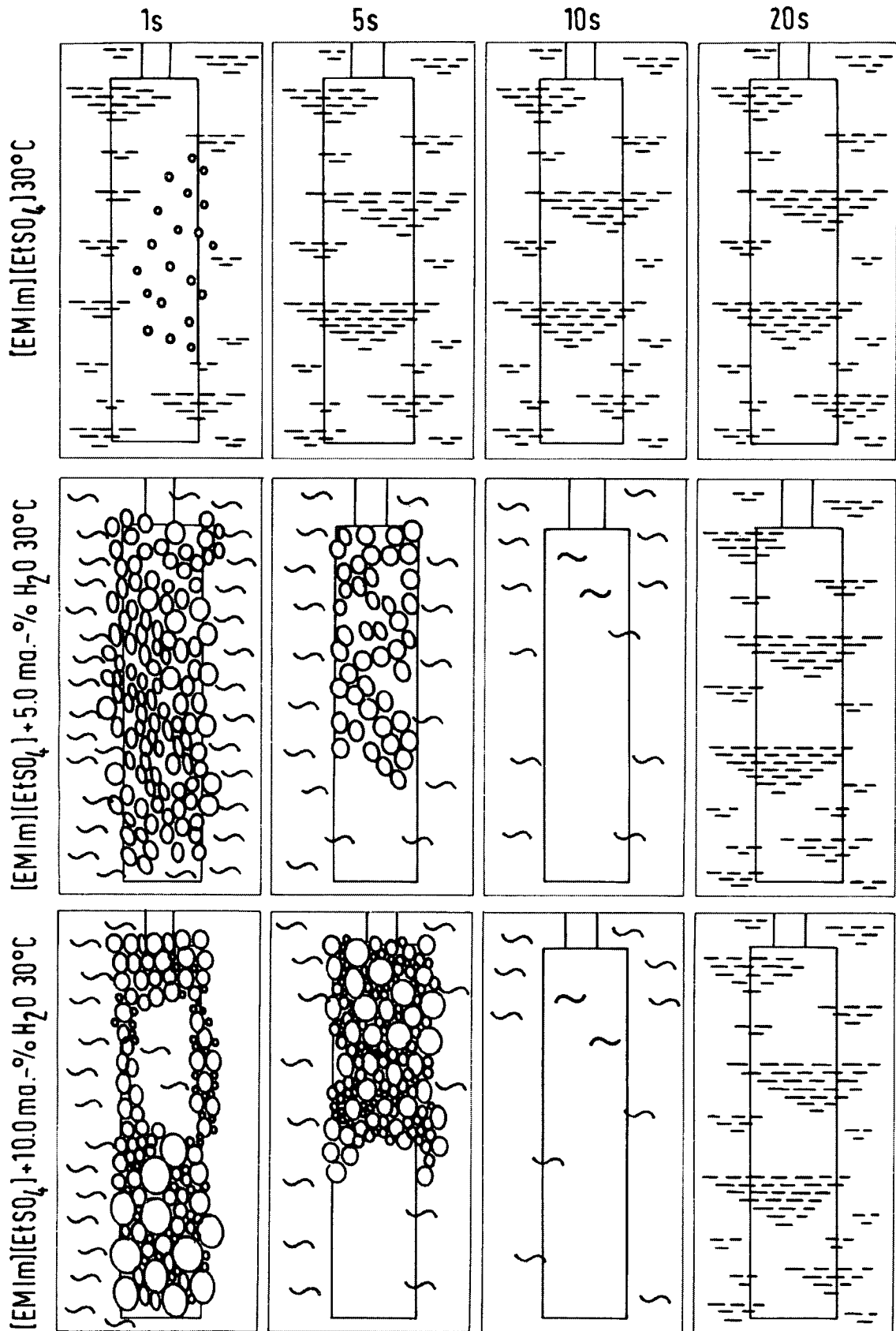


Fig.7