



## Arbeitsblatt

### **Abschrecken in wässrigen Polymerlösungen. Mechanismen und Prozesssteuerung**

AiF-Nr.: 19115N

Obmann: Thorsten Beitz

beteiligte Unternehmen:

Burgdorf GmbH & Co.KG, Fuchs Schmierstoffe GmbH, Hanomag Lohnhärtereie GmbH, Härtereie Schmidthaus, Klingelberg GmbH, Petrofer Chemie H. R. Fischer GmbH + Co. KG, ZF Industrieantriebe Witten GmbH, Rohde Schutzgasöfen GmbH, Flender GmbH, Wegener Härtetechnik GmbH, ZF Wind Power Antwerpen NV, Wärmebehandlungstechnik Martin Eschbach, Buderus Edelstahl GmbH, Reintjes GmbH

Laufzeit:

01.05.2016 – 31.10.2018

Erstelldatum:

29.04.2019

Forschungsstellen:

FS1: Leibniz-Institut für werkstofforientierte Technologien IWT

FS2: Universität Bremen- Verfahrenstechnik

Projektleiter:

Thomas Lübben (FS1)

Udo Fritsching (FS2)

Sachbearbeiter:

Matthias Castens (FS1)

Steffen Waldeck (FS2)

Forschungsvereinigung:

AWT

Projektbegleitender Fachausschuss

FA 11 (Abschrecken)

#### **Zielsetzung und Lösungsweg**

Ziel dieses Vorhabens war eine eingehende Analyse und Modellierung der Vorgänge und der zugrundeliegenden Mechanismen, die in wässrigen Polymerlösungen zur Filmbildung und zum periodischen Zusammenbruch und Wiederaufbau während des Abschreckprozesses führen. Dies wurde unter besonderer Berücksichtigung der Einflüsse von Strömungsart und Bauteilabmessung durchgeführt. Aus den gewonnenen Daten wurden Ansätze zur prozesssicheren Steuerung von Polymerabschreckungen abgeleitet, die die Arbeitssicherheit und die Prozessqualität verbessern können.

In diesem Zusammenhang wurden folgende Fragen und Teilziele bearbeitet:

- Wie erfolgt die Filmbildung zu Beginn und während der Dampfhautphase?

- Welche Faktoren begünstigen eine frühzeitige Beseitigung der Dampfhaut?
- Unter welchen Bedingungen treten die explosionsartigen Wiederbenetzungen auf und wie lassen sie sich prozesssicher vermeiden?
- Unter welchen Bedingungen kann es zur Neubildung der Dampfhaut kommen?
- Wie lässt sich die ölartige Abschreckcharakteristik im Bereich der Martensitstarttemperatur durch Modifikationen der Umwälzbedingungen optimieren?
- Wie lassen sich diese komplexen Vorgänge mechanismenbasiert modellieren?

Basierend auf dem Stand der Technik und eigenen Vorversuchen wurde bei der Planung

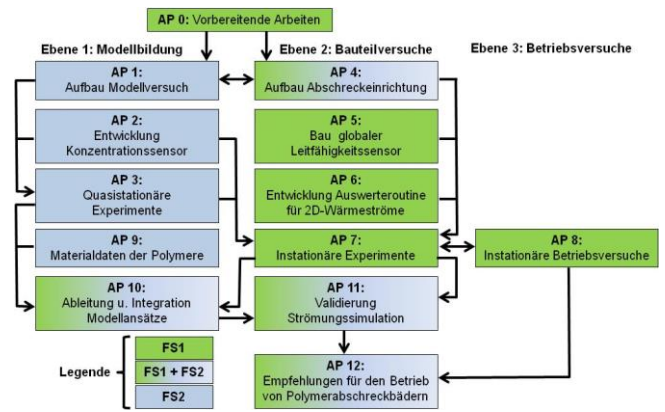
des Vorhabens die in Bild 1 dargestellte Forschungshypothese formuliert:

- Nach dem Eintauchen der heißen Bauteile in die wässrige Polymerlösung kommt es an der Bauteiloberfläche zu einer Verdampfung des Wassers und damit zu einer Dampffilmbildung. Diese Wasserverdampfung führt zu einer Aufkonzentration der Polymerlösung, die unmittelbar oberhalb des Dampffilms zur Bildung eines aufkonzentrierten Polymerfilms führen kann. Diese Anordnung wird im Folgenden als Schicht bezeichnet.
- Die schlagartige Benetzung wird durch einen lokalen Riss im Polymerfilm eingeleitet. Aus der dort einströmenden aufkonzentrierten Polymerlösung verdampft das Wasser. Die daraus resultierende Volumenvergrößerung zerstört die Schicht, was zu einer schlagartigen Benetzung des Bauteils führt. Im Anschluss kann sich dieser Vorgang mehrfach wiederholen.



**Bild 1: Hypothese für die Mechanismen des explosionsartigen Wiederbenetzens**

Das Forschungsziel wurde durch eine kombinierte experimentelle und modellbasierte Untersuchungsstrategie mit der Verzahnung wärmebehandlungstechnischer (IWT) und prozesstechnischer (Uni Bremen) Expertisen erreicht. Das Zusammenwirken der entsprechenden Arbeitspakete ist in Bild 2 im Überblick dargestellt.



**Bild 2: Übersicht der Arbeitspakete (AP) und ihr Zusammenwirken und Zuordnung der ausführenden Forschungsstelle**

Die experimentellen Arbeiten sind auf drei Ebenen abgelaufen. Auf der ersten Ebene wurde der Verdampfungsvorgang von einzelnen Polymertropfen analysiert. Hierzu wurden Polymertropfen auf eine Heizfläche (oberhalb Leidenfrosttemperatur) aufgebracht. Die Filmbildung zwischen Tropfen und Wand sowie das dynamische Tropfenverhalten wurde optisch mit Video- und Hochgeschwindigkeitsaufnahmen analysiert. Weiterhin wurde ein Modellversuch erstellt, der durch eine geregelte Heizung eine eingetauchte zylindrische Probe nahezu konstant bzw. zyklisch auf hoher Wandtemperatur hielt. Unter diesen kontrollierten Bedingungen sind die Abläufe in der Grenzschicht um die Probe einfacher zu analysieren als im instationären Fall bei reiner Abkühlung (AP 7).

Zur Charakterisierung der Konzentrationsverteilungen von wässriger Polymerlösung, Polymer, Wasser und Wasserdampf in der unmittelbaren Nähe der Probenoberfläche wurde von der FS2 ein Sensorsystem entwickelt, das lokal die Leitfähigkeit/Kapazität zwischen einer punktförmigen Sensorspitze und der Oberfläche sowie die Temperatur an der Sensorspitze erfasst (AP 2). Mit diesem Sensorsystem wurde der Fluidzustand als Funktion des Abstandes zur Probenoberfläche erfasst. Durch die kontinuierliche Messung der lokalen Leitfähigkeit als Funktion des Oberflächenabstands wurden abrupte Änderungen der Schichtzusammensetzung und damit Schichtdicken detektierbar. Ergänzend

wurden die Vorgänge durch eine High-Speed Kamera dokumentiert. Durch systematische Änderung der Proben temperatur über den gesamten relevanten Bereich wurden aus diesen Messungen Modellvorstellungen abgeleitet und in die Mehrphasen-Strömungssimulation integriert (AP 9 und AP 10). Dabei wurden die grundlegenden Unterschiede bei der Verwendung von Polymerlösungen mit normaler bzw. inverser Löslichkeit in der Wasserphase herausgearbeitet und ausführlich auf den Einfluss der wesentlichen Prozessparameter wie der Polymerkonzentration in der Lösung, deren Temperatur und die Auswirkung definiert erzeugter Anströmungen (Axial- und Radialströmung) eingegangen (siehe AP 3).

Auf der zweiten experimentellen Ebene (FS1) wurde eine Abschreckeinrichtung realisiert, die die Abschreckung von zylindrischen Teilen mit verschiedenen Durchmessern bis zu einem Gewicht von 18 kg mit definierten Anströmarten ermöglicht. Als relevante Anströmarten wurden die axiale Vorbeiströmung, die Zirkularströmung um den Zylinder herum und die radiale Anströmung in Form einer Jet-Strömung realisiert (AP 4). Die Abkühlung wurde durch randnahe Temperaturmessungen in verschiedenen Zylinderhöhen dokumentiert. Ferner wurde ein Auswerte-Tool entwickelt, das die Verteilung der Oberflächentemperatur unter Berücksichtigung von radialen und axialen Wärmeströmen als Funktion der Abkühldauer ermittelt (siehe AP 6). Zudem wurde eine Einrichtung zur Messung des globalen Leitwerts zwischen Probe und einer umgebenden Elektrode in Anlehnung an die Arbeiten von

Tensi [Ten85] in die Abschreckeinrichtung integriert (AP 5). Zur visuellen Dokumentation wurden die Abschreckvorgänge auch auf dieser Ebene mittels Videokamera gefilmt. Weiterhin wurde ein Hydrophon zur Erfassung der Schallemissionen während des Abschreckvorgangs in die Abschreckeinrichtung integriert.

Die Ergebnisse aus AP 1, AP 3 und AP 7 machten einerseits eine Beurteilung der Modellansätze möglich (AP 11). Andererseits wurden durch die systematischen Variationen der relevanten Parameter Bereiche identifiziert, die eine unzureichende Reproduzierbarkeit der Abkühlung bzw. wiederholte explosionsartige Wiederbenetzungen aufweisen.

Reale Bauteile in der Industrie können sehr viel größer und schwerer sein als im Labormaßstab. Um einen Anschluss der Laboruntersuchungen (AP 3 und AP 7) an diese Verhältnisse zu erhalten, wurde im Rahmen von Betriebsversuchen ein Bauteil mit einem Gewicht von 78 kg mit Thermoelementen bestückt und verschiedene Abkühlverläufe ermittelt. Parallel wurden die Schallemissionen dieser Abschreckprozesse dokumentiert (AP 8). Unter Verwendung der Zusammenhänge zwischen optischen und akustischen Informationen, die bei den Untersuchungen in den AP 3 und AP 7 gewonnen wurden, konnten Informationen über das Benetzungsverhalten abgeleitet werden.

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden im letzten Schritt Empfehlungen für den Aufbau und den Betrieb von Polymer-Abschreckbädern erarbeitet. (AP 12).

## Ergebnisse

Die Modellversuche und der entwickelte Konzentrationssensor haben gezeigt, dass die Polymerkonzentration nahe der Phasengrenzfläche ansteigt. Weiterhin konnte nachgewiesen werden, dass die Konzentrationserhöhung durch Verdampfen des Wassers entsteht.

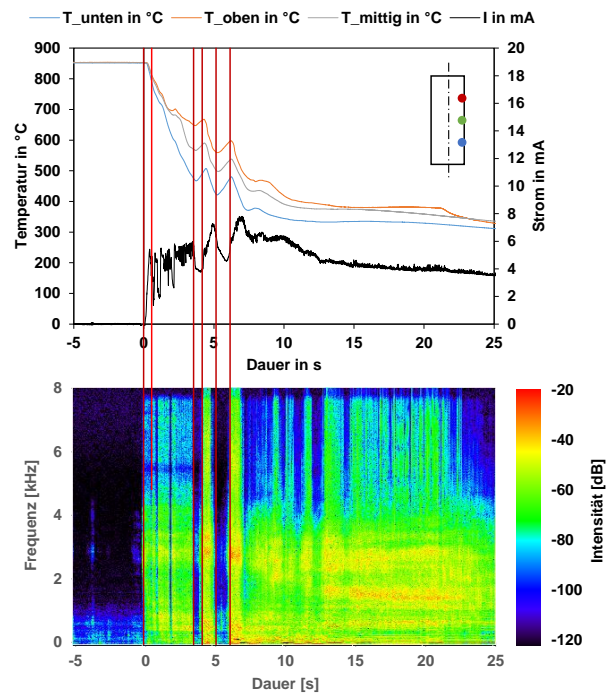
Die Beobachtung der unteren Stirnfläche am induktiv beheizten Zylinder hat gezeigt, dass

die Dampfhaut über die gesamte Fläche schlagartig zusammenbricht und eine Benetzung stattfindet. Als Konsequenz tritt eine rasche Dampfbildung auf, wodurch kleine Blasen und/oder Polymerstücke bzw. hochkonzentrierte Bestandteile explosionsartig von der Oberfläche abgestoßen werden. Im Folgenden wachsen die gebildeten Dampfblasen schnell an und verbinden sich zu einem neuen Dampffilm. Beobachtungen mittels

Hochgeschwindigkeitskamera (20.000 Bilder/s) haben ergeben, dass die erste Störung der Dampfhaut stets an der Kante der Stirnfläche auftritt und sich dann nahezu schlagartig kreisförmig entlang der Kante ausbreitet. Erst anschließend bricht der Film in radialer Richtung, d.h. zum Zentrum hin, zusammen.

Der Aufbau der Abschreckeinrichtung für Bauteilversuche mit insgesamt fünf verschiedenen Innenaufbauten zur Erzeugung definierter Anströmungen hat die Durchführung eines breiten Versuchsspektrums unter besonderer Berücksichtigung der Einflüsse von Strömungsart und Bauteilabmessung ermöglicht. Die dabei eingesetzte Kombination von Abkühlverlaufsmessung, visueller Beobachtung, Messung des globalen Leitwerts und Erfassung der Geräuschentwicklung durch ein Hydrophon hat eine breite Charakterisierung der Vorgänge bei der Abschreckung in wässrigen Polymerlösungen ermöglicht. Aus den Ergebnissen der Bauteilversuche konnten vier Basisfälle extrahiert werden. Daraus wurde eine Systematik erarbeitet, die ausgehend von den oben erwähnten Messgrößen Zusammenhänge zwischen den untersuchten Einflussgrößen und dem resultierenden Fall ermöglicht. Bild 3 zeigt exemplarisch einen dieser Fälle, der durch das Auftreten von explosiven Filmzusammenbrüchen in Kombination mit Wiedererwärmungen charakterisiert wird. In Tabelle 1 ist die Intensität dieses Effekts qualitativ für alle untersuchten Kombinationen von Anströmungsart, Strömungsgeschwindigkeit, Probenmasse, Polymertyp, Polymerkettenlänge und Badtemperatur zusammengefasst. Demnach führen das kurzkettrige PVP-KK und das PAG allenfalls zu leichten Wiedererwärmungen. Sehr ausgeprägt ist der Effekt beim langkettigen PVP. Er fällt tendenziell bei axialer Anströmung geringer aus und lässt sich dann durch eine erhöhte Strömungsgeschwindigkeit in den allermeisten Fällen vermeiden.

Einschränkend ist anzumerken, dass eine unzureichende Reproduzierbarkeit der Abkühl-



**Bild 3: Fall 4: Abkühlung mit Filmneubildungen und Wiedererwärmungen (50 mm, PVP-LK, axial 0,14 m/s, 25°C): oben: Temperatur und Strom zwischen Probe und Sensor; unten: Frequenzspektrum der Geräuschentwicklung**

Art	Geschw. [m/s]	Intensität der Wiedererwärmung									
		Masse 0,06 kg			Masse 2 kg			Masse 18 kg		Masse 78 kg	
		PVP KK	PVP LK	PAG	PVP KK	PVP LK	PAG	PVP LK	PAG	PAG	
		20 °C	20 °C	35 °C	25 °C	35 °C	25 °C	35 °C	35 °C	35 °C	35 °C
axial	0.5										
	0.25										
radial	0.5										
	0.25										
zirkular	0.5										
	0.25										
Laborversuch					Betriebsversuch						

keine  
 leichte  
 mittlere  
 starke

Masse 0,06 kg: Inconel 600, ø 12,5 × 60 in mm (VF Smart Quench Tes)  
 Masse 2 kg: 1.4305, ø 50 × 133 in mm  
 Masse 18 kg: 1.4305, ø 110 × 240 in mm  
 Masse 78 kg: 1.4305, ø 150 × 580 in mm (Betriebsversuche)

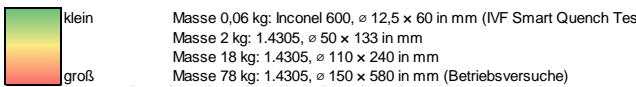
**Tabelle 1: Intensität der Wiedererwärmungen**

verläufe bei vielen Parameterkombinationen eine prozesssichere Vermeidung des explosiven Filmzusammenbruchs und der Wiedererwärmungen nicht möglich macht. Tabelle 2 dokumentiert exemplarisch neben den Mittelwerten auch die Streuungen der  $t_{8/5}$ -Zeiten für die verschiedenen Versuchsvarianten. Diese Größe ist bei zirkularer Umströmung kritisch zu sehen. Die extremen Werte gehen dabei auf Abkühlverläufe mit ausgeprägten Wiederbenetzungsfronten zurück.



Art	Geschw. [m/s]	mittlere t <sub>8/5</sub> -Zeit (Oberfläche) [s]											
		Masse 0,06 kg			Masse 2 kg			Masse 18 kg			Masse 78 kg		
		PVP KK	PVP LK	PAG	PVP KK	PVP LK	PAG	PVP LK	PAG	PVP LK	PAG	PAG	
		20 °C	20 °C	35 °C	25 °C	55 °C	25 °C	55 °C	35 °C	35 °C	35 °C	35 °C	
axial	0.5				0.5	1.1	0.8	1.1	1.0	5.2	5.7		
	0.25				0.5	2.8	1.6	4.4	3.4	14.3	7.8		
radial	0.5				0.5	3.3	1.5	6.9	7.9	2.5	1.7		
	0.25				0.5	6.0	1.6	17.2	26.5	3.7	8.8		
zirkular	0.5				0.8	17.9	7.0	53.6	23.2				
	0.25				0.5	16.2	10.0	44.7	40.7				
Laborversuch											Betriebsversuch		13.3

Art	Geschw. [m/s]	Range t <sub>8/5</sub> -Zeit (Oberfläche) [s]											
		Masse 0,06 kg			Masse 2 kg			Masse 18 kg			Masse 78 kg		
		PVP KK	PVP LK	PAG	PVP KK	PVP LK	PAG	PVP LK	PAG	PVP LK	PAG	PAG	
		20 °C	20 °C	35 °C	25 °C	55 °C	25 °C	55 °C	35 °C	35 °C	35 °C	35 °C	
axial	0.5				0.6	2.4	0.5	1.6	0.4	6.9	7.4		
	0.25				0.3	5.1	5.1	3.6	5.3	21.3	12.3		
radial	0.5				0.2	6.1	0.9	5.0	35.0	1.6	1.2		
	0.25				0.2	4.9	2.2	26.2	33.2	3.5	1.6		
zirkular	0.5				2.4	23.2	6.8	14.9	11.5				
	0.25				0.7	22.0	9.7	18.8	57.0				
Laborversuch											Betriebsversuch		9.6



**Tabelle 2: Mittelwert und Range der t<sub>8/5</sub>-Zeit berechnet auf Basis der Oberflächentemperaturen**

**Zusammenfassung**

Die Ergebnisse der Modellversuche stützen die Forschungshypothese zur Filmbildung zu Beginn und während der Dampfhaupphase. Allerdings konnte das Auftreten eines Risses im Polymerfilm nicht direkt beobachtet werden. Auf der anderen Seite spricht der Ort der beobachteten Störung – Kante der

Stirnfläche – durchaus dafür, dass es sich dabei um ein Aufreißen des Films handeln kann, da an dieser Stelle die Oberflächenspannung für eine Reduktion der Polymerfilmdicke sorgen sollte.

Die experimentellen Untersuchungen auf Bauteilebene und im Rahmen der Betriebsversuche haben gezeigt, dass die Abkühlverläufe bei Polymerabschreckung in vielen untersuchten Fällen großen Streuungen unterliegen und daher schwer zu bewerten sind.

Bei der Abschreckung in wässrigen PVP-Lösungen ist eine **simultane** Reduzierung der t<sub>8/5</sub>-Zeit, der zugehörigen Range und das Auftreten von Wiedererwärmungen durch eine Reduzierung der Kettenlänge des Polymers und der Badtemperatur möglich.

Für PAG-Lösungen können die Abkühldauer, die zugehörige Range und das Auftreten von Wiedererwärmungen in vielen untersuchten Varianten **simultan** durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit erreicht werden. Hinsichtlich der Strömungsart sollten vornehmlich axiale Strömungen verwendet werden

**Danksagung**

Das IGF-Vorhaben Nr. 19115N der Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik e. V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

**Veröffentlichungen**

Waldeck S.; Castens M.; Riefler R.; Frerichs, F.; Lübben, Th.; Fritsching, U.: Mechanisms and Process Control for Quenching with Aqueous Polymer Solutions. Eingereicht bei HTM

Kontakt:

**Forschungsstelle 1:**

Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT  
 Hauptabteilung Werkstofftechnik  
 Badgasteiner Str. 3  
 28359 Bremen  
 Dr.-Ing. Thomas Lübben, [luebben@iwt-bremen.de](mailto:luebben@iwt-bremen.de), Tel.: +49 421 218 51321

**Forschungsstelle 2:**

Universität Bremen  
 Fachbereich Produktionstechnik  
 Fachgebiet Verfahrenstechnik  
 Postfach 330440  
 28334 Bremen  
 Prof. Dr.-Ing. Udo Fritsching, [ufri@iwt.uni-bremen.de](mailto:ufri@iwt.uni-bremen.de), Tel.: +49 421 218 51230