TU Clausthal

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

Dissertation

RENÁTA VIŠČOROVÁ

Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Spritzwasserkühlung unter Berücksichtigung des Einflusses der Verzunderung

Institut für Metallurgie

2007

Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Spritzwasserkühlung unter Berücksichtigung des Einflusses der Verzunderung

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Renáta Viščorová
aus Ostrava

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

24. Januar 2007

Vorsitzender der Promotionskommission:
Univ.-Prof. Dr.rer.nat. Wolfgang Schade
Hauptberichterstatter:
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer
Berichterstatter:
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Reinhard Scholz

Die Arbeit wurde am Institut für Metallurgie der TU Clausthal angefertigt.

Vorwort

Diese Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Metallurgische Prozesstechnik des Instituts für Metallurgie der Technischen Universität Clausthal.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer für die Möglichkeit der Anfertigung der Dissertation, die Unterstützung und Betreuung dieser Arbeit. Die zahlreichen, interessanten Diskussionen gaben mir wertvolle Anregungen für die Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Reinhard Scholz, Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik, danke ich für die bereitwillige Übernahme des Korreferates und die damit verbundenen Mühen, die reichhaltige Unterstützung sowie für die zahlreichen Gespräche.

Ich danke weiterhin den Kollegen und Mitarbeitern der beiden Institute für die freundschaftliche und kooperative Zusammenarbeit. Frau Dr.-Ing. Tanja Damjanovic gilt mein besonderer Dank für die Thermogravimetrische Untersuchung meiner Proben. Mein Dank gilt ebenso den technischen Angestellten der Institute die mir durch ihre tatkräftige Unterstützung sehr geholfen haben. Mein besonderer Dank gilt in diesem Zusammenhang Herrn Herbert Hillebrecht.

Mein Dank gilt auch den Steuerzahlern, die es ermöglichten, diese Arbeit anzufertigen (BMWi, AiF Vorhaben Nr. 13933N, VDEh Gesellschaft zur Förderung der Eisenforschung).

Nicht zuletzt möchte ich dem Dr. rer.nat. Jens Wendelstorf für zahlreiche interessante Diskussionen, nicht nachlassende Unterstützung, seine unendliche Geduld und sein Verständnis ganz herzlich danken.

Abschließend möchte ich mich besonders bei meiner Familie bedanken. Sie hat mich während der Entstehung dieser Arbeit immer wieder motiviert und mir dadurch den nötigen Rückhalt gegeben. Ihnen ist diese Arbeit gewidmet.

© 2007 Renáta Viščorová
Jede Verwendung von Texten und Abbildungen, auch auszugsweise, ist ohne die schriftliche Zustimmung der Rechte-Inhaberin nicht gestattet. Insbesondere gilt das für die Vervielfältigung, Übersetzung oder die Verwendung in elektronischen Systemen.

Kurzfassung:

Bei der Herstellung von Stahlprodukten führen die Reaktionen der unterschiedlichen Atmosphären mit der Stahloberfläche zur Zunderbildung. Diese wurde entsprechend ihrer Bedeutung umfangreich untersucht. Trotzdem ist der Ver- und Entzunderungsprozess bei der Stahlherstellung aufgrund der Vielzahl wechselwirkender Parameter nicht in ausreichendem Maße kontrollierbar und stellt ein Kernproblem dar. Dies gilt insbesondere für die Zusammenhänge zwischen Verzunderung und Wärmeabfuhr. Die Zunderschicht bildet einen Widerstand für den Wärmetransport und sie beeinflusst die Wärmeabstrahlung von der Oberfläche. Zur Quantifizierung dieser Wechselwirkung wurden Zunderwachstum und der Wärmeübergang mit dem Ziel der Beschreibung in Form eines Zunderwachstumsgesetzes und eines effektiven Wärmeübergangskoeffizienten untersucht. Diese verbesserte Beschreibbarkeit ist von grundlegender Bedeutung für die Auslegung von Kühleinrichtungen. Zudem sind die bereitgestellten experimentellen Methodiken auch bei der Lösung der dabei auftretenden konkreten technischen Aufgabenstellungen nutzbar.

Experimentell wurde sowohl die Verzunderung, als auch der Wärmeübergang bei der Spritzkühlung untersucht. Die Ergebnisse der Verzunderungsuntersuchungen lassen sich im wesentlichen in Form eines Zunderwachstumsgesetzes darstellen, welches eine Berechnung der Zunderschichtdicke aus den Parametern Temperatur und Verzunderungszeit gestattet.

Der Wärmeübergang bei der Spritzkühlung wurde in Abhängigkeit von den Primärparametern Oberflächentemperatur und Wasserbeaufschlagungsdichte untersucht. Dabei konnte eine analytische Anpassungsformel für alle relevanten Bereiche der primären Prozessparameter gefunden werden. Zusätzlich wurde ein Verfahren abgeleitet und experimentell verifiziert, welches auch die Beschreibung des Wärmeübergangs an verzunderten Oberflächen gestattet.

Dieses Konzept des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten gestattet eine direkte Anwendung der Ergebnisse. Da die Zunderablösung vor und während der Abkühlung zu einer lokalen Schwankung der Wärmeübergangsbedingungen führt, wurde ferner die Statistik des lokalen Wärmeübergangs untersucht.

Die vorliegenden Ergebnisse können sofort und unmittelbar zur Auslegung und Optimierung von Kühleinrichtungen verwendet werden. Die entwickelten experimentellen Methoden können zur genauen Messung von Verzunderung und Wärmeübergang für spezifische Anwendungsfälle, und damit zur Entwicklung neuer Kühltechniken, verwendet werden.

Im Rahmen der Arbeit wurde somit die Möglichkeit geschaffen, sowohl die Verzunderung, als auch den Wärmeübergang an verzunderten Oberflächen im Voraus rechnerisch zu ermitteln. Die bereitgestellten quantitativen Zusammenhänge für den Wärmeübergang bei der Spritzkühlung stellen einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung der rechnerischen Auslegbarkeit von Kühltechniken dar.

Abstract:

During the production of steel products the reactions of different atmospheres with the steel surface leads to a scale formation,which was extensively investigated. Nevertheless, due to the multiplicity of interacting parameters, the scaling and descaling process during steelmaking is not sufficiently controllable and remains a key problem. This applies in particular for the interaction between scaling and heat transfer. The oxide layer forms a resistance for the heat transport and it affects the thermal radiation of the surface. For a quantification of this interaction, scale growth and heat transfer were investigated with the goal of a description in form of a scale growth law and an effective heat transfer coefficient. This improved describability is of a fundamental meaning for the design of cooling equipment. The provided experimental methodologies are also useable for the solution of specific technical tasks occuring thereby.
Both scaling, and heat transfer during spray cooling was examined experimentally. The results of the scaling investigations can be essentially represented in form of a scale growth law, which allows for the computation of the oxide layer thickness from the parameters temperature and scaling time.
The heat transfer during spray cooling as a function of the primary parameters surface temperature and water mass flux density was examined. An analytic fit formula for all relevant ranges of the primary process parameters was found. Additionally a procedure was derived and verified experimentally, which permits the description of the heat transfer at scaled surfaces.
This concept of an effective heat transfer coefficient permits a direct application of the results. As scale separation before and during the cooling implies a local fluctuation of the heat transfer conditions, the statistics of the local heat transfer were investigated.
The available results can be used immediately and directly for the design and optimization for cooling equipment. The developed experimental methods for the accurate measurement of scaling and heat transfer can be used for specific applications, and thus for the development of new cooling techniques.
In the context of this work, the possibility to predict both scaling and the heat transfer on scaled surfaces was created. The provided quantitative context for the heat transfer during spray cooling forms a substantial contribution to the improvement of cooling techniques by computational design.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung und technisch wissenschaftliche Problemstellung **1**
1.1 Spritzkühlung heißer Oberflächen . . . 2
1.1.1 Verdampfungs- oder Nebelkühlung . . . 2
1.1.2 Wasserstrahl- oder Laminarkühlung . . . 3
1.2 Verzunderung von Stahloberflächen . . . 4
1.3 Wechselwirkung von Zunderbildung und Kühlvorgängen . . . 5

2 Stand der Technik **7**
2.1 Verzunderung von Stahlwerkstoffen . . . 7
2.1.1 Das parabolische Zeitgesetz . . . 7
2.1.2 Das lineare Zeitgesetz . . . 9
2.1.3 Oxidationsmechanismus . . . 10
2.1.4 Diffusionsmodell der Verzunderung . . . 11
2.1.5 Einfluss der Legierungselemente . . . 13
2.1.6 Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes . . . 13
2.1.7 Einfluss der Luftgeschwindigkeit . . . 13
2.1.8 Thermische Eigenschaften von Zunderschichten . . . 14
2.2 Wärmeübergang bei der Spritzkühlung . . . 17
2.2.1 Die Oberflächentemperatur T_O . . . 18
2.2.2 Die Wasserbeaufschlagung . . . 19
2.2.3 Die sekundären Parameter des Wärmeübergangs . . . 20
2.3 Wärmeübergang bei der Spritzwasserkühlung von verzunderten Oberflächen . . 22
2.3.1 Effekt der Abkühlgeschwindigkeit . . . 23
2.3.2 Korrelationen für den Wärmeübergang bei der Spritzkühlung . . . 27

3 Untersuchung der Verzunderung von Stahlwerkstoffen **31**
3.1 Messung der Verzunderung . . . 31
3.1.1 Verzunderungsexperimente im Rohrofen . . . 31
3.1.2 Thermogravimetrische Untersuchungen . . . 36
3.1.3 Vergleich der unterschiedlichen Messmethoden . . . 37
3.1.4 Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes . . . 38
3.1.5 Zunderwachstumsgesetz . . . 39
3.2 Untersuchung der Zunderzusammensetzung . . . 41
3.3 Zunderhaftung und Abplatzen . . . 48
3.3.1 Zunderverhalten bei wechselnden Bedingungen . . . 48
3.3.2 Messung der Zunderablösung . . . 51
3.4 Zusammenfassung – Verzunderung . . . 53

4 Untersuchung des Wärmeübergangs an unverzunderten Oberflächen 57
4.1 Analyse der Mehrphasenströmung . . . 57
4.2 Klassifikation der Beeinflussungsparameter des Wärmeübergangskoeffizienten . . . 59
4.2.1 Messung der Wasserbeaufschlagungsdichte . . . 59
4.2.2 Abschätzung von Tropfengröße und Geschwindigkeit . . . 63
4.2.3 Wärmeübergang durch Strahlung . . . 64
4.3 Experimentelle Untersuchungsmethode . . . 65
4.4 Auswertungsverfahren . . . 68
4.4.1 Ermittlung von α nach der Methode der inversen Modellierung . . . 69
4.4.2 Näherungsweise Ermittlung von α für dünne Proben . . . 70
4.5 Untersuchung der Messgenauigkeit der instationären Messmethode . . . 75
4.5.1 Die Messunsicherheit der spezifischen Wärmekapazität . . . 75
4.5.2 Die Messunsicherheit der Temperatur bzw. Abkühlgeschwindigkeit . . . 75
4.5.3 Die Messunsicherheit durch thermische Dehnung der Probe . . . 78
4.5.4 Die Messunsicherheit im Bereich der stabilen Filmverdampfung . . . 78
4.5.5 Die Messunsicherheit im Bereich der partiellen Filmverdampfung . . . 78
4.6 Ergebnisse: Wärmeübergangskoeffizient als Funktion von Temperatur und Wasserbeaufschlagungsdichte . . . 79
4.6.1 Kupferversuche . . . 79
4.6.2 Nickelversuche – Fitformel . . . 79
4.6.3 Versuche mit Stahlwerkstoffen . . . 83
4.7 Vergleich mit den Literaturwerten – Korrelationen . . . 88
4.8 Zusammenfassung – Wärmeübergang bei der Spritzkühlung . . . 89

5 Untersuchung des Wärmeübergangs an verzunderten Oberflächen 91
5.1 Betrachtungen zum Einfluss der Zunderschicht auf den Wärmeübergang . . . 91
5.1.1 Berechnung des Effektes der Zunderschicht auf den Wärmeübergang . . . 93
5.2 Experimentelle Untersuchungen . . . 96
5.2.1 Diskussion der Messmethode . . . 96
5.2.2 Untersuchung der Messgenauigkeit . . . 97
5.3 Ergebnisse der Parametervariationen . . . 98
5.3.1 Variation der Wasserbeaufschlagungsdichte . . . 98
5.3.2 Variation des Materials . . . 101
5.3.3 Variation der Verzunderungszeit für unterschiedliche Wasserbeaufschlagungen . . . 102
5.4 Zusammenfassung – Wärmeübergang an verzunderten Oberflächen . . . 110

6 Zusammenfassung 113

A Veröffentlichungen 117

Bibliographie 118

Abbildungsverzeichnis 126

Tabellenverzeichnis 129

Symbolverzeichnis **131**

Kapitel 1

Einleitung und technisch wissenschaftliche Problemstellung

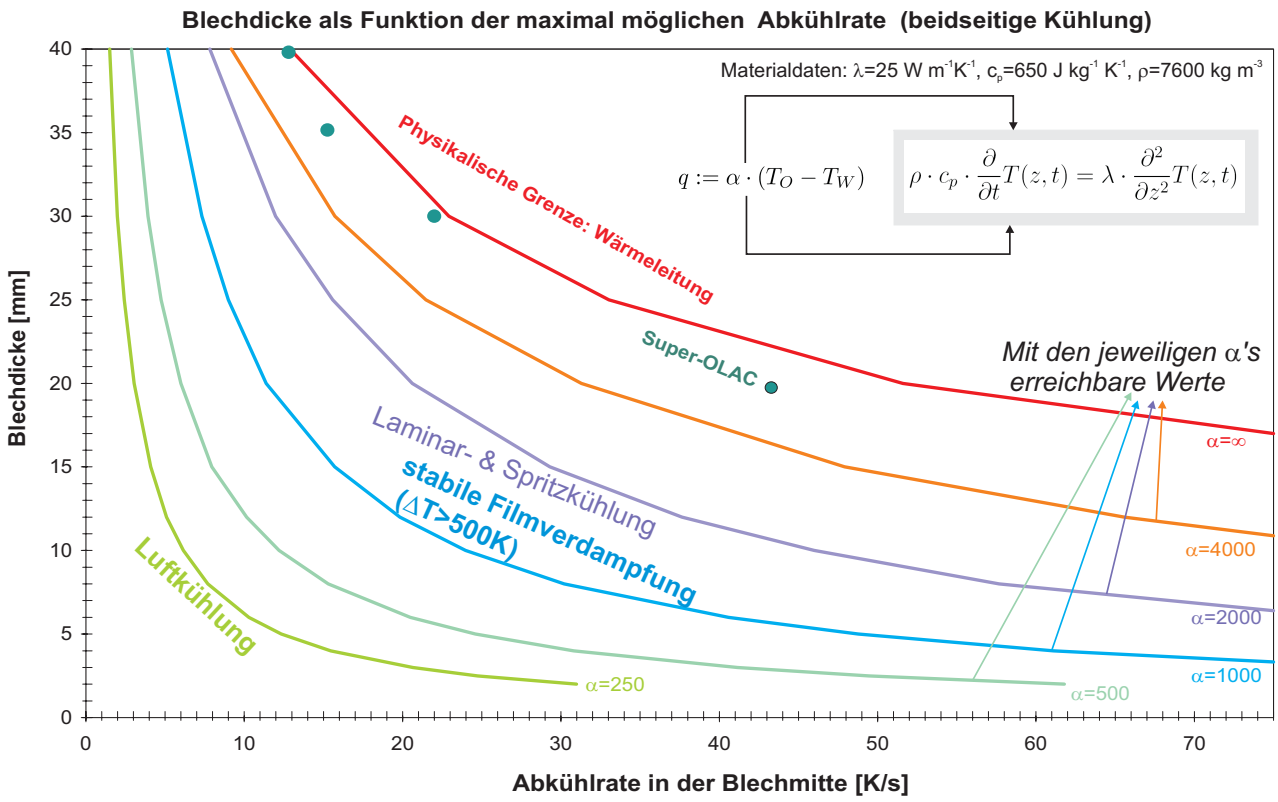


Abbildung 1.1: Blechdicke (niedrig legierter Stahl) als Funktion der maximal möglichen Abkühlrate ([Wen06b]).

Bei der Herstellung von Stahlprodukten spielen Kühlprozesse sowohl beim Gießen, als auch zwischen oder nach dem Walzen eine erhebliche Rolle. Wie in Abbildung 1.1 dargestellt, ist wiederum für die erreichbare Abkühlrate der Wärmeübergangskoeffizient α[1] ein wesentlicher Parameter der verwendeten Kühltechnik. Die Spritzwasserkühlung bietet dabei den Vorteil, das dieser Wärmeübergangskoeffizient in gewissen Grenzen z.B. durch die Wassermenge beeinflußbar ist. Die Spritzwasserkühlung wird bei der Stahlherstellung im Sekundärkühlbereich von

[1] Definiert durch die Beziehung $q := \alpha \cdot (T_O - T_W)$.

Stranggießanlagen und in Walzwerken zum Kühlen von Walzen und Rollen und vor allem zum Kühlen von Bändern und Blechen in den Auslaufrollgängen verwendet. Weitere Einsatzbereiche finden sich auch bei der Wärmebehandlung. Das Thema dieser Arbeit ist die Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Spritzwasserkühlung (Abbildung 1.2) unter der Berücksichtigung des Einflusses der Verzunderung, bzw. der Wechselwirkungsmechanismen zwischen Zunderbildung und Kühlvorgängen.
Beim Stranggießen kann eine verminderte und insbesondere ungleichmäßige Kühlung durch Zunderbildung zu Gefügeinhomogenitäten, Spannungen und Rissen führen. Mangelnde Kenntnis über den Einfluss der Zunderschicht auf den Wärmeübergang erschwert die Anlagenauslegung und die Aufstellung optimaler Spritzpläne. Bei Wärmebehandlungen und bei Vergütungsprozessen sowie im Auslaufbereich nach dem Warmwalzen kann je nach Beschaffenheit der gebildeten Zunderschicht eine optimale Temperaturführung behindert werden. Deshalb ist der Einfluss der Zunderschicht auf den Wärmeübergang von großem Interesse. Dazu muss sowohl das Verzunderungsverhalten der jeweiligen Stähle als auch der Verlauf des Wärmeübergangs bei der Kühlung von heißen Oberflächen mit und ohne Zunder untersucht werden.

1.1 Spritzkühlung heißer Oberflächen

Zur Abkühlung heißer Metalloberflächen gibt es prinzipiell drei praktisch relevante Kühlverfahren: Filmkühlung, Spritzkühlung und Tauchkühlung. Unabhängig von der Art der Kühlung bildet sich über der heißen Oberfläche ($T > 600°$C) zunächst ein stabiler Dampffilm aus [Nuk34]. Sobald an der Oberfläche die sogenannte Leidenfrosttemperatur T_L ([Lei56, Lei66]) unterschritten wird, bricht der geschlossene Dampffilm zusammen und die partielle Filmverdampfung beginnt. In diesem Bereich wird ein sehr viel höherer Wärmestrom übertragen, so dass das Material dann schneller abkühlt [JAS90].
Beim Stranggießen sind die typischen Oberflächentemperaturen 800 bis 1200°C, bei Aufheiz- und Glühprozessen bewegen sich die Temperaturen im Bereich von 600 bis 1200°C und beim Warmwalzen ist das Temperaturgebiet 500 bis 1000°C. Daher ist der Bereich der stabilen Filmverdampfung und die Kenntnis über den Anfang der Wiederbenetzung (Leidenfrostpunkt) von großen Interesse. Die Bereiche der Konvektion und des Blasensiedens sind in diesem Zusammenhang uninterresant und wurden deshalb nicht detailliert untersucht. Der Wärmeübergang bei der Spritzwasserkühlung hängt im wesentlichen von der Oberflächentemperatur und von der Wasserbeaufschlagungsdichte V_S ab. Diese wurde von 3 – 30 kg m^{-2}s^{-1} variiert um den Betriebsbereich der Düsen im Stahlwerk abzudecken. Eine interessierende Frage ist ferner, unter welchen Prozessbedingungen der Zunder durch Spritzkühlung weitgehend abgewaschen wird.

1.1.1 Verdampfungs- oder Nebelkühlung

Im Bereich kleiner Wasserbeaufschlagungen $V_S < 3$ kg m^{-2}s^{-1}, insbesondere bei sehr feiner Wasserverdüsung, spricht man von Verdampfungs– oder Nebelkühlung [Rei87]. Bei der Verdampfungskühlung wird die zur Kühlung eingesetzte Menge an Wasser so dosiert, dass sich kein geschlossener Wasserfilm bilden kann (vollständige Verdampfung). Das Prinzip ist in Abbildung 1.2 dargestellt.
Bei sehr niedriger Wasserbeaufschlagungsdichte unterhalb von ca. 0.1 kg m^{-2}s^{-1} wurden im Bereich der Verdampfungskühlung höhere Wärmeübergangskoeffizienten als direkt nach dem Übergang zur stabilen Filmverdampfung gemessen, siehe Abbildung 1.3. Die Größe des Wärmeübergangskoeffizienten und der Übergangsbereich hängt sowohl von der Wasserbeaufschlagungs-

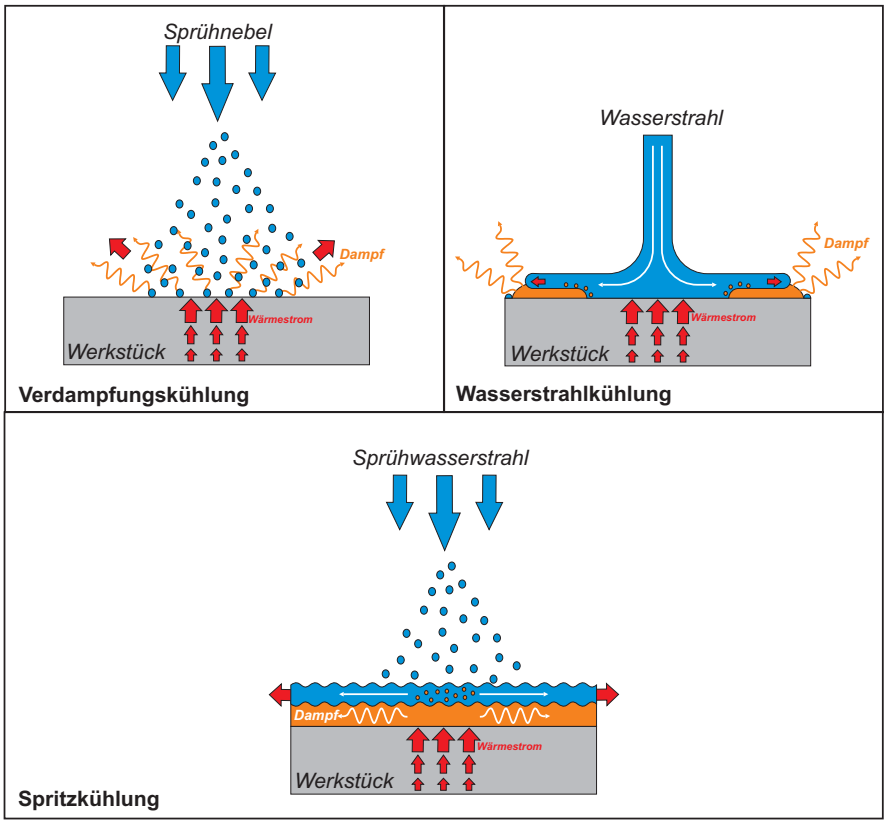


Abbildung 1.2: Kühltechniken.

dichte V_S als auch von der Tropfencharakteristik des Wassers (Tropfengrößenverteilung und –geschwindigkeit) ab. Nach [JM01] befindet sich der Übergangsbereich zwischen $V_S = 0.5$ bis 0.6 kg m^{-2}s^{-1}. Diese Kühltechnik kann in den Bereichen eingesetzt werden, wo man eine definierte Abkühlung benötigt aber keine sehr hohen Wärmeübergangskoeffizienten ($\alpha < 500$ W m^{-2}K^{-1}, [Pus03]). Der Einsatz von Düsen mit hoher Tropfengeschwindigkeit und kleinem Tropfendurchmesser soll auch bei der konventionellen Spritzkühlung mit Wasserfilmbildung vorteilhaft sein [PS04].

1.1.2 Wasserstrahl- oder Laminarkühlung

Eine Wasserstrahlkühlung, häufig auch als Laminarkühlung bezeichnet, ist die Kühlung des Materials mit einem oder mehreren Wasserstrahlen. Entfernt von dem Staupunkt ist die Kühlungseffektivität vermindert, die Oberflächentemperatur steigt und die Verdampfung kann beginnen [RAG+03, ZIV89]. Direkt unter dem Strahl ist die Kühlungseffektivität so stark, dass die Oberflächentemperatur schon nach sehr kurzer Zeit so niedrig ist, dass das auftreffendes Wasser nicht verdampfen kann. Das Prinzip wurde in Abbildung 1.2 skizziert. Diese Kühlung wird oft in der Stahlindustrie als Bandkühlung im Auslaufrollgang zum Abkühlen des Bandes von der Endwalztemperatur auf Haspeltemperatur und zum Einstellen der erforderlichen Werkstoffeigenschaften verwendet.

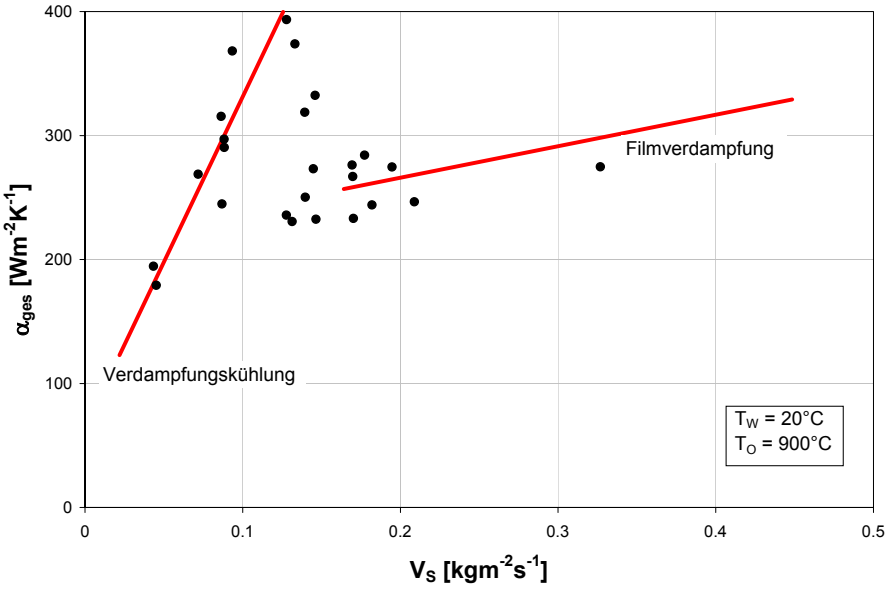


Abbildung 1.3: Wärmeübergangskoeffizient in der Abhängigkeit von der Wasserbeaufschlagungsdichte im Bereich der Verdampfungskühlung [Rei87].

1.2 Verzunderung von Stahloberflächen

Bei der Herstellung von Stahlprodukten ist die spätere Produktoberfläche unterschiedlichen oxidierenden Atmosphären ausgesetzt. Dies führt zu Reaktionen mit dem Stahl und wird als Zunderbildung bezeichnet. Dieser Oxidationsprozess tritt z.B. in der konventionellen Warmbreitbandstraße auf. Hier bilden sich drei Arten von Zunder. Primärzunder entsteht während der Erwärmung des Vormaterials (Bramme) im Ofen. Sekundärzunder entsteht während und nach dem Walzen (Walzzunder). Tertiärzunder entsteht während und nach dem Fertigwalzen [CY03].
Um den Verzunderungsprozess zu simulieren und quantitativ zu beschreiben, werden Stähle definiert (d.h. bei bestimmter Temperatur für bestimmte Zeit) verzundert. Aus der Kenntnis des Verzunderungsverhaltens (Zunderschichtdicke $d_z = f(T, t)$) wird anschließend sowohl das Zunderwachstumsgesetz als auch der Beginn des Zunderabplatzens abgeleitet. Die Zunderzusammensetzung wird ebenfalls untersucht.

1.3 Wechselwirkung von Zunderbildung und Kühlvorgängen

Der Verzunderungs- bzw. Entzunderungsprozess ist bei der Stahlherstellung aufgrund der Vielzahl wechselwirkender Parameter nicht in ausreichendem Maße kontrollierbar und stellt ein Kernproblem dar. Das gilt insbesondere für den Einfluss der Verzunderung auf die Wärmeabfuhr. Einer der entscheidenden Faktoren für das Wachstum der Zunderschicht ist die Oberflächentemperatur. Die Zunderschicht bildet einen Widerstand für den Wärmetransport und sie beeinflußt die Wärmeabstrahlung von der Oberfläche. Zusätzlich ergeben sich durch Kühlvorgänge mechanische Spannungen im Zunder, die zu lokalen Ablösungen und damit wiederum zu Änderungen der Wärmeübergangsbedingungen führen.
Diese wichtigen Mechanismen sind bei vielen Vorgängen, wie beim Stranggießen, bei Wiedererwärmungs- und Glühprozessen sowie beim Warmwalzen von großer Bedeutung. Insgesamt besteht ein großes Interesse, die Zusammenhänge und Wechselwirkungen zwischen Zunderbildung und Wärmeabfuhr besser zu beschreiben und sie für verschiedene Prozessbedingungen vorhersagen zu können.

Dazu erfolgt zunächst in Kapitel 2 ein Überblick über der Stand der Technik. In Kapitel 3 wird die Verzunderung, die Zunderhaftung bzw. das Zunderabplatzen an unterschiedlichen Stahlwerkstoffen experimentell untersucht und diskutiert. Anschließend wird ein Zunderwachstumsgesetz abgeleitet, welches für die Untersuchung des Einflusses des Zunders auf den Wärmeübergang in Kapitel 5 verwendet wird.
In Kapitel 4 wird der Wärmeübergang bzw. der Wärmeübergangskoeffizient bei der Spritzkühlung unter der Variation der Wasserbeaufschlagungsdichte und der Oberflächentemperatur experimentell erforscht. Es werden auch unverzunderte Proben verwendet um Vergleichsdaten für Kapitel 5 zu erhalten. Anschließend werden diese Daten für die Untersuchung des Einflusses des Zunders auf den Wärmeübergang in Kapitel 5 verwendet.
Im letzten Kapitel 5 wird der Einfluss von fest haftenden und nicht fest haftenden Zunderschichten auf den Wärmeübergang bzw. den Wärmeübergangskoeffizienten theoretisch und experimentell untersucht und diskutiert.

Kapitel 2

Stand der Technik

Um den Einfluss von Zunderschichten auf den Wärmeübergang zu untersuchen, ist neben der Kenntnis der bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiet auch ein Überblick über den Kenntnisstand im Bereich der Verzunderung und des Wärmeübergangs bei der Spritzkühlung hilfreich.

2.1 Verzunderung von Stahlwerkstoffen

Die Bildung von festen Metalloxiden aus Metall und Sauerstoff ist oft untersucht worden. In diesem Zusammenhang wird die Metalloxidation auch vielfach als Verzunderung bezeichnet.
Das Reaktionsprodukt wird in Form einer neuen festen Phase unmittelbar an der Phasengrenzfläche der Ausgangsstoffe gebildet, so dass die Ausgangsstoffe Metall und Sauerstoff räumlich voneinander getrennt werden. Damit wird der Transport von Sauerstoff zum Metall oder auch umgekehrt der Transport von Metall zum Sauerstoff ein wesentlicher und teilweise sogar bestimmender Teilvorgang für den weiteren Fortschritt der Reaktion. Der Stofftransport, d.h. die Diffusion, hängt weitgehend von der Struktur der gebildeten Metalloxidschicht ab, die somit ein entscheidender Faktor für den gesamten Reaktionsverlauf ist [WM40]. Allgemein können folgende Einzelschritte unterschieden werden:

1. Chemische Reaktion an der äußeren Grenzfläche Metalloxid/Gas: Übergang des Sauerstoffs aus der Gasphase in die Metalloxidphase.

2. Diffusion innerhalb der Oxidschicht, und zwar entweder Wanderung des Sauerstoffs von außen nach innen oder Wanderung des Metalls von innen nach außen.

3. Chemische Reaktionen an der inneren Grenzfläche Metalloxid/Metall: Übergang des Metalls aus der Metallphase in die Oxidphase.

Dieses Schema gilt für den einfachsten Fall, dass nur eine einzige Oxidphase gebildet wird. Bei größeren Zunderschichtdicken wird die Diffusion immer mehr verlangsamt und infolgedessen ist häufig dieser Vorgang für den Gesamtablauf praktisch maßgebend.
Tammann [Tam20] sowie Pilling und Bedworth [PB23] fanden experimentell ein sehr einfaches Zeitgesetz.

2.1.1 Das parabolische Zeitgesetz

Die Reaktionsgeschwindigkeit bzw. Diffusionsgeschwindigkeit (z.B. von Eisen) innerhalb der Oxidphase ist nach dem 1. Fickschen Gesetz proportional zu dem Konzentrationsgefälle, also umgekehrt proportional zur Zunderschichtdicke, wenn die Konzentrationsdifferenz zwischen

Innenseite und Außenseite der Zunderschicht bei vorgegebenen Sauerstoffpartialdruck der Gasphase als konstant angesetzt wird. Dieser Ansatz gilt auch dann, wenn der Diffusionskoeffizient noch eine Funktion der Konzentration ist. Die Annahme konstanter Konzentrationen auf Innen- und Außenseite der Oxidschicht bedeutet, dass der Stoffübergang an den Phasengrenzen Metall/Oxid und Oxid/Gas so rasch erfolgt, dass an beiden Stellen dauernd Gleichgewicht herrscht [WM40]. Als Maß der Geschwindigkeit hat Tammann [Tam20] die Zunahme der Zunderschichtdicke pro Zeiteinheit $\frac{d}{dt}d_z$ gewählt und aus den experimentellen Daten die folgende Beziehung für das Wachstum der Zunderschicht abgeleitet:

$$\frac{d}{dt}d_z = \frac{k}{d_z} \tag{2.1}$$

Deren Integration

$$d_z^2 = 2 \cdot k \cdot t \tag{2.2}$$

liefert. Für die Schichtdicke d_z [m] folgt daraus

$$d_z = \sqrt{2 \cdot k \cdot t} \tag{2.3}$$

das bekannte parabolische Zunderwachstumsgesetz.
Setzt man in Gleichung 2.2 an Stelle der Schichtdicke die Gewichtszunahme Δm pro Fläche A, so erhält man die von Pilling und Bedworth [PB23] formulierte Beziehung mit k_m [kg^2 m^{-4}s^{-1}] als parabolischer Zunderkonstante [Sel80].

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_m \cdot t \tag{2.4}$$

Im Bereich der Gültigkeit des parabolischen Zeitgesetzes erfolgt das Wachstum der Zunderschicht in erster Näherung durch die Diffusion der Eisenionen im Wüstit. Bei dem Gitter des Wüstits handelt es sich um ein flächenzentriertes Sauerstoffgitter, dessen Oktaederplätze die Fe^{2+}–Ionen, zum Teil auch Fe^{3+}–Ionen einnehmen. Um nun die Elektroneutralität zu wahren, müssen halb so viele Oktaederplätze wie Fe^{3+}–Ionen vorhanden sind, frei bleiben, d.h. es entstehen Leerstellen im Wüstit-Gitter [Wen67].
Durch Umladung der verschieden wertigen Eisenionen ist die Beweglichkeit der Defektelektronen durch das Kristallgitter möglich, was Ursache der elektrischen Leitfähigkeit des Wüstit ist. Die Diffusion der Eisenionen erfolgt über die erwähnten Leerstellen als Folge einer Konzentrationsdifferenz von der eisenreichen Phasengrenze zur Phasengrenze Oxid/Gas.
Viele Arbeiten auf dem Gebiet der Verzunderung zeigten, dass die Temperaturabhängigkeit der Verzunderungskonstanten k bzw. k_m bei konstantem Umgebungssauerstoffpartialdruck die Arrhenius-Gleichung erfüllt [CY03, Kof88, Moo93].

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{Q_0}{R \cdot T}} \tag{2.5}$$

- k_0 Oxidationskonstante [m^{2}s^{-1}]
- Q_0 Aktivierungsenergie [J mol^{-1}]
- R Molare Gaskonstante [J mol^{-1}K^{-1}]
- T Temperatur [K]

2.1.2 Das lineare Zeitgesetz

Zu Beginn der Verzunderung findet man eine zeit- und dickenunabhängige Wachstumsgeschwindigkeit der Zunderschicht.

$$\frac{d}{dt}d_z = konst. \tag{2.6}$$

Die Integration liefert das lineare Verzunderungsgesetz:

$$d_z = konst \cdot t \tag{2.7}$$

$$\text{bzw.} \qquad \frac{\Delta m}{A} = k_l \cdot t \tag{2.8}$$

k_l [kg m^{-2}s^{-1}] ist die lineare Zunderkonstante. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt in diesem Fall nicht bei der Diffusion in der noch dünnen Zunderschicht, da dann eine parabolische Abhängigkeit des Dickenwachstums auftreten müsste. Das lineare Zeitgesetz deutet vielmehr auf einen geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt an der Phasengrenze hin. Dies kann zum einen die Phasengrenzreaktion selbst, zum anderen ein Vorgang in der Gasphase sein (siehe z.B. Selenz [Sel80]). Letzteres ist der Fall wenn bei niedrigen Partialdrücken oder hohen Verzunderungsraten (Sauerstoffbedarf) der Transport des Sauerstoffs an die Oberfläche geschwindigkeitsbestimmend wird.

2.1.3 Oxidationsmechanismus

Das Eisen (Fe) bildet im Gleichgewicht nach dem Fe-O-Zustandsdiagramm (siehe Abbildung 3.12, [DG46]) oberhalb von 570°C drei Oxide: Wüstit Fe_{1-y}, Magnetit Fe_2O_3 und Hämatit Fe_3O_4. Unterhalb von 570°C bildet sich nur Magnetit und Hämatit, weil Wüstit hier thermodynamisch nicht stabil ist. Der Oxidationsmechanismus besteht aus den Phasengrenzreaktionen und Diffusionsvorgängen. In Abbildung 2.1 wurde der Oxidationsmechanismus von Eisen nach Hauffe oberhalb von 600°C dargestellt.

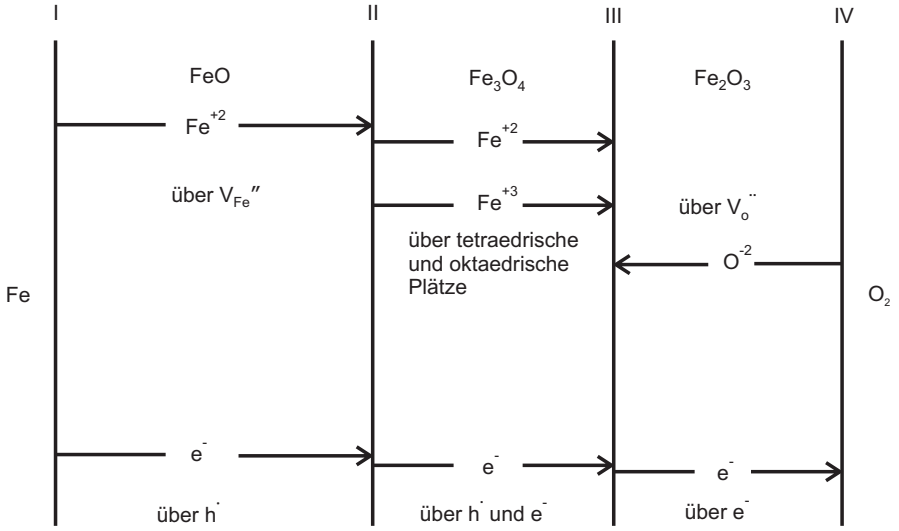


Abbildung 2.1: Oxidationsmechanismus des Eisens oberhalb 600°C nach Hauffe ([CW89]).

Im Wüstit befinden sich die Eisenionen-Leerstellen V_{Fe}''. Die dritte positive Ladung der dreiwertigen Eisenionen kann sich nun durch Umladungsvorgänge zwischen zwei- und dreiwertigen Eisenionen wie eine Elektronenleerstelle durch das Gitter bewegen und wird als Defektelektron mit dem Symbol $\dot{h}$ dargestellt. An der Phasengrenze Eisen-Wüstit erfolgt nach [Hau54] die Vernichtung der durch die Wüstitschicht wandernden Eisenionen Leerstellen und der Defektelektronen durch die Reaktion mit einem Eisenatom der Metallphase. Durch die Wanderung der Eisenionen-Leerstellen gelangen an die Phasengrenze Wüstit-Magnetit Fe^{2+}-Ionen, die zum Teil zum Abbau des Magnetits benötigt werden, zum Teil auch in die Magnetitschicht übertreten. Zusammen mit den an der Phasengrenze Wüstit-Magnetit umgeladenen Fe^{3+}-Ionen gelangen diese durch die Magnetitschicht zur Phasengrenze Magnetit-Hämatit. Die Diffusion erfolgt dabei über leere Tetraeder- und Oktaederplätze. Hier findet der Abbau der Hämatitschicht statt. Die restlose Zerstörung der Hämatitphase wird aber verhindert, weil Sauerstoffionen ($V_O^{\cdot\cdot}$) von außen zur Phasengrenze Magnetit-Hämatit wandern und mit den eintreffenden Fe-Ionen Hämatit bilden [Wen67]. Die Bildung des Wüstits und des Magnetits wird daher durch die Diffusion von Eisenionen bestimmt. In der Hämatitschicht sollte die Diffusion von Sauerstoffionen entscheidend sein.
Durch die Anwesenheit von Versetzungslinien, Korngrenzen und Mikrorissen muss die Vorstellung von Hauffe durch die von Rahmel [Rah73] ersetzt werden. Dieser schlägt vor, das Sauerstoffmoleküle anstatt von Ionen in die Zunderschicht hinein diffundieren.
Für den praktisch bedeutsamen Fall der Eisenionendiffusion im Wüstit, als das Wachstum der Zunderschicht bestimmenden Teilprozess, wird im folgenden Abschnitt eine quantitative Theorie skizziert.

2.1.4 Diffusionsmodell der Verzunderung

Zur quantitativen Ableitung des in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen parabolischen Zunderwachstumsgesetzes wird im folgenden ein auf Wagner [Wag33] zurückgehendes Modell der Verzunderung skizziert [Sch95, Wen06a]: Für die Stoffströme wird das 1.Fick'sche Gesetz angesetzt und an den Phasengrenzen wird thermodynamisches Gleichgewicht angenommen. Für den Fall des parabolischen Zunderwachstums, welches hier abgeleitet werden soll, ist der Transport der Eisenionen durch die (als stöchiometrisch angenommene) Zunderschicht bestimmend für das Wachstum der Zunderschicht. Der Ursprung des Koordinatensystems $y = 0$ wird an die Phasengrenze Zunder/Eisen gelegt. Die Zunderoberfläche liegt dann bei $y = d_z$. Die Stoffstromdichte in diesem Koordinatensystem beinhaltet neben dem diffusiven Anteil auch den konvektiven Anteil durch das Schichtwachstum, d.h. die Stoffstromdichte N_{Fe} ist

$$N_{\mathsf{Fe}} = -D_{\mathsf{FeO}} \frac{dc_{\mathsf{Fe}}}{dy} + x_{\mathsf{Fe}}(N_{\mathsf{Fe}} + N_{\mathsf{O}})$$

An der Oberfläche der Zunderschicht $y = d_z$ gilt $N_{\mathsf{O}} = 0$, womit sich unter Verwendung von $x_{\mathsf{Fe}} + x_{\mathsf{O}} = 1$

$$N_{\mathsf{Fe}} = -\frac{D_{\mathsf{FeO}}}{x_{\mathsf{O}}} \cdot \frac{dc_{\mathsf{Fe}}}{dy}$$

ergibt. Da die Zunderschicht nahezu stöchiometrisch ist, wird mit Hilfe der Darkengleichung der thermodynamische Faktor eingeführt:

$$D_{\mathsf{FeO}} = (x_{\mathsf{O}} D^*_{\mathsf{Fe}} + x_{\mathsf{Fe}} D^*_{\mathsf{O}}) \cdot \left(1 + \frac{d \ln \gamma_{\mathsf{Fe}}}{d \ln x_{\mathsf{Fe}}}\right)$$

Unter Verwendung der Aktivität statt des Aktivitätskoeffizienten ($a = \gamma \cdot x$) ergibt sich

$$N_{\mathsf{Fe}} = -\frac{c_{\mathsf{Fe}}}{c_{\mathsf{O}}} \left(c_{\mathsf{O}} D^*_{\mathsf{Fe}} + c_{\mathsf{Fe}} D^*_{\mathsf{O}}\right) \frac{d \ln a_{\mathsf{Fe}}}{dy}$$

Die Annahme näherungsweiser Stöchiometrie ist äquivalent mit der Annahme, das $N_{\mathsf{Fe}} \approx$ const. gilt, d.h. die Integration von $y = 0$ bis d_z liefert

$$N_{\mathsf{Fe}} \cdot d_z = \int_{a_{\mathsf{Fe},y=d_z}}^{1} \frac{c_{\mathsf{Fe}}}{c_{\mathsf{O}}} \left(c_{\mathsf{O}} D^*_{\mathsf{Fe}} + c_{\mathsf{Fe}} D^*_{\mathsf{O}}\right) d \ln a_{\mathsf{Fe}}$$

Die Messungen in [HMB53] gestatten nach [Sch95] die Angabe der Diffusionskoeffizienten zu

$$D^0[\mathrm{m^2 s^{-1}}] = 1.21 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(\frac{-Q_0}{RT}\right) \text{ bzw. } D^*_{\mathsf{Fe}} = \frac{x_{\mathsf{O}} - x_{\mathsf{Fe}}}{x_{\mathsf{O}}} D^0 \tag{2.9}$$

Da die Stoffstromdichte N_{Fe} und das Wachstum der Zunderschicht dd_z/dt direkt zusammenhängen

$$N_{\mathsf{Fe}} = c_{\mathsf{Fe}} \frac{d}{dt} d_z$$

ergibt sich durch Einsetzen und Integrieren

$$d_z^2 = 2\,t \int_{a_{\mathsf{Fe},y=d_z}}^{1} \left(D^*_{\mathsf{Fe}} + \frac{c_{\mathsf{Fe}}}{c_{\mathsf{O}}} D^*_{\mathsf{O}}\right) d \ln a_{\mathsf{Fe}} + C$$

Durch Vergleich mit dem parabolischen Wachstumsgesetz Gleichung 2.2 ergibt sich für die Zunderwachstumskonstante k

$$\begin{aligned} k &= \int_{a_{\mathsf{Fe},y=d_z}}^{1} \left(D^*_{\mathsf{Fe}} + \frac{c_{\mathsf{Fe}}}{c_{\mathsf{O}}} D^*_{\mathsf{O}} \right) d \ln a_{\mathsf{Fe}} \\ &= \int_{a_{\mathsf{O},y=0}}^{a_{\mathsf{O},y=d_z}} \left(D^*_{\mathsf{O}} + \frac{c_{\mathsf{O}}}{c_{\mathsf{Fe}}} D^*_{\mathsf{Fe}} \right) d \ln a_{\mathsf{O}} \end{aligned} \tag{2.10}$$

Daraus ergibt sich unter Verwendung von Gleichung 2.9 und $D^*_{\mathsf{O}} \sim 0$ (Sauerstoff ist praktisch unbeweglich)

$$k = \int_{a_{\mathsf{O},y=0}}^{a_{\mathsf{O},y=d_z}} \frac{x_{\mathsf{O}}}{x_{\mathsf{Fe}}} D^*_{\mathsf{Fe}} d \ln a_{\mathsf{O}}$$

Aus den thermodynamischen Daten des Systems $Fe-O$ lässt sich der Zusammenhang zwischen dem Leerstellenanteil im Wüstit und der Sauerstoffaktivität ermitteln [Sch95]:

$$\frac{x_{\mathsf{O}} - x_{\mathsf{Fe}}}{x_{\mathsf{Fe}}} = 0.048 + 0.0842 \lg a_{\mathsf{O}}$$

Damit ist das Integral berechenbar und für die Zunderkonstante k als Funktion der Sauerstoffaktivität und der Temperatur ergibt sich ohne weitere Näherungen:

$$\begin{aligned} k[\mathrm{m^2 s^{-1}}] &= (2.9204 \cdot 10^{-5} \lg a_{\mathsf{O,Gasseite}} + 1.173 \cdot 10^{-6} \lg a^2_{\mathsf{O,Gasseite}}) \\ &\quad \cdot \exp\left(\frac{-Q_0}{RT} \right) \end{aligned} \tag{2.11}$$

- a_O Sauerstoffaktivität ($p_{O_2}^{1/2} / p_{O_2,\mathrm{Fe/Wüstit}}^{1/2}$) bezogen auf mit metallischem Eisen im Gleichgewicht stehenden Wüstit
- N Stoffstromdichte [mol m^{-2}s^{-1}]
- D Diffusionskoeffizient [m^{2}s^{-1}]
- c Molare Konzentration [mol m^{-3}]
- D^* Tracerdiffusionskoeffizient [m^{2}s^{-1}]
- x Molenbruch [1]

Die auf das Gewicht bezogene Verzunderungskonstante ergibt sich aus

$$k_m = 2\, k\, c^2_{\mathsf{O}}\, M^2_{\mathsf{O}}$$

Für die molare Konzentration gibt [Sch95] den Wert von $8.1 \cdot 10^{-8}$ mol m^{-3} an und $M_{\mathsf{O}} = 15.9994$ g mol^{-1}. Der Verlauf von k_m stimmt laut [Sch95] mit den Messungen [TMZ65] überein (für Q_0 wurde 29700 cal mol^{-1} verwendet, [HMB53]).
Für Legierungen ist das hier skizzierte Modell entsprechend zu erweitern (siehe z.B. [CD70]).

2.1.5 Einfluss der Legierungselemente

Eine detaillierte Untersuchung des Einflusses der Legierungselemente auf die Verzunderung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen. Mit zunehmenden Gehalten ergibt sich eine Vielzahl von Effekten, die bis zur vollständigen Passivierung der Oberfläche reichen. Im folgenden sollen einige Anmerkungen zu dem Einfluss der Legierungselemente bei niedrig legierten Stählen gegeben werden.
Edle Legierungselemente oder Begleitelemente wie Nickel, Kobalt, Kupfer, Zinn, Blei, Arsen oder Antimon werden nicht oxidiert, sondern verbleiben in der metallischen Phase und reichern sich durch das Wachsen der Oxidschicht unterhalb dieser an.
Aluminium reichert sich in der Oxidphase an der Grenzfläche Oxid/Metall an. Aluminiumoxid bildet mit Wüstit einen Spinell ($FeAl_2O_4$, niedrige Diffusionsgeschwindigkeit), der die Oxidationsrate senkt [FBC+04]. Peters und Engell [PE59] untersuchten im Bereich von 0.017–0.1% Aluminium den Einfluss auf die Haftfestigkeit von Glühzunder. Sie stellten fest, dass Aluminium verantwortlich für die Verminderung der Haftfestigkeit des Zunders ist.
Ähnliche Mechanismen kommen bei *Silizium* zu tragen (Fayalit Bildung, siehe z.B. [FO05]). Zusätzlich gilt Silizium als dasjenige Element, welches die Zunderhaftung am stärksten erhöht [FBC+04].
Chrom fördert das Zunderabplatzen und kann unter Umständen die Oxidationsrate steigern [CW89] oder durch Spinellbildung senken. Höhere Gehalte beeinflussen zudem die für die Wüstitbildung thermodynamisch günstigen Temperaturbereiche.
Da *Mangan* in der Regel Eisen im Gitter ersetzt, wird sein Effekt als gering eingeschätzt.
Ein wesentlicher Effekt von *Kohlenstoff* ist eine Steigerung der statistischen Schwankungen der Oxidationsrate durch die Bildung von CO-Gas. Die Abhängigkeit des Oxidationsverhaltens vom C-Gehalt ist aber weder linear noch monoton und sollte für das jeweilige Material genau untersucht werden [CW89].

2.1.6 Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes

Unter normalen Verzunderungsbedingungen ist die Diffusion des Eisens durch die bereits vorhandene Zunderschicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion. Der Sauerstoffpartialdruck spielt dann nur eine untergeordnete Rolle. Wie bereits in Abschnitt 2.1.4 gezeigt wurde, geht der Sauerstoffpartialdruck bezogen auf einen sehr kleinen Referenzdruck nur logarithmisch in die Verzunderungsrate ein. So ändert sich z.B. die Verzunderungsrate nach Gleichung 2.11 bei Variation des Sauerstoffpartialdruckes von 1 auf 21% nur um einige Prozent. Wie in Abbildung 2.2 beispielhaft dargestellt ist, wurde somit für Temperaturen bis ca. 1000°C keine signifikante Abhängigkeit gefunden.
Wird nun die Verzunderungstemperatur weiter erhöht (1200°C, größerer Sauerstoffbedarf) oder betrachtet man das Wachstum sehr dünner Zunderschichten (schneller Transport des Eisens), so wird der Sauerstofftransport zur Zunderoberfläche zum geschwindigkeitsbestimmenden Faktor. Man erhält ein eher lineares Schichtwachstum mit einer mit dem Sauerstoffpartialdruck zunehmenden Wachstumsrate (Abbildung 2.3).

2.1.7 Einfluss der Luftgeschwindigkeit

Jominy und Murphy [JM30] untersuchten den Einfluss der Luftgeschwindigkeit auf die Oxidation von Stahl bei 1230°C. Sie stellten fest, dass die Oxidation bei sehr niedrigen Luftgeschwin-

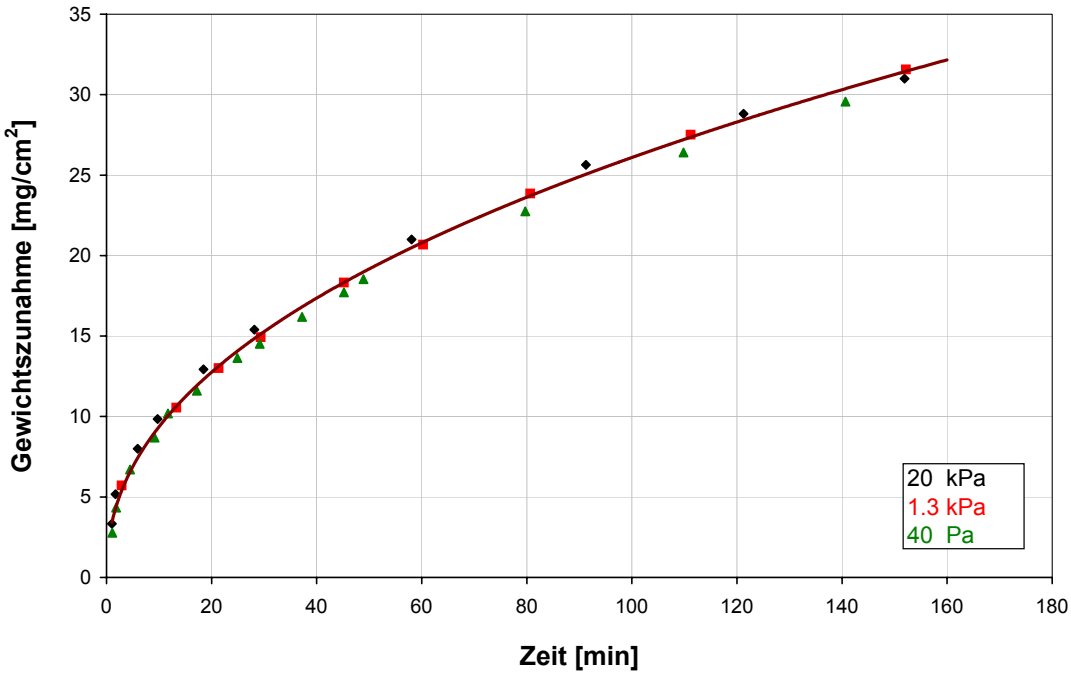


Abbildung 2.2: Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Oxidation von Eisen bei 800°C ([GS73]).

digkeiten bis zu einer kritischen Geschwindigkeit von 0.012 ms^{-1} zunimmt. Dies liegt an dem relativ hohem Sauerstoffbedarf für die Oxidation bei hohen Temperaturen.
Tomlinson und Lidgitt [TL72] untersuchten die Rolle der Luftgeschwindigkeit im Temperaturbereich von 800–1000°C. Die Ergebnisse von allen Autoren sind in Abbildung 2.4 dargestellt. Aus der Untersuchung geht hervor, dass die Luftgeschwindigkeit erst oberhalb von 1000°C einen Einfluss auf die Oxidationsrate hat.

2.1.8 Thermische Eigenschaften von Zunderschichten

Die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität des Zunders bzw. von Eisenoxiden wurden aus der Literatur, siehe Abbildung 2.5 übernommen [SBK+90].
Für die Auswertung des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten ist es später notwendig, die Wärmeleitfähigkeit λ_z des Zunders zu kennen. Aus Abbildung 2.5 geht hervor, dass $\lambda_z = 2.7$–3.2 W $m^{-1}K^{-1}$ für Wüstit und 0.5–3.5 W $m^{-1}K^{-1}$ für andere Eisenoxide ist. Dieser Wert für $Fe_{1-y}O$ entspricht ca. 4–10% des Stahlwertes, was bedeutet, dass bei konstanter Wärmestromdichte der Temperaturgradient in der Zunderschicht 10mal so groß wie der im Stahl ist. Damit stellt die Zunderschicht abhängig von der Dicke potentiell einen großen Wärmewiderstand dar.

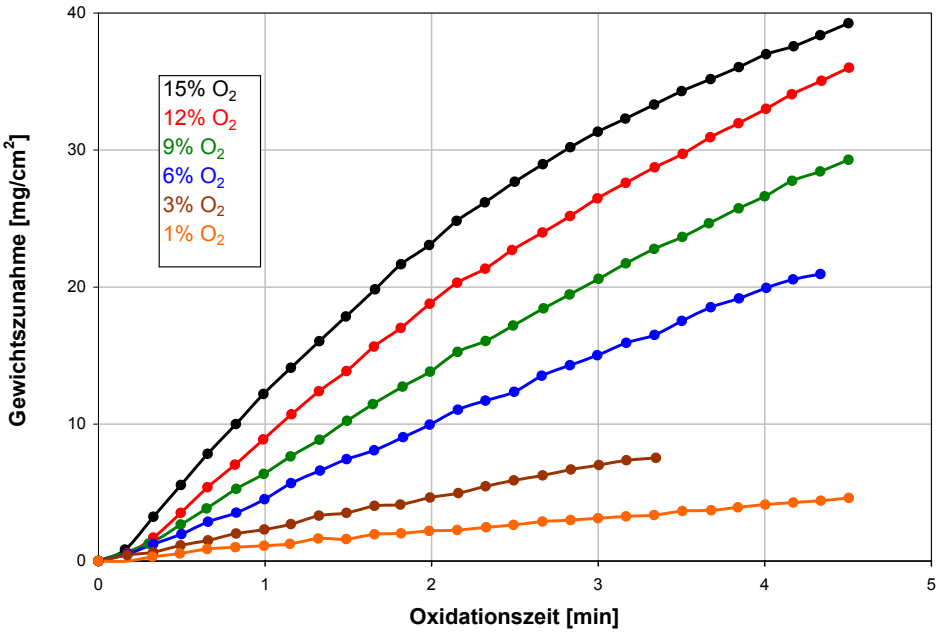


Abbildung 2.3: Effekt der Sauerstoffkonzentration am Anfang der Oxidationszeit bei 1200°C ([AGA96]).

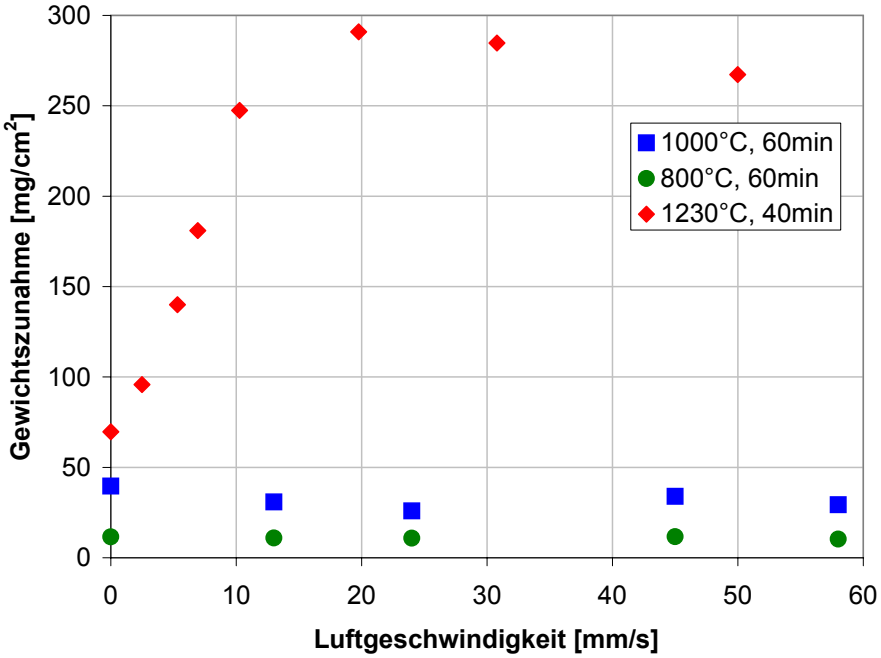


Abbildung 2.4: Effekt der Luftgeschwindigkeit auf die Oxidation ([TL72]).

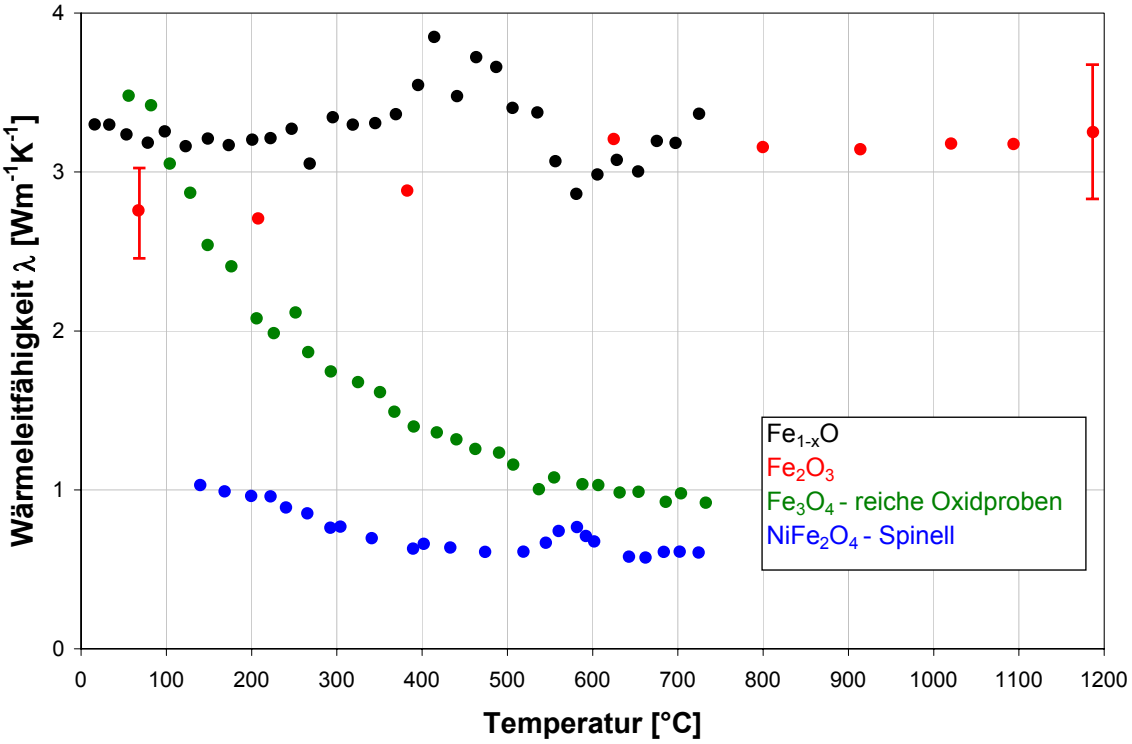


Abbildung 2.5: Die Wärmeleitfähigkeit des Zunders ([SBK+90]).

2.2 Wärmeübergang bei der Spritzkühlung

In der Literatur gibt es zahlreiche Untersuchungen zur Spritzwasserkühlung heißer Oberflächen. Es gibt unterschiedliche Einflussgrößen auf den Wärmeübergangskoeffizienten. Im folgenden werden die unterschiedlichen Parameter, die den Wärmeübergang beeinflussen, eingehend diskutiert, insbesondere im Bereich der partiellen und stabilen Filmverdampfung.

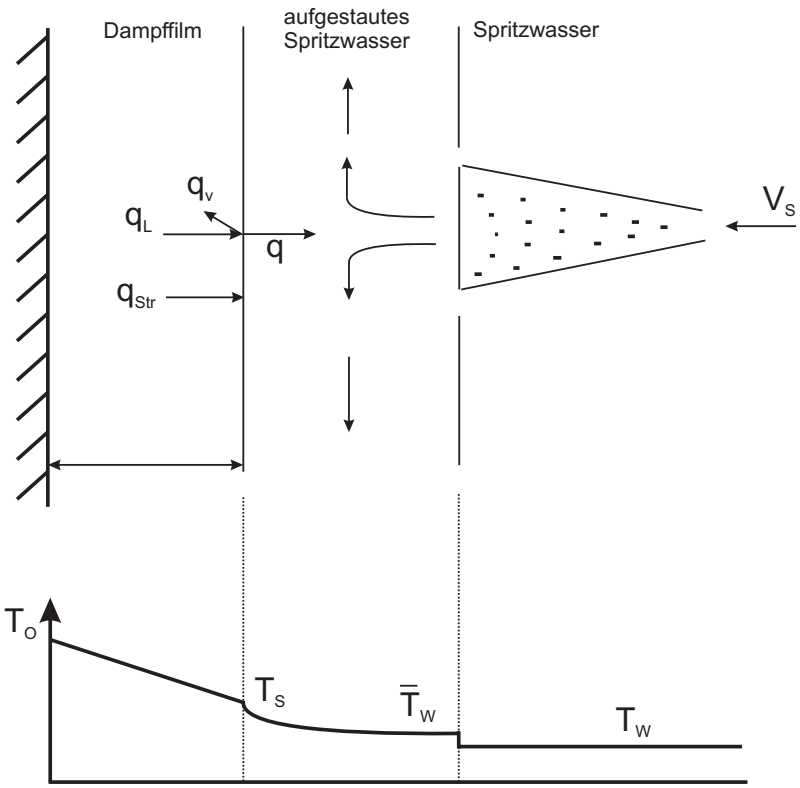


Abbildung 2.6: Wärmeübergang im Bereich der stabilen Filmverdampfung.

Wie in Abbildung 2.6 skizziert bildet sich bei der Spritzkühlung oberhalb von $V_S \approx 1$ kg m^{-2}s^{-1} ein stabiler Wasserfilm, der die aus der Oberfläche abgezogene Energie nach außen abführt. Die Dicke und die Erwärmung des Wassers in diesem Film ergeben sich auch dem Wärmeübergang und der Wasserbeaufschlagung. Die Wärmestromdichte q setzt sich also aus dem Strahlungsanteil q_{Str}, dem Verdampfungsanteil q_V und dem Leitungsanteil q_L zusammen [Rei87]. Die mittlere Temperatur des Wasserfilms liegt dabei ca. 20°C über der Temperatur des Spritzwassers (siehe Abschnitt 4.1). Da die Dampffilmdicke δ sehr klein ist, findet in dieser ein weitgehend konduktiver Wärmetransport senkrecht zur Oberfläche statt.

2.2.1 Die Oberflächentemperatur T_O

Der Verlauf des Wärmeübergangskoeffizienten bzw. der Wärmestromdichte in Abhängigkeit von dem Temperaturunterschied $\Delta T = T_O - T_W$ für die Spritzwasserkühlung wurde in Abbildung 2.7 dargestellt. Dieser Verlauf wurde qualitativ als Verdampfungskurve bereits 1934 von Nukiyama skizziert [Nuk34].

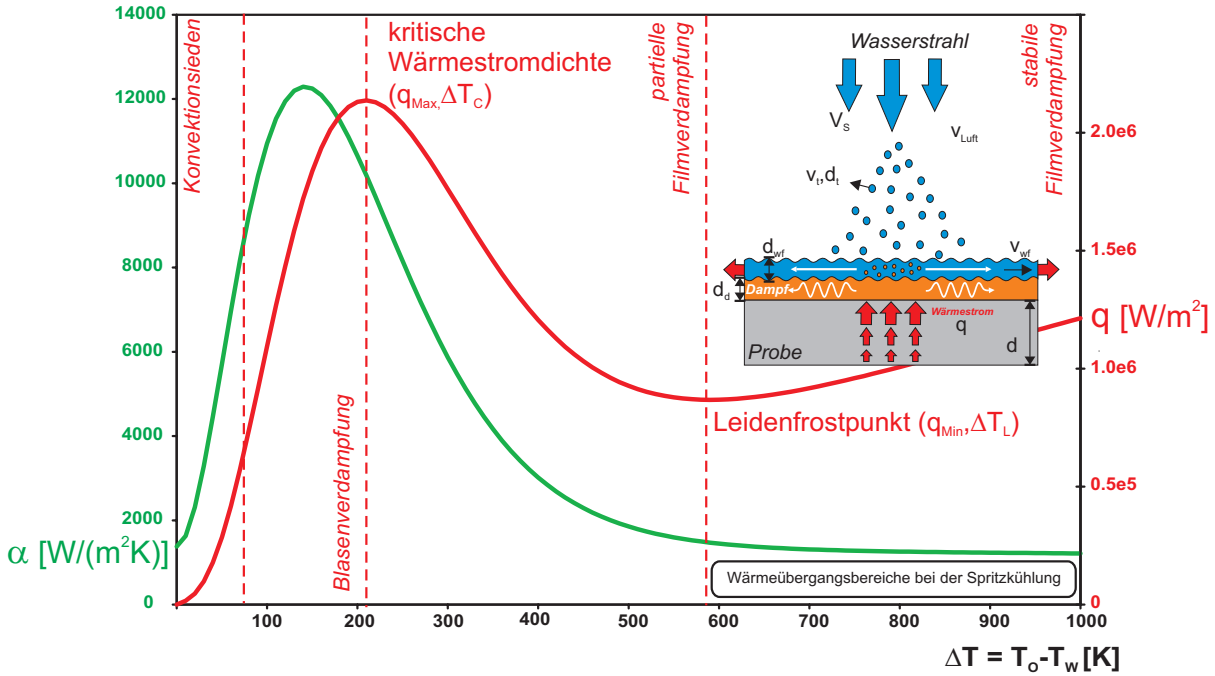


Abbildung 2.7: Wärmestromdichten und Wärmeübergangskoeffizienten bei der Spritzwasserkühlung (berechnet für V_S=10 kg m^{-2}s^{-1} aus Gleichung 4.34).

Abbildung 2.7 wurde in vier verschiedene Bereiche eingeteilt. Beim Abkühlen der auf über 1000°C erhitzten Oberfläche wird zunächst der Bereich der stabilen Filmverdampfung durchlaufen, der durch einen geschlossenen Dampffilm zwischen der Oberfläche und dem aus den auftreffenden Tropfen gebildeten Wasserfilm gekennzeichnet ist.

Nach Erreichen der durch ein lokales Minimum der Wärmestromdichte q_{min} definierten Leidenfrosttemperatur (ΔT_L), bricht dieser Dampffilm zusammen und die so genannte partielle Filmverdampfung beginnt [Rei87]. Die Wärmestromdichte q und der Wärmeübergangskoeffizient α steigen an. Die Wärmestromdichte erreicht dann einen maximalen Wert, der als kritischer Wärmestrom q_{Max} (bei (ΔT_C)) bezeichnet wird. Abschließend im Bereich der Blasenverdampfung nimmt die Blasenbildung mit sinkender Oberflächentemperatur T_o und durch das Ablösen und Aufsteigen der Blasen auch die Rührwirkung stark ab. Die Wärmestromdichte und der Wärmeübergangskoeffizient sinken. Im Bereich des Konvektionssiedens ist die Oberflächentemperatur nur unwesentlich größer als die Siedetemperatur und deshalb wird die Wärme nur durch freie Konvektion übertragen [JAS90].

Wie aus Abbildung 2.7 hervorgeht, ist die Oberflächentemperatur eine der wichtigsten Einflussgrößen auf den Wärmeübergang.

2.2.2 Die Wasserbeaufschlagung

Neben der Temperaturdifferenz ΔT wurde fast überall in der Literatur festgestellt, dass die für die Beschreibung des Wärmeübergangs bei der Spritzwasserkühlung notwendigen relevanten Parameter die Wasserbeaufschlagungsdichte V_S [MJ73, EM70, CY87, DY89, YC87, Mül72], die Tropfengeschwindigkeit v_t [MJ73, CY87, Mül72, Ped70, YC87], und der Tropfenduchmesser d_t [DY89, YC87], sind.
Manche Autoren [CY87, DY89, YC87] unterteilten die Wasserbeaufschlagungsdichte in zwei Bereiche: Eine niedrige (< 0.37 kg m^{-2}s^{-1} [YC87, CY87] und < 2 kg m^{-2}s^{-1} [DY89], und eine größere Wasserbeaufschlagungsdichte. Für größere V_S wurde gefunden, dass Tropfengröße und Geschwindigkeit keine Rolle spielen. Die Parameter wie v_t und d_t beeinflussen den Wärmeübergang nur im Bereich niedriger V_S.
Im Bereich der stabilen Filmverdampfung, stellte Klinzing [KRM92] fest, dass d_t einen unbedeutenden Effekt auf den Wärmeübergang hat. V_S zeigte einen sehr wichtigen Effekt in beiden Bereichen und v_t spielt im Bereich der höheren $V_S > 3.5$ kg m^{-2}s^{-1} eine signifikante Rolle, ist im niedrigeren Bereich $V_S < 3.5$ kg m^{-2}s^{-1} hingegen irrelevant.
Im Bereich der partiellen Filmverdampfung beeinflusst wieder V_S und v_t den Wärmeübergang. d_t hat eine untergeordnete Rolle [KRM92]. Bei der Ermittlung der Leidenfrosttemperatur (ΔT_L, q_{min}) von [HdH74, GLB66] zeigte sich wieder V_S als Haupteinflussparameter. Nach [KRM92] spielen alle genannten Parameter eine Rolle, aber die Erhöhung der durchschnittlichen Tropfengeschwindigkeit hat einen deutlicheren Effekt auf die Erhöhung des Wärmeübergangskoeffizienten.

2.2.2.1 Die Sprühcharakteristik

Die Düsenkenndaten sind sehr stark abhängig von den Eigenschaften der benutzten Kühlflüssigkeit, wie Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung. Die Wasserdichte bleibt konstant, aber die Viskosität und die Oberflächenspannung sind sehr empfindlich gegenüber Schwankungen aufgrund von Verunreinigungen und der Wassertemperatur. Mudawar und Valentine [MV89] stellten fest, dass drei Tage altes Wasser zu einer Erhöhung der Wasserbeaufschlagungsdichte um mehr als 20% führen kann.
Weil die Viskosität dem Wachstum von Instabilitäten entgegenwirkt und somit das Einsetzen der Tropfenbildung verzögert, nimmt der Tropfendurchmesser mit der Viskosität zu. Die Tropfenstabilität hängt auch von der Oberflächenspannung des Wassers ab. Demzufolge werden die Tropfen größer, wenn die Oberflächenspannung steigt. Beide, Viskosität und Oberflächenspannung sinken mit steigender Wassertemperatur. Dadurch nimmt der Tropfendurchmesser ab. Experimentelle Daten finden sich z.B. in [NYB02].
In [NSJJ99] wurden die Tropfendurchmesser d_t (Malvern 2600 Partikelgrößenmessgerät) und Geschwindigkeiten v_m (Phasen-Doppler-Anemometer-Messung) von Vollkegeldüsen experimentell untersucht. Für den mittleren Tropfendurchmesser (zur Diskussion der Tropfengrößenverteilungen siehe z.B. [Tro94]) ergab sich folgende Korrelation:

$$d_t = 342 \cdot p^{-0.621} \cdot d_0^{1.035} \cdot Z^{-0.405} \tag{2.12}$$

- d_t mittlerer Tropfendurchmesser [m]
- p Druck [Pa]
- d_0 engster Düsenquerschnitt [m]

- Z Düsenabstand (axial) [m]

Diese Korrelation wird in Abschnitt 4 verwendet, da die Messung mit ähnlichen Vollkegeldüsen durchgeführt wurde. Ähnliche Tropfengrößenverteilungen wurden von [BM04] gefunden. Allgemeine Informationen zum Thema Düsencharakteristiken finden sich in [Wal82].
Die mittlere Tropfengeschwindigkeit v_m sinkt mit zunehmendem Abstand Z. Für sie wurde die folgende Korrelation angegeben [NSJJ99]:

$$v_m = 0.02 \cdot p^{0.703} \cdot d_0^{0.534} \cdot Z^{-0.295} \tag{2.13}$$

Die Wasserbeaufschlagungsdichte V_S kg m^{-2}s^{-1} wurde ebenfalls in [NSJJ99] untersucht und sinkt auch mit zunehmenden Abstand, aber schneller als die Tropfengeschwindigkeit. Für Korrelation ergab sich folgende Gleichung:

$$V_S = 62.5 \cdot p^{0.555} \cdot d_0^{1.936} \cdot Z^{-1.359} \tag{2.14}$$

Diese Korrelation sollte mit besonderer Vorsicht verwendet werden, weil das verwendete Potenzgesetz die realen räumlichen Sprühcharakteristiken von Vollkegeldüsen nur sehr unzureichend beschreiben kann. Andere Autoren verzichten deshalb auf die Angabe einer derartigen Korrelation für V_S [MB94].

2.2.3 Die sekundären Parameter des Wärmeübergangs

2.2.3.1 Wassertemperatur

Der Einfluss der Wassertemperatur auf den Wärmeübergang bzw. Wärmeübergangskoeffizienten wird industriell bislang nicht genutzt, trotzdem liegen mehrere Arbeiten vor.
Sasaki [SSK79] variierte die Wassertemperatur von 20-60°C bei der $V_S = 3$ und 23 kg m^{-2}s^{-1} und stellte keinen Einfluss auf den Wärmeübergang bei der Spritzkühlung fest. Reiners untersuchte den Einfluss der Wassertemperatur im Bereich von 20 bis 80°C bei der V_S von bis zu 25 kg m^{-2}s^{-1}. Daraus ergab sich, dass die Wassertemperatur bei kleineren $V_S < 5$ kg m^{-2}s^{-1} den Wärmeübergang nicht beeinflusst und bei größeren $V_S > 5$ kg m^{-2}s^{-1} der Wärmeübergangskoeffizient mit zunehmender Wassertemperatur eindeutig sinkt. Ortiz und Gonzales [OG99] stellten ebenfalls die Zunahme des Wärmeübergangskoeffizienten mit sinkender Wassertemperatur fest.

2.2.3.2 Oberflächenrauhigkeit

Aus Verdampfungstheorien ist bekannt, dass der Beginn des Wiederbenetzens von der Anzahl der Störstellen auf der Oberfläche abhängt. Eine rauhe Oberfläche weist gegenüber einer glatten entsprechend größere Rauhigkeitsspitzen auf und besitzt damit mehr potentielle Störstellen. An diesen Rauhigkeitsspitzen setzt eine schnellere Abkühlung ein und die Leidenfrosttemperatur wird früher erreicht ([Rei87]).
Reiners [Rei87] variierte die Oberflächenrauhigkeit des Materials von 2...20μm und stellte fest, dass sie keinen Einfluss auf den Wärmeübergang im Bereich der stabilen Filmverdampfung hat. Dies ist mit der wesentlich größeren Dampffilmdicke von $d_d \approx 150\mu$m zu erklären [Hei93]. Die Leidenfrosttemperatur verschob sich mit größeren Oberflächenstrukturen zu höheren Werten.
Bernardin [BM96] untersuchte ebenfalls den Einfluss der Oberflächenstrukturierung. Die Oberflächenmerkmale können die Form der Abkühlkurve auch verschiedene Weise beeinflussen. Die

Änderung der Oberflächenrauhigkeit von 1 auf 20μm beeinflusst die partielle Filmverdampfung und Blasenverdampfung (Blasenkeimbildung). So wird die Verdampfungsaktivität verstärkt und die Abkühlungsgeschwindigkeit erhöht. Oberflächenstrukturen in der Größenordnung der Tropfen (20...1000μm) beeinflussen den Wärmeübergang noch stärker, da die komplexe Dynamik vom Auftreffen des Tropfens bis zur Wasserfilmbildung direkt beeinflußt wird.
Im Widerspruch zu Reiners verändern laut Bernardin *et al* in [BM96] die Oberflächenrauhigkeit die durch die auftreffenden Tropfen hervorgerufenen Störungen des Flüssigkeits-/Dampffilms dahingehend, dass sich die Leidenfrosttemperatur verringert.

2.2.3.3 Materialeigenschaften

Die Materialeigenschaften beeinflussen den Wärmeübergang in dem Bereich der stabilen Filmverdampfung nicht. Laut Jeschar *et.al.* [JSK92, JAS90] ist der Wärmeübergang im Bereich der partiellen Filmverdampfung sowohl von der Wasserbeaufschlagungsdichte als auch von dem Material abhängig. Diese Abhängigkeit läßt sich durch den Wärmeeindringkoeffizienten $\sqrt{\lambda \cdot \rho \cdot c_p}$ beschreiben. Dabei sollte beachtet werden, dass die Stoffwerte an der Oberfläche maßgebend sind.

2.3 Wärmeübergang bei der Spritzwasserkühlung von verzunderten Oberflächen

Es gibt nicht viele Untersuchungen zum Einfluss der Verzunderung auf den Wärmeübergang. Köhler *et.al.* [KJS+90] untersuchten den Einfluss der Zunderschichten auf den Wärmeübergang. Sie stellten fest, dass die Wärmeübertragung im Bereich der stabilen Filmverdampfung für eine konstante Spritzwassertemperatur nur durch die Wasserbeaufschlagungsdichte bestimmt wurde. Durch die veränderten Oberflächeneigenschaften als Folge der Zunderbildung verschob sich die Leidenfrosttemperatur zu höheren Werten.
Lin *et.al.* [LBS+99] untersuchten den Einfluss der Oxidschichten auf die Abkühlung. Die Wärmeleitfähigkeit des Zunders ist erheblich kleiner als die von Stahl. Aufgrund dessen und bei Erhaltung der konstanten Wärmeabfuhr wird bei der Wasserkühlung die verzunderte Oberfläche niedrigere Temperaturen erreichen als die unverzunderte Oberfläche.
Aus dem Vergleich zwischen der unverzunderten und verzunderten Stahloberfläche ergibt sich, dass die Oberflächentemperatur des verzunderten Stahls schneller sinkt. So kann die Oberflächentemperatur unterhalb der Benetzungstemperatur (Leidenfrosttemperatur ΔT_L) abhängig von der Zunderschichtdicke und der Abkühlgeschwindigkeit erniedrigt werden. Die Autoren stellten fest, dass die verzunderte Stahloberfläche das Auftreten der Wiederbenetzung während der Abkühlung fördert. Je dicker die Oxidschicht ist, desto größer ist die Tendenz, dass die Benetzung eintreten wird. Abbildung 2.8 [LBS+99] zeigt den Effekt der Zunderschicht auf die Oberflächentemperatur und die Benetzung für ein 19 mm dickes Blech gekühlt mit der Geschwindigkeit von 9°C s^{-1}. Es wurde eine ADCO Kühlstrecke (s. [CMVR86]) verwendet .

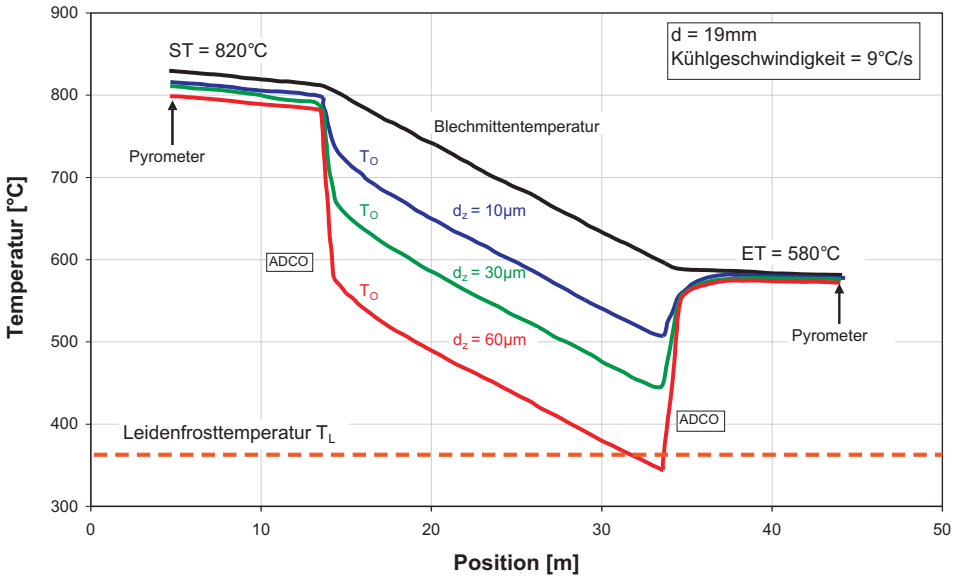


Abbildung 2.8: Einfluss der Zunderschicht auf die Benetzung bei einem 19mm–dicken Blech gekühlt mit der Geschwindigkeit von 9°C s^{-1} ([LBS+99]).

Aus Abbildung 2.8 ist deutlich erkennbar, dass die Oberflächentemperatur (Zunder) T_O mit der steigenden Zunderschichtdicke von 10 bis 60μm sinkt und sich damit der Leidenfrosttemperatur ΔT_L nähert. Wenn die Benetzung auftritt, nimmt die Wärmestromdichte für die vorgegebene Durchflussmenge stark zu (siehe Abbildung 2.7). Um die konstante Wärmestromdichte und somit auch die Abkühlgeschwindigkeit (KR) zu erhalten, sollte die Wasserbeaufschlagung beim

Auftreten der Leidenfrosttemperatur (bedingt durch die 60μm-verzunderte Oberfläche) reduziert werden.
Abbildung 2.8 lässt erkennen, dass es sehr wichtig ist, eine gleichmäßige Zunderschichtdicke zu haben, um eine homogene Kühlung des ganzen Bleches zu sichern. Wenn die Zunderschicht unregelmäßig wird, wird auch die Abkühlung ungleichmäßig. Der Verlauf der Verdampfungskurve verstärkt daher bereits vorhandene Inhomogenitäten. Eine Stelle mit dickerer Zunderschicht (60μm) wird infolge des Auftretens der Benetzung schneller abgekühlt als die Stelle mit dünnerer Zunderschicht (30μm).
Diese ungleichmäßige Abkühlung führt zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Eigenspannungen innerhalb des Bleches. Diese können wiederum bei Überschreitung eines kritischen Wertes der Knickspannung zum Durchbiegen des Bleches führen [WCH96]. Abbildung 2.9 zeigt den Effekt der Zunderschicht auf die Abkühlung in der Kühlstrecke. Das erste Blech (oben, a) hatte eine dicke und ungleichmäßige und das zweite (oben, b) eine dünne und gleichmäßige Zunderschicht. Unter gleichen Abkühlbedingungen (ST, ET, KR) weist das erste Blech eine ungleichmäßige Endtemperatur auf der Blechoberfläche (Bild a) auf gegenüber dem zweiten Blech, das eine gleichmäßige Endtemperatur besaß. Diese ungleichmäßige Kühlung führt dann zu unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften innerhalb des Werkstoffes.
Für den Verlauf der Abkühlkurven spielt auch die Dicke des Materials eine Rolle. Wenn die Dicke des Materials zunimmt, muss bei konstanter Abkühlrate auch die Wärmestromdichte steigen, weil mehr Wärme pro Fläche abtransportiert werden muss. Die Folge ist, dass der Temperaturunterschied zwischen T_O und der Temperatur in der Mitte des Bleches T_m sich vergrößert, d.h. die Oberfläche wird auf eine niedrigere Temperatur abgekühlt. Bei zunehmender Materialdicke steigt infolgedessen auch die Tendenz für das Auftreten der Wiederbenetzung (ΔT_L). Abbildung 2.10 zeigt berechnete Oberflächentemperaturen für unterschiedliche Werkstoffdicken. Aus Abbildung 2.10 ergibt sich, dass beim 50mm–dickem Material 10μm Zunder ausreichend für eine Unterschreitung der Leidenfrosttemperatur ist. Dieser Effekt tritt nach [Wen06a] allerdings auch ohne Zunderschicht auf.

2.3.1 Effekt der Abkühlgeschwindigkeit

Je größer die Abkühlgeschwindigkeit ist, desto größer wird der Temperaturgradient in dem Material und desto schneller wird die Leidenfrosttemperatur erreicht, siehe Abbildung 2.11.
Es scheint, dass die niedrigere Abkühlgeschwindigkeit das Auftreten der Wiederbenetzung verringern kann. Jedoch ist es in vielen Fällen erforderlich eine größere Abkühlgeschwindigkeit zu erzielen um die gewünschten Eigenschaften zu bekommen. Es sollte allerdings berücksichtigt werden, dass in [LBS+99] mit einer Wärmeleitfähigkeit von nur 0.2 W $m^{-1}K^{1}$ gerechnet wurde und die Details der Rechnung nicht angegeben sind. Damit sind die Effekte der Zunderschicht stark übertrieben dargestellt.

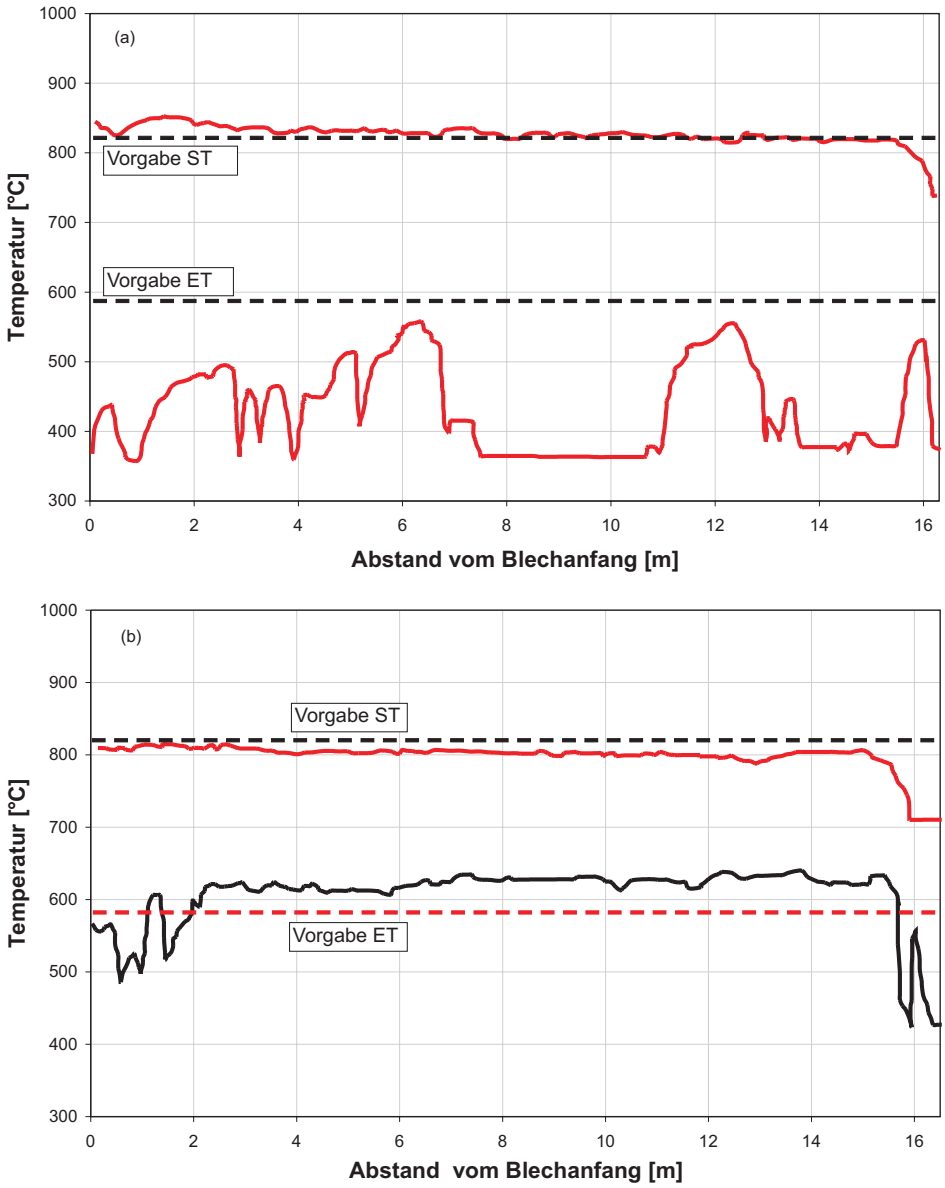


Abbildung 2.9: Temperaturprofil entlang eines 19mm–dicken Bleches (0.08C-Nb-V) gekühlt mit der Geschwindigkeit von 9°C s^{-1}. Oben: Dicke ungleichmäßige Zunderschicht. Unten: Dünne gleichmäßige Zunderschicht ([LBS+99]).

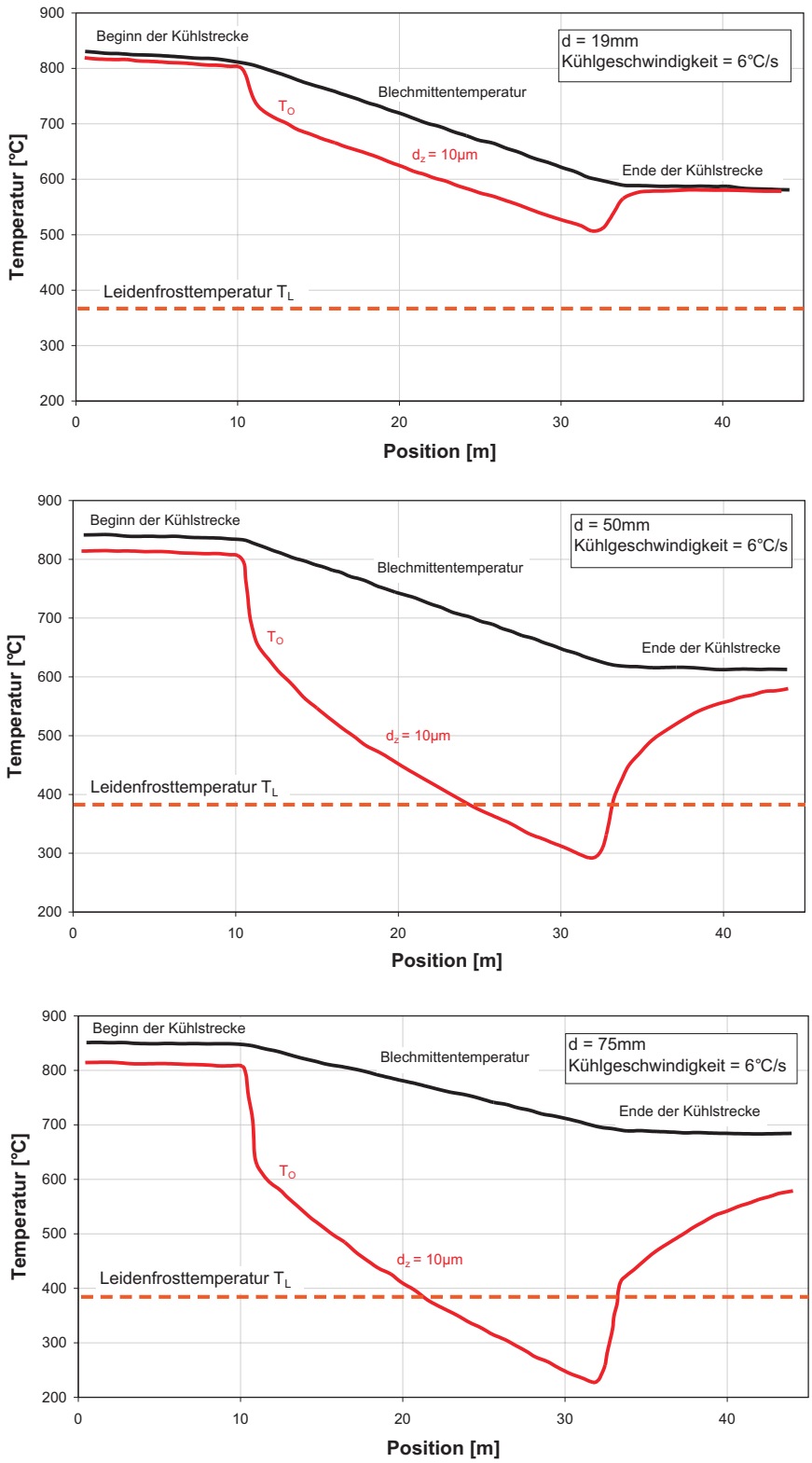
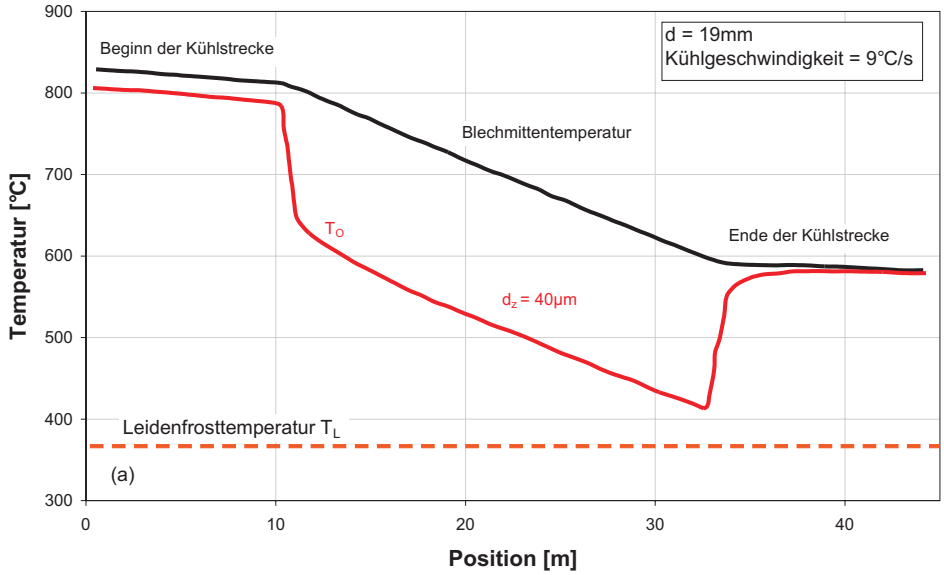


Abbildung 2.10: Berechnetes Temperaturprofil für unterschiedlich dicke Werkstoffe bei konstanter Abkühlgeschwindigkeit von 6°C s^{-1} ([LBS+99]).



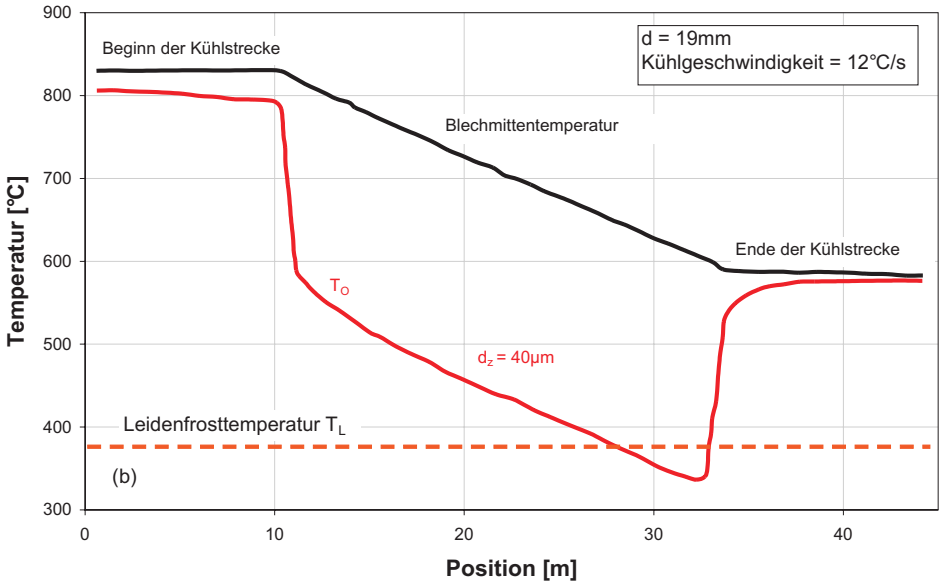


Abbildung 2.11: Berechnetes Temperaturprofil für unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten bei konstanter Zunderschichtdicke ([LBS+99]).

2.3.2 Korrelationen für den Wärmeübergang bei der Spritzkühlung

Valentine [MV89] untersuchte den Wärmeübergang bei der Spritzwasserkühlung auf Kupfer und Aluminium in den Bereichen des Konvektionssiedens, der Blasenverdampfung und der partiellen Filmverdampfung. Klinzing [KRM92] setzte diese Untersuchungen fort und erforschte sowohl die partielle als auch die stabile Filmverdampfung. Aus diesen Untersuchungen ergaben sich folgende Korrelationen für die einzelnen Teilgebiete:

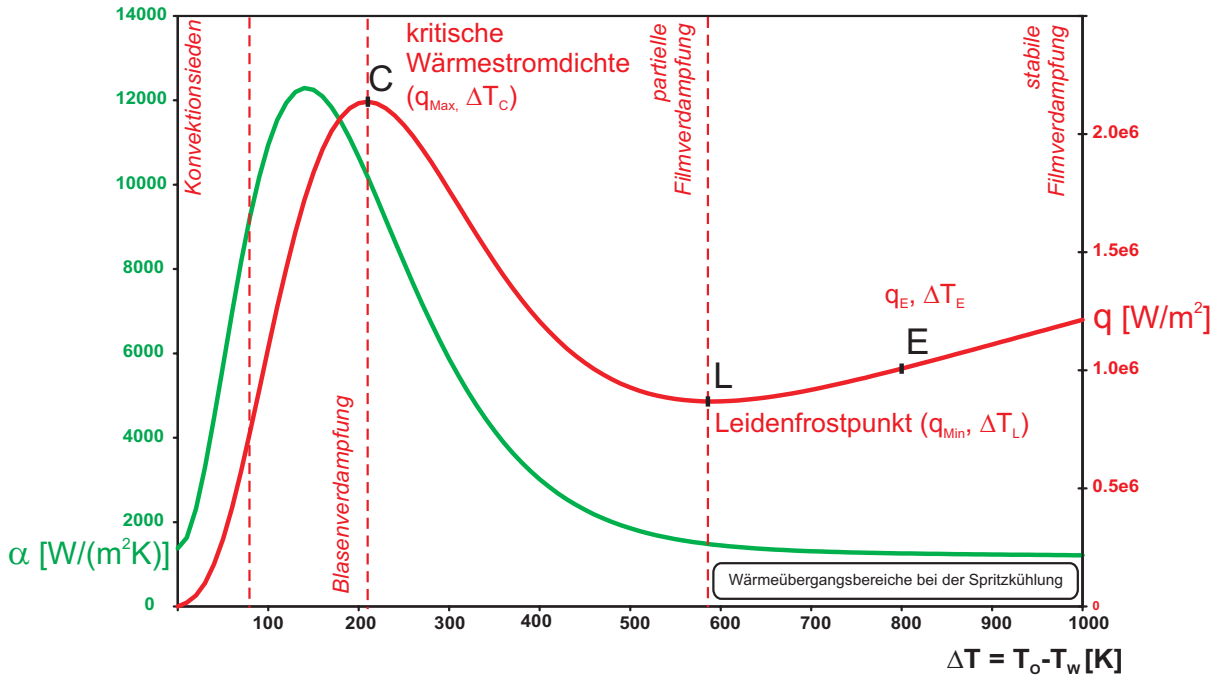


Abbildung 2.12: schematische Darstellung der Teilgebiete der Nukiyamakurve.

Bereich der stabilen Filmverdampfung (sf), siehe Abbildung 2.12, $T > \Delta T_E$ [KRM92]:

$$q_{sfE} = \begin{cases} 63.25 \cdot \Delta T^{1.691} \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^{0.264} \cdot d_t^{-0.062} & : \quad 0.6 < V_S < 3.5 \\ 1.413 \cdot 10^5 \cdot \Delta T^{0.461} \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^{0.566} \cdot v_m^{0.639} & : \quad 3.5 < V_S < 10 \end{cases} \tag{2.15}$$

Wärmestromdichte q_E bei ΔT_E [KRM92]:

$$q_E = \begin{cases} 61.00 \cdot 10^5 \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^{0.588} \cdot v_m^{0.244} & : \quad 0.6 < V_S < 3.5 \\ 65.36 \cdot 10^5 \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^{0.995} \cdot v_m^{0.924} & : \quad 3.5 < V_S < 10 \end{cases} \tag{2.16}$$

$$\Delta T_E = \begin{cases} 280.76 \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^{0.087} \cdot v_m^{0.110} \cdot d_t^{-0.035} & : \quad 0.6 < V_S < 3.5 \\ 30793.20 \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^{-0.194} \cdot v_m^{1.922} \cdot d_t^{1.651} & : \quad 3.5 < V_S < 10 \end{cases} \tag{2.17}$$

Wärmestromdichte q_{min} bei ΔT_L [KRM92]:

$$q_{min} = \begin{cases} 33.24 \cdot 10^5 \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^{0.544} \cdot v_m^{0.324} & : \quad 0.6 < V_S < 3.5 \\ 60.69 \cdot 10^5 \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^{0.943} \cdot v_m^{0.864} & : \quad 3.5 < V_S < 10 \end{cases} \tag{2.18}$$

$$\Delta T_L = \begin{cases} 204.90 \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^{0.066} \cdot v_m^{0.138} \cdot d_t^{-0.035} & : \quad 0.6 < V_S < 3.5 \\ 7990.27 \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^{-0.027} \cdot v_m^{1.033} \cdot d_t^{0.952} & : \quad 3.5 < V_S < 10 \end{cases} \tag{2.19}$$

Gebiet zwischen ΔT_L und ΔT_E [KRM92]:

$$q_{sfLE} = N_o + N_1 \cdot \Delta T + N_2 \cdot \Delta T^2 \tag{2.20}$$

$$N_o = q_{min} - N_1 \cdot \Delta T_L - N_2 \cdot \Delta T_L^2 \tag{2.21}$$

$$N_1 = -2 \cdot N_2 \cdot \Delta T_L \tag{2.22}$$

$$N_2 = \frac{q_E - q_{min}}{(\Delta T_E - \Delta T_L)^2} \tag{2.23}$$

Für den Bereich der partiellen Filmverdampfung (pf) ist zunächst die maximale (kritische) Wärmestromdichte q_{max} bei ΔT_C zu berechnen [MV89]:

$$\frac{q_{max}}{\rho_d \cdot h_v \cdot V_S \cdot 10^{-3}} = 122.4 \cdot \left[1 + 0.0118 \cdot \left(\frac{\rho_w}{\rho_d}\right)^{\frac{1}{4}} \cdot \left(\frac{\rho_w \cdot cp_w \cdot \Delta T_{sub}}{\rho_d \cdot h_v}\right)\right] \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho_w \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^2 \cdot d_t}\right)^{0.198} \tag{2.24}$$

$$\Delta T_C = 18 \cdot \left[\left\{\rho_d \cdot h_v \cdot \left(V_S \cdot 10^{-3}\right)\right\} \cdot \left(\frac{\sigma}{\rho_w \cdot (V_S \cdot 10^{-3})^2 \cdot d_t}\right)^{0.198}\right]^{\frac{1}{5.55}} \tag{2.25}$$

Im Bereich $\Delta T_C \leq T \leq \Delta T_L$ gilt nach [KRM92]:

$$q_{pfCL} = q_{max} - \frac{q_{max} - q_{min}}{(\Delta T_C - \Delta T_L)^3} \cdot \Big[\Delta T_C^3 - 3 \cdot \Delta T_C^2 \cdot \Delta T_L + 6 \cdot \Delta T_C \cdot \Delta T_L \cdot \Delta T - 3 \cdot (\Delta T_C + \Delta T_L) \cdot \Delta T^2 + 2 \cdot \Delta T^3\Big] \tag{2.26}$$

- $c_{p,w}$ spezifische Wärmekapazität des Wassers [J kg^{-1}K^{-1}]
- σ Oberflächenspannung [N m^{-1}]
- ρ_d Dampfdichte [kg m^{-3}]
- ρ_w Wasserdichte [kg m^{-3}]
- h_v Verdampfungsenthalpie [J kg^{-1}s^{-1}]

Die Gültigkeit der Korrelationen wird mit $V_S = 0.6 \ldots 10$ kg m^{-2}s^{-1}, $v_m = 10 \ldots 30$ m s^{-1}, $d_t = 137 \ldots 1350 \mu$m, und $\Delta T < 450$K angegeben. Es wurde eine instationäre Methode mit 3.56mm dicken Kupferproben verwendet. In Abbildung 2.13 ist ein Vergleich der von Klinzing publizierten Daten mit seinen Korrelationen dargestellt. Es ist zu erkennen, das die Korrelationen nur im Bereich der stabilen Filmverdampfung mit den Messwerten übereinstimmen.

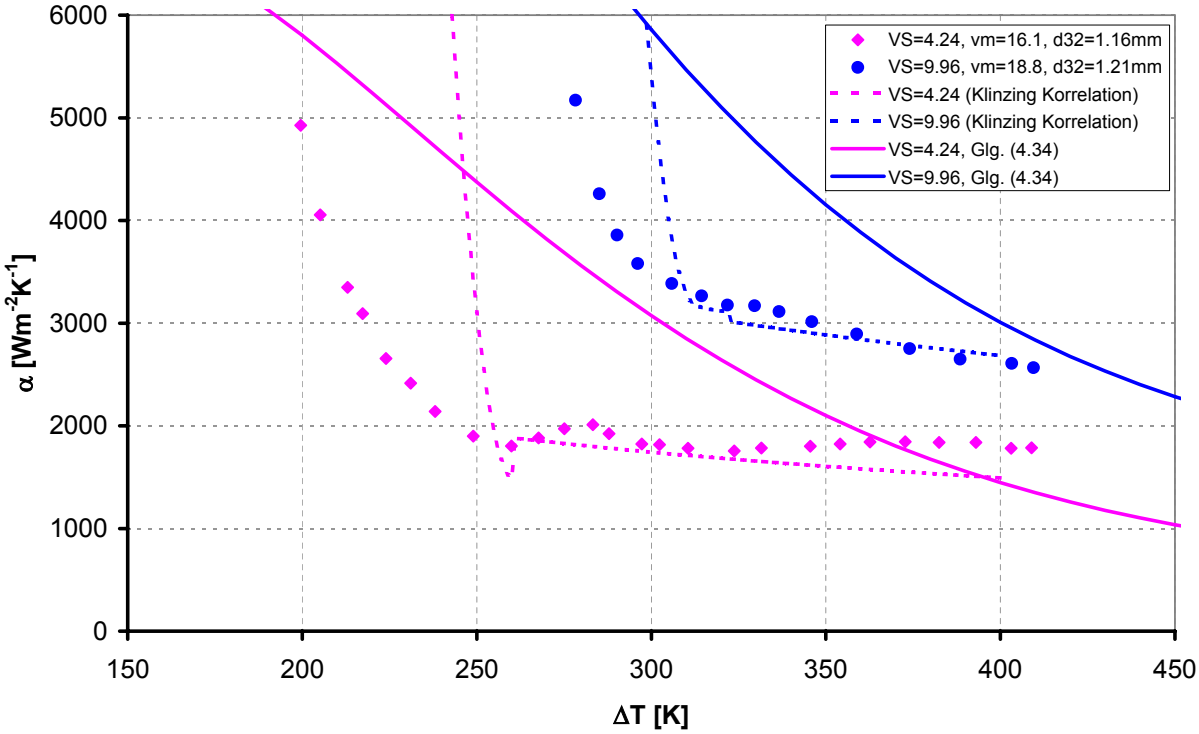


Abbildung 2.13: Messwerte und Korrelationen nach Klinzing ([KRM92]).

Kapitel 3

Untersuchung der Verzunderung von Stahlwerkstoffen

In diesem Kapitel wird die Verzunderung, die Zunderhaftung bzw. das Zunderabplatzen an unterschiedlichen Stahlwerkstoffen unter der Variation der Verzunderungstemperatur, der Verzunderungszeit und der Oxidationsatmosphäre experimentell untersucht und diskutiert.
Es werden Proben aus verschiedenen Werkstoffen verzundert um die Zunderschichtdicke zu ermitteln. Anschließend wird ein Zunderwachstumsgesetz abgeleitet, welches für die Untersuchung des Einflusses des Zunders auf den Wärmeübergang in Kapitel 5 verwendet wird.

3.1 Messung der Verzunderung

Um die Verzunderung auf den Stahloberflächen zu untersuchen, wurden drei unterschiedliche Messmethoden benutzt und miteinander verglichen.

- Lichtmikroskopische Ermittlung der Zunderschichtdicke.
- Ermittlung der Zunderschichtdicke durch Wägung:
  - vor und nach der Verzunderung
  - während der Verzunderung

Zu diesem Zweck wurden zwei Versuchsstände verwendet:

- Rohrofen (Glühapparatur)
- Hochtemperaturrohrofen mit Wiegeeinrichtung (TGA)

3.1.1 Verzunderungsexperimente im Rohrofen

Als Versuchsmaterial wurden unterschiedliche Stahlsorten ausgewählt, siehe Tabelle 3.1.
Diese Stähle wurden so ausgewählt, dass der Einfluss von Legierungselementen und typische Anwendungsgebiete abgedeckt werden können. Die Bildung der Zunderschicht hängt primär von der Temperatur der Stahloberfläche, der Stahlzusammensetzung und sekundär von der Ofenatmosphäre (Sauerstoffpartialdruck) ab. Deshalb wurde entschieden, für die Verzunderungsversuche folgende Parameter zu variieren:

Material	Werkstoffnummer	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	V
DC04	1.0338	0.03	0.01	0.20	0.03	0.04	0.04	0.001
DC06	1.0873	0.005	0.02	0.17	0.03	0.03	0.05	0.004
MS1200	-	0.16	0.12	1.80	0.40	0.04	0.04	0.007
15385	1.0570	0.13	0.01	1.51	0.03	0.03	0.03	0.003
51CrV4	1.8159	0.52	0.23	0.84	1.04	0.04	0.03	0.12

Tabelle 3.1: Zusammensetzungen der Probenwerkstoffe [Gew. %].

- Verzunderungstemperatur.
- Verzunderungszeit.
- Sauerstoffpartialdruck.

Vor jedem Versuch wurden die Stahlproben mit einer Mikrometerschraube ausgemessen (L, B, D) und mit einer Laborwaage mit der Messgenauigkeit von $\pm 10^{-5}$g gewogen.

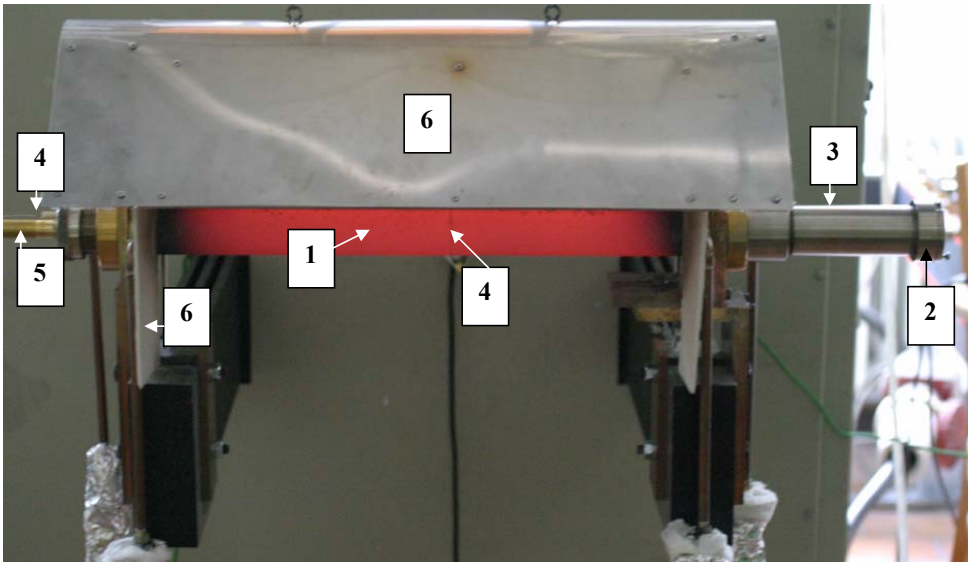


Abbildung 3.1: Glühapparatur.

Für die Durchführung von Verzunderungsversuchen mit hoher zeitlicher Temperaturdynamik wurde die in Abbildung 3.1 dargestellte Glühapparatur entworfen und gebaut.
Der Aufbau besteht im Wesentlichen aus sechs Komponenten. Diese sind: Ein Heizrohr aus CrNi-Stahl (1) mit einem Innendurchmesser von 35 mm und mit wassergekühlten Flanschen, das durch zwei Kupferplatten gestützt wird. Zum Einschieben der Proben dient ein Führungsflansch mit Klappenverschluss (2). Zwischen dem Heizrohr und dem Führungsflansch befindet sich ein Verlängerungsstück (3) zum Abkühlen der Proben. Um die Temperatur zu erfassen, wurden zwei Thermoelemente (4) verwendet. Das eine außen auf dem Rohr, das andere innen direkt in der Mitte des Rohres. Ein System zum Einleiten von Gasen (5) wurde installiert, um die gewünschte Atmosphäre einstellen zu können. Abschließend wurde eine Abschirmung (6) über dem Heizrohr befestigt, um die Wärmeabstrahlung zu reduzieren.

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden als Verzunderungstemperaturen 500, 750, 850 und 1000 °C gewählt. Des weiteren wurde die Verzunderungszeit variiert. Als Schutzgasatmosphäre wurde Formiergas (Ar+3%H_2) oder reines Argon ($v = 0.019$ m s^{-1}) benutzt. Nach Erreichen der gewünschten Verzunderungstemperatur wurde für eine bestimmte Zeit eine definierte Oxidationsatmosphäre (Luft $v = 0.004$ m s^{-1} oder Gemisch Ar/Luft, $v = 0.088$ m s^{-1}) eingestellt. Anschließend erfolgte das Abkühlen bis Raumtemperatur unter Schutzgas (Abbildung 3.2).

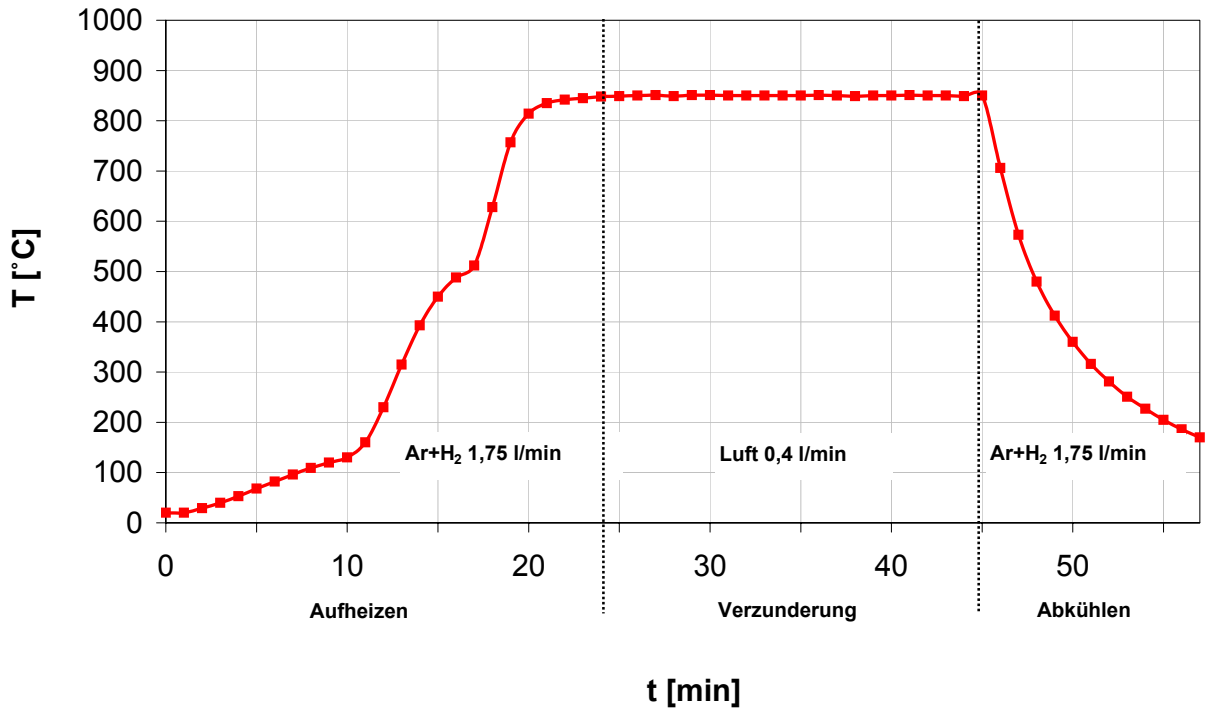


Abbildung 3.2: Temperaturführung.

Nach dem Verzundern wurden die Proben wieder gewogen, um die Sauerstoffzunahme ermitteln zu können. Anschließend erfolgte die Messung der gebildeten Zunderschichtdicke mit Hilfe der lichtoptischen Metallographie. Zuerst wurden die Proben in Harz eingebettet, bis zu der Körnung 1200 auf SiC–Papier nass geschliffen und anschließend mit einer Diamantemulsion (3 und 1μm) poliert. Zunderschicht wurde fotografiert und mit einer Software die Fläche und die zugehörige Länge des Zunders ermittelt, siehe Abbildung 3.3, durcheinander dividiert und als mittlere Zunderschichtdicke (dunkel – grau, Einbettmasse – schwarz, Stahl – weiß) bezeichnet.

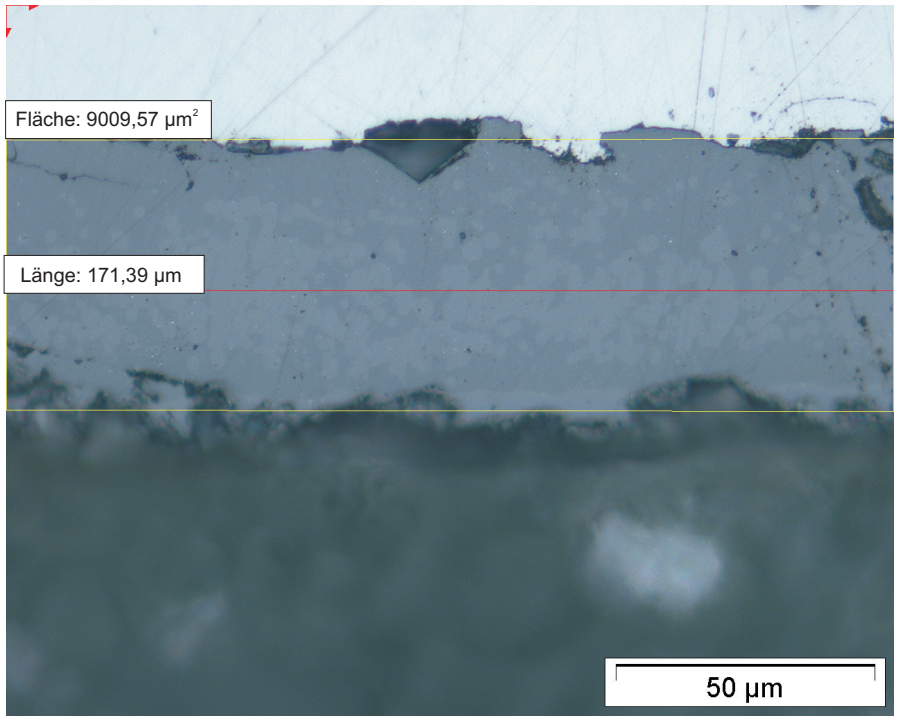


Abbildung 3.3: Lichtmikroskopische Auswertung der Zunderschicht.

3.1.1.1 Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei der Glühapparatur

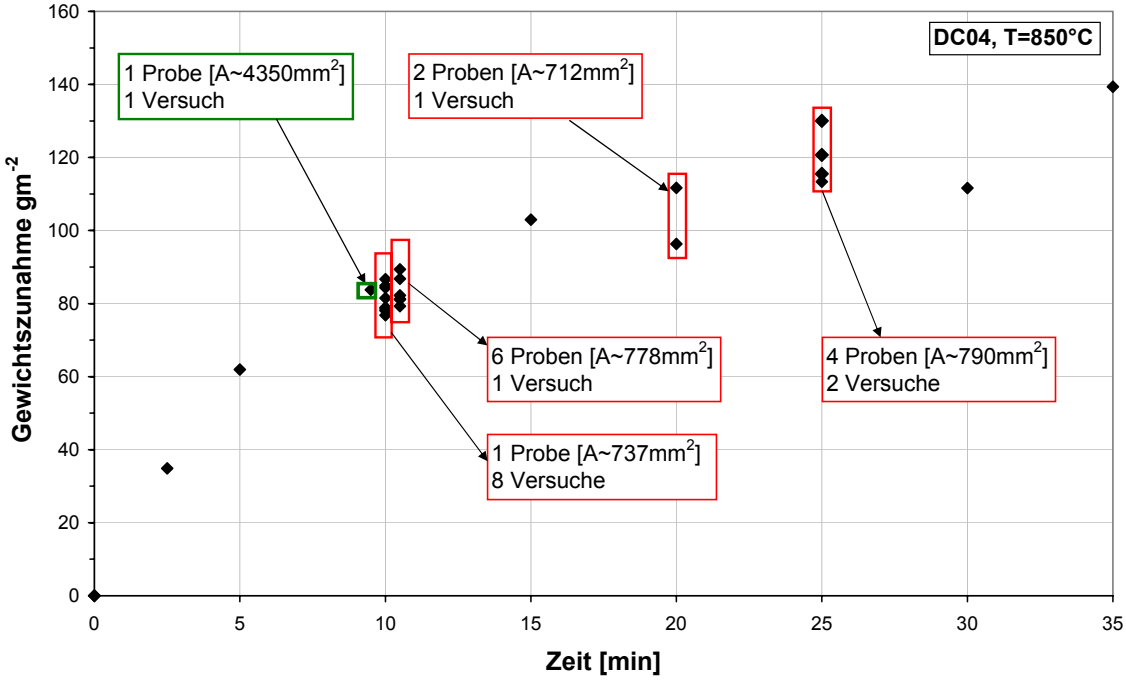


Abbildung 3.4: Messung der Gewichtszunahme – Reproduzierbarkeit der Ergebnisse (DC04, T=850°C).

Um die Reproduzierbarkeit bzw. Messgenauigkeit ausreichend sicherzustellen, wurden mehrmals diverse Verzunderungsexperimente im Bereich des fest haftenden Zunders mit DC04–Stahl bei 850°C durchgeführt, siehe Abbildung 3.4. So wurde z.B. bei der Verzunderungszeit von 10 min einmal ein Versuch mit sechs Proben und acht Versuche mit jeweils einer Probe durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluss der Probengröße untersucht.
Aus den ermittelten Daten ist ersichtlich, dass die mit der Glühapparatur erzielten Ergebnisse reproduzierbar sind. In dem Bereich, wo kein Abplatzen (fest haftender Zunder) stattfindet, scheint die Probengröße keine Rolle zu spielen.
Die statistische Schwankung der Gewichtszunahme in dem fest haftenden Gebiet ist ±5%. Die sich aus der Methodik ergebende systematische Messunsicherheit der abgeleiteten Größe Gewichtszunahme=Masse/Fläche ergibt sich aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz und entspricht ±0.17% bei 10 min Verzunderungszeit. Das Ergebnis zeigt, dass die Gewichtszunahme sehr präzis ermittelt werden konnte. Was hier eine wichtigere Rolle spielt, ist die Temperatur. Eine Änderung der Verzunderungstemperatur um 10°C verursacht eine Messunsicherheit von 9% in der Ermittlung der Zunderschichtdicke (Gleichung 2.5).

3.1.2 Thermogravimetrische Untersuchungen

Zum Vergleich mit den Experimenten in der Glühapparatur wurde zusätzlich das Verzunderungsverhalten mit Hilfe der thermogravimetrischen Analyse (TGA) untersucht. Als Versuchsmaterial wurden zwei Stähle (DC04 und MS1200) mit unterschiedlichem Verzunderungsverhalten ausgewählt. Die Proben wurden zuerst mit einer Mikrometerschraube ausgemessen (L× B × D) und mit einer Laborwaage gewogen. Die so vorbereiteten Proben wurden in einem Sartorius M25–D Hochtemperaturrohrofen (Abbildung 3.5) bei vorgegebener Temperatur für bestimmte Zeit an Luft verzundert.

Abbildung 3.5: Sartorius M25–D Hochtemperaturrohrofen.

Die Verzunderungstemperatur wurde im Bereich von 750°C bis 1100°C variiert. Das Ergebnis ist die Gewichtsänderung während der Verzunderung, bzw. die Gewichtsänderung als Funktion der Verzunderungszeit. Das Hineinfahren der Probe (20°C) in den auf die gewünschte Temperatur vorgeheizten Ofen dauert in der Regel ca. 110s. Um die Bedingung der homogene Temperaturverteilung im Material zu erfüllen, wurden erst die Gewichtsänderungen ab ca. 300s als Ergebnis akzeptiert.

3.1.3 Vergleich der unterschiedlichen Messmethoden

Ein Vergleich der Zunderschichtdicke d_z für die drei unterschiedlichen Messmethoden als Funktion der Zeit t ist in Abbildung 3.6 aufgetragen.

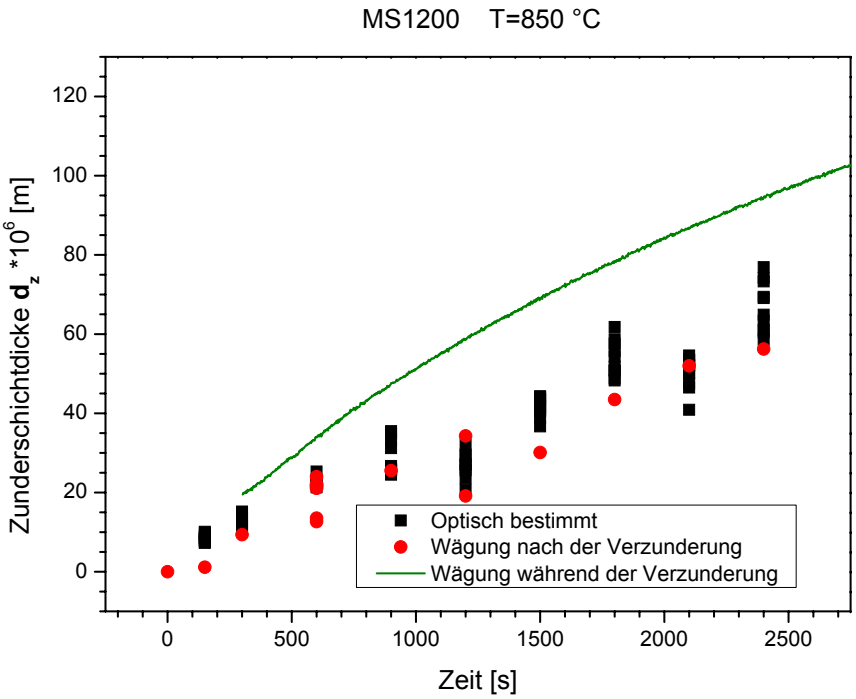


Abbildung 3.6: Vergleich der unterschiedlichen Messmethoden.

Es handelt sich um einen MS1200–Stahl, der bei 850°C an Luft verzundert wurde. Die schwarzen Punkte entsprechen der nach der Verzunderung mittels Lichtmikroskopie optisch bestimmten Zunderschichtdicke d_z.

Die roten Punkte zeigen die aus dem Gewichtsunterschied (Sauerstoffzunahme) vor und nach der Verzunderung durch Wägung und anschließender Umrechnung über die angenommene Dichte $\rho_{Z,O} = 1421\ \mathrm{kg}_O \cdot \mathrm{m}^{-3}_{zunder}$, berechnete Zunderschichtdicke. Die grüne durchgezogene Linie präsentiert die Zunderschichtdicke, welche ebenfalls aus der Wägung während der Verzunderung (TGA) und ferner umgerechnet über die Dichte, ermittelt wurde. Die Werte aus der thermogravimetrischen Analyse liegen in der Regel höher als die anderen. Das ist damit zu erklären, dass in der TGA kein Abplatzen während der Abkühlung in der Glühapparatur stattfinden kann.

Bei einer näheren Betrachtung kann man sehen, dass sich im Rahmen der Schwankungsbreite der einzelnen Messverfahren zunächst kein signifikanter Unterschied ergibt.

Um das unterschiedliche Verzunderungsverhalten zu beobachten, wurden MS1200 und DC04 miteinander verglichen, siehe Abbildung 3.7. Es ist bekannt, dass niedrig legierte Stähle wie DC04 schneller verzundern. Bei relativ kurzen Zeiten, z.B. nach 1000s bei 850°C bildete sich auf DC04 eine Zunderschicht von 60–80 μm gegenüber von 20–40 μm bei MS1200. So bildete sich beispielsweise eine 220μm dicke Zunderschicht nach 6000s Verzunderungszeit bei DC04 und nach 15000s bei MS1200.

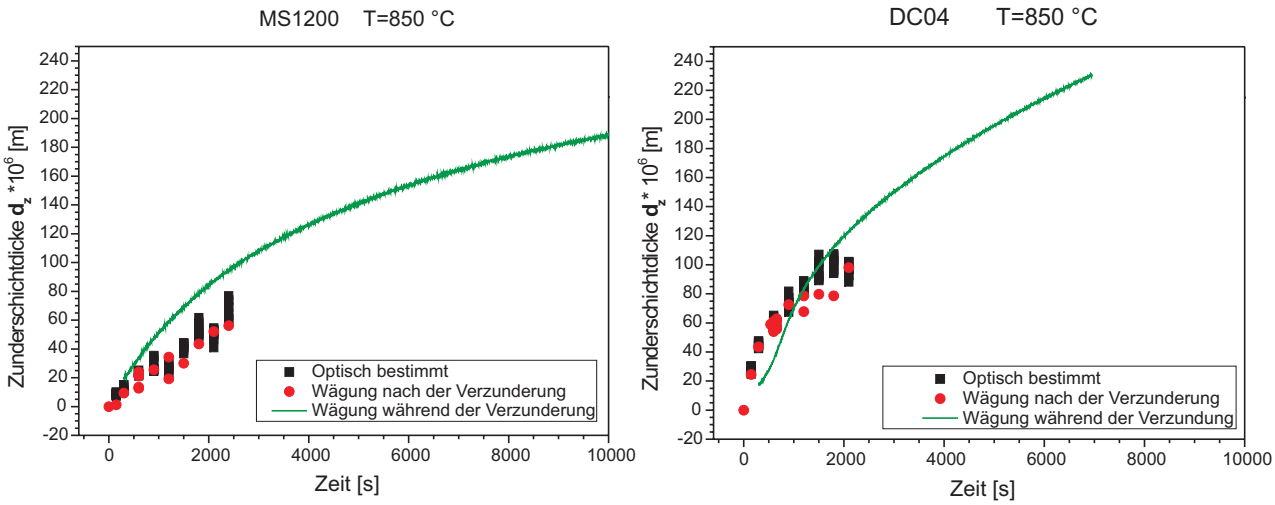


Abbildung 3.7: Vergleich der unterschiedlichen Messmethoden – MS1200 und DC04, $T = 850°C$.

3.1.4 Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes

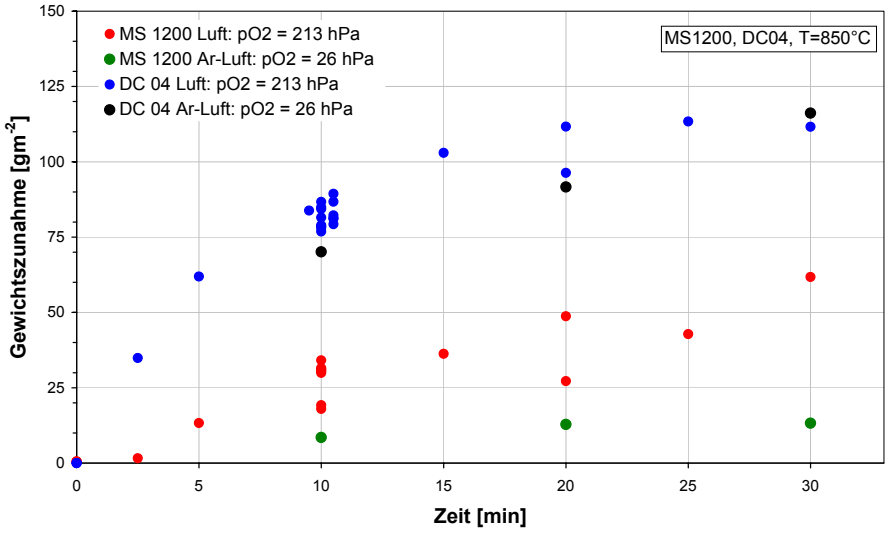


Abbildung 3.8: Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes p_{O_2} auf die Verzunderung.

Einer der Einflussparameter der Verzunderung ist der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2}. Um seinen Einfluss auf die Verzunderung zu untersuchen, wurde p_{O_2} von 213 hPa (Luft) durch das Vermischen der Luft mit Argon auf 26 hPa erniedrigt. Das Resultat ist in Abbildung 3.8 präsentiert. Es wurden zwei Versuche durchgeführt. MS1200– und DC04–Stahlproben wurden bei 850°C 10 und 20 Minuten verzundert. Das Wachstum der Zunderschicht wird bei DC04 im Bereich der durch die Apparatur realisierbaren Verzunderungszeiten nur wenig vom Sauerstoffpartialdruck beeinflusst ([GS73]), sofern dieser einen Schwellwert überschreitet [Kof88].
Für den Werkstoff MS1200 (0.4% Cr) konnte hingegen bei deutlich geringerer Gesamtverzunderung eine möglicherweise signifikante Verringerung der Verzunderung mit dem Sauerstoffpartialdruck gefunden werden. Die genauen Ursachen dieser Beobachtungen bedürfen einer weiteren Klärung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht erfolgen konnte.

Da für den betrachteten Anwendungsbereich eher dickere Zunderschichten mit parabolischem Wachstumsgesetz von Interesse sind, erfolgten die weiteren Untersuchungen bei einem konstanten O_2-Partialdruck (213hPa) – Verzunderung an Umgebungsluft (1bar).

3.1.5 Zunderwachstumsgesetz

Durch die optische Bestimmung der Dicke der Zunderschicht d_z [m] in Abhängigkeit von der Zeit t [s] bei konstanter Temperatur (als Beispiel siehe Abbildung 3.9) wurde die Verzunderungskonstante k [m^2s^{-1}] aus der Gleichung 3.1 (parabolisches Zunderwachstum [Tam20, Wag70]) ermittelt.

$$d_z = \sqrt{2 \cdot k \cdot t} \tag{3.1}$$

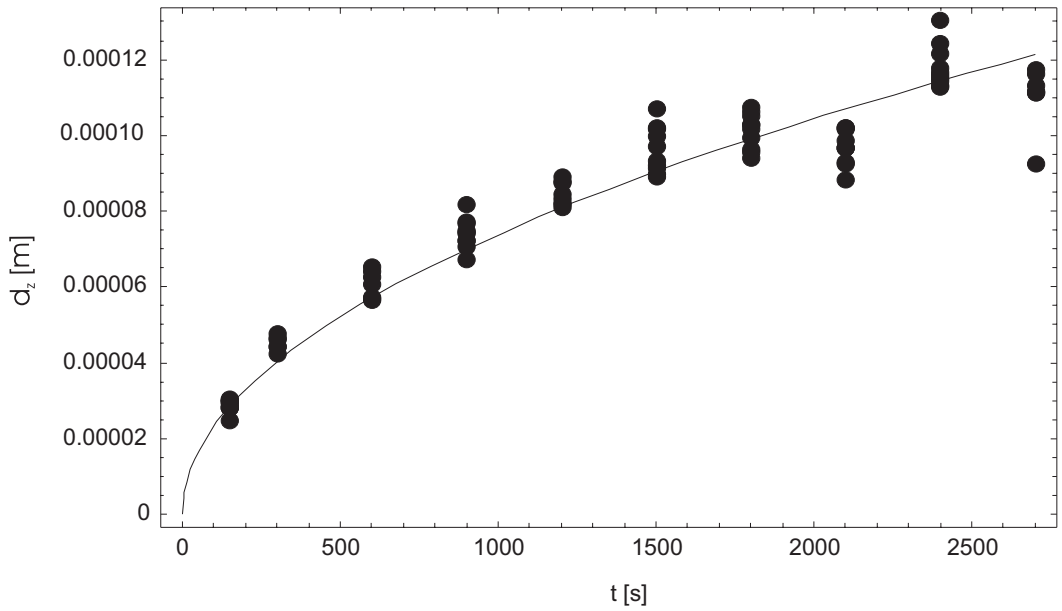


Abbildung 3.9: Gemessene Zunderschichtdicke auf DC04–Stahl bei 850°C.

Für die Temperaturabhängigkeit der so ermittelten Verzunderungskonstanten k ergibt sich folgender Zusammenhang (Gleichung 3.2, siehe Abschnitt 2.1) aus dem dann die Konstanten k_0 und Q_0 bestimmt wurden:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{Q_0}{R \cdot T}} \tag{3.2}$$

- k_0 Oxidationskonstante [m^2s^{-1}]
- Q_0 Aktivierungsenergie [$J \cdot mol^{-1}$]
- R Molare Gaskonstante [$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$]
- T Temperatur [K]

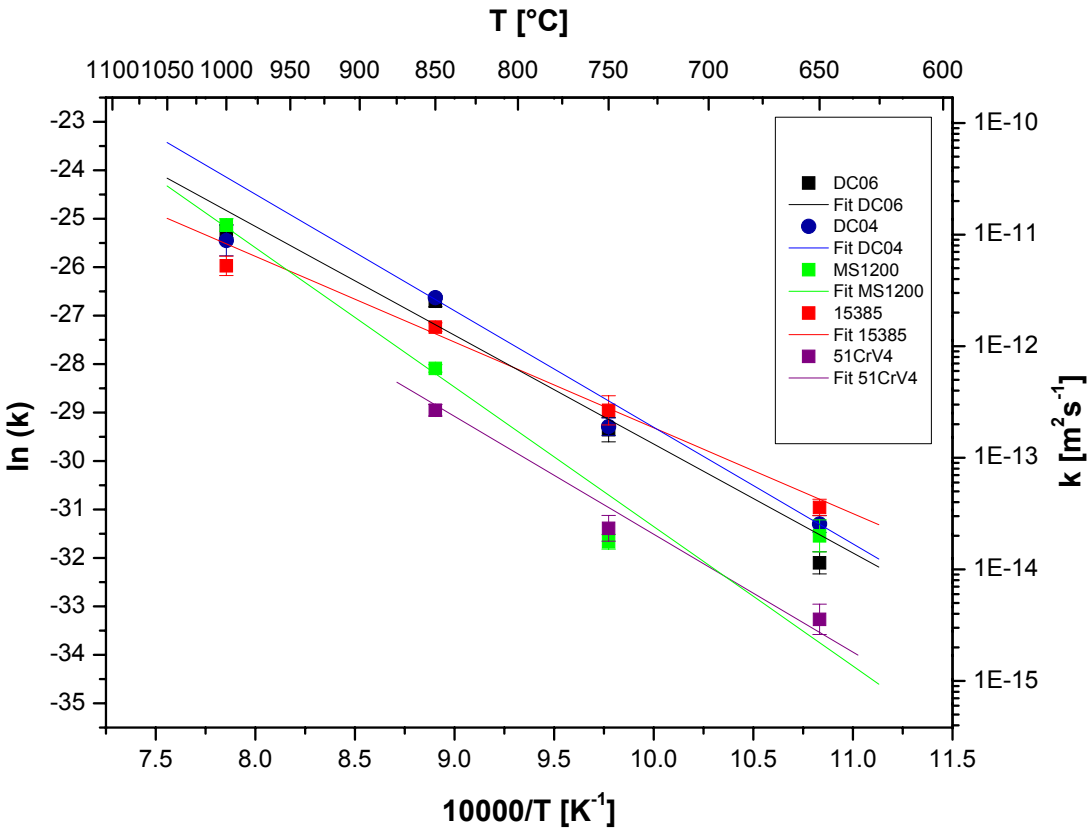


Abbildung 3.10: Temperaturabhängigkeit der Verzunderungskonstanten k.

Stahl	Einheit	DC06	DC04	MS1200	15385	51CrV4
k_0	$m^2 \cdot s^{-1}$	$7.5 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$	$7.6 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$
Q_0	$kJ \cdot mol^{-1}$	187	200	239	147	194

Tabelle 3.2: Die Konstanten k_0 und Q_0 für unterschiedliche Werkstoffe.

Für alle Versuchswerkstoffe wurden die in Tabelle 3.2 angegebenen Konstanten ermittelt. Aus den ermittelten Daten kann man z.B. bei dem Stahl DC04 die Zunderschichtdicke in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur berechnen, siehe Abbildung 3.11. Diese Darstellung zeigt deutlich, dass die Zunderschicht parabolisch mit der Zeit und exponentiell mit der Temperatur wächst. Es sollte erwähnt werden, dass der Gültigkeitsbereich dieses Gesetzes durch das Abplatzen des Zunders begrenzt ist. Letzteres wiederum ist abhängig von der Dicke der Zunderschicht und den Abkühlbedingungen.
Zum Vergleich zu den aus der Zunderschichtdickenmessung ermittelten Konstanten k, k_0 und Aktivierungsenergie Q_0 mit denen aus der TGA-Messung, wurde die Konstante k_M aus der Formel 3.3 berechnet.

$$\frac{\Delta m}{A} = \sqrt{2 \cdot k_M \cdot t} \tag{3.3}$$

- Δm Gewichtsunterschied zwischen unverzunderter und verzunderter Probe [kg]
- A Fläche der Probe [m^2]

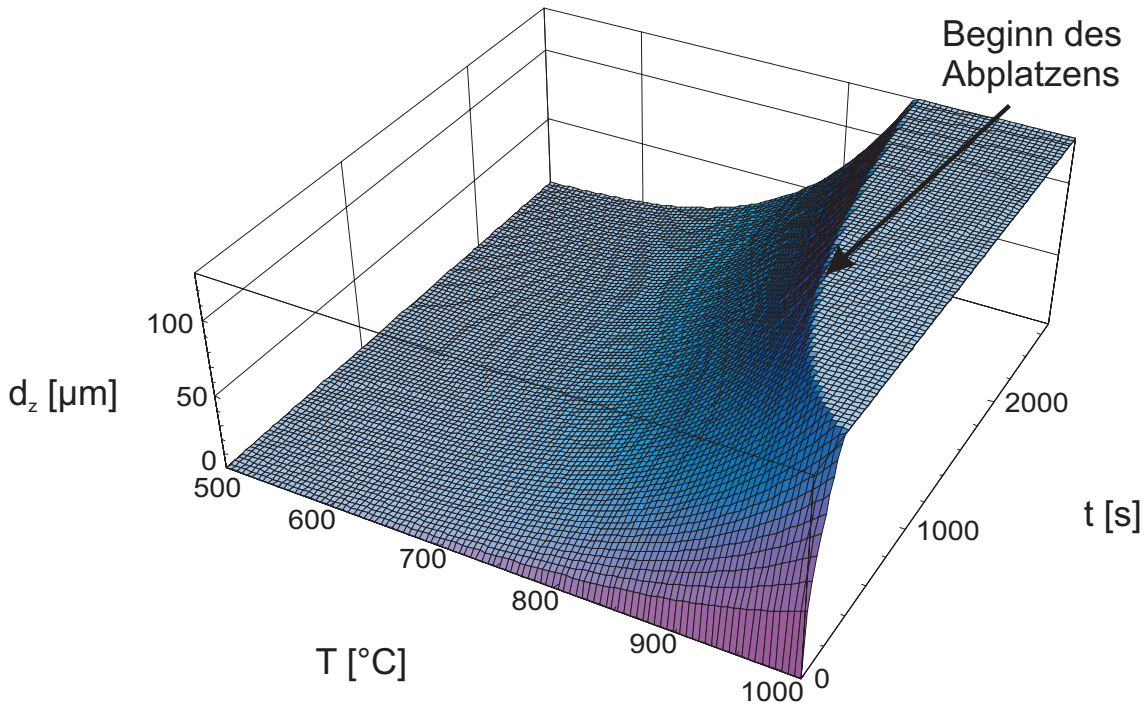


Abbildung 3.11: Zunderschichtdicke in Abhängigkeit von Verzunderungszeit und -temperatur.

- k_M Verzunderungskonstante [$\mathrm{kg^2m^{-4}s^{-1}}$]

Die Auswertung der Konstanten k_M nach Gleichung 3.3 ist in Tabelle 3.3 für MS1200 und DC04 präsentiert. Die Auswertung erfolgte im angegebenen Zeitbereich von t_{Min} bis t_{Max}. Die Werte k_{Min} und k_{Max} bedeuten das Vertrauensintervall.
Für die mittels TGA ermittelten Verzunderungskonstanten k wurde wieder der Zusammenhang (Gleichung 3.2) verwendet um die Konstante k_0 und die Aktivierungsenergie Q_0 für jede Stahlsorte zu bestimmen, siehe Tabelle 3.4. Bei den Werten $Q_{0,Min}$ und $Q_{0,Max}$ handelt es sich wieder um ein Vertrauensintervall. Die ermittelten Konstanten k_0 haben in diesem Fall eine andere Einheit. Um sie mit den ausgewerteten Konstanten aus der Zunderschichtdickenmessung vergleichen zu können, müssen diese Konstanten über den Sauerstoffanteil der Zunderdichte ρ^2 ($\rho_{z,O} = 1421\ \mathrm{kg_O{\cdot}m^{-3}_{zunder}}$) umgerechnet werden.
Die aus den TGA–Messungen ermittelten Daten sind genauer als die aus der optisch bestimmten Zunderschichtdicke, weil kein Abkühlvorgang während der Messung stattfand, es erheblich mehr Messwerte (alle 2s ein Messwert) gibt und kein Abplatzen erfolgte. Da diese Messungen jedoch nur für größere Verzunderungszeiten gültig sind, können sie die Werte für kleine Zeiten bzw. Schichtdicken nicht ersetzen. Für die kurzen Zeiten (bis 15 min), die für die Vorhersage der Zunderschichtdicke von großer Bedeutung sind, sollten diese TGA–Daten nicht verwendet werden.

3.2 Untersuchung der Zunderzusammensetzung

Da die Parameter des Zunderwachstumsgesetzes und die Wärmeleitfähigkeit der Zunderschicht von deren Zusammensetzung abhängt, wurde diese untersucht.

Mat.	T [°C]	t_{Min} [s]	t_{Max} [s]	k_{Min} $[\frac{kg^2}{m^4 s}]$	k_{Max} $[\frac{kg^2}{m^4 s}]$	k_M $[\frac{kg^2}{m^4 s}]$	Bemerkung
MS1200	850	180	12000	$3.69 \cdot 10^{-6}$	$3.72 \cdot 10^{-6}$	$3.70 \cdot 10^{-6}$	ab 12000s lin. Wachstum
MS1200	900	1000	20000	$4.82 \cdot 10^{-6}$	$4.83 \cdot 10^{-6}$	$4.83 \cdot 10^{-6}$	–
MS1200	1000	300	3000	$5.02 \cdot 10^{-5}$	$5.04 \cdot 10^{-5}$	$5.03 \cdot 10^{-5}$	–
MS1200	1100	120	6000	$1.88 \cdot 10^{-5}$	$1.93 \cdot 10^{-5}$	$1.91 \cdot 10^{-5}$	ab 6000s lin. Wachstum
DC04	750	2000	20000	$1.44 \cdot 10^{-6}$	$1.46 \cdot 10^{-6}$	$1.45 \cdot 10^{-6}$	ab 20000s linear
DC04	850	1000	7000	$7.09 \cdot 10^{-6}$	$7.13 \cdot 10^{-6}$	$7.11 \cdot 10^{-6}$	ab 20000s linear
DC04	900	1600	11000	$1.24 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-5}$	$1.24 \cdot 10^{-5}$	ab 16000s linear
DC04	1000	6500	10500	$4.46 \cdot 10^{-5}$	$4.47 \cdot 10^{-5}$	$4.47 \cdot 10^{-5}$	von 1000 bis 6000s linear
DC04	1062	500	1500	$1.21 \cdot 10^{-4}$	$1.21 \cdot 10^{-4}$	$1.22 \cdot 10^{-4}$	–

Tabelle 3.3: Auswertung der thermogravimetrischen Analyse für MS1200 und DC04 für unterschiedliche Temperaturen und Zeiten (siehe Text).

Stahl	Einheit	MS1200	DC04
k_0	$kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}$	10.5	17.5
$k_{0,Min}$	$kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}$	7.6	16.2
$k_{0,Max}$	$kg^2 \cdot m^{-4} \cdot s^{-1}$	13.4	18.8
Q_0	$J \cdot mol^{-1}$	138019	137610
$Q_{0,Min}$	$J \cdot mol^{-1}$	135263	136854
$Q_{0,Max}$	$J \cdot mol^{-1}$	140774	138365
k_0	$m^2 \cdot s^{-1}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$8.7 \cdot 10^{-6}$
$k_{0,Min}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$3.8 \cdot 10^{-6}$	$8.0 \cdot 10^{-6}$
$k_{0,Max}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$9.3 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3.4: Die Konstante k_0 und die Aktivierungsenergie Q_0 ermittelt aus TGA–Messungen für DC04 und MS1200 (Die Umrechnung auf $m^2 \cdot s^{-1}$ erfolgte mit $\rho_{z,O} = 1421\ kg_O \cdot m^{-3}_{zunder}$).

DC06	$Fe_{1-y}O$ [%]	Fe_3O_4 [%]	Fe_2O_3 [%]
750 °C	27.3	32.1	40.6
1000 °C	57.0	34.0	8.9

Tabelle 3.5: Auswertung der XRD–Analysen.

Ein Röntgendiffraktometer (XRD) wurde als Methode zum Identifizieren der Oxidphasen verwendet. Zu diesem Zweck wurden zwei Proben aus DC06 vorbereitet. Die Erste wurde bei 1000°C und die Zweite bei 750°C 15 min lang an Luft geglüht und anschließend bis Raumtemperatur abgekühlt. Bei der bei 1000°C geglühten Probe ist die dicke Zunderschicht nach dem Abkühlen vollständig abgeplatzt. Bei der bei 750°C geglühten Probe löste sich die Zunderschicht nur teilweise. Der restliche Zunder musste manuell entfernt werden. Danach wurde der Zunder gemahlen und als Pulver untersucht.
Nach Ermittlung der Daten wurde erwartungsgemäß festgestellt (s.Abbildung 3.12, [DG46]), dass sich insgesamt drei unterschiedliche Oxidphasen (Wüstit $Fe_{1-y}O$, Magnetit Fe_3O_4 und Hämatit Fe_2O_3) gebildet haben.
Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14 zeigt ein Diffraktogramm zu diesen Untersuchungen.
Die ermittelten Daten wurden in Tabelle 3.5 dargestellt. Zusammenfassend ist es also möglich, mit dieser Methode den Massenanteil der Phasen zu bestimmen. Andererseits ist es sehr schwierig den Massenanteil exakt festzustellen, weil die ganze Zunderschicht entfernt werden muss.

Um die Verteilung der einzelnen Elemente in der Zunderschicht festzustellen, wurde eine Untersuchung mit der Mikrosonde (EMPA/EDX-Analyse) durchgeführt. Aufgrund seiner relativ hohen Prozentzahl an Legierungselementen wurde der Martensitstahl MS1200 als Probenmaterial ausgewählt. Dieser Werkstoff wurde bei 850°C 20 min und 2.5 min verzundert, siehe Abbildung 3.15. Bei dem 20 min lang verzundertem Material bildete sich eine ca. 30μm bzw. nach 2.5 min eine ca. 10 μm dicke Zunderschicht. Im Zunder und Stahl wurde eine Punktanalyse (∅2μm) durchgeführt. Wegen der relativ dünnen Zunderschicht (10μm) waren daher nur zwei und bei 30 μm 7 Messwerte möglich. Es hat sich gezeigt, dass Elemente wie Chrom (Cr), Mangan (Mn) und Eisen (Fe) mit guter Messgenauigkeit und Sauerstoff (O) mit einer schlechteren Messgenauigkeit bestimmt werden können. Silizium (Si) lag unter der Nachweisgrenze (Abbildung 3.16).
Aus der Punktanalyse geht aufgrund des Sauerstoffgehaltes hervor, dass sich hauptsächlich Wüstit mit Magnetit gebildet hat (Abbildung 3.17)

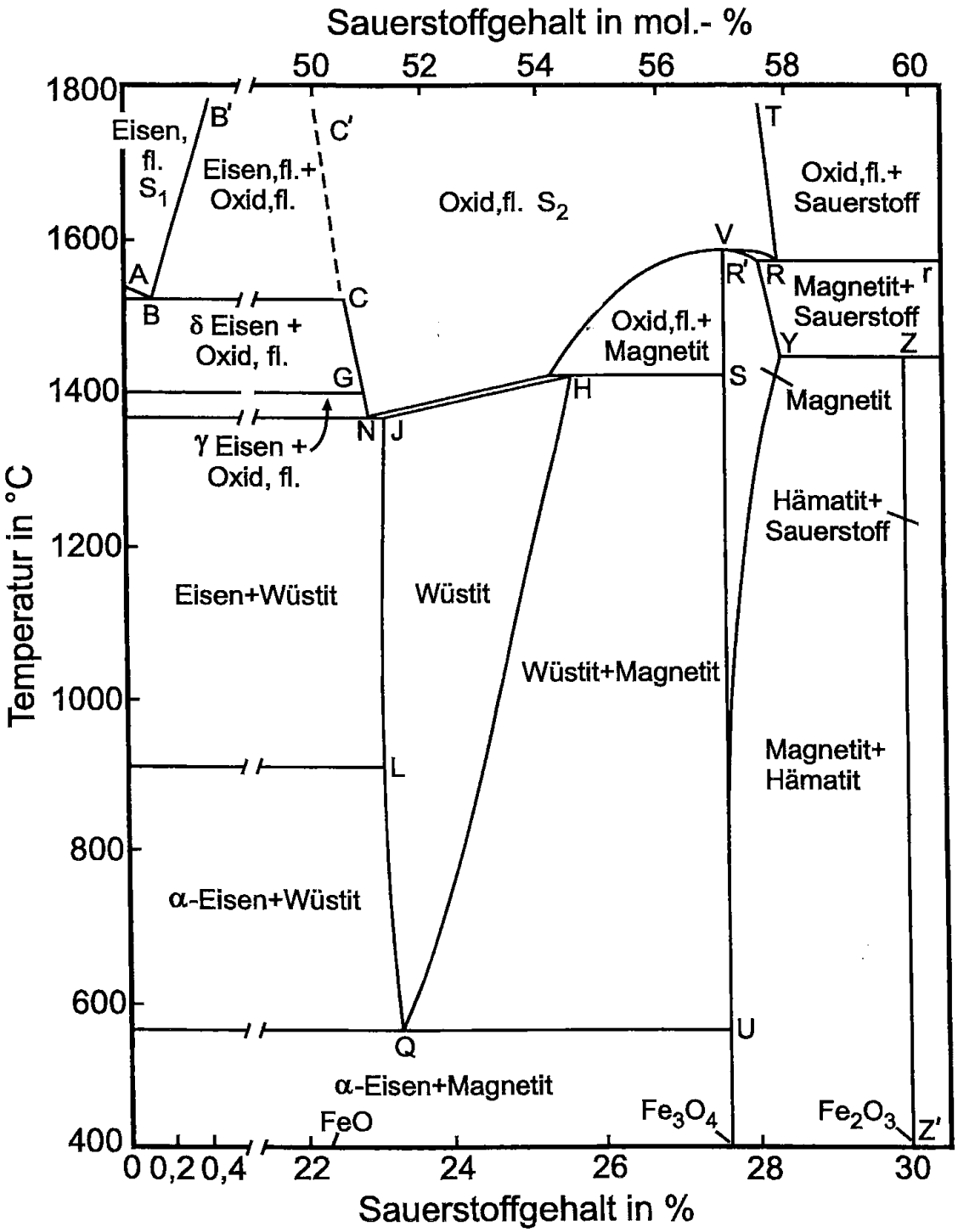


Abbildung 3.12: Phasendiagramm Eisen – Sauerstoff [DG46].

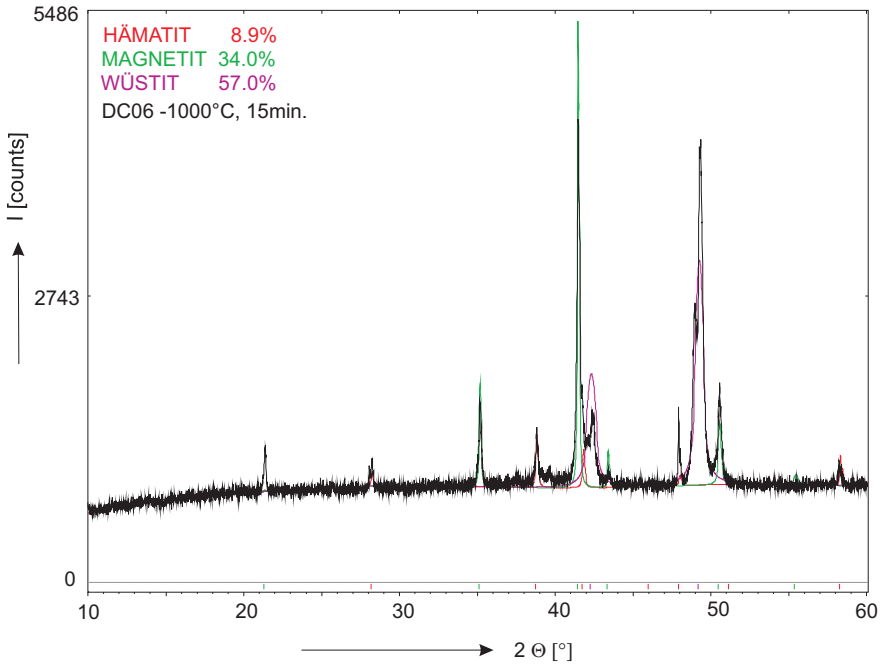


Abbildung 3.13: XRD-Analyse einer abgeplatzten Zunderschicht auf DC06, 1000°C, 15 min, Gasatmosphäre = Luft.

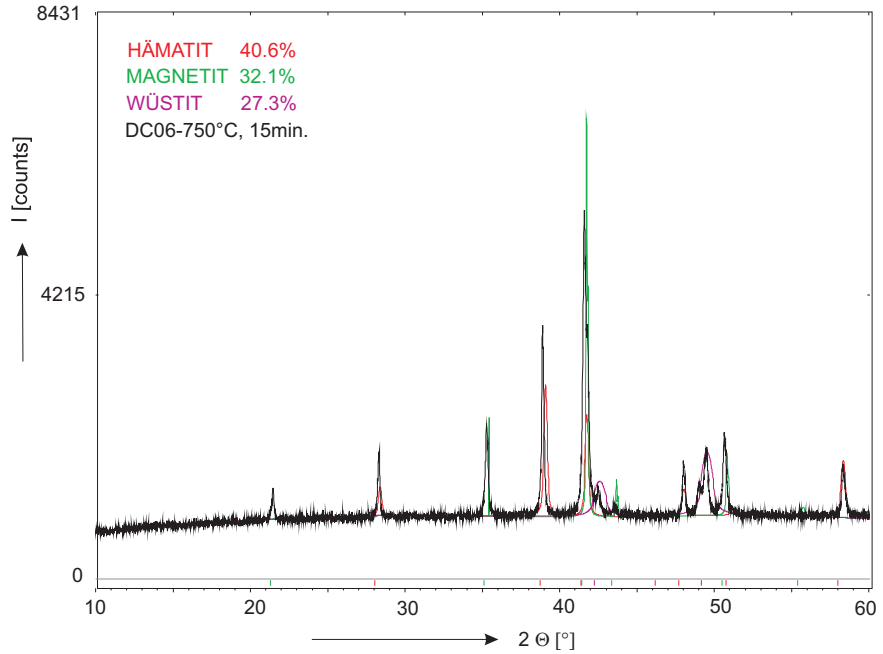


Abbildung 3.14: XRD-Analyse einer abgeplatzten Zunderschicht auf DC06, 750°C, 15 min, Gasatmosphäre = Luft.

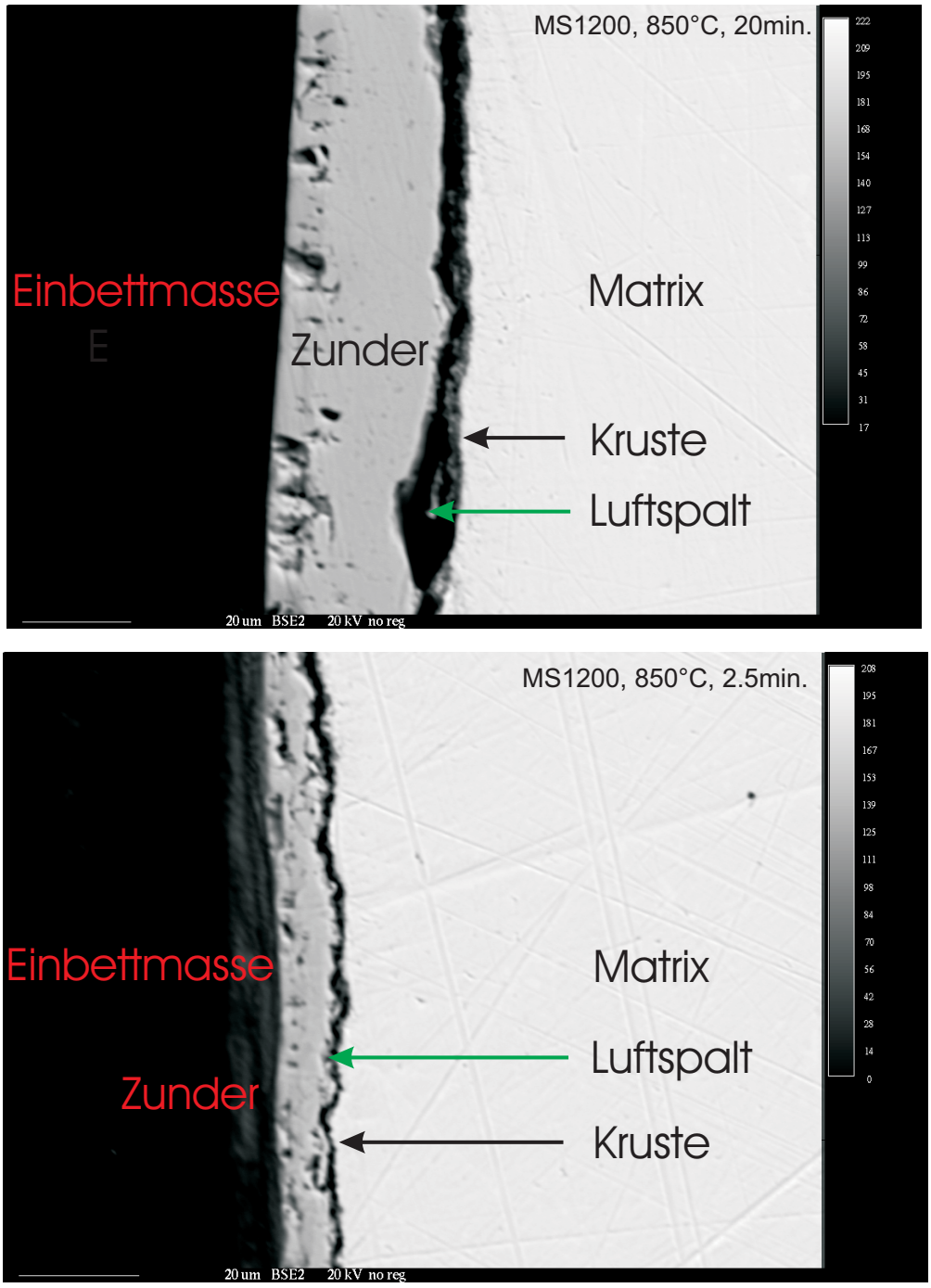


Abbildung 3.15: EMPA-Aufnahmen, MS1200, T =850°C, Verzunderungszeit 20 und 2.5 min.

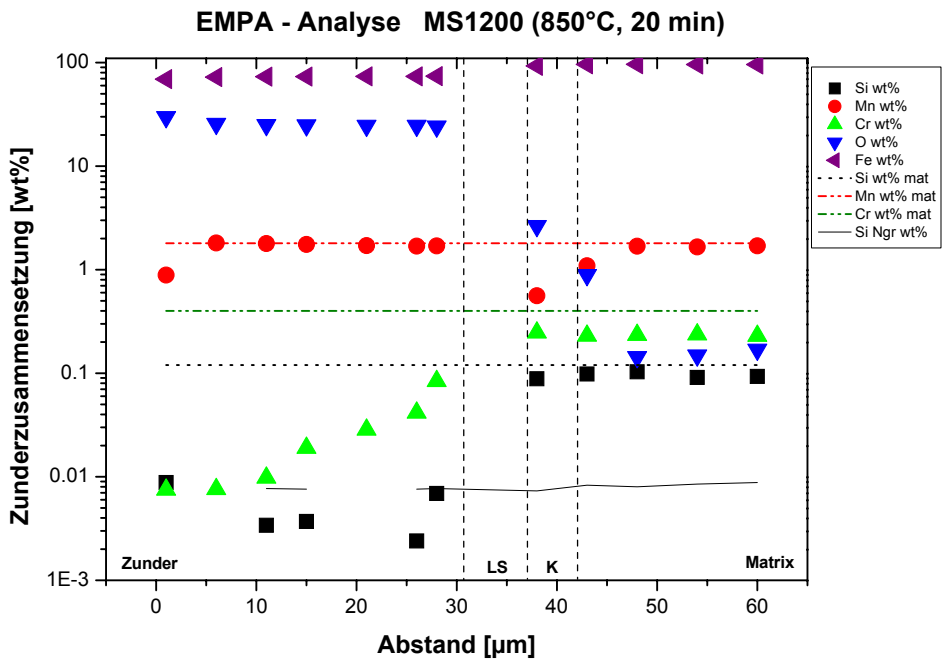


Abbildung 3.16: EMPA-Punktanalyse, MS1200, T =850°C, Verzunderungszeit 20 und 2.5 min.

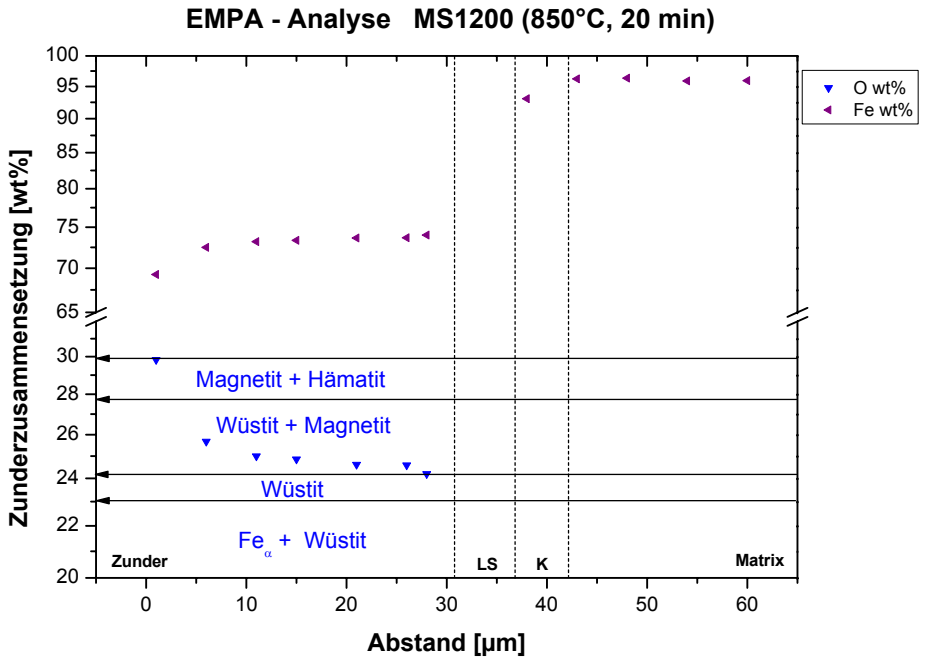


Abbildung 3.17: EMPA-Punktanalyse, Fe und O, MS1200, T =850°C, Verzunderungszeit 20 und 2.5 min.

	DC06			DC04			MS1200		
T[°C]	t[min]	d_z[μm]	abp[min]	t [min]	d_z[μm]	abp[min]	t[min]	d_z[μm]	abp[min]
650	10	2–5	10–15	10	5–7	10–15	15	3–7	15–20
750	10	12–19	10–15	20	13–22	20–25	20	5–7	20–25
850	10	40–60	10–15	45	90–120	45–50	45	55–70	45–50
900	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1000	3	50–75	3–5	3	40–75	3–5	11	115-150	11-15

Tabelle 3.6: Beginn des Abplatzens – DC06, DC04 und MS1200.

	15385			51CrV4		
T[°C]	t[min]	d_z[μm]	abp[min]	t [min]	d_z[μm]	abp[min]
650	20	7–11	20–25	20	1–5	20–25
750	10	12–21	10–15	20	5–11	20–25
850	40	77–93	40–45	50	44–59	50–55
1000	11	55-115	11–15	2	-	-

Tabelle 3.7: Beginn des Abplatzens – 15385, 51CrV4.

3.3 Zunderhaftung und Abplatzen

Bei der TGA-Analyse ist die gebildete Zunderschicht im untersuchten Bereich der Verzunderungszeiten bei den untersuchten Stählen zunächst fest haftend (kein Abkühlvorgang während der Messung).
Die während der Oxidation in der Glühapparatur nach der Zeit t gebildete Zunderschicht d_z platzt während der Abkühlung ab. Diese Verzunderungszeiten *abp* bzw. Schichtdicken, ab denen dieses Phänomen auftritt sind in Tabelle 3.6 und Tabelle 3.7 angegeben.
Die verschiedenen Formen der Beschädigungen des Zunders (teilweise Abtrennung vom Metall, Abplatzen) hängen von Spannungen in dem Oxid/Metall System, mechanischen Eigenschaften, der Struktur des Zunders, Temperatur und der Deformationsgeschwindigkeit ab.
Generell stellt man sich zwei Mechanismen vor, die zum Abplatzen während der Abkühlung führen können: Die Blasenbildung (*Buckling*) und die Keilbildung (*Wedging*), siehe Abbildung 3.18. Bei der Blasenbildung (links) ist das Abplatzen das Resultat der vorangehenden Ablösung an der Oxid/Metall Grenzfläche [Sch97]. Bei der Keilbildung (rechts) ist die Oxid/Metall Grenzfläche sehr stabil. Am Anfang bildet sich ein Scherriss gefolgt von einer Rissausbreitung entlang der Oxid/Metall Grenzfläche. Bei den Verzunderungsexperimenten wurde die Blasenbildung nach der Abkühlung beobachtet (Foto in Abbildung 3.18). Eine andere Möglichkeit zur Blasenbildung ist die Bildung von Poren an der Phasengrenze durch Leerstellenkondensation. Durch die Oxidation des Eisens reichert sich ferner der Kohlenstoff unterhalb der Grenzfläche Stahl/Wüstit an. In den Poren kann dann ein CO/CO_2 Gasgemisch entstehen und eine makroskopische Blase bilden.

3.3.1 Zunderverhalten bei wechselnden Bedingungen

Um das Abplatzens weiter zu untersuchen, wurde das Zunderverhalten von DC04 und MS1200 bei wechselnden Bedingungen beobachtet. Zu diesem Zweck wurden zyklische Aufheiz- und Abkühlversuche in der Glühapparatur durchgeführt (Abbildung 3.19). Die Proben wurden auf

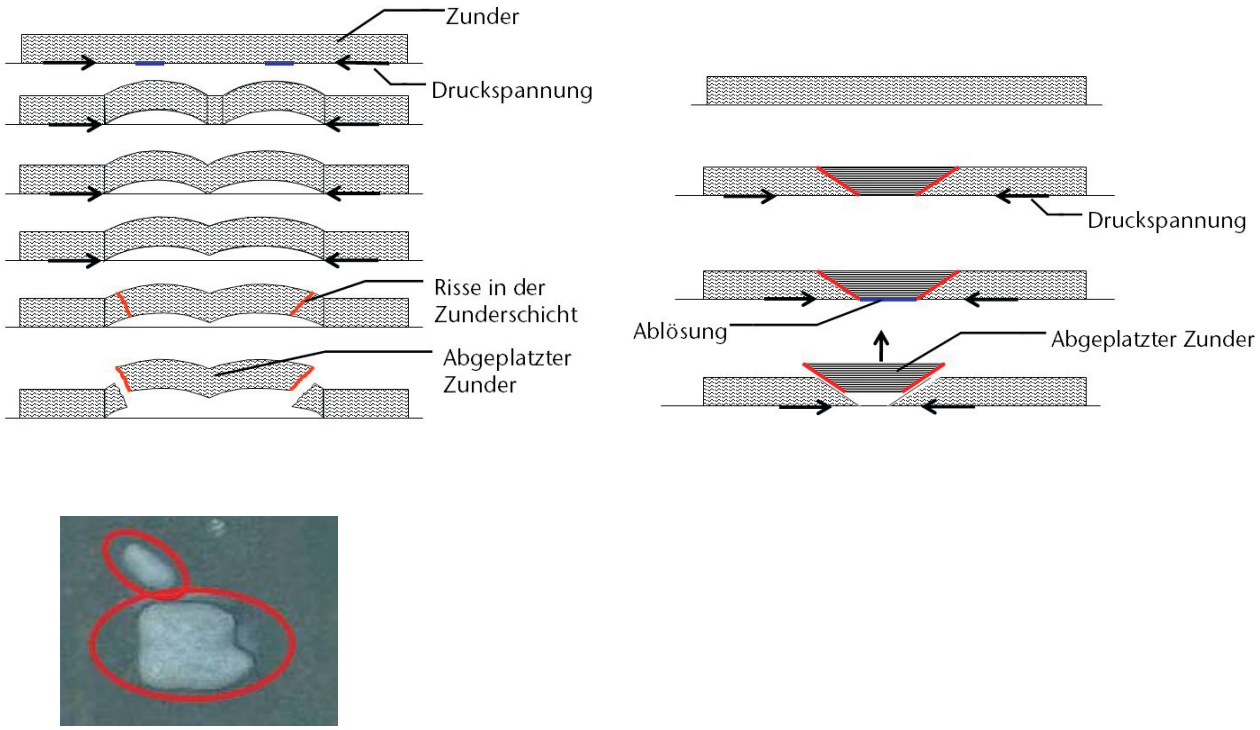


Abbildung 3.18: Zunderschädigungen durch mechanische Spannungen – Blasenbildung und Keilbildung.

900°C unter Schutzgasatmosphäre (1.75 l·min^{-1}) aufgeheizt, 5 min an Luft (0.4 l·min^{-1}) verzundert und anschließend um $\Delta T = 400$°C auf 500°C abgekühlt, gehalten und wieder auf 900°C aufgeheizt. Dieser Zyklus wurde dann noch zweimal wiederholt, siehe Abbildung 3.19. Bei der letzten Wiederholung wurde die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend gewogen.
Diese Ergebnisse zusammen mit den Daten aus normalen Verzunderungsexperimenten sind in Abbildung 3.20 dargestellt. Die Werte liegen im gleichen Streubereich wie bei den nicht zyklischen Experimenten. Die Versuchsparameter lagen somit in einem Bereich, in dem die Wärmedehnung/Schrumpfung während der Temperaturänderungen kein Abplatzen hervorruft.

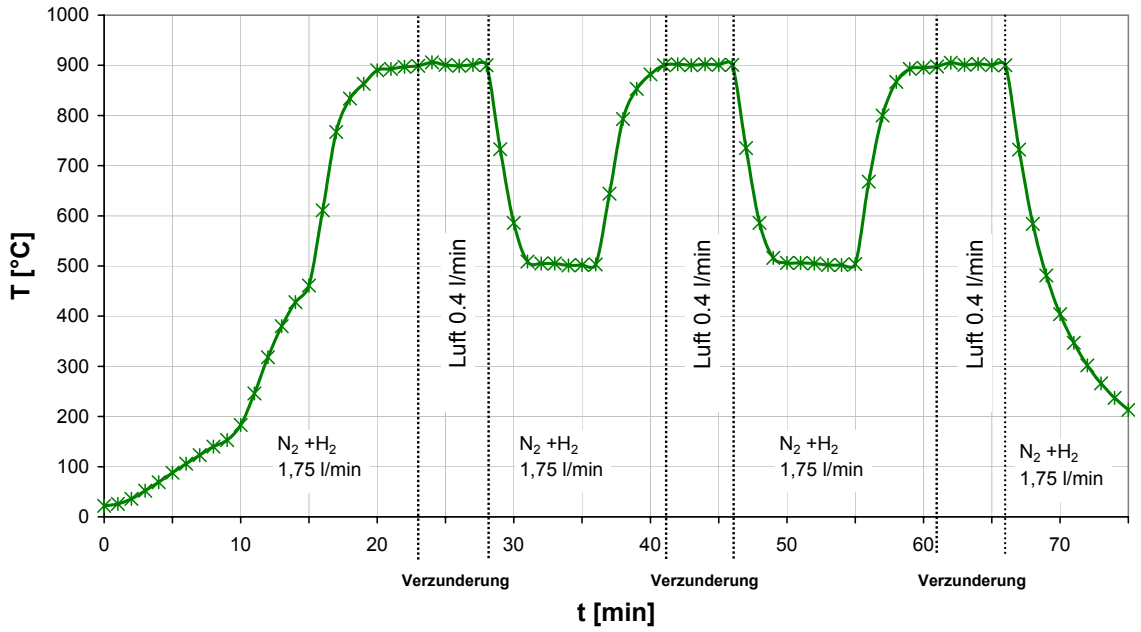


Abbildung 3.19: Temperatur–Zeit–Kurve (Zyklusversuch).

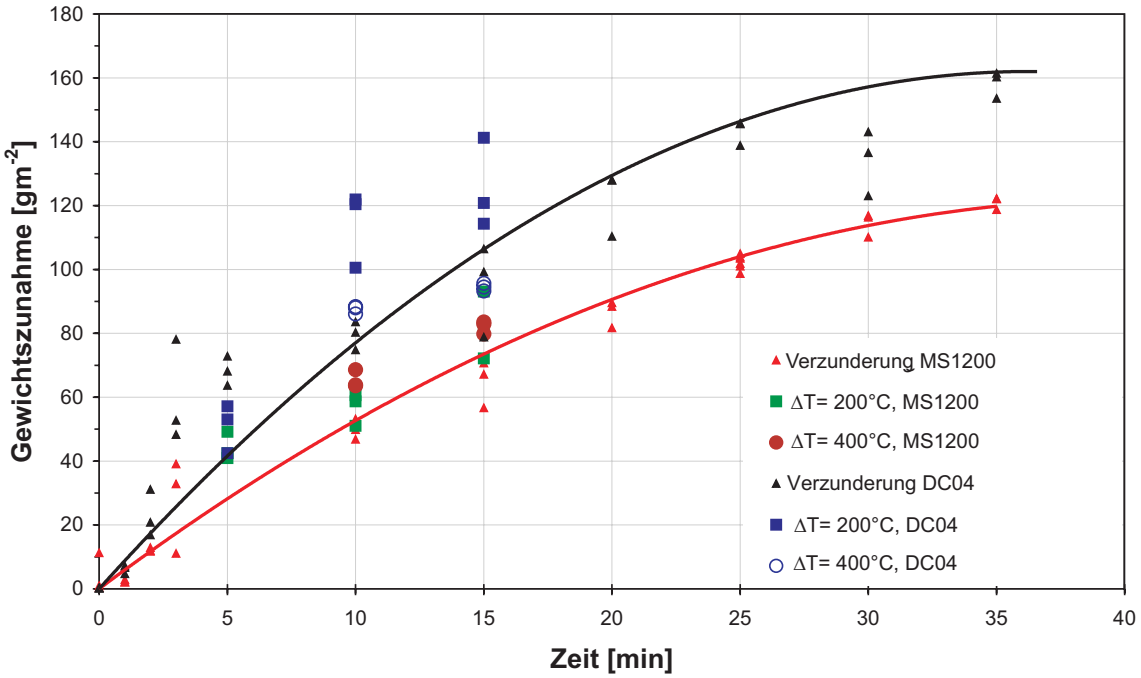


Abbildung 3.20: Untersuchung des Abplatzens – Vergleich zwischen Verzunderungsversuchen ohne Unterbrechung (MS1200, DC04) und Zyklusversuchen (MS1200, DC04, ΔT =200 bzw. 400 K), Verzunderung bei 900°C.

3.3.2 Messung der Zunderablösung

Um die Zunderablösung experimentell zu untersuchen, wurde die Probe vor, während und nach der Verzunderung, und anschließend nach der Druckluftentzunderung gewogen.

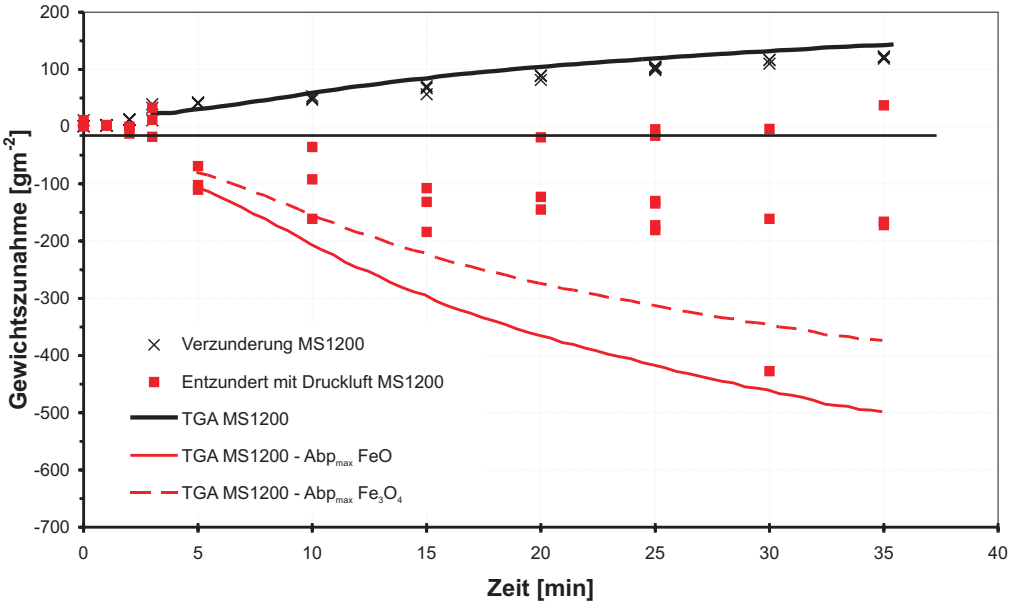


Abbildung 3.21: Untersuchung des Abplatzens am Beispiel des MS1200, T=900°C, selbstständiges Abplatzen und Druckluftentzunderung.

Abbildung 3.21 zeigt die Gewichtszunahme in Abhängigkeit von der Zeit von MS1200 bei 900°C. Die schwarze Linie präsentiert die Verzunderung in dem Hochtemperaturrohrofen (TGA–Messung während der Verzunderung). Die schwarzen Kreuze stellen die Gewichtszunahme nach dem Verzundern in der Glühapparatur dar. Um die Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wurden immer drei Proben für jede Verzunderungszeit untersucht. Nach dem Verzundern wurde versucht, die Proben mit einer Druckluftpistole (p = 8 bar, 13 mm Düsenöffnung, 10 mm Entfernung) zu entzundern. Danach wurden sie wieder gewogen (rote Quadrate). Die TGA–Daten wurden als Vergleich zur Druckluftentzunderung unter der Voraussetzung einer aus Wüstit (rote durchgezogene Linie) und Magnetit (rote gestrichelte Linie) gebildeten aber vollständig abgeplatzten Zunderschicht umgerechnet. Aus dem Diagramm ist erkennbar, dass es nicht möglich war, die Proben komplett zu entzundern. Bei einzelnen Proben ergab sich eine charakteristische Streuung des Abplatzverhaltens.
Eine detailliertere Untersuchung des Abplatzverhaltens des MS1200 und zum Vergleich des DC04 – Stahls ist in Abbildung 3.22 dargestellt. Die Bilder zeigen das Verhältnis zwischen dem mit Druckluft entfernten Zunder und der maximalen theoretischen Zundermenge (100% Wüstit) als Funktion der Verzunderungszeit bei 900°C. Die roten Punkte zeigen den Mittelwertverlauf und die rote Linie demonstriert den Trend. Die Zunderschicht ließ sich nach 5 min um ca. 47–93% bei DC04 entzundern. Mit steigender Verzunderungszeit sinkt die entzunderte Menge auf ca. 45% nach 60 min. Bei MS1200 erscheint das Abplatzverhalten zeitunabhängig zu sein. Nach 60 min blieb noch ca. 30–60% des Zunders fest haftend an den Proben.

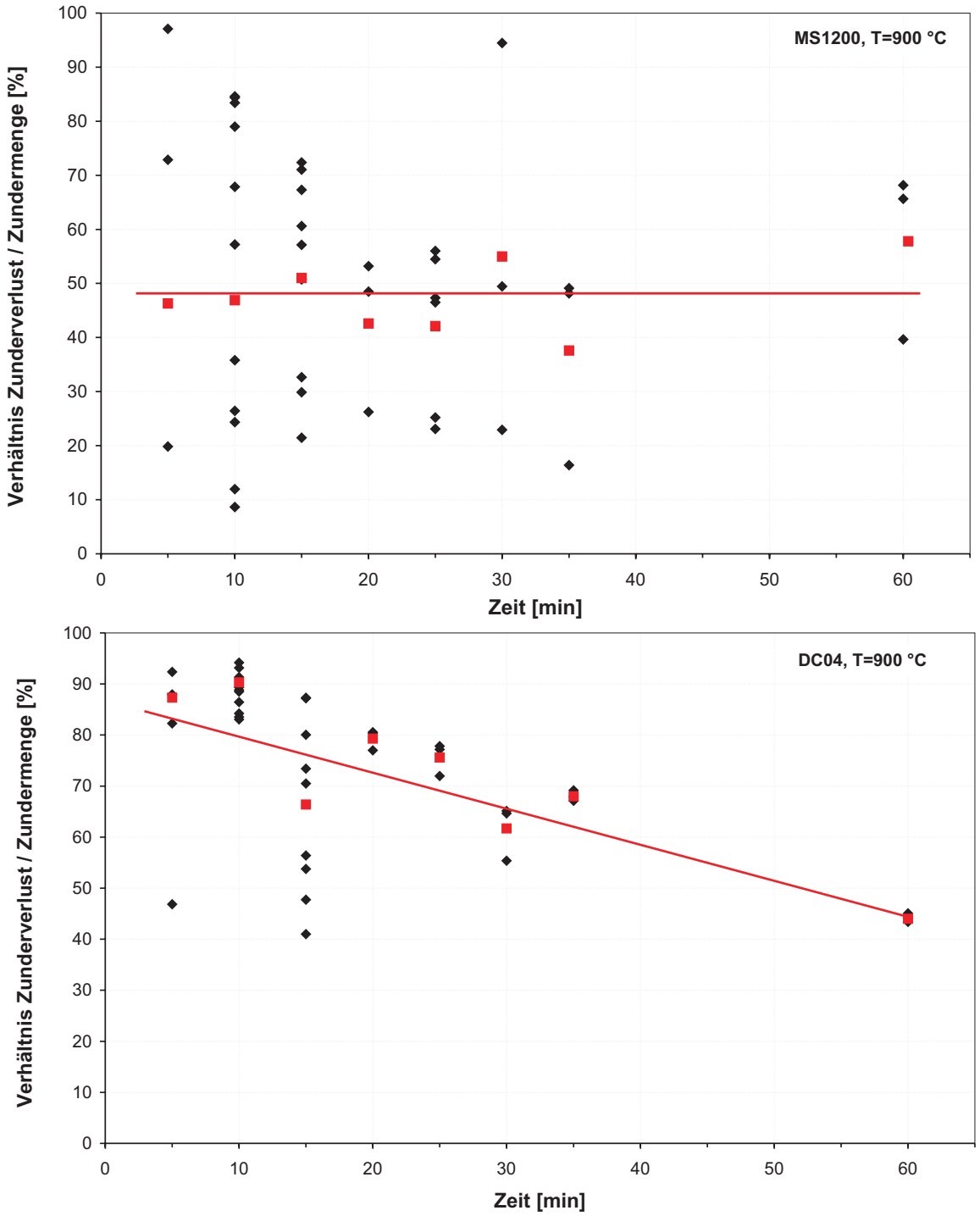


Abbildung 3.22: Entzunderungsverhalten – Vergleich DC04, MS1200, T =900°C.

3.4 Zusammenfassung – Verzunderung

Die Verzunderung von unterschiedlichen Stählen wurde untersucht. Für die Verzunderungsexperimente wurde eine Glühapparatur gebaut und verwendet. Zum Vergleich wurden Versuche in einer TGA durchgeführt. Es wurden drei verschiedene Messmethoden benutzt und anschließend miteinander verglichen, um die Verzunderung bzw. das Verzunderungsverhalten zu quantifizieren und zu qualifizieren. Ziel war die Vorhersage der Zunderschichtdicke als Funktion der Verzunderungstemperatur und -zeit.
Die ermittelten Daten für die Zunderschichtdicke in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur gestatteten die Berechnung der Parameter des Zunderwachstumsgesetzes. Die größte Messunsicherheit lag bei der Temperatureinstellung.
Aus der Resultaten geht hervor, dass die Zunderschicht parabolisch mit der Zeit und exponentiell mit der Temperatur wächst. Die Wachstumsrate ist abhängig vom Material. Diese Materialabhängigkeit wird in Abbildung 3.23 deutlich. Die eigenen Messungen für den Werkstoff MS1200 befinden sich außerhalb des Streubandes der dem Reineisen ähnlichen Werkstoffe.
Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Gültigkeitsbereich dieses Gesetzes durch das Abplatzen des Zunders begrenzt ist. Letzteres wiederum ist generell abhängig von der Dicke der Zunderschicht und den Abkühlbedingungen.
Das Abplatzen bzw. Entzundern wurde bei MS1200 und DC04–Stahl durch definiertes Abkühlen und Aufheizen sowie mit definierter Druckluftbeaufschlagung untersucht.

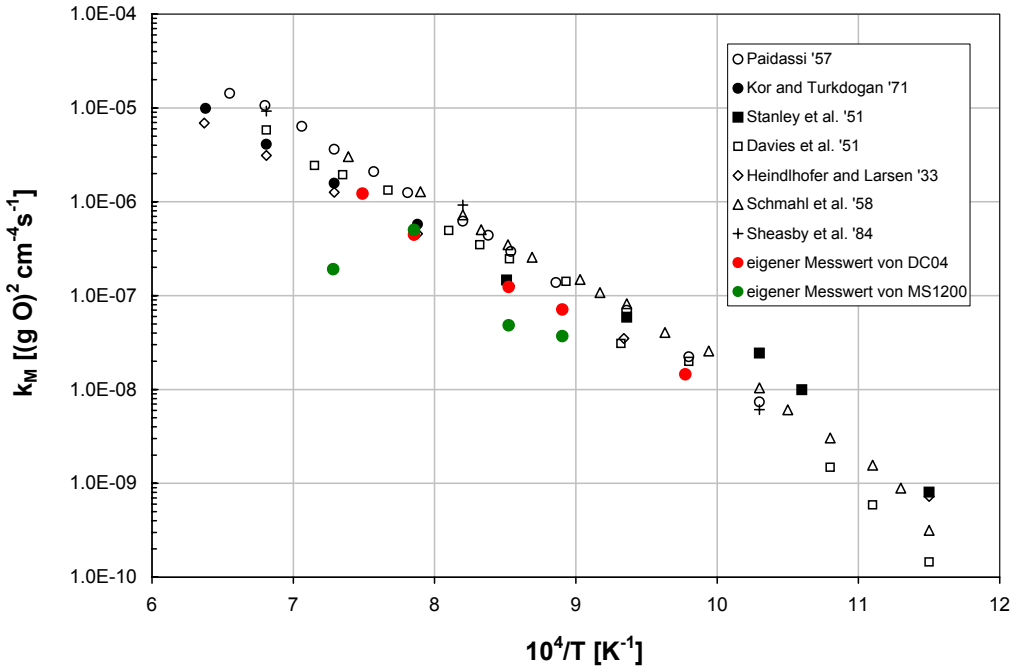


Abbildung 3.23: Parabolische Zunderkonstante k_M: Vergleich der Ergebnisse mit Daten aus der Literatur.

Ein Überblick über die ermittelte Daten und ihre statistischen Streuparameter für alle untersuchten Werkstoffe wurde in Tabelle 3.8 dargestellt. Aus diesen Daten lassen sich wiederum die Aktivierungsenergie Q_0 und die Zunderwachstumskonstante k_0 bestimmen. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3.9 mit den Daten aus der Literatur verglichen. Eine detaillierte Diskussion der Unterschiede oder eine genauere Bestimmung konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht

Werkstoff	k_0 [m^2·s^{-1}]		Q_0 [kJ ·mol^{-1}]		Messbereiche [°C, s]	
DC06	7.5 ·10^{-4}	+0.0008 -0.0004	187	±7	650 750 850 1000	150-600s 105-600s 150-600s 120-180s
DC04	5.2 ·10^{-3}	+0.01 -0.0027	200	±6.8	650 750 850 1000	150-600s 105-1200s 150-2400s 120-420s
DC04	8.7 ·10^{-6}	+0.6 ·10^{-6} -0.7 ·10^{-6}	138	±0.76	750 850 900 1000 1062	2000-20000s 1000-7000s 1600-11000s 6500-10500s 500-1500s
MS1200	0.076	+0.09 -0.041	239	±7.3	650 750 850 1000	150-900s 105-1200s 150-2400s 120-660s
MS1200	5.2 ·10^{-6}	+1.4 ·10^{-6} -1.4 ·10^{-6}	138	±2.8	850 900 1000 1062	180-12000s 1000-20000s 300-3000s 120-6000s
15385	9 ·10^{-6}	+1·10^{-5} -5 ·10^{-6}	147	±6.7	650 750 850 1000	150-1200s 105-600s 150-2400s 120-420s
51CrV4	2.7 ·10^{-4}	+0.001 -0.0002	194	±13.5	650 750 850	150-1200s 105-1200s 150-3000s

Tabelle 3.8: Zunderwachstum: Zusammenfassung.

Quelle	$k_{0,M}$ [$kg^2m^{-4}s^{-1}$]	k_0 [m^2s^{-1}]	Q_0 [kJ mol^{-1}]	Messung
diese Arbeit		$5.2 \cdot 10^{-3}$	200	650...1000°C, DC04
diese Arbeit	17.5		137	750...1062°C , DC04
diese Arbeit	10.5		138	850...1100°C, MS1200
diese Arbeit		$7.6 \cdot 10^{-2}$	239	650...1000°C, DC04
diese Arbeit		$7.5 \cdot 10^{-4}$	187	650...1000°C, DC06
[SBK+90]		$3.5 \cdot 10^{-7}$	188	Hämatit
[SBK+90]		$2.1 \cdot 10^{-6}$	177	Magnetit
[SBK+90]		$5.2 \cdot 10^{-4}$	169	Wüstit
[SBK+90]		$3.6 \cdot 10^{-3}$	185	Zunder (Fe)
[Pai57, CY03]		$6.1 \cdot 10^{-4}$	169	700...1250°C, Fe
[CY03]	$3.2 \cdot 10^2$		157	700...1250°C
[SBT84]	$9.5 \cdot 10^2$		170	600...1250°C
[Bol04]			175–198	LC-Stahl
[Bol04]			213	LC-Stahl

Tabelle 3.9: Parabolisches Zunderwachstumsgesetz: Vergleich der Ergebnisse mit der Literatur.

durchgeführt werden. Dies ist auch in der Literatur bisher nicht geschehen.
Die in dieser Arbeit ermittelten Daten dienen der Berechnung der Zunderschichtdicke vor Beginn der Spritzkühlung. Zuverlässige Resultate sind also nur in den Parameterbereichen zu erwarten, in denen auch die Zunderschichtdicken gemessen wurden. Eine zusätzliche Überprüfung wurde dann im Rahmen der Abkühlversuche durchgeführt, indem die Zunderschichtdicke nach der Abkühlung gemessen wurde – sofern dies möglich war (siehe Kapitel 5).

Kapitel 4

Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Spritzkühlung von unverzunderten Oberflächen

In diesem Kapitel wird der Wärmeübergang bzw. der Wärmeübergangskoeffizient bei der Spritzkühlung unter der Variation der Wasserbeaufschlagungsdichte und der Oberflächentemperatur experimentell untersucht und diskutiert.
Es werden unverzunderte Proben aus verschiedenen Werkstoffen verwendet um Vergleichsdaten für das nächste Kapitel zu erhalten. Das Ziel ist es, genaue Daten für unterschiedliche Wasserbeaufschlagungen im Bereich der stabilen und partiellen Filmverdampfung zu ermitteln. Anschließend werden diese Daten für die Untersuchung des Einflusses des Zunders auf den Wärmeübergang in Kapitel 5 verwendet.

4.1 Analyse der Mehrphasenströmung

Zum Verständnis des Wärmeübergangs bei der Spritzkühlung soll im folgenden der in Abbildung 4.1 skizzierte Energieabtransport über das Wasser modellhaft untersucht werden [WSV07]. Bei 400°C wurde eine Dampfschichtdicke d_d von 120μm und bei 700°C von 200μm gemessen ([Hei93], Tauchkühlung einer Kugel mit einem Durchmesser von 30mm, $T_W = 55$°C). Die Dampfschicht bildet eine dünne Haut, die die Energie senkrecht zu der Oberfläche in Richtung Flüssigkeitsfilm transportiert. Die auftreffenden Wassertropfen fluten die Oberfläche derart, dass sich eine selbst organisierende Flüssigkeitsschicht (Dicke d_{wf}) bildet. Im stationären Zustand entsteht ein Wasserfilm, der mit der Geschwindigkeit v_{wf} den besprühten Bereich verlässt. Die Energie wird dabei in Form einer Temperaturerhöhung des Wassers abgeführt.
Die mittlere Dicke des Wasserfilms d_{wf} kann für eine gegebene Wasserbeaufschlagungsdichte V_S unter folgenden Annahmen abgeschätzt werden:

- Der Wasserfilm wird in zwei Bereiche unterteilt. Der innere Bereich bis zum Radius r_{max} wird von der homogenen Wasserbeaufschlagung V_S beherrscht.
- Für radiale Abstände $r > r_{max}$ wird die Strömung als unterkritisch (Froudezahl $\mathsf{Fr} < 1$) angenommen, während sie im inneren Bereich überkritisch ($\mathsf{Fr} > 1$) ist.

Man kann den Wert der Geschwindigkeit des Wasserfilms und dessen Erwärmung für einen bestimmten in dem inneren Bereich wirkenden Wärmeübergangskoeffizienten α abschätzen. Für die Grenze r_{max} kann man die Froudezahl $\mathsf{Fr}|_{r=r_{max}} = v_{wf}/\sqrt{g \cdot d_{wf}} \approx 1$ annehmen.

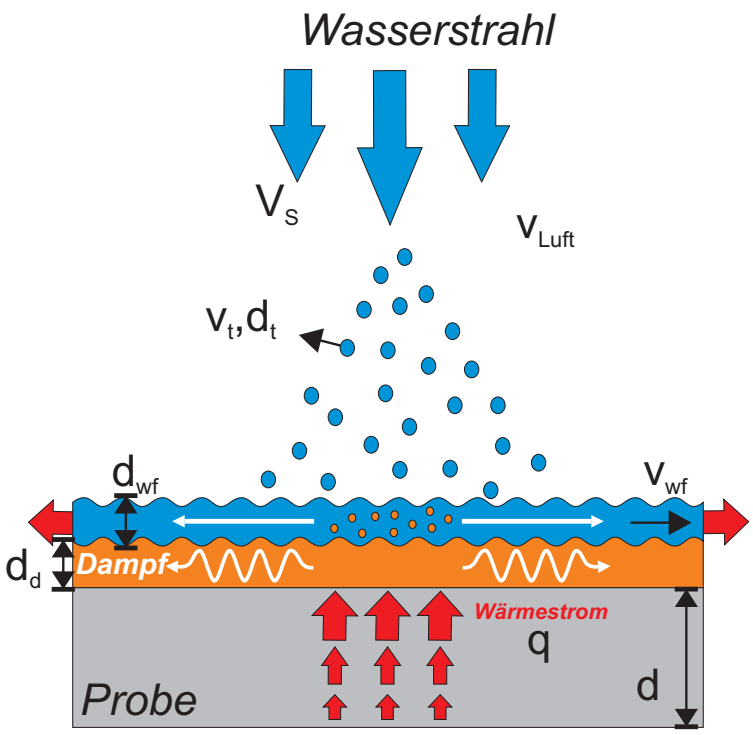


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Spritzkühlung.

Im stationären Zustand fließt das Wasser mit der Geschwindigkeit v_{wf} bei $r = r_{max}$. Die durch die Wasserschicht dringende Dampfmenge (Blasen, die nicht kondensieren) wird vernachlässigt. Das Modell ist selbst konsistent für den Bereich der stabilen Filmverdampfung. Die globale Massenbilanz für den inneren Bereich lautet:

$$V_S \cdot \pi r_{max}^2 = 2\pi r_{max} \cdot d_{wf} \cdot v_{wf} \cdot \rho_{wf} \tag{4.1}$$

Die Bedingung $\mathsf{Fr} = 1$ bei r_{max} entspricht der Bernoulli-Gleichung, in der der Staudruck $^1/_2\ \rho_{wf} \cdot v_{wf}^2$ gleich dem mittleren hydrostatischen Druck in der Wasserschicht $^1/_2\ \rho_{wf} \cdot g \cdot d_{wf}$ gesetzt wurde. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht d_{wf} und die Abflußgeschwindigkeit v_{wf} können für gegebene r_{max} und V_S berechnet werden:

$$d_{wf} = \left(\frac{r_{max} \cdot V_S}{2\,\rho_{wf} \cdot \sqrt{g}} \right)^{2/3} \tag{4.2}$$

$$v_{wf} = \left(\frac{g \cdot r_{max} \cdot V_S}{2\,\rho_{wf}} \right)^{1/3} \tag{4.3}$$

Die Differenz ΔT_W zwischen der Temperatur des mit der Geschwindigkeit v_{wf} bei r_{max} abfließenden Flüssigkeitsfilms T_{wf} und der Spritzwassertemperatur T_W ergibt sich zu:

$$\Delta T_W = \frac{\pi\, r_{max}^2 \cdot \alpha \cdot (T_O - T_W)}{2\pi\, r_{max} \cdot d_{wf} \cdot \rho_{wf} \cdot v_{wf} \cdot c_{p,wf}} = \frac{r_{max} \cdot \alpha \cdot (T_O - T_W)}{2 \cdot d_{wf} \cdot \rho_{wf} \cdot v_{wf} \cdot c_{p,wf}} \tag{4.4}$$

Es können die Flüssigkeitseigenschaften von Wasser unter Standardbedingungen wie $g = 9.81$ m s^{-2}, $\rho_{wf} = 1000$ kg m^{-3}, $c_{p,wf} = 4182$ J kg^{-1}K^{-1} verwendet werden. In der Tabelle 4.1

α [W m^{-2}K^{-1}]	r_{max} [mm]	d_{wf} [mm]	v_{wf} [m s^{-1}]	ΔT_W [K]
425	10	0.28	0.053	19.8
425	20	0.45	0.067	19.8
425	50	0.83	0.090	19.8
3616	10	1.32	0.114	16.8
3616	20	2.09	0.143	16.8
3616	50	3.86	0.194	16.8

Tabelle 4.1: Werte für die Dicke des Flüssigkeitsfilms d_{wf}, die Geschwindigkeit v_{wf} und den Temperaturunterschied ΔT_W bei einer Oberflächentemperatur von $T_O = 600°$C , ($T_W = 18°$C) und für typische α Werte für geringe ($V_S = 3$ kg m^{-2}s^{-1}) und größere Wasserbeaufschlagungsdichte. ($V_S = 30$ kg m^{-2}s^{-1}).

wurden die typischen Größen der so berechneten Parameter dargestellt. Dieses einfache Modell liefert eine realistische Dicke der Flüssigkeitsschicht und es erlaubt die Berechnung der charakteristischen dimensionslosen Kennzahlen für den Flüssigkeitstransport im Flüssigkeitsfilm ($r = {}^1\!/_2\, r_{max} \Rightarrow \mathsf{Re}_{wf} = 13 \ldots 1300, \mathsf{We}_{wf} < 0.6, \mathsf{Gr}_{wf} \gg 1$, und $\mathsf{Pr}_{wf} \approx 1.7 \ldots 7$).
Diese Kennzahlen sind konsistent mit den folgenden Annahmen:

- Die Wärme von der heißen Oberfläche wird durch Konvektion in der laminaren Flüssigkeitsschicht transportiert, in der die Oberflächenspannung eine große Rolle spielt (Weberzahl $\mathsf{We}_{wf} < 1$).
- In der Dampfschicht ($\mathsf{Pr}_d = 0.2 \ldots 4.7, \mathsf{Gr}_d < 0.4$) herrscht der Energietransport durch Leitung vor, weil diese zu dünn ist um den Transport über Konvektionszellen zwischen der Oberflächentemperatur $T = T_O$ und der Phasengrenze $T = T_{sat} \approx 100°$C zu ermöglichen ($\mathsf{Ra} < 2 \ll \mathsf{Ra}_{krit}$). Ein typischer α Wert von 1000 kann z.B. für Dampffilmdicken unterhalb von 80μm vollständig durch Wärmeleitung erklärt werden.

Es bleibt anzumerken, dass die Tropfen der in der Industrie benutzten Düsen üblicherweise eine sehr große Weberzahl aufweisen, d.h. die Tropfen erreichen die Oberfläche der Flüssigkeitsschicht in einem stark deformierten Zustand.
Analog zu dem in dieser Arbeit verwendeten α kann bei bekannter Dampffilmdicke d_d und Dampfwärmeleitfähigkeit λ_d die dimensionslose Nusseltzahl angegeben werden.

4.2 Klassifikation der Beeinflussungsparameter des Wärmeübergangskoeffizienten

Die Hauptparameter, die den Wärmeübergangskoeffizienten von stabilen Oberflächen beeinflussen, sind die Wasserbeaufschlagungsdichte V_S [kg m^{-2}s^{-1}] und die Oberflächentemperatur T_O [K] (Abschnitt 2.2.1, Abschnitt 2.2.2).

4.2.1 Messung der Wasserbeaufschlagungsdichte

Vor der Messung des Wärmeübergangs ist es erforderlich, die Wasserbeaufschlagungsdichte als Funktion der Wassermenge und des Düsenabstandes zu messen. Diese Größe entspricht der Wassermenge m [kg], die pro Zeit t [s] auf die Oberfläche A [m^2] aufgebracht wird. Die

Abbildung 4.2: Bestimmung der Wasserbeaufschlagungsdichte – Messmethode horizontal.

Wasserbeaufschlagungsdichte wurde für die verwendeten Düsen sowohl senkrecht (horizontale Messmethode) als auch waagerecht (vertikale Messmethode) bestimmt.
Bei der horizontalen Methode verläuft der Wasserstrom der Düse senkrecht zur Richtung der Erdbeschleunigung. Es wurde eine spezielle Apparatur benutzt, siehe Abbildung 4.2. Zu dieser V_S Ermittlung wurde ein in eine Spritzwand eingebautes Plexiglasrohr verwendet. Die Wasserbeaufschlagungsdichte wurde nach der Gleichung

$$V_S = \frac{m}{A \cdot t} \tag{4.5}$$

ermittelt, indem die aufgefangene Wassermenge gewogen und durch die Auffangzeit dividiert wurde. Für die Messung der V_S wurde der Düsenabstand im Bereich von 30 bis 150 mm variiert. Es wurden die Vollkegeldüsen VKE6-60 und VKE6-90 bei einem konstanten Druck $p = 5$ bar und einer Wasserdurchflussmenge 5.7 l min^{-1} verwendet.
Bei der vertikalen Methode verläuft der Wasserstrom der Düse in Richtung der Erdbeschleunigung, siehe Abbildung 4.3, was den wirklichen Versuchsbedingungen genau entspricht. Zu diesem Zweck wurde ein durchsichtiger Behälter mit drei Auffangaufsätzen mit unterschiedlichen Durchmessern aus Kunststoff gebaut (Abbildung 4.4) und direkt auf dem Versuchsstand verwendet. Genauso wie bei der horizontalen Methode wurde die Zeit gemessen, das Wasser ausgewogen und abschließend die Wasserbeaufschlagungsdichte nach Gleichung 4.5 ermittelt.
Mit dieser Methode wurde sowohl V_S in Abhängigkeit von dem Düsenabstand bei konstanten Druck und Wasserdurchflussmenge ermittelt als auch die zugehörige Messgenauigkeit, siehe Abbildung 4.5.
Die Genauigkeit der abgeleiteten Größe Wasserbeaufschlagungsdichte V_S ergibt sich aus dem Fehlerfortpflanzungsgesetz:

$$\Delta V_S = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial V_S}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right)^2} \tag{4.6}$$

mit den Δx_i:

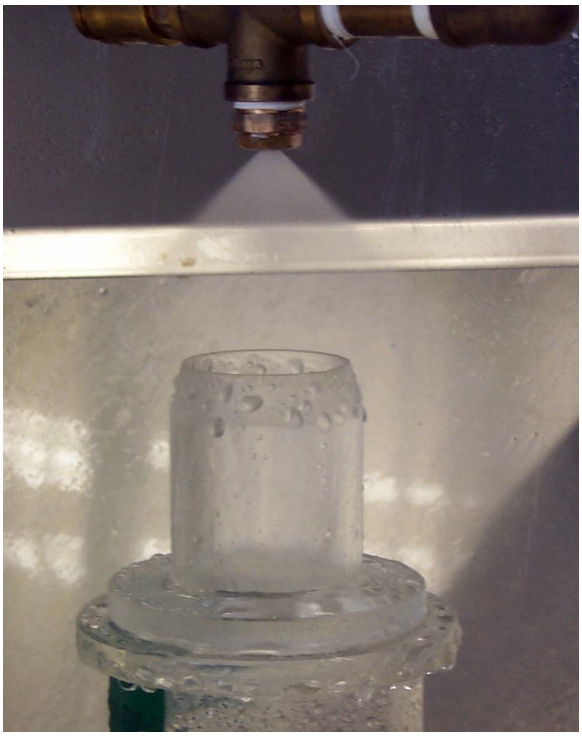


Abbildung 4.3: Bestimmung der Wasserbeaufschlagungsdichte – Messmethode vertikal.

- $\Delta m = \pm 0.01$ [kg]
- ΔA (Abhängig vom Auffangaufsatz) [m^2]

  groß: $6.86 \cdot 10^{-5}$ m^2
  mittel: $2.50 \cdot 10^{-5}$ m^2
  klein: $1.77 \cdot 10^{-5}$ m^2
- $\Delta t = \pm 1[s]$

Aus Abbildung 4.5 ist erkennbar, dass die in diesem Versuch benutzte Düse VKE6-90 ab einem Abstand von 45 mm bis zu einem Radius von ca. 25 mm eine homogene Wasserbeaufschla-

Abbildung 4.4: Auffangaufsätze, groß (d_i=50.5 mm, d_a=52.2 mm), mittel (d_i=20.3 mm, d_a=21.8 mm) und klein (d_i=14.3 mm, d_a=15.8 mm).

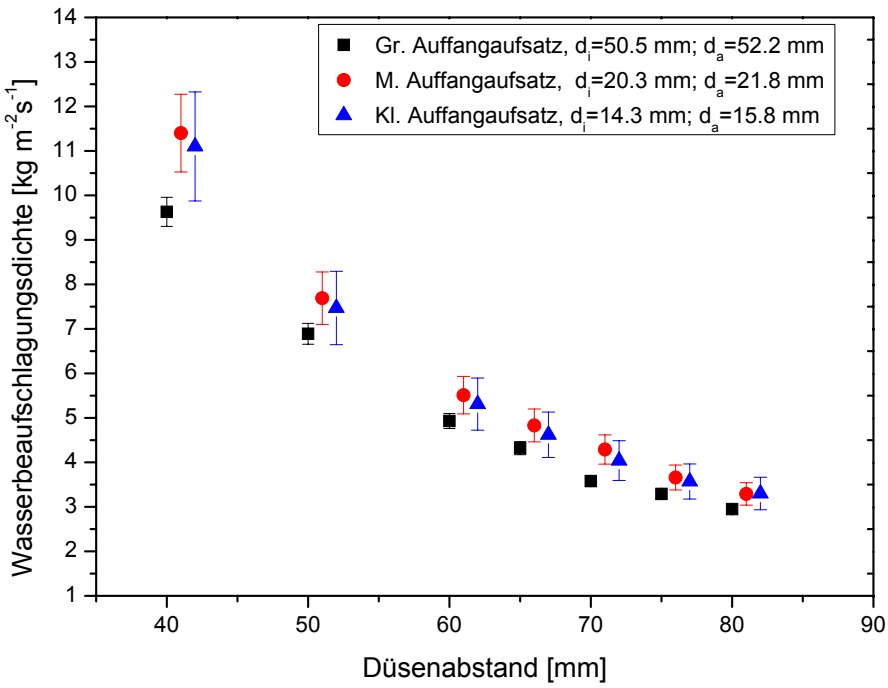


Abbildung 4.5: Messung der Wasserbeaufschlagungsdichte.

gung erzeugt – die Messwerte für die verschiedenen Auffangaufsätze unterscheiden sich nicht signifikant.
Insgesamt wurden drei unterschiedliche Düsen getestet. Die Vollkegeldüse VKE6-90 wurde für niedrigere $V_S = 0$ bis $5 \pm 8\%$ kg m^{-2} s^{-1} benutzt. Die VKE6-60 wurde für $V_S = 8 \pm 8\%$ kg m^{-2} s^{-1} und VKE8-60 für höhere $V_S = 8$ bis $30 \pm 8\%$ kg m^{-2} s^{-1} verwendet.

4.2.2 Abschätzung von Tropfengröße und Geschwindigkeit

Prinzipiell erzeugt jede Düse in Abhängigkeit ihrer Betriebsparameter eine spezifische Verteilungsfunktion von Tropfengrößen und Geschwindigkeiten [Tro94]. Zur einfacheren Charakterisierung werden Mittelwerte dieser Verteilungsfunktionen verwendet [GPHS97]. Für diese lassen sich nun Korrelationen mit den Betriebsdaten der Düsen experimentell ermitteln. Nasr *et.al.* [NSJJ99] ermittelten für den in dieser Arbeit verwendeten Düsentyp die in Abschnitt 2.2.2.1 angegebenen Zusammenhänge für Vollkegeldüsen, die hier verwendet werden. Die Tropfengröße d_t und die Tropfengeschwindigkeit v_m wurden nach Gleichung 2.12 und Gleichung 2.13 rechnerisch ermittelt und sind in Tabelle 4.2 angegeben.

Düse	d_0	Z	$V_{S,exp}$	Q_W	A_D	v_{theo}	p_{theo}	p	d_t	v_m	$V_{S,theo}$
	[mm]	[mm]	$[\frac{kg}{m^2 s^1}]$	$[\frac{l}{min}]$	[mm^2]	$[\frac{m}{s}]$	[bar]	[bar]	[μm]	$[\frac{m}{s}]$	$[\frac{kg}{m^2 s^1}]$
VKE6-60	1.5	71	8.0	5.7	1.77	53.6	14	5	345	13.8	11.3
VKE6-90	1.4	65	4.4	5.7	1.54	61.5	19	5	333	13.6	11.1
VKE6-90	1.4	70	3.8	5.7	1.54	61.5	19	5	323	13.3	10.1
VKE6-90	1.4	80	3.0	5.7	1.54	61.5	19	5	306	12.8	8.4
VKE8-60	1.8	105	12.0	8.0	2.54	52.1	14	5	355	13.5	9.4
VKE8-60	1.8	83	18.0	8.0	2.54	52.1	14	5	391	14.5	13.0
VKE8-60	1.8	67	25.0	8.0	2.54	52.1	14	5	426	15.4	17.4
VKE8-60	1.8	62	30.0	8.0	2.54	52.1	14	5	440	15.8	19.3
Mittelwert									**365**	**14.1**	-
[NSJJ99]	1.7	340	8.0	3.3	2.27	24.5	6	7	170	11.6	2.0

Tabelle 4.2: Tropfengröße und Tropfengeschwindigkeit für die verwendeten Vollkegeldüsen.

- d_0 engster Düsenquerschnitt [m]
- Z Düsenabstand [m]
- Q_W Durchflussmenge [m^{3}s^{-1}]
- A_{Duese} Fläche des engsten Düsenquerschnitts [m^2]
- v_{theo} Durchflussgeschwindigkeit am engsten Düsenquerschnitt [m s^{-1}]
- P_{theo} Staudruck am engsten Düsenquerschnitt [Pa]
- P Wasservordruck [Pa]

Aus der Ermittlung folgt, dass bei allen Messungen mit den o.g. Düsen der mittlere Tropfendurchmesser 350±50μm und die mittlere Tropfengeschwindigkeit 14±1 m s^{-1} betragen. Nach Gleichung 2.14 wurde noch zusätzlich die Wasserbeaufschlagungsdichte rechnerisch ermittelt. Für Letztere ergibt sich keine Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten Abschnitt 4.2.1, was auf den unterschiedlichen Düsenabstand zurückzuführen ist und die verwendete V_S-Korrelation keine Extrapolation gestattet.

4.2.3 Wärmeübergang durch Strahlung

Die Wärme wird von der Probenoberfläche durch Wärmeleitung und Konvektion sowie durch Strahlung an das Wasser abgegeben. Die Wärmestromdichte durch Strahlung q_s ist definiert durch:

$$q_s = \varepsilon \cdot k_{SB} \cdot (T_O^4 - T_W^4) \tag{4.7}$$

- ε Emissionsgrad des Körpers mit $0 < \varepsilon < 1$
- k_{SB} Stefan-Boltzmann-Konstante ($5.670508542 \cdot 10^{-8}$ W m^{-2}K^{-4})

Der Wärmeübergangskoeffizient durch Strahlung α_s ist daher

$$\alpha_s = \frac{\varepsilon \cdot k_{SB} \cdot (T_O^4 - T_W^4)}{T_O - T_W} \tag{4.8}$$

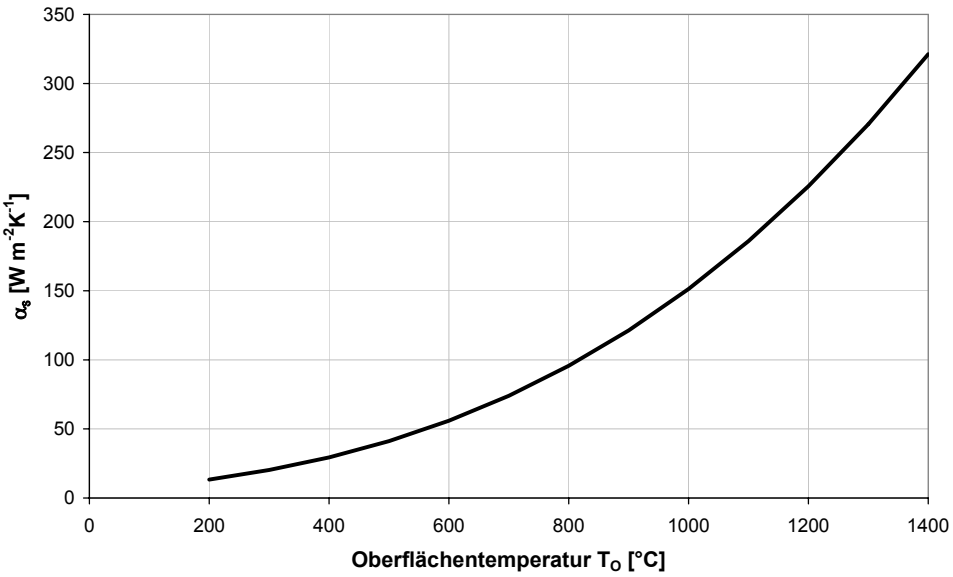


Abbildung 4.6: Maximal möglicher Wärmeübergangskoeffizient durch Strahlung α_s in der Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur.

Aus Gleichung 4.8 wurde der maximal mögliche Wärmeübergangskoeffizient durch Strahlung α_s, unter der Bedingung $\varepsilon = 1$ (schwarzer Körper), in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur T_O ermittelt, siehe Abbildung 4.6.
Aus dem Diagramm ergibt sich ein $\alpha_s < 100$ für die Temperatur der Oberfläche $T_O < 1091K$. Wie sich später zeigen wird, spielt damit selbst bei der geringen Wasserbeaufschlagungsdichte von $V_S = 4$ kg m^{-2} s^{-1} die Strahlung erst oberhalb 1200 K eine wesentliche Rolle.
In den im folgenden dargestellten Messungen des Wärmeübergangskoeffizienten ist der Strahlungsanteil enthalten, da die (infrarote) Abstrahlung der Oberfläche vom Wasser absorbiert wird.

4.3 Experimentelle Untersuchungsmethode

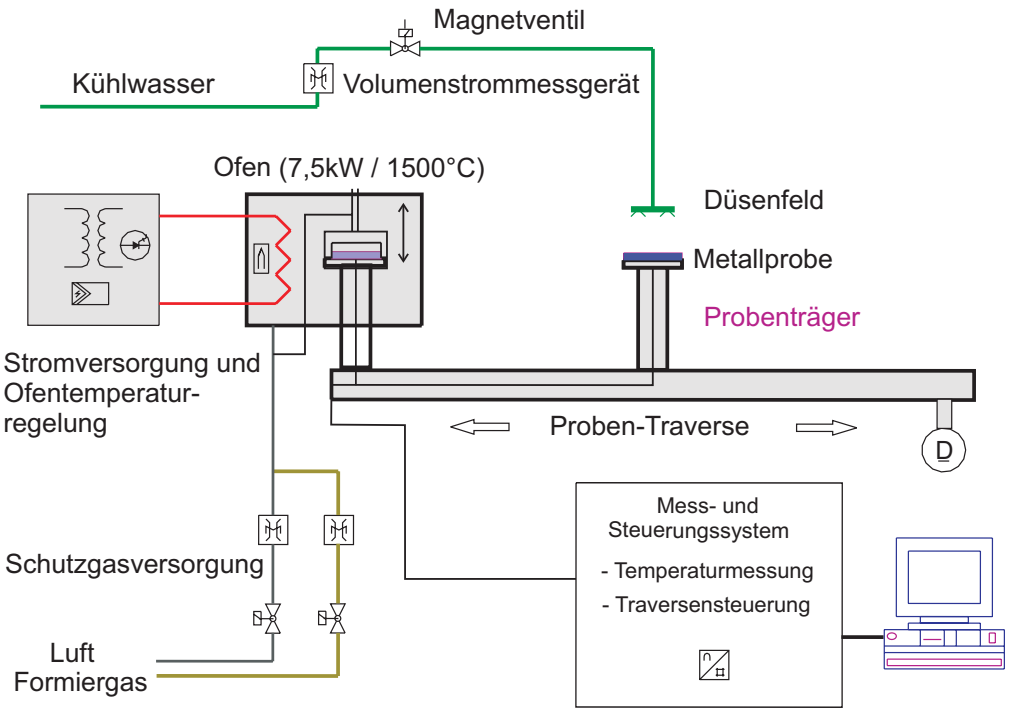


Abbildung 4.7: Skizze des experimentellen Aufbaus.

Zur Untersuchung des Wärmeübergangs wurde die in Abbildung 4.7 skizzierte instationäre Methode verwendet. Aus gewalzten Stahlblechen wurden als Proben zuerst Ronden gefräst. Die runden Metallproben weisen einen Durchmesser von 70 mm und eine Dicke von 0.8 bis 2.5 mm auf.
Es wurden zwischen zwei und fünf Temperaturmessstellen (immer eine in der Mitte und die anderen mit 10 mm Radius) an der unteren Seite der Probe mit einem Punktschweissgerät angeschweißt. Die Messung erfolgte mit durch Keramikröhrchen isolierten Ni-CrNi Thermoelementen mit einem Drahtdurchmesser von $d = 0,5$ mm. Zur thermischen Entkopplung wurde zwischen Probe und Probenhalter eine Isolierung aus 1mm starker Faserscheibe aus Keramik-Papier (Al_2O_3 / SiO_2) eingefügt. Der Hohlraum zwischen der Probe und der Grundplatte des Probenhalters wurde zur Isolierung ebenfalls mit Keramikfaser ausgefüllt. Anschließend wurde die Metallprobe auf dem Probenhalter (Abbildung 4.9) befestigt.
Diese für den Versuch vorbereitete Probe wurde in einem Muffelofen unter Schutzgasatmosphäre auf die gewünschte Temperatur erwärmt, siehe Abbildung 4.8. Zur Einstellung definierter Gasatmosphären wurde die Probe innerhalb des Ofens während des Aufheizvorgangs mit einer Haube abgedeckt und über das Halterohr der Haube das entsprechende Gasgemisch zugeführt, wobei der Volumenstrom über ein Schwebekörperdurchflussmessgerät (Rotameter) kontrolliert wurde. Nach dem Einfahren der Probe in den Ofen wurde die Haube mit einem Pneumatikzylinder abgesenkt, bzw. beim Ausfahren gehoben. Als Schutzgas wurde während des Aufheizvorgang Formiergas ($N_2 = 97$ %, $H_2 = 3$ %) benutzt.
Nach dem Erreichen der Versuchstemperatur wurde die Probe aus dem Ofen automatisch unter die Düse gefahren. Nach diesem Vorgang, der ca. 4 s dauert, wurde die Probe mit einer Vollkegeldüse bis auf ca. 100 °C abgekühlt. Für den Kühlvorgang wurde als Medium Wasser

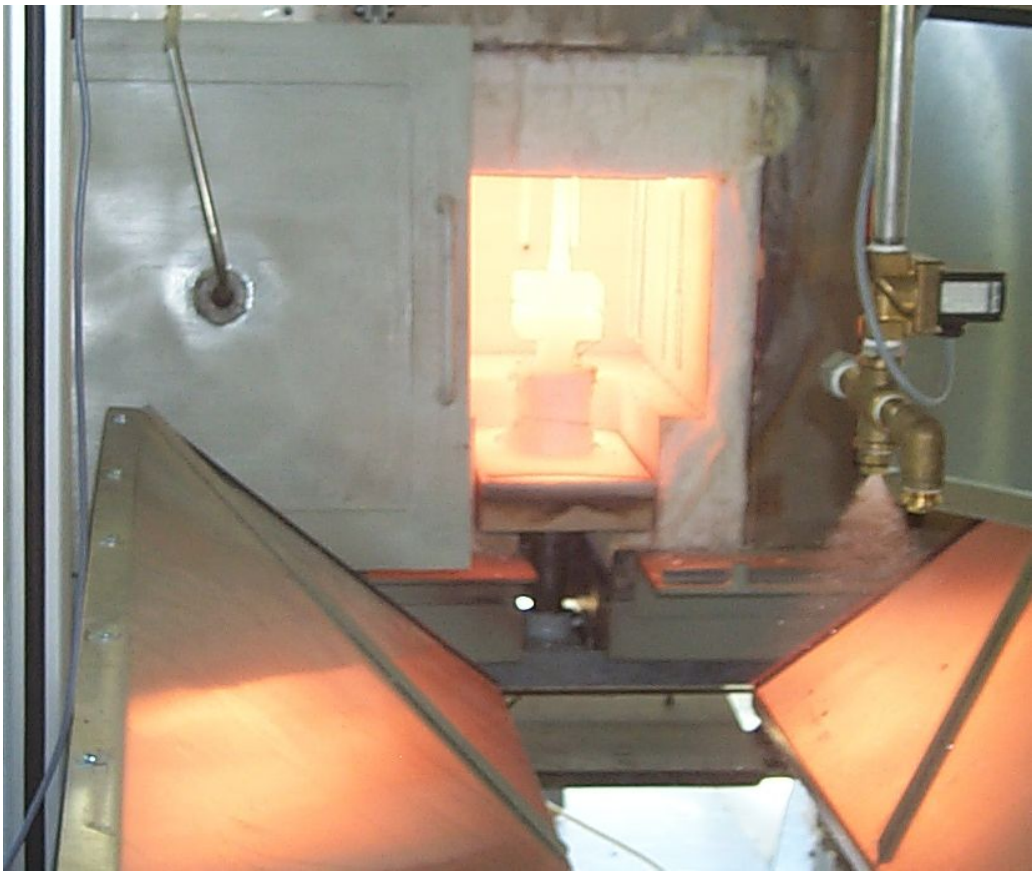


Abbildung 4.8: Foto des experimentellen Aufbaus – seitlich.

benutzt, das von einer Druckerhöhungsanlage zugeführt wurde. Die Wassertemperatur beträgt ca. 20°C. Außerdem wurden wichtige Parameter wie Wasserdurchsatz, Wassertemperatur und Düsenvordruck für die präzise Bestimmung der Wasserbeaufschlagungsdichte gemessen und kontrolliert.
Während der Versuche wurde der Temperaturverlauf durch in die Probe integrierte Thermoelemente in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Eine nachträgliche Beurteilung der Abkühlkurven ist von großer Bedeutung und deshalb wurde bei jedem Versuch der Abkühlvorgang an der Probenoberfläche von oben mit zwei Kameras (VIS und IR) aufgenommen.

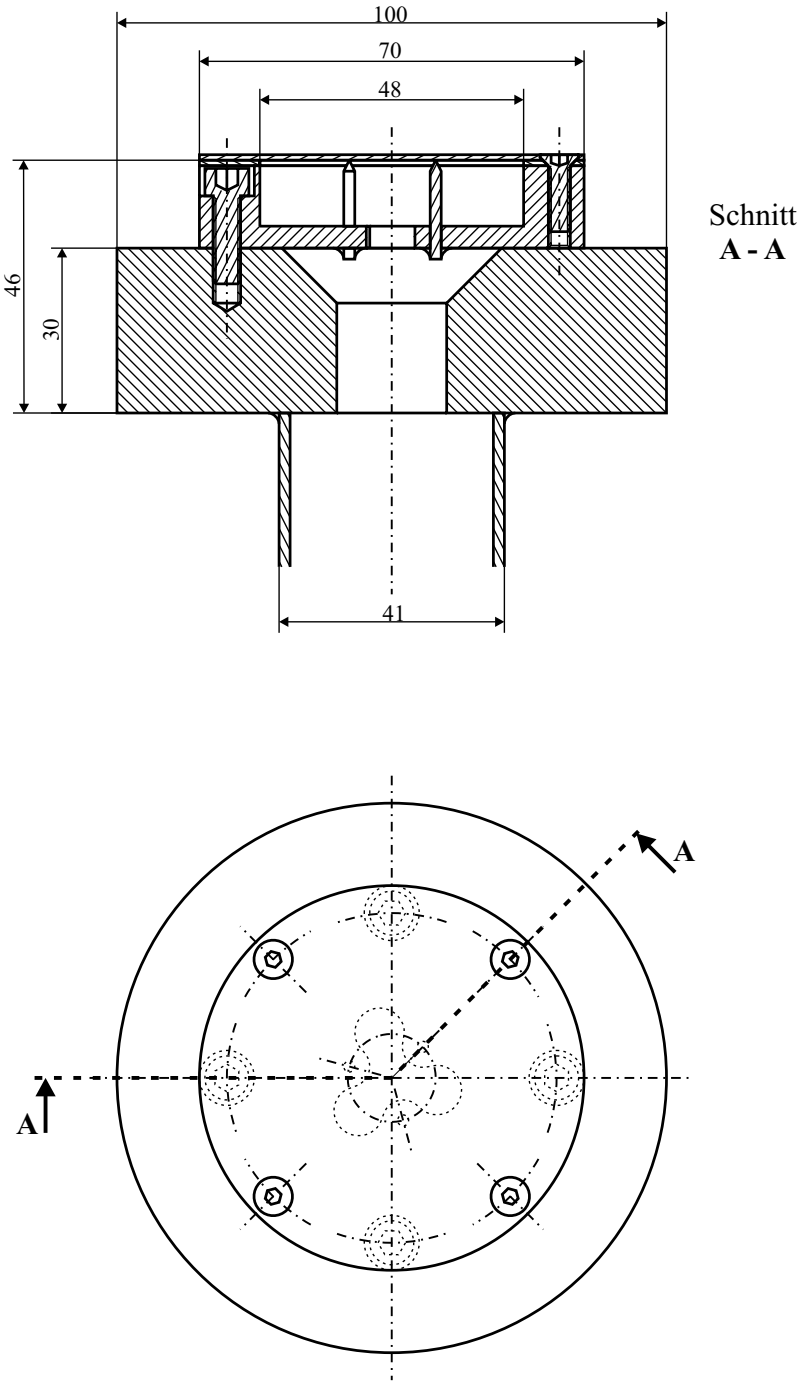


Abbildung 4.9: Schema des Probenhalters.

4.4 Auswertungsverfahren

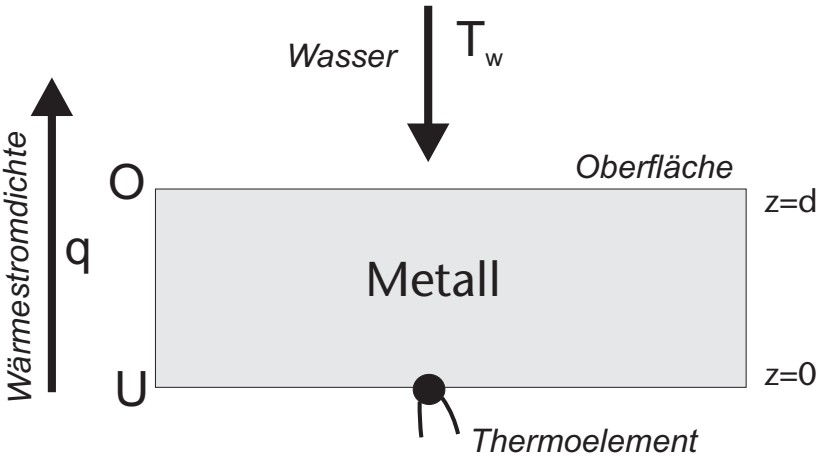


Abbildung 4.10: Schematische Darstellung der Kühlung.

Bei der instationären Messmethode wurde die auf die gewünschte Temperatur erwärmte Probe durch Spritzwasser abgekühlt, siehe Abbildung 4.10. Die Temperatur-Zeit-Kurven wurden während der Abkühlung an der Unterseite der Probe gemessen. Der Wärmeübergangskoeffizient an der Oberfläche kann aus den gemessenen Abkühlkurven mit Hilfe der Fourierschen Wärmeleitungsgleichung berechnet werden. Durch die Isolation der Probe mit Keramikfasern gilt an der Unterseite der Probe $q_{z=0} \approx 0$, siehe Abbildung 4.10. Bei einer homogenen Kühlung wird die Wärme in die vertikale Richtung transportiert. Aufgrund dessen, spricht man von eindimensionaler Wärmeleitung. Die zweite Fouriersche Differentialgleichung lautet:

$$\rho \cdot c_p \cdot \frac{\partial}{\partial t} T(z,t) = \lambda \cdot \frac{\partial^2}{\partial z^2} T(z,t) \tag{4.9}$$

c_p spezifische Wärmekapazität [J·kg^{-1}·K^{-1}]

ρ Dichte des Bleches [kg·m^{-3}]

t Zeit [s]

T Temperatur [K]

λ Wärmeleitfähigkeit [W· m^{-1} · K^{-1}]

z Vertikale Koordinate (Unterseite: $z = 0$, Oberseite $z = d$) [m]

Zur Lösung der Differentialgleichung sind Anfangsbedingung und Randbedingungen erforderlich. Die Anfangsbedingung ergibt sich aus der homogenen Temperatur T_A im Ofen:

$$T(z, t = 0) \equiv T_A \tag{4.10}$$

Die Randbedingungen ergeben sich durch die Spritzwasserkühlung an der Oberfläche, d.h. der Wärmestrom $q(z = d, t)$ ist gegeben durch:

$$q|_{z=d} = -\lambda \cdot \left.\frac{\partial T}{\partial z}\right|_{z=d} = \alpha_{(T|_{z=d}-T_w)} \cdot (T|_{z=d} - T_w) \tag{4.11}$$

und die Isolation an der Unterseite

$$q|_{z=0} = 0 \tag{4.12}$$

q Wärmestromdichte [W·m^{-2}]

α Wärmeübergangskoeffizient [W·m^{-2}·K^{-1}]

$T|_{z=d}$ Temperatur an der Oberseite der Probe [K]

T_w Wassertemperatur [K]

4.4.1 Ermittlung von α nach der Methode der inversen Modellierung

Die Lösung $T(z,t)$ der Wärmeleitungsgleichung 4.9 hängt von der verwendeten Funktion $\alpha(T-T_w)$ ab. Wird letztere solange variiert, bis die Lösung $T(z=0,t)$ mit dem gemessenen Abkühlverlauf $T_{exp}(z=0,t)$ übereinstimmt, so bezeichnet man diese Methode zur indirekten Bestimmung von $\alpha(T-T_w)$ als *inverse Modellierung*.
Diese Methode ist sehr aufwendig, da für jede Änderung von $\alpha(T-T_w)$ die Differentialgleichung jeweils neu gelöst werden muss. Sie wurde deshalb nur zur Überprüfung der im nächsten Abschnitt beschriebenen Näherungslösung in folgender Art und Weise durchgeführt:

1. Es wird eine Startfunktion von $\alpha(T-T_w)$ bestimmt (z.B. aus der im nächsten Abschnitt abgeleiteten Näherungsformel).

2. Die Wärmeleitungsgleichung 4.9 wird für die o.g. Anfangs- und Randbedingungen numerisch gelöst[1] und ergibt die Funktion $T(z,t)$. Das Ergebnis $T(z=0,t)$ ist also, wie bei der Messung, ein Temperatur-Zeit-Verlauf.

3. Die mittlere quadratische Abweichung der berechneten Funktion $T(z=0,t)$ von den Messwerten $T_{exp}(z=0,t_i)$ wird berechnet ($\sum_i [T(z=0,t_i) - T_{exp}(z=0,t_i)]^2$).

4. Diese mittlere quadratische Abweichung wird nach der Methode der konjugierten Gradienten minimiert, wobei die Funktion $\alpha(T-T_w)$, bzw. eine endliche Anzahl von Stützstellen dieser Funktion, variiert wird.[2]

In Abbildung 4.11 ist der Vergleich des so berechneten mit dem gemessenen Temperaturverlauf dargestellt. Es handelt sich um eine DC04-Stahlprobe, die auf 600 °C aufgeheizt und abschließend mit der Wasserbeaufschlagungsdichte von 3.8 kg m^{-2} s^{-1} abgekühlt wurde. Der berechnete Temperatur-Zeit-Verlauf (durchgezogene Linie) stimmt mit der gemessenen (gepunktete) Linie überein. Mit dieser Auswertungsmethode ist es möglich, die Wärmestromdichte bzw. den Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von der Temperatur zu bestimmen.
Um die quantitative Übereinstimmung näher zu untersuchen, ist in Abbildung 4.12 die Abweichung zwischen der berechneten Temperatur T_{mod} und der gemessenen T_{exp} dargestellt. Aus diesem Vergleich ist erkennbar, dass während der kurzen Abkühlung die maximale Abweichung bei $T = 300\pm6$ °C ist, was bei dieser Temperatur eine Ungenauigkeit von max. 2% bedeutet. Für dieses Ergebnis reichten bereits Stützstellen für $\alpha(T-T_w)$ im Abstand von 100K aus.

[1] Dazu wurde die Mathematica Routine `NDSolve` verwendet.
[2] Dazu wurde die Mathematica Routine `FindMinimum` verwendet.

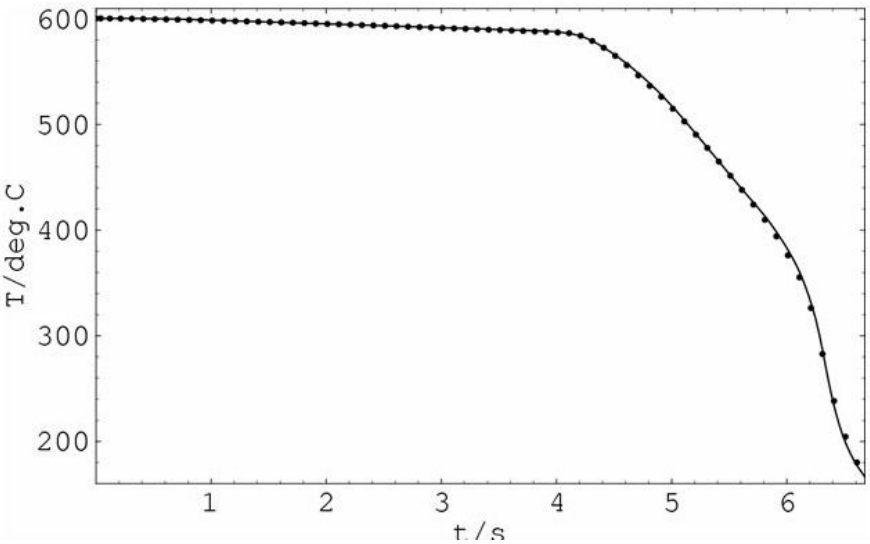


Abbildung 4.11: Vergleich von berechnetem und gemessenem Temperaturverlauf.

4.4.2 Näherungsweise Ermittlung von α für dünne Proben

Für dünne Probenbleche lässt sich der Wärmeübergangskoeffizient auch analytisch aus den Messdaten berechnen. Für dünne Bleche gilt während der Abkühlung immer:

$$\left|\frac{T(z=d)-T(z=0)}{T(z=0)}\right| \ll 1 \tag{4.13}$$

insbesondere die Abkühlgeschwindigkeiten an Ober– und Unterseite sind ungefähr

$$\left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_{z=d} \approx \left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_{z=0} \tag{4.14}$$

Für dünne Bleche kann der axiale Temperaturverlauf in eine Taylorreihe um den Messpunkt an der Unterseite ($z=0$) entwickelt werden:

$$f(x) = f(x_0) + \frac{f'(x_0)}{1!}(x-x_0) + \frac{f''(x_0)}{2!}(x-x_0)^2.... \tag{4.15}$$

$$T(z,t) = T(z=0,t) + \frac{\partial T}{\partial z}(z=0,t)\cdot z + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}(z=0,t)\cdot z^2 \cdot \frac{1}{2} + ... \tag{4.16}$$

Mit

$$\beta := \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\cdot\frac{1}{2} \tag{4.17}$$

kann geschrieben werden

$$T(z,t) = T_0(t) + \beta(t)\cdot z^2 \tag{4.18}$$

$$\frac{\partial}{\partial z}T(z) = 2\beta(t)\cdot z \tag{4.19}$$

Setzt man Gleichung 4.19 bei z=d in Gleichung 4.9, so ergibt sich:

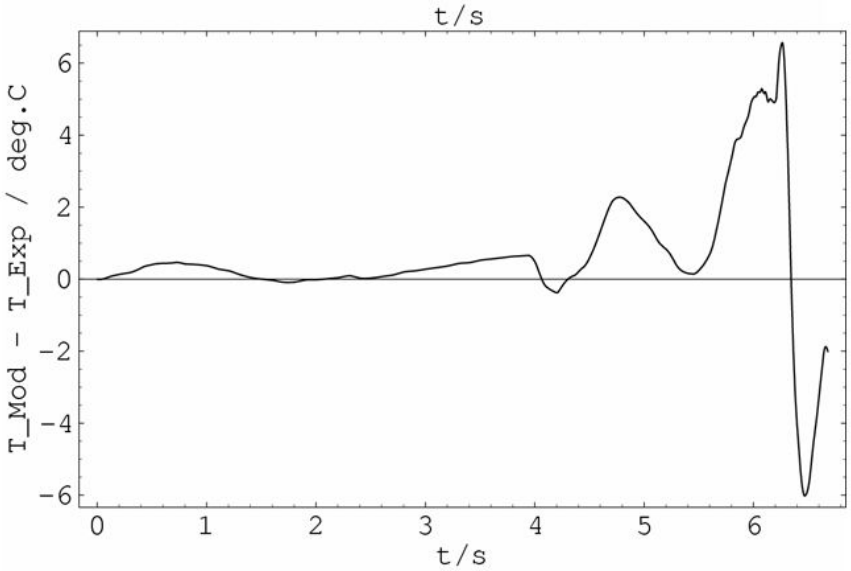


Abbildung 4.12: Abweichung zwischen der berechneten und gemessenen Temperatur.

$$c_p \cdot \rho \left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_{z=d} = \left.\frac{\partial}{\partial z}(\lambda \cdot 2 \cdot \beta \cdot z)\right|_{z=d} \tag{4.20}$$

$$cp \cdot \rho \left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_{z=d} = \lambda \cdot 2 \cdot \beta \tag{4.21}$$

Der Taylorkoeffizient β ergibt sich also zu

$$\beta = \frac{c_p \cdot \rho}{\lambda \cdot 2} \left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_{z=d} \approx< 7 \cdot 10^7 [K \cdot m^{-2}] \tag{4.22}$$

Da für dünne Bleche die zeitliche Änderungen der Temperatur an der Blechoberseite und an der Blechunterseite ungefähr gleich sind (Gleichung 4.14), kann nun der Wärmeübergangskoeffizient α aus der Abkühlkurve direkt berechnet werden.

$$q = \alpha \cdot (T|_{z=0} - T_w) \tag{4.23}$$

$$q = -\lambda \frac{\partial T(z)}{\partial z} \tag{4.24}$$

$$q = -\lambda \cdot 2 \cdot \beta \cdot z|_{z=d} \tag{4.25}$$

$$q = -\lambda \cdot 2 \cdot \left(\frac{c_p \cdot \rho}{\lambda \cdot 2} \left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_{z=d} \right) \cdot d \tag{4.26}$$

$$q = \rho \cdot c_p \cdot d \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \tag{4.27}$$

Unter diesen Bedingungen ist der Wärmeübergangskoeffizient beschrieben durch:

$$\alpha \approx -\frac{c_p(T) \cdot \rho \cdot d}{T - T_w} \cdot \left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_{z=0} \tag{4.28}$$

Bei der Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten spielt die Wärmeleitfähigkeit λ keine Rolle.

α Wärmeübergangskoeffizient [W·m^{-2}·K^{-1}]

d Blechdicke [m]

T gemessene Temperatur an der Unterseite der Probe [K]

β Taylorkoeffizient [K·m^{-2}]

Das gewonnene $\alpha(T)$ eignet sich auch als Startwert für eine inverse Modellierung, die dann noch genauere Daten liefert.
Zusammenfassend stehen für die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten zwei Auswertungsverfahren zur Verfügung: die inverse Modellierung (Abschnitt 4.4.1) und die analytische Berechnung nach Gleichung 4.28. In Abbildung 4.13 wurde ein Vergleich zwischen mit inverser Modellierung und analytisch berechneten Wärmeübergangskoeffizienten dargestellt.

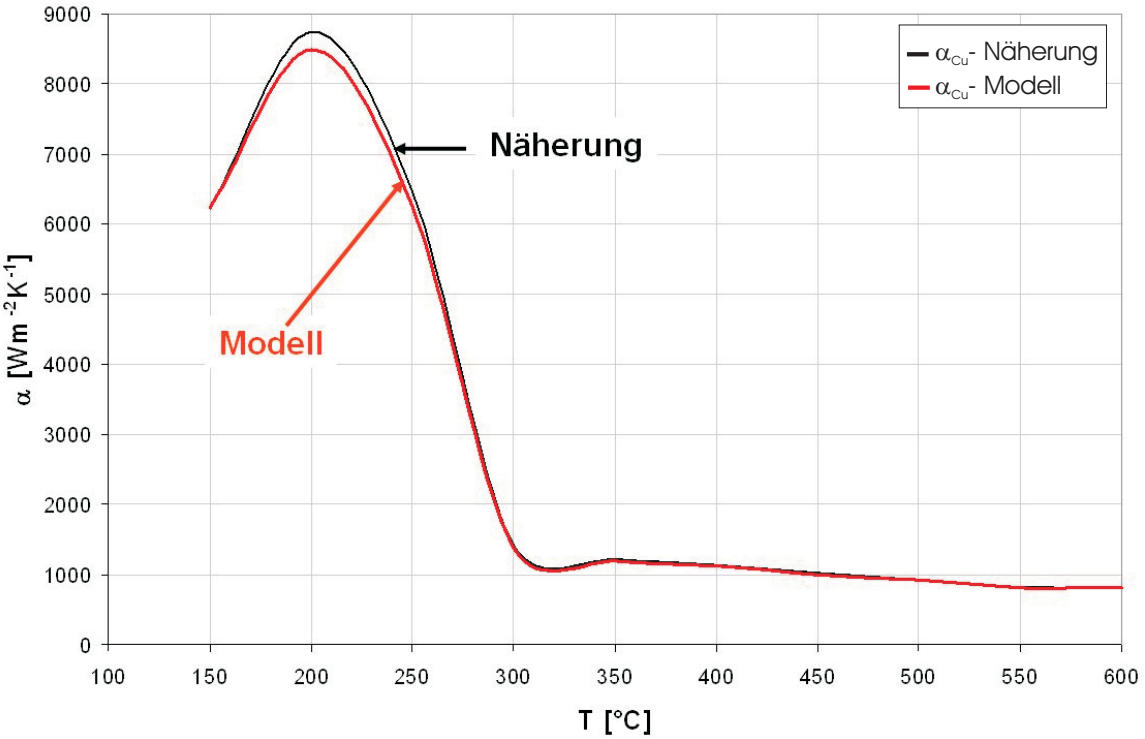


Abbildung 4.13: Vergleich zwischen mit inverser Modellierung und analytisch berechneten Wärmeübergangskoeffizienten für eine Kupferprobe, $V_S = 3.8$ kg m^{-2}s^{-1}.

Als Material wurde eine Kupferprobe mit der Dicke $d = 1mm$ vorbereitet, auf 700°C aufgeheizt und anschließend mit $V_S = 3.8$ kg m^{-2}s^{-1} abgekühlt. Aus dem Vergleich ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung, d.h. in der Regel kann für dünne Proben ($< 2.5mm$) die Näherungsformel verwendet werden.

4.4.2.1 Die spezifische Wärmekapazität

Für die Auswertung des Wärmeübergangskoeffizienten ist es notwendig die spezifische Wärmekapazität c_p des einzelnen Werkstoffs in Abhängigkeit von der Temperatur zu kennen. Die Werte können aus der Literatur entnommen werden [Ric83]. Für die Berechnung der spezifische Wärmekapazität von Stahlwerkstoffen wurde die Temperaturabhängigkeit bis ca. 1000°C und bei Ni sogar bis 1200°C ermittelt. Der in der Literatur untersuchte Temperaturbereich ist beschränkt. So liegt die obere Temperaturgrenze bei den Messungen an niedrig legierten Stählen zumeist bei 600 oder 650°C . Aus diesem Grund wurde die spezifische Wärmekapazität für alle Werkstoffe mit Hilfe von Thermo–Calc [SS04] berechnet und in Abbildung 4.14 dargestellt.

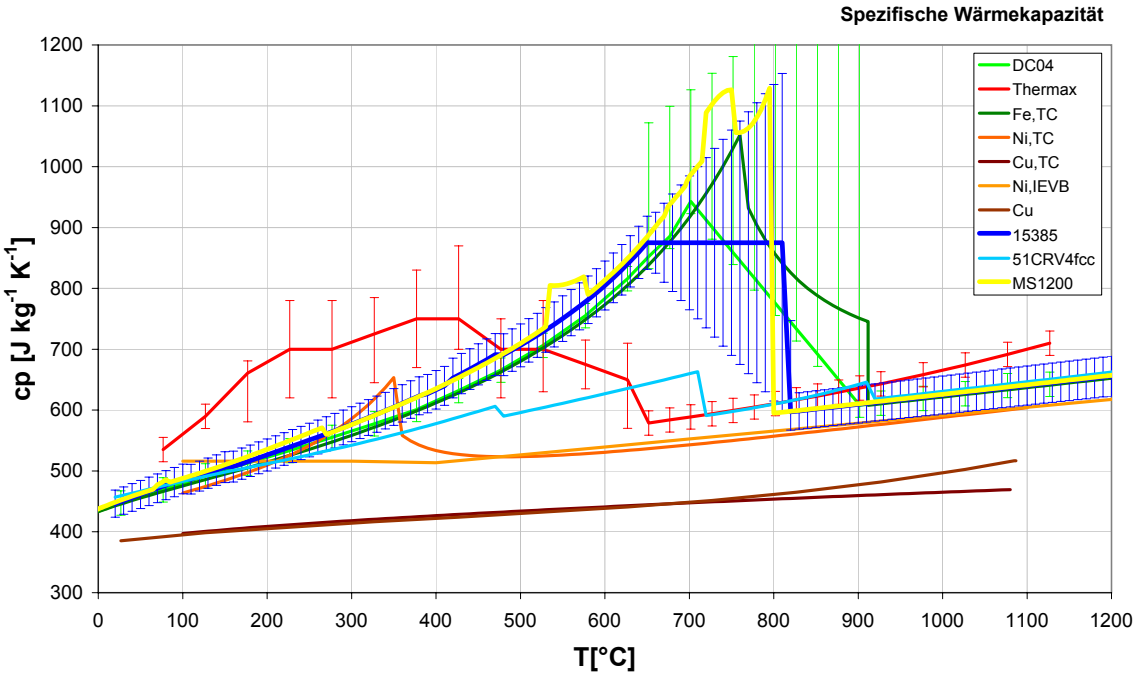


Abbildung 4.14: Spezifische Wärmekapazität der untersuchten Werkstoffe.

Die spezifische Wärmekapazität und die spezifische Enthalpie der Tiefziehgüte DC04 (1.0338) ist als Beispiel in Abbildung 4.15 dargestellt. Die grüne gestrichelte Linie zeigt c_p nach [Ric83]. Die Gültigkeit der Messkurve endet bei 650°C . Oberhalb dieses Bereiches wurde die Kurve extrapoliert. Die blaue Linie stellt das mit Thermo–Calc berechnete c_p von Raumtemperatur bis zu 1400°C dar. Anhand dieses Bildes ist erkennbar, dass der Stahl in dem ganzen Temperaturbereich drei unterschiedliche Phasen aufweist. Betrachtet man es von der Aufheiztemperatur aus, ist die γ–Phase bis 898°C , eine Mischphase $\alpha+\gamma$ bis 760°C und zuletzt die α–Phase unterhalb 760°C im thermodynamischen Gleichgewicht stabil.
Aus dem Zeit-Temperatur-Umwandlungs Diagramm (ZTU) für DC04, siehe Abbildung 4.16 [SMS92], geht hervor, dass beim Abkühlen unterhalb von 650°C eine vollständige Umwandlung in die α-Phase erfolgt ist. Die Messgenauigkeit für c_p bei $T < 650$°C und in der γ–Phase beträgt ca. 5–10%. Im Bereich $650 < T < 898$°C kann auf Grund der zeitabhängigen Umwandlungskinetik die spezifische Wärmekapazität als Funktion der Temperatur nur näherungsweise angegeben werden (blaue Balken). Für die Auswertung des Wärmeübergangskoeffizienten wurden

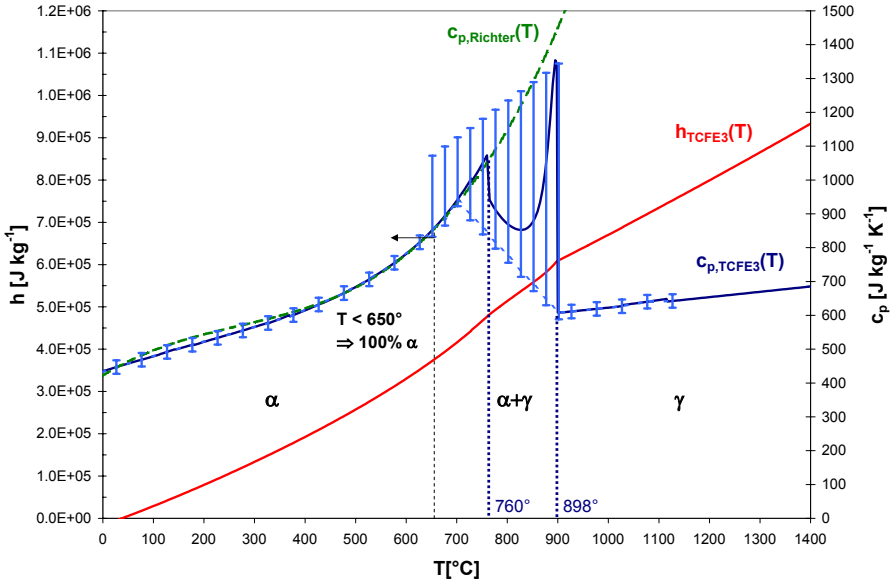


Abbildung 4.15: Spezifische Enthalpie bzw. Wärmekapazität des Tiefziehstahls DC04.

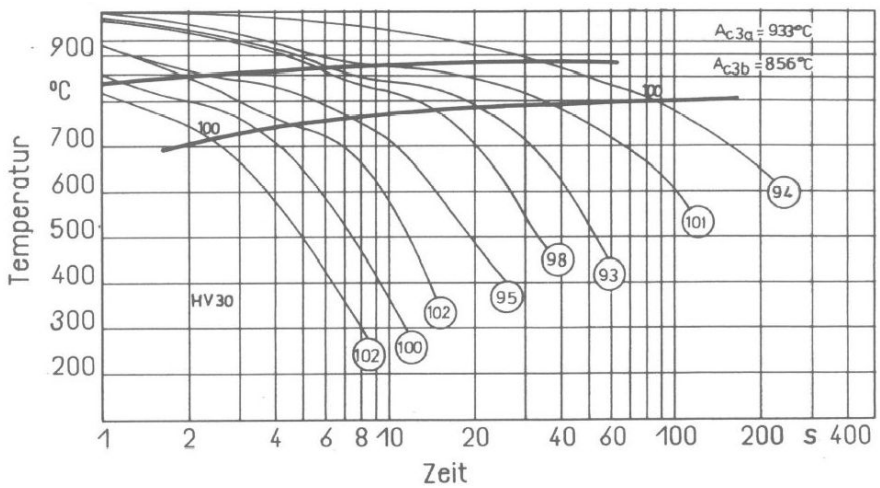


Abbildung 4.16: Zeit-Temperatur-Umwandlungs (ZTU) Diagramm für DC04.

für alle untersuchten Werkstoffe die von Thermo-Calc berechneten Daten mit den zugehörigen Schwankungen verwendet.

4.5 Untersuchung der Messgenauigkeit der instationären Messmethode

Die Messgenauigkeit der α Messung lässt sich am besten an Hand der Näherungsformel

$$\alpha \approx -\frac{c_p(T) \cdot \rho \cdot d}{T - T_W} \cdot \left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_{z=0} \tag{4.29}$$

untersuchen. Nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz ergibt sich die Messgenauigkeit $\Delta\alpha$ der abgeleiteten Größe α aus den Genauigkeiten der Messgrößen x_i zu

$$\begin{aligned}
\Delta\alpha &= \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial\alpha(x_i)}{\partial x_i}\cdot\Delta x_i\right)^2} \\
&= \Bigg[\left(\frac{\rho\cdot d\cdot\dot{T}}{T_W - T}\cdot\Delta c_p\right)^2 + \left(\frac{c_p\cdot\dot{T}}{T_W - T}\cdot\Delta(\rho\cdot d)\right)^2 \\
&\quad + \left(\frac{\rho\cdot d\cdot c_p\cdot\dot{T}}{(T_W - T)^2}\cdot\Delta T\right)^2 + \left(\frac{\rho\cdot d\cdot c_p}{T_W - T}\cdot\Delta\dot{T}\right)^2\Bigg]^{1/2}
\end{aligned} \tag{4.30}$$

Hier ist die systematische Messgenauigkeit der Eingangsgrößen zu berücksichtigen. Diese werden im folgenden näher untersucht.

4.5.1 Die Messunsicherheit der spezifischen Wärmekapazität

Mit modernen Methoden lässt sich die temperaturabhängige spezifische Wärmekapazität c_p für reine Stoffe wie z.B. Ni mit einer Genauigkeit von 8% messen [OKPJ93]. Für den bei Stahlwerkstoffen regelmäßig auftretenden Fall einer Phasenumwandung während der Abkühlung (Abschnitt 4.4.2) wurde in den entsprechenden Temperaturbereichen, in denen laut ZTU-Diagramm eine Umwandlung zu erwarten ist, ein minimales und maximales c_p abgeschätzt. In diesen Bereichen ist dementsprechend nur eine sehr ungenaue Bestimmung von α möglich, da die realen c_p Werte von der Umwandlungskinetik abhängen und nicht a priori bekannt sind.

4.5.2 Die Messunsicherheit der Temperatur bzw. Abkühlgeschwindigkeit

Die Grenzabweichung in dem Temperaturbereich -40 bis 1200 °C beträgt nach DIN IEC 584–2 für die Temperaturmessungen mit den verwendeten Ni-CrNi Thermoelementen (Typ K) ± 2.5°C . Die Zeitmessung ist sehr genau, ruft also keine Ungenauigkeiten in α hervor.

In Gleichung 4.28 ist es erforderlich, die Abkühlgeschwindigkeit $\frac{\partial T}{\partial t}$ zu berechnen. Verwendet man dazu den auf die Rohdaten angewendeten zentralen Differenzenquotienten

$$\dot{T} = \frac{\partial T}{\partial t} \approx \frac{T(t+\Delta t) - T(t-\Delta t)}{2\cdot\Delta t} \tag{4.31}$$

so ergibt sich ein unerwünschtes Rauschen für kleine Δt bzw. die Änderungen in $\dot{T}$ werden für große Δt nur sehr schlecht abgebildet. Deshalb wurden die Rohdaten einer exponentiellen

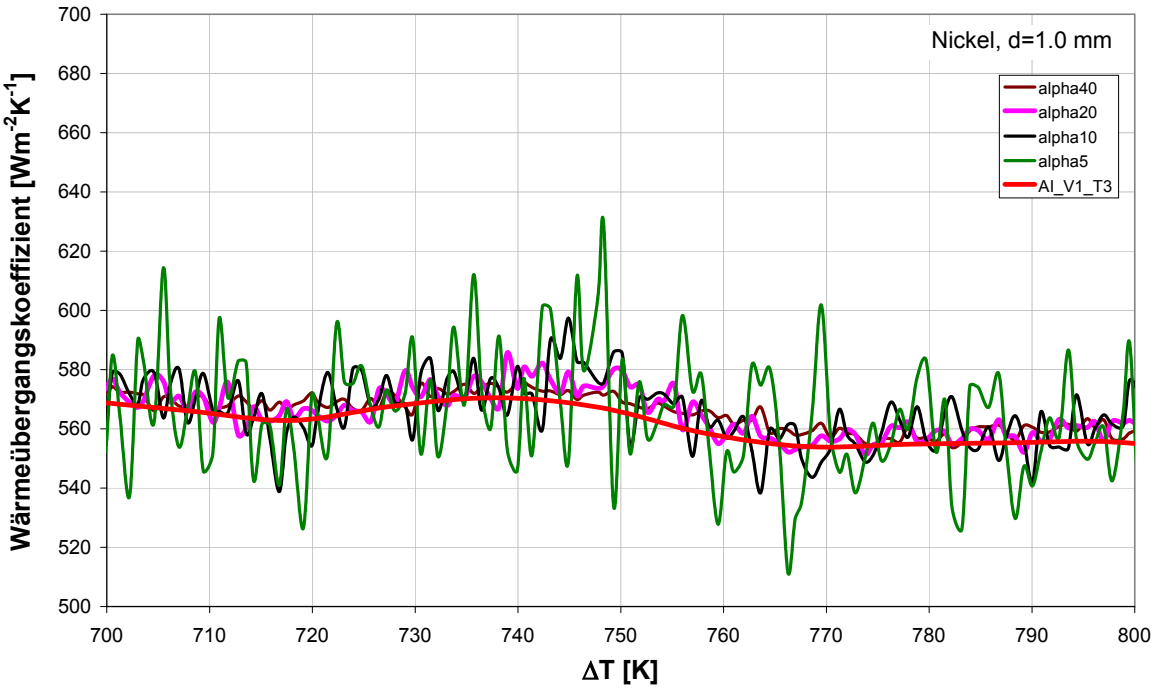


Abbildung 4.17: Wärmeübergangskoeffizient nach Gleichung 4.28 für verschiedene Methoden der Berechnung der Abkühlgeschwindigkeit (α 5...40: Differenzenquotient im Abstand von 5...40 T-Werten, AV1T3: für die Auswertung verwendete Methode).

Glättung [3] unterzogen, nach der auch die Verwendung des zentralen Differenzenquotienten mit $\Delta t = 0.2s$ zu einem glatten Kurvenverlauf führt, siehe Abbildung 4.17. Die Messgenauigkeit der Abkühlgeschwindigkeit abzuschätzen ist nicht trivial. Deshalb wurden eine gemessene und zwei simulierte Abkühlkurven (Ni, Vs =3.8 [kg m^{-2}s^{-1}]) zusammen mit den zugehörigen Abkühlgeschwindigkeiten für eine Berechnung der Messgenauigkeit in Abbildung 4.18 dargestellt.
Die schwarze Kurve zeigt die gemessene geglättete Abkühlkurve. Die rote und blaue Kurve demonstrieren Abkühlkurven überlagert mit einer simulierten Temperaturschwankung mit der Amplitude 25°C und einer Periode von 4s, was einer Messgenauigkeit von ±40% entspricht. Daraus lässt sich grafisch die Genauigkeit der $\dot{T}$–Bestimmung abschätzen. Für die Berechnung der realen Messgenauigkeit wurde 2.5°C als Amplitude gewählt, was mit der Messgenauigkeit der Thermoelemente übereinstimmt, siehe Abbildung 4.19. Es ergibt sich $\sim \pm$ 5% als Schwankung der Abkühlgeschwindigkeit.

[3]Die geglätteten Messwerte y werden aus den realen Messwerten x nach der Formel $y_{t+1} = y_t\, a \cdot (x_{t+1} - y_t)$ mit $a = 0.1$ und $y_0 = x_0$ berechnet.

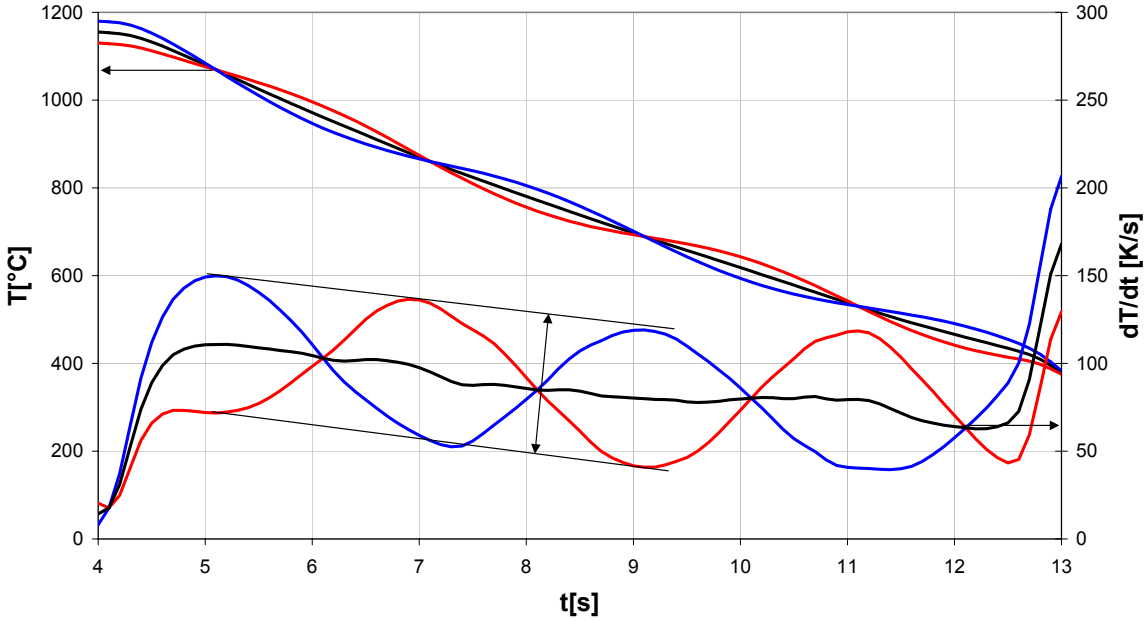


Abbildung 4.18: Fehleranalyse für die Ermittlung der Abkühlgeschwindigkeit (ΔT$\pm$25°C , s. Text).

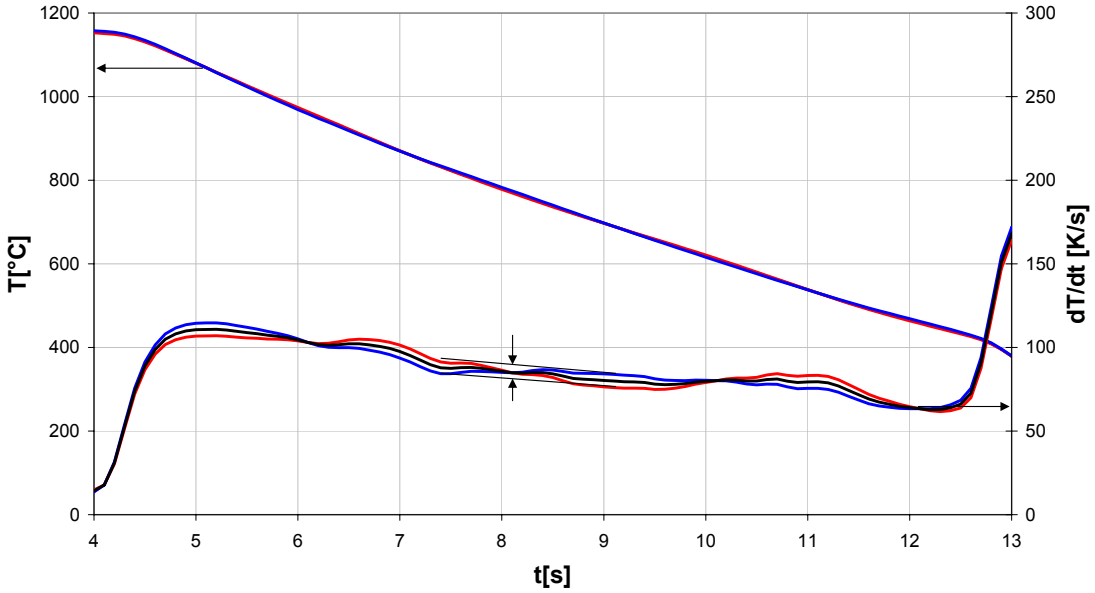


Abbildung 4.19: Fehleranalyse für die Ermittlung der Abkühlgeschwindigkeit (ΔT$\pm$2.5°C , s. Text).

4.5.3 Die Messunsicherheit durch thermische Dehnung der Probe

Die Dichte sinkt mit steigender Temperatur für alle untersuchten Werkstoffe (Wärmedehnung). Bei Ni sinkt die Dichte von Raumtemperatur bis 900°C um 3.3%. Der maximale Messfehler beträgt ± 0.01%. Gleichzeitig ist die Dichte umgekehrt proportional zu dem ebenfalls temperaturabhängigen mittleren linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten. Der wiederum steigt um 1% bei 900°C und weist einen Messfehler von ± 2%. Durch die gegenläufige Beeinflussung ist es sinnvoller, den Term $\rho \cdot d$ zu untersuchen. Es ergibt sich eine gesamte systematische Messunsicherheit von 2% für das Produkt $\rho \cdot d$.

4.5.4 Die Messunsicherheit im Bereich der stabilen Filmverdampfung

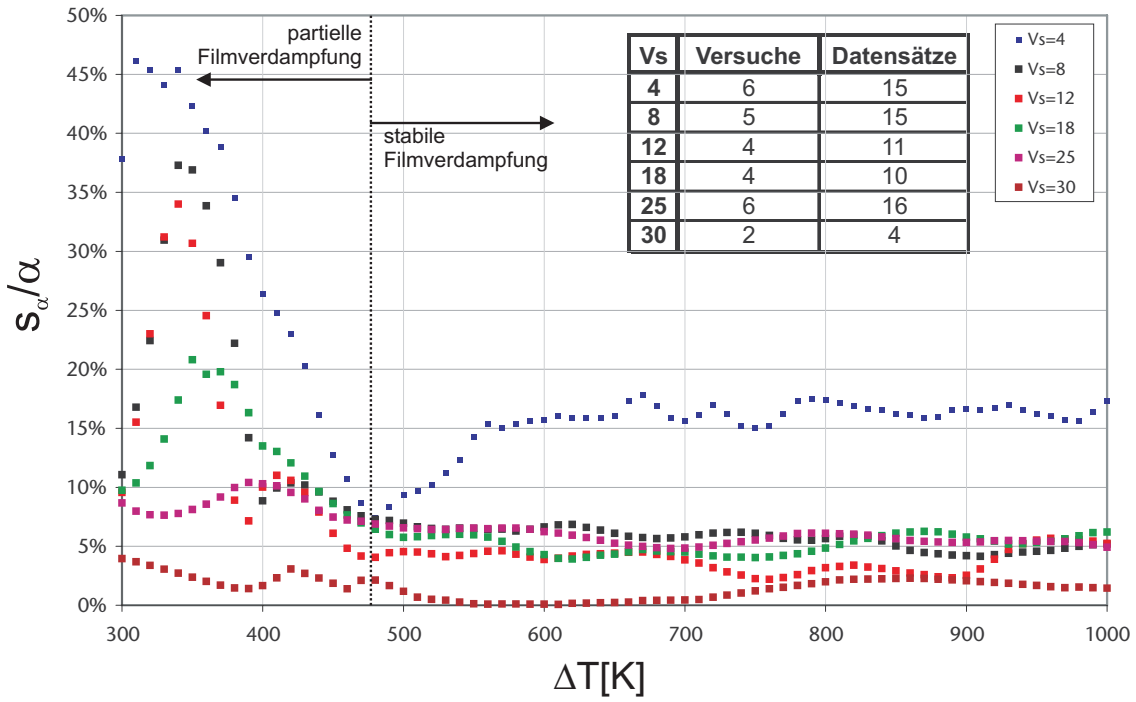


Abbildung 4.20: Statistische Schwankungen (Standardabweichung) – Nickel.

Unter Berücksichtigung aller Faktoren ergibt sich im Bereich der stabilen Filmverdampfung eine systematische Messgenauigkeit von ± 11%. Die gemessenen Schwankungen für alle Messungen mit Nickelproben für unterschiedliche Wasserbeaufschlagungen bewegen sich im Bereich einer relativen Standardabweichung von 5 bis 10%, siehe Abbildung 4.20. Die größere Schwankung für $V_S = 4$ kg m^{-2}s^{-1} (20%) ist mit einer Schwankung der Wasserbeaufschlagung in diesem Bereich des Düsenkennfeldes zu erklären.

4.5.5 Die Messunsicherheit im Bereich der partiellen Filmverdampfung

Im Bereich der partiellen Filmverdampfung ist die Genauigkeit der $\dot{T}$–Bestimmung sicherlich schlechter, da sich die Abkühlraten schnell ändern. Dies ist auch sehr gut an der gemessenen

Schwankungsbreite, siehe Abbildung 4.19, zu erkennen. Die statistische Schwankung, ausgedrückt mit Hilfe der relativen Standardabweichung, ist in diesem Gebiet sehr groß und beträgt bis zu ± 50%.

4.6 Ergebnisse: Wärmeübergangskoeffizient als Funktion von Temperatur und Wasserbeaufschlagungsdichte

Für die experimentelle Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten wurden unterschiedliche Werkstoffe benutzt. Dies diente zum einen einer Optimierung der Messgenauigkeit und zum anderen der Verifikation der bereits bekannten Materialunabhängigkeit des Wärmeübergangskoeffizienten im Bereich der stabilen Filmverdampfung. Die Ergebnisse zu den verschiedenen Probenmaterialen werden im folgenden diskutiert.

4.6.1 Kupferversuche

Für die Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten wurden zuerst Ronden aus Kupfer untersucht. Bei diesem Material handelte sich um 1 und 2 mm dickes desoxidiertes Kupfer (99.9%) mit hohen Phosphorgehalt (0.015–0.040%), bezeichnet als SF–Cu mit der Werkstoffnummer 2.00900. Nach der Angabe des Herstellers ist SF–Cu sehr gut schweiß- und hartlötgeeignet. Es wurde versucht, die Thermoelemente durch Punktschweißen an der Probe anzubringen. Das ist nicht gelungen. Durch Löten war es begrenzt möglich, die Thermoelemente anzubringen. Für die erste Versuchsreihe wurden als Aufheiztemperaturen 750 und 600 °C gewählt. Nach dem Erreichen der Temperatur wurden die Proben mit $V_S = 3$ bis 4.4 kg m^{-2}s^{-1} abgekühlt. Aus den Zeit-Temperatur-Abkühlkurven wurde dann sichtbar, dass sowohl Schweißen als auch Löten der Thermoelemente für die experimentellen Untersuchungen mit dieser Kupfersorte nicht geeignet sind und damit Kupfer als Probenmaterial ungünstig ist.

4.6.2 Nickelversuche – Fitformel

Für weitere Versuchsreihen wurde technisch reines Nickel (99.3%) als Probenmaterial ausgesucht. Dieser Werkstoff ist sehr gut schweißbar. Seine bekannte physikalische Eigenschaft, wie die spezifische Wärmekapazität c_p (Abbildung 4.14) in Abhängigkeit von der Temperatur, ist für die präzise Ermittlung des Wärmeübergangskoeffizienten von großer Bedeutung.
Alle Nickelproben mit der Dicke von $d = 1$mm wurden bei 1200 °C unter Schutzgas geglüht und im folgenden mit unterschiedlichen Wasserbeaufschlagungsdichten von 4 bis 30 kg m^{-2} s^{-1} mit Spritzwasser abgekühlt, siehe Abbildung 4.21. Die Abkühlkurven wurden immer an drei Stellen an der Unterseite gemessen. Die Proben erreichten die Spritzkühlposition nach ca. 4.2 s. Anschließend durchlief die Kühlung den Bereich der stabilen Filmverdampfung. Hier ist schon der erste Effekt der Wasserbeaufschlagungsdichte sichtbar. Erhöht man die Wasserbeaufschlagungsdichte von 4 auf bis zu 30 kg m^{-2}s^{-1}, steigert sich die Abkühlgeschwindigkeit proportional. Bei ca. 300-450°C, abhängig von V_S, knicken die Abkühlkurven nach unten, d.h. der Leidenfrostpunkt (T_L, q_{min}) wurde erreicht. An dieser Stelle beginnt eine erheblich schnellere Abkühlung (partielle Filmverdampfung).

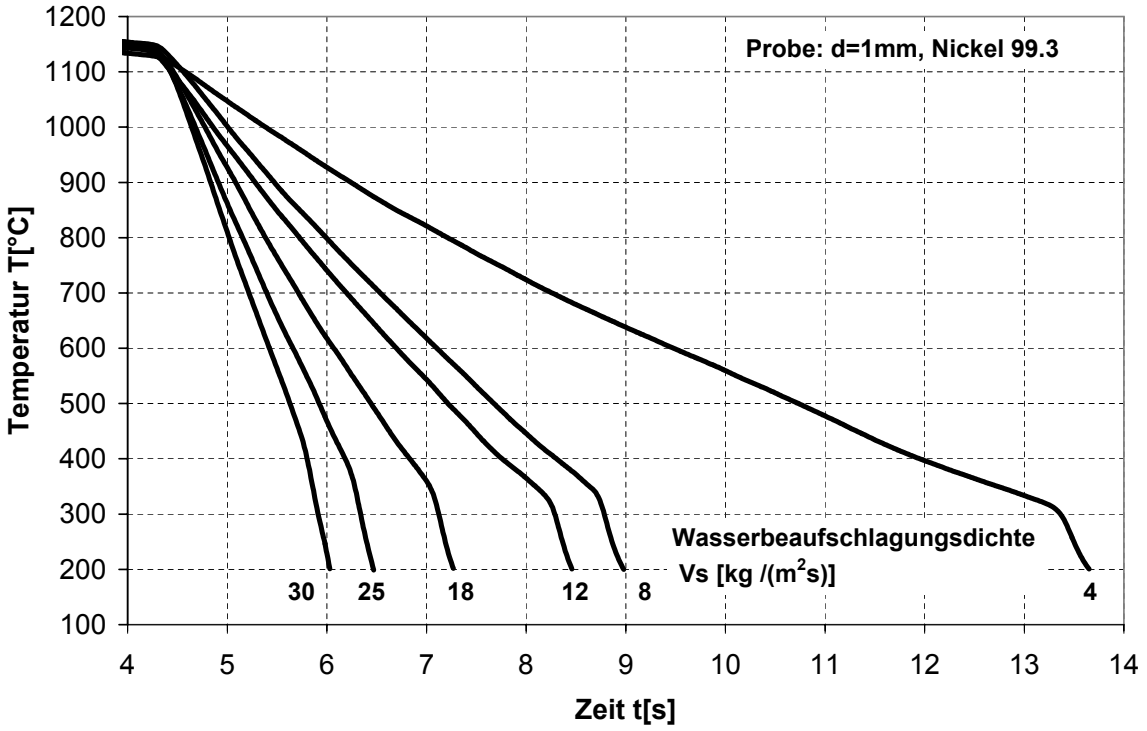


Abbildung 4.21: Abkühlkurven für unterschiedlichen Wasserbeaufschlagungsdichten.

Aus der mit den Thermoelementen ermittelten Abkühlkurve wurde jeweils der Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur mit Hilfe der Gleichung

$$\alpha(T_S) \approx -\frac{\rho \cdot c_p(T_U) \cdot d}{T_U - T_W} \cdot \left.\frac{\partial T_U}{\partial t}\right|_{z=0} \tag{4.32}$$

berechnet. Wie schon diskutiert wurde, ist diese Formel für dünne Bleche gültig, weil der Temperaturunterschied zwischen der Oberfläche und der Unterseite mit angeschweißten Thermoelementen sehr gering ist, siehe Gleichung 4.33:

$$T|_{z=d} - T|_{z=0} = \frac{c_p \cdot \rho}{\lambda \cdot 2} \cdot \left.\frac{\partial T}{\partial t}\right|_{z=d} \cdot d^2 \tag{4.33}$$

Er beträgt im Bereich der stabilen Filmverdampfung ca. 10°C . Die für die Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten notwendige spezifische Wärmekapazität wurde in Abhängigkeit von der Temperatur auf der Basis der chemischen Zusammensetzung mit der Thermo–Calc-Software ausgerechnet. Die Dichte von Nickel wurde als konstant angesehen.
An die so berechneten α–Daten wurde eine Funktion angepasst [VSSW06b]. Diese Fit-Funktion beschreibt den Wärmeübergangskoeffizienten auf der Oberfläche in Abhängigkeit von der Oberflächentemperatur, der Wassertemperatur und der Wasserbeaufschlagungsdichte im gesamten Abkühlbereich [SI–Einheiten]:

$$\begin{aligned}\alpha(\Delta T, V_S) = 190 \pm 25 \ + \tanh\left(\frac{V_S}{8}\right) \times \ \Big(\ & 140 \pm 4 \cdot V_S \left[1 - \frac{V_S \cdot \Delta T}{72000 \pm 3500}\right] + \\ & 3.26 \pm 0.16 \cdot \Delta T^2 \left\{1 - \tanh\left(\frac{\Delta T}{128 \pm 1.6}\right)\right\}\Big)\end{aligned} \tag{4.34}$$

In der Literatur wurde oft postuliert, dass der Wärmeübergangskoeffizient oberhalb des Leidenfrostpunktes, d.h. in dem Bereich der stabilen Filmverdampfung ($\Delta T > 600$K), von der Oberflächentemperatur unabhängig ist.

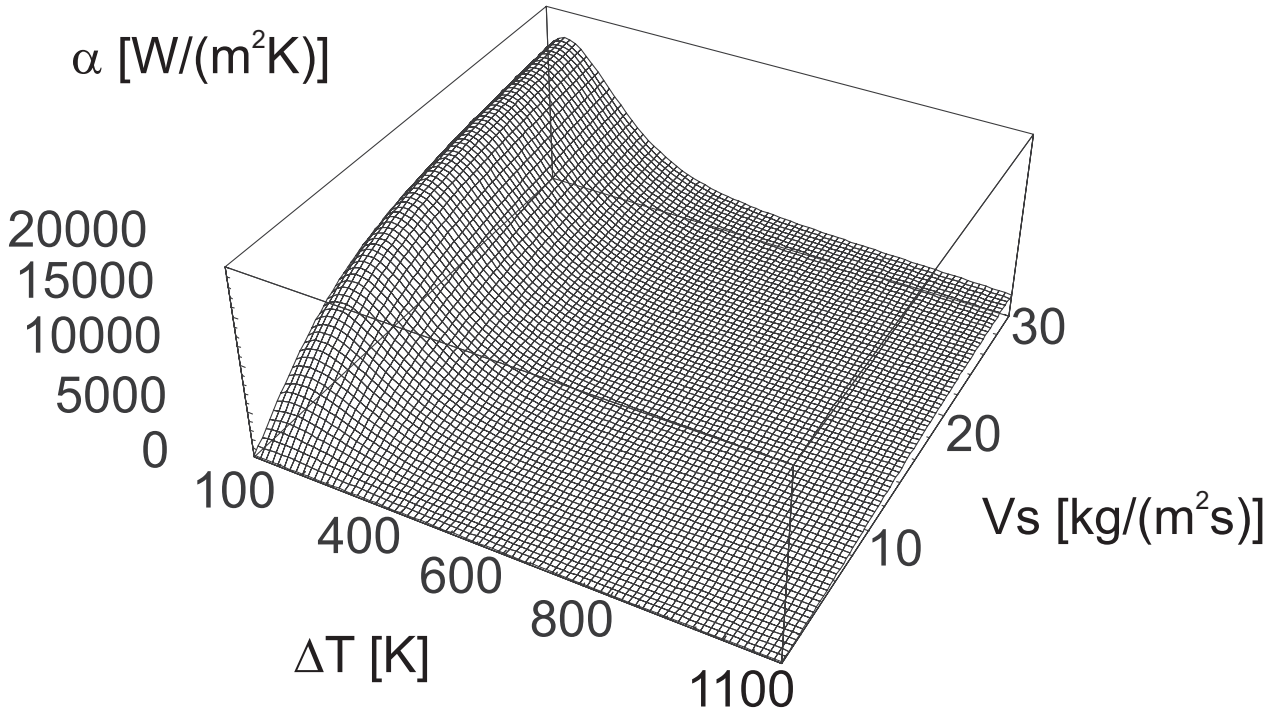


Abbildung 4.22: Fitfunktion (Gleichung 4.34) für den Wärmeübergangskoeffizienten bei der Spritzwasserkühlung.

Wie in Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23 zu sehen ist, sinkt der Wärmeübergangskoeffizient auch im Bereich der stabilen Filmverdampfung für höhere Wasserbeaufschlagungsdichten $V_S > 15$ kg m^{-2}s^{-1} mit steigenden ΔT signifikant. Dieser Effekt kann durch eine mögliche Vergrößerung der Dicke des Dampffilms erklärt werden. Wie aus Abbildung 4.23 erkennbar ist, führt dieser Effekt zu nicht zur ΔT–Achse parallelen Konturen, d.h. auch im Bereich der stabilen Filmverdampfung ist der Wärmeübergang temperaturabhängig.

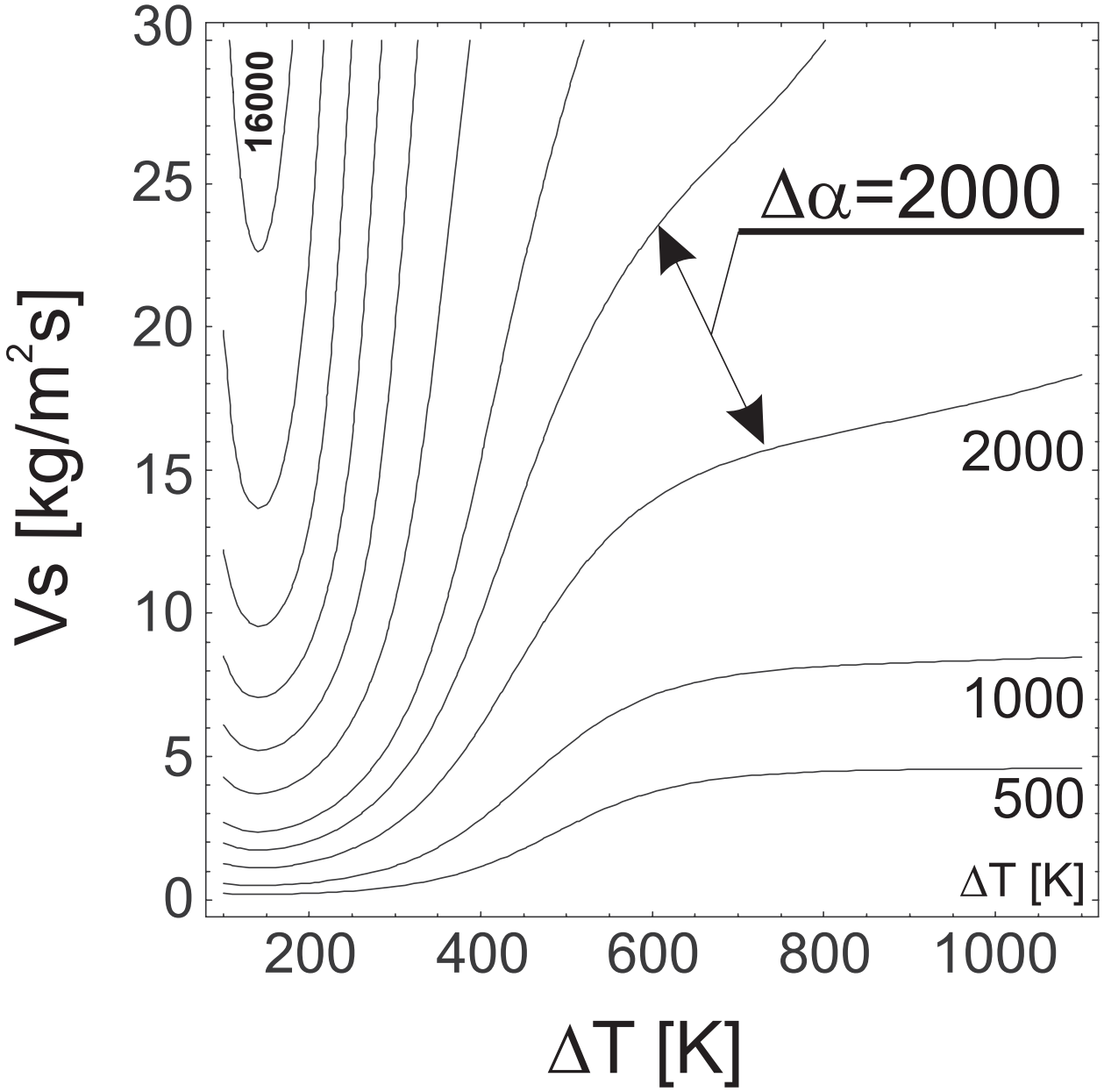


Abbildung 4.23: Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Wasserbeaufschlagungsdichte und dem Temperaturunterschied – (Fitfunktion).

4.6.3 Versuche mit Stahlwerkstoffen

Material	Werkstoffnummer	C	Si	Mn	Cr	Ni	Al	V
Thermax	1.4841	<0.2	2.0	-	25	20	-	-
DC04	1.0338	0.03	0.01	0.20	0.03	0.04	0.04	0.001
MS1200	-	0.16	0.12	1.80	0.40	0.04	0.04	0.007
15385	1.0570	0.13	0.01	1.51	0.03	0.03	0.03	0.003
51CrV4	1.8159	0.52	0.23	0.84	1.04	0.04	0.03	0.12

Tabelle 4.3: Zusammensetzungen der Probenwerkstoffe [Gew. %].

Das Hauptanwendungsfeld der Spritzwasserkühlung ist im Bereich der Stahlwerkstoffe zu finden. Das legt eine direkte Messung des Wärmeübergangs an Stahlproben nahe. Diese Vorgehensweise ist jedoch nur in denjenigen Temperaturbereichen zielführend, in denen dem Werkstoff ein bekanntes $c_p(T)$ zugeordnet werden kann, d.h. oberhalb der Austenitisierungstemperatur. In den Temperaturbereichen, in denen Umwandlungen stattfinden, sollte für die Berechnung von Abkühlkurven die im vorherigen Abschnitt gewonnene Fit–Funktion verwendet werden. Da in Abschnitt 5 der Wärmeübergang an verzunderten Proben untersucht wird, werden die Ergebnisse für unverzunderte Proben der verwendeten Stahlwerkstoffe im folgenden kurz diskutiert.
Bei diesen Untersuchungen wurden unterschiedliche Stahlwerkstoffe verwendet, siehe Tabelle 4.3. Diese Materialproben wurden auf bestimmte Temperaturen aufgeheizt und mit verschiedenen Wasserbeaufschlagungsdichten abgekühlt.

4.6.3.1 Thermax – Einfluss der Primärparameter und der Oberflächenrauhigkeit

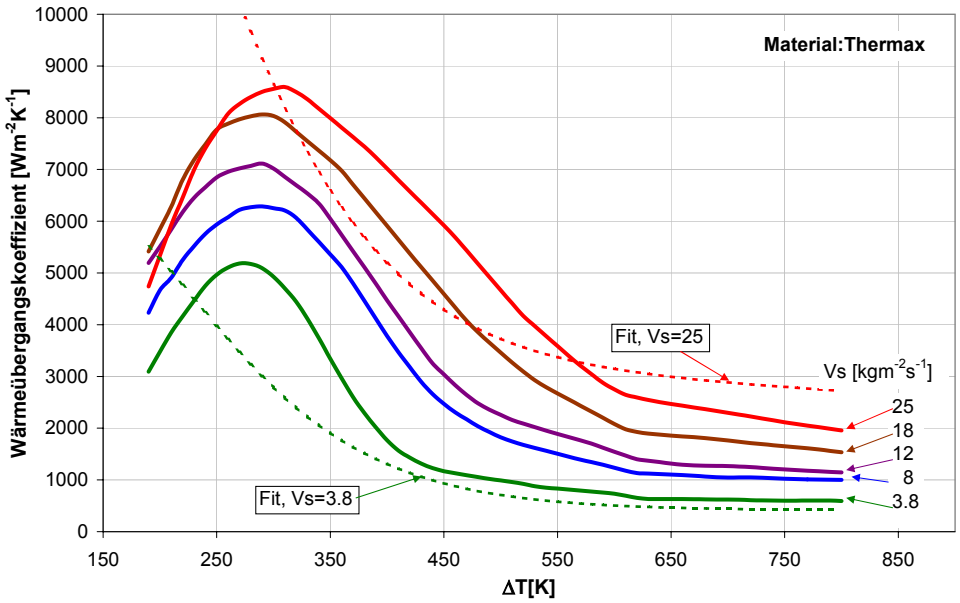


Abbildung 4.24: Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Wasserbeaufschlagungsdichte und dem Temperaturunterschied – (Thermax).

Als Aufheiztemperatur wurde bei Thermax 900, 1000 und 1100 °C gewählt. Die Dicke der Probe wurde nicht variiert und betrug immer 1mm. Die Wasserbeaufschlagungsdichte als wichtiger Einflussparameter wurde von 3 bis 25 kg m^{-2} s^{-1} variiert. Der Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von dem Temperaturunterschied und der Wasserbeaufschlagungsdichte wurde in Abbildung 4.24 dargestellt. Wie erwartet, wurde, wie bei den Nickelversuchen, bei $V_S > 15$ kg $m^{-2}s^{-1}$ ein signifikanter Abfall des Wärmeübergangskoeffizienten in dem Bereich der stabilen Filmverdampfung gefunden als auch eine Erhöhung mit steigender Wasserbeaufschlagungsdichte in dem ganzen Temperaturbereich. Die Abweichungen von den Werten aus der Fitformel liegen an den c_p-Daten für Thermax.

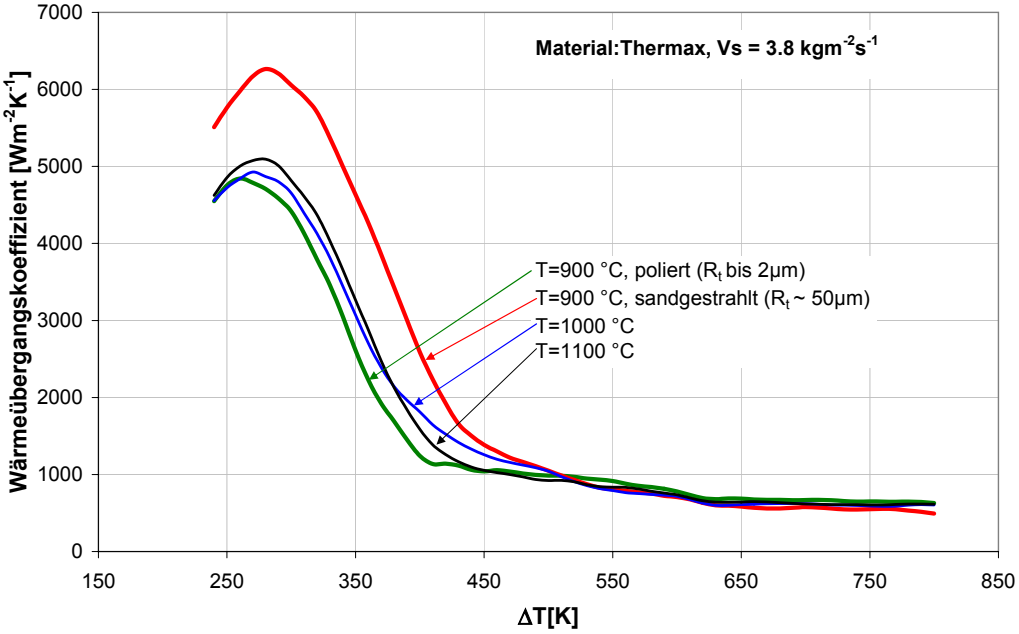


Abbildung 4.25: Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Wasserbeaufschlagungsdichte und dem Temperaturunterschied für Thermax bei Variation der Aufheiztemperatur und des Oberflächenzustandes.

In Abbildung 4.25 wurden die ausgewerteten Wärmeübergangskoeffizienten aus den Versuchen bei einer konstanter Wasserbeaufschlagungsdichte von $V_S = 3.8$ kg $m^{-2}s^{-1}$ und für verschiedene Aufheiztemperaturen und Oberflächenzustände gezeigt. Eine Thermax–Probe wurde poliert, woraus sich eine Rauhtiefe von $R_t = 1$ bis 2 μm ergab. Zum Vergleich wurde eine Probe sandgestrahlt um die Oberflächenrauhigkeit auf ca. 50 μm zu erhöhen. Aus dem Vergleich ist erkennbar, siehe Abbildung 4.25, dass die Leidenfrosttemperatur bei polierter Probe bei ca. 390 K liegt. Mit steigender Rauhtiefe erhöht sich die Leidenfrosttemperatur auf 450 K. Mit diesem Ergebnis hat sich bestätigt, dass sich mit rauherer Oberfläche der Leidenfrostpunkt zu höheren Temperaturen verschiebt. Zusätzlich ergibt sich aus dem Vergleich der Kurven für unterschiedliche Aufheiztemperaturen im Rahmen der Messgenauigkeit eine sehr gute Übereinstimmung oberhalb des Leidenfrostpunktes.

4.6.3.2 MS1200 – Einfluss der Probendicke

Bei dem Martensitstahl MS1200 wurde 1000 °C als maximale Temperatur ausgesucht. Die Wasserbeaufschlagungsdichte wurde bei diesem Werkstoff relativ klein gehalten gegenüber dem Thermax-Stahl. Sie lag im Bereich von ca. 3 bis 4.7 kg m^{-2} s^{-1}.

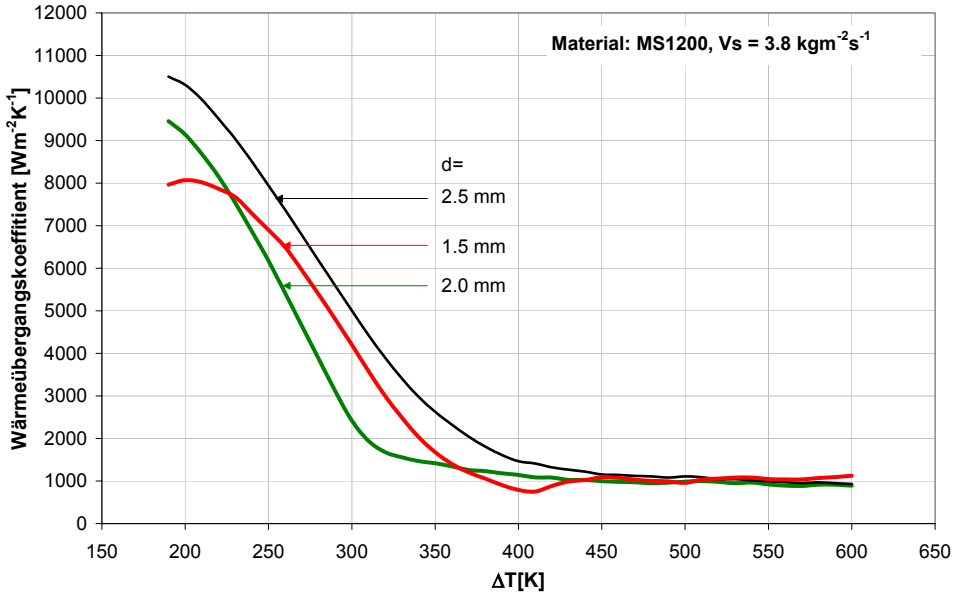


Abbildung 4.26: Einfluss der Probendicke auf den Wärmeübergangskoeffizienten.

Um einen möglichen Blechdickeneffekt zu beobachten wurde bei den Versuchen bei konstanter Wasserbeaufschlagung $V_S = 3.8$ kg m^{-2}s^{-1} die Blechdicke zwischen 1.5 und 2.5 mm variiert, siehe Abbildung 4.26.
Wenn das Blech zu dünn ist, kühlt es schneller und die Ergebnisse können durch die thermische Trägheit der Thermoelemente verfälscht werden. Lambert und Economopoulos [LE70] stellten fest, dass wiederum mit steigender Probendicke der Fehler des Wärmeübergangskoeffizienten zunimmt. Misst man 2.5mm unter der Probenoberfläche, beträgt die Messunsicherheit schon mindestens 20%.
Zusammenfassend wurde im Rahmen der Messgenauigkeit für die Dicken zwischen 1.5 und 2.5 mm kein signifikanter Blechdickeneffekt gefunden.

4.6.3.3 DC04

Bei der Tiefziehgüte DC04 wurde wie bei MS1200 die maximale Starttemperatur auf 1000 °C gesetzt. Zusätzlich wurde noch 850 °C als Aufheiztemperatur benutzt. Die Wasserbeaufschlagungsdichte wurde zwischen 3 und 18 kg m^{-2} s^{-1} verändert. Die Dicke der Proben war konstant $d = 1.5$ mm.

4.6.3.4 Vergleich der untersuchten Werkstoffe

In Abbildung 4.27 wurde der Vergleich zwischen MS1200 und DC04 in Abhängigkeit von der Aufheiztemperatur bei $V_S = 3.8$ kg m^{-2} s^{-1} demonstriert. Bei den Tiefziehstählen zeigte sich eine beachtliche Übereinstimmung oberhalb des Leidenfrostpunktes, ebenso wie bei den Martensitstählen. Die Leidenfrosttemperatur bewegt sich zwischen 400 und 450 K. Der Knick in $\alpha(\Delta T)$ bei 750°C ist ein Artefakt, welches durch die verwendete $c_p(T)$ Abhängigkeit (siehe Abschnitt 4.4.2.1) erzeugt wird, da DC04 im Temperaturbereich 898 bis 650°C von der γ-Phase in die α-Phase umwandelt.

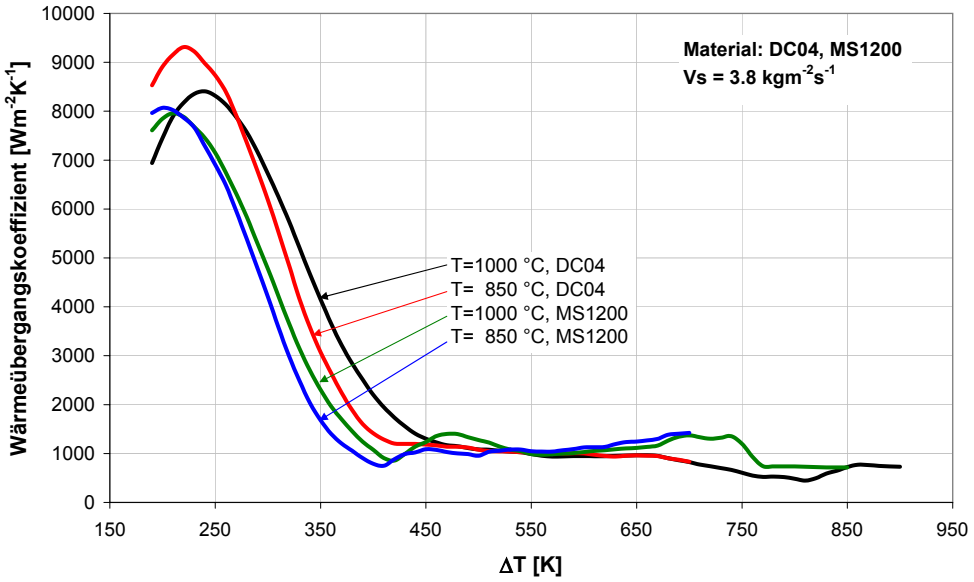


Abbildung 4.27: Wärmeübergangskoeffizient bei einer konstanten Wasserbeaufschlagungsdichte von $V_S = 3.8$ kg m^{-2}s^{-1}.

Eine Zusammenfassung aller Wärmeübergangskoeffizienten in Abhängigkeit von dem Temperaturunterschied ΔT zwischen der Oberflächentemperatur und dem Kühlmedium bei $V_S = 3.8$ kg m^{-2}s^{-1} findet man in Abbildung 4.28. Auf diesem Bild ist eine Streuung erkennbar, die aber im Bereich der Messgenauigkeit liegt. Der Grund dieser Streuung ist in der Unsicherheit der spezifischen Wärmekapazität c_p der einzelnen Materialien zu finden, wie sich besonders an der MS1200-Kurve erkennen lässt. Die Mittelwerte über alle Werkstoffe wurden in Abbildung 4.29 gezeigt.
Ergänzend ist zum Vergleich noch die aus den Nickelversuchen abgeleitete Fit-Funktion $\alpha(\Delta$T, V$_S$) für $V_S = 3.8$ und 30 kg m^{-2}s^{-1} dargestellt. Anhand dieser Ergebnisse ist eine gute Übereinstimmung zwischen der Fitformel 4.34 und den Messwerten des Wärmeübergangskoeffizienten für alle untersuchten Werkstoffe unter Variation von V_S, insbesondere im Bereich der stabilen Filmverdampfung sichtbar. Die Kongruenz der Kurvenverläufe $V_S = 8$ und 12 kg m^{-2}s^{-1} ist auf den Wechsel der Düse von VKE6–60 zu VKE8–60 zurückzuführen (Tabelle 4.2).

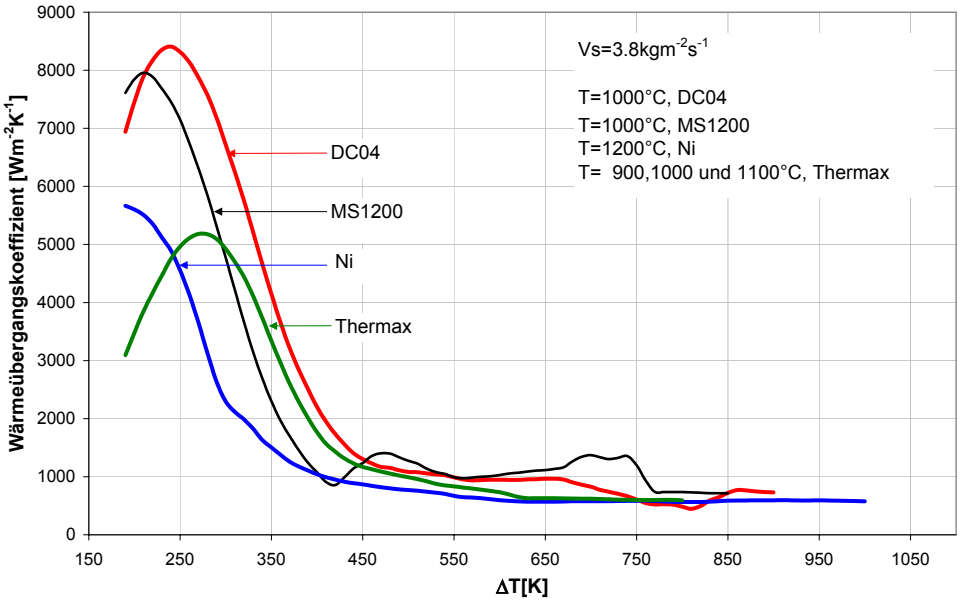


Abbildung 4.28: Der Wärmeübergangskoeffizient für unterschiedliche Werkstoffe bei konstanter Wasserbeaufschlagungsdichte.

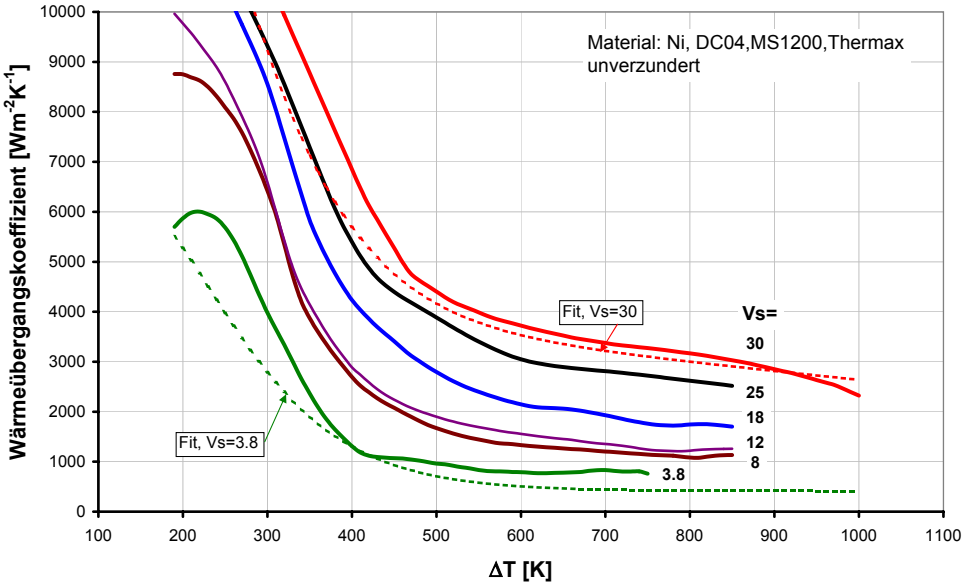


Abbildung 4.29: Vergleich zwischen den Wärmeübergangskoeffizienten für alle Werkstoffe (Mittelwerte) unter der Variation der Wasserbeaufschlagungsdichte und im Vergleich zu der aus den Nickel-Versuchen gewonnenen Fitformel.

4.7 Vergleich mit den Literaturwerten – Korrelationen

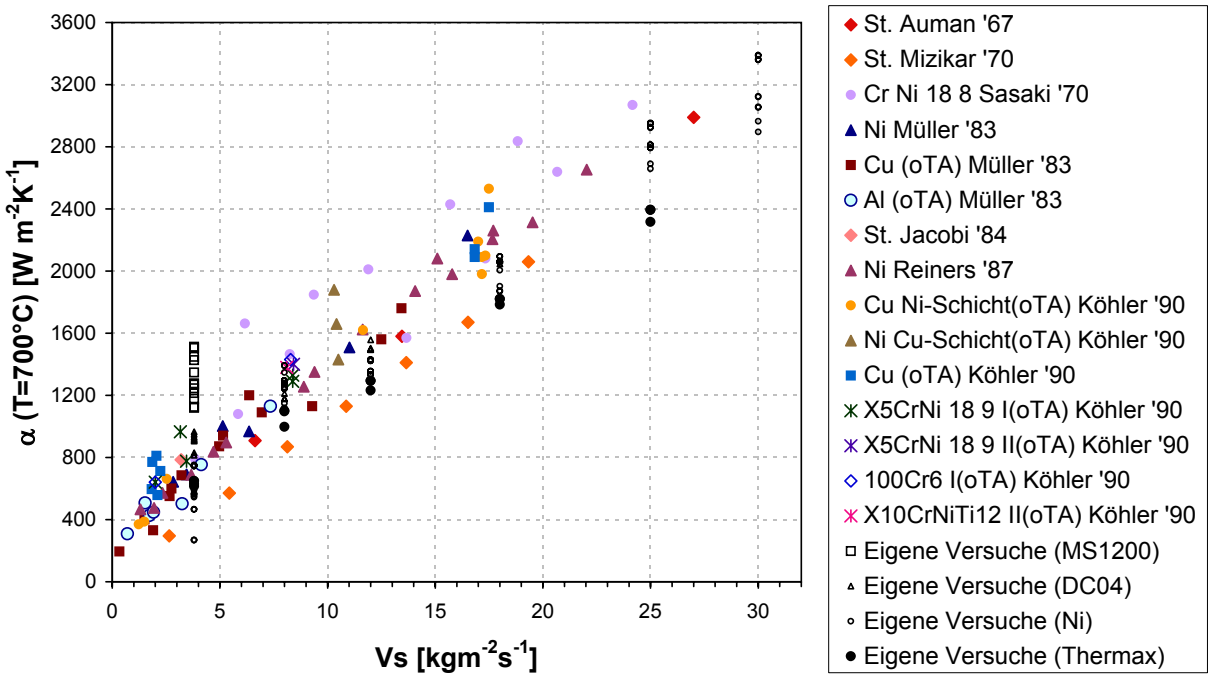


Abbildung 4.30: Vergleich von Literaturdaten mit den eigenen Ergebnissen.

In Abbildung 4.30 ist der Wärmeübergangskoeffizient in der Abhängigkeit von der Wasserbeaufschlagungsdichte bei T=700°C für unterschiedliche Materialien dargestellt. Für diese Darstellung wurden sowohl Resultate aus den eigenen Versuchen als auch Daten aus der Literatur verwendet. Die Abkürzung oTA (ohne Temperaturangabe) wurde bei den Literaturstellen benutzt, bei denen ein Wert für den Bereich der stabilen Filmverdampfung (laut Literatur ist α unabhängig von der Oberflächentemperatur) angegeben wurde. Die zweite Abkürzung St. bedeutet Stahl. Aus diesem Vergleich ist ersichtlich, dass die eigenen Ergebnisse mit denen aus der Literatur harmonieren. Die Abweichung der Messwerte für MS1200 stellt keinen speziellen Effekt dar, sondern liegt an den verwendeten Werten für c_p.
Als Referenzwerte sollten die mit Nickelproben gewonnenen Daten verwendet werden. Hier findet sich eine besonders hohe Messgenauigkeit und eine gute Übereinstimmung zwischen den Messwerten aus Abschnitt 4.6.2 und der Literatur (Abbildung 4.32). In dieser Arbeit wurde eine Korrelation des Wärmeübergangskoeffizienten mit den Parametern Temperaturdifferenz ΔT und Wasserbeaufschlagungsdichte V_S ermittelt (Fitformel). Die mittlere Tropfengröße betrug ca. 350μm und die mittlere Tropfengeschwindigkeit ca. 14 m s^{-1}. Der in Abbildung 4.31 dargestellte Vergleich zeigt, das mit dieser Fitformel auch die Daten von Klinzing angenähert werden. Die Abweichungen liegen durchaus im Rahmen des systematischen Fehlers, da unterhalb der Leidenfrosttemperatur weitere Parameterabhängigkeiten zum tragen kommen. Da in [KRM92] andere Düsen verwendet wurden, sind insbesondere die Tropfengrößenverteilungen unterschiedlich. Neben den Korrelationen von Klinzing (gewonnen für $\Delta T < 400$K) steht nun auch eine einfache Korrelation für größere Oberflächentemperaturen zur Verfügung (Fitformel 4.34). Vor Verwendung der anderen in der Literatur angegebenen Korrelationen sollte deren Gültigkeitsbereich genau überprüft werden, da z.B. die Temperaturdifferenz oft als Parameter gar nicht auftaucht.

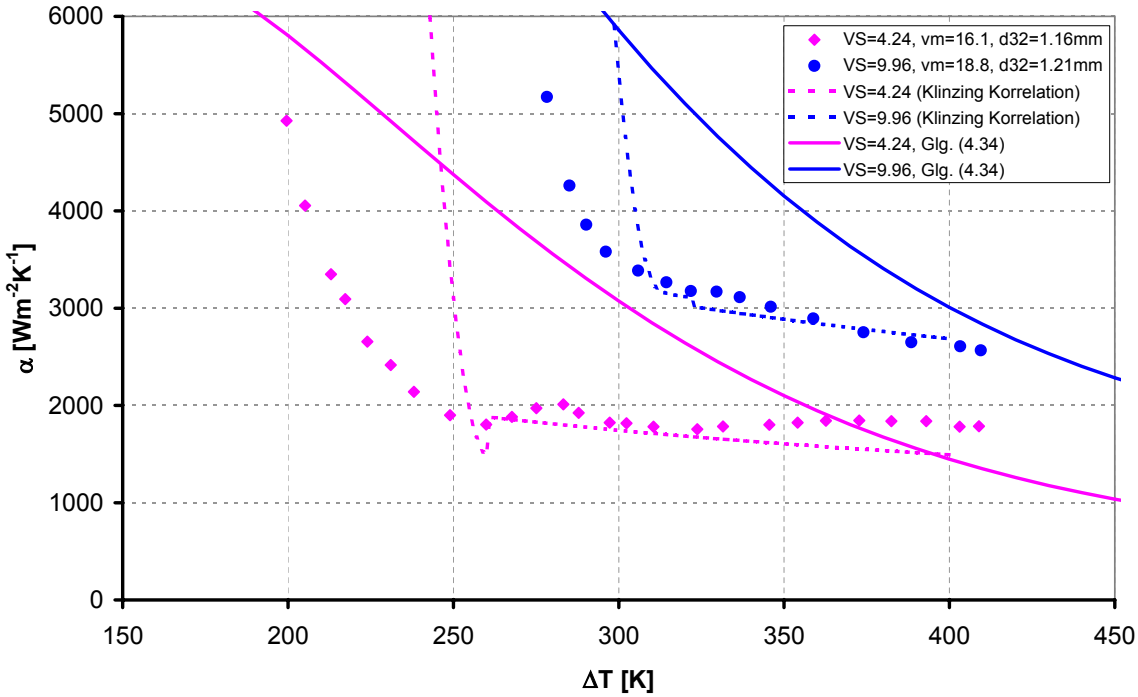


Abbildung 4.31: Vergleich von Literaturdaten (Abschnitt 2.3.2 [KRM92]) mit der eigenen Fitformel.

Ein zusätzlicher Vergleich der Literaturdaten mit eigenen Ergebnissen und der in Abschnitt 4.6.2 ausgerechneten Fitformel wurde in Abbildung 4.32 dargestellt. Auf diesem Bild zeigt sich eine signifikante Übereinstimmung zwischen der aus Ni–Versuchen ermittelten Fitformel und allen Experimenten (die Messunsicherheit betrug in der Vergangenheit 20...80%).

4.8 Zusammenfassung – Wärmeübergang bei der Spritzkühlung

Der Wärmeübergang bei der Spritzwasserkühlung von stabilen Oberflächen (nicht verzundert) wurde für unterschiedliche Werkstoffe unter der Variation der Wasserbeaufschlagungsdichte von 3...30 kg m^{-2}s^{-1} bis zu $T = 1200°$C untersucht.
Experimentell wurde der Wärmeübergangskoeffizient für diverse Werkstoffe mit Hilfe einer Näherungsformel, gültig für dünne Proben, aus den Messdaten ermittelt. Außerdem wurde an die experimentellen Daten eine Fit–Funktion angepasst, die eine Abschätzung des Wärmeübergangskoeffizienten für alle Werkstoffe mit stabilen Oberflächen ermöglicht:

$$\alpha(\Delta T, V_S) = 190 \pm 25 \ + \tanh\left(\frac{V_S}{8}\right) \times \ \Bigg(\ 140 \pm 4 \cdot V_S \left[1 - \frac{V_S \cdot \Delta T}{72000 \pm 3500}\right] + 3.26 \pm 0.16 \cdot \Delta T^2 \left\{1 - \tanh\left(\frac{\Delta T}{128 \pm 1.6}\right)\right\}\Bigg)$$

Zum Gültigkeitsbereich dieser Fitformel ist anzumerken, das diese für die Parameterbereiche $V_S = 3\ldots30$ kg m^{-2}s^{-1}, $v_m = 14 \pm 1$ m s^{-1}, $d_t = 350 \pm 50\mu$m, und $\Delta T = 150\ldots1100$K ermittelt wurde. Oberhalb der Leidenfrosttemperatur ist die absolute Genauigkeit besser als 20%,

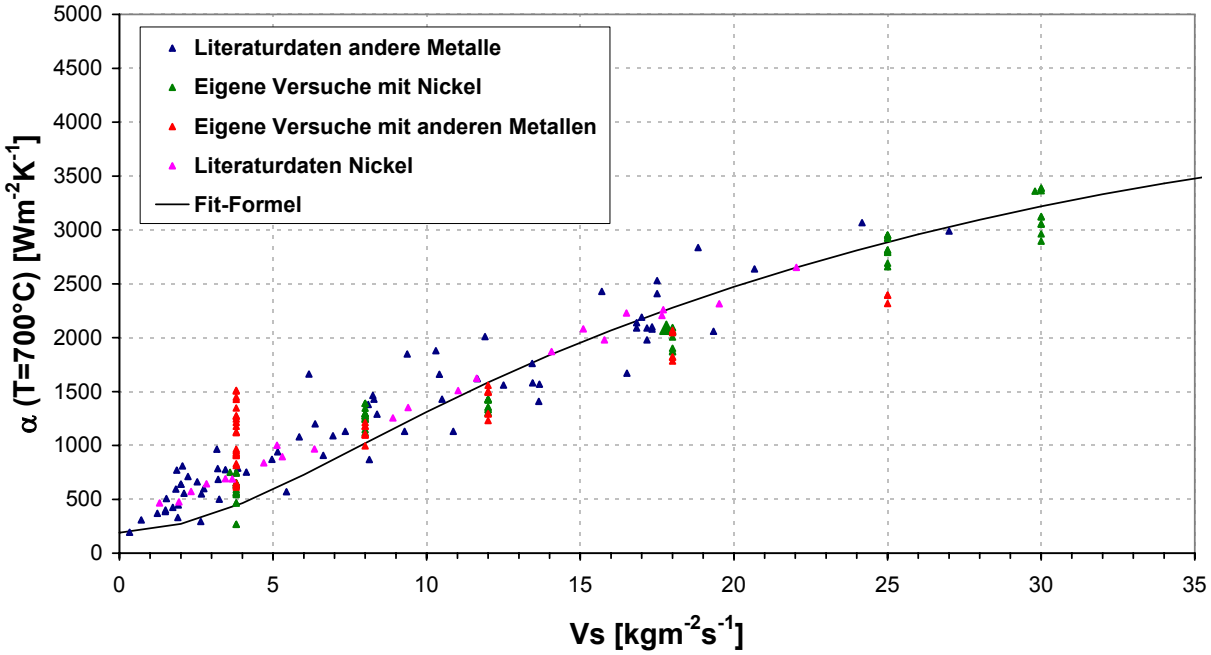


Abbildung 4.32: Vergleich von Literaturdaten mit den eigenen Ergebnissen und der Fitformel.

darunter und für niedrige Wasserbeaufschlagungen können größere Abweichungen auftreten, insbesondere wenn andere Düsen verwendet werden. Eine Besonderheit der Fitformel ist die (zumindest qualitativ) korrekte Wiedergabe der Nukiyama-Kurve für alle Oberflächentemperaturen und Wasserbeaufschlagungen. Damit ist die Technik der Spritzkühlung einfacher berechenbar geworden. Die Ermittlung der Wasserbeaufschlagung und die Berechnung der durch diese hervorgerufenen Abkühlung können getrennt voneinander erfolgen. Im Prinzip ist es so auch möglich, aus den optimalen gewünschten Wärmestromdichten an der Oberfläche eines Körpers die notwendigen Wasserbeaufschlagungen rechnerisch zu ermitteln.

Kapitel 5

Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Spritzkühlung von verzunderten Oberflächen

Bei der Herstellung von Stahl ist die Oberfläche unterschiedlichen Atmosphären ausgesetzt. Diese reagieren mit dem Stahl und es bildet sich Zunder (Kapitel 3). In diesem Kapitel wird der Einfluss von fest haftenden und nicht fest haftenden Zunderschichten auf den Wärmeübergang bzw. den Wärmeübergangskoeffizienten theoretisch und experimentell untersucht und diskutiert.

5.1 Betrachtungen zum Einfluss der Zunderschicht auf den Wärmeübergang

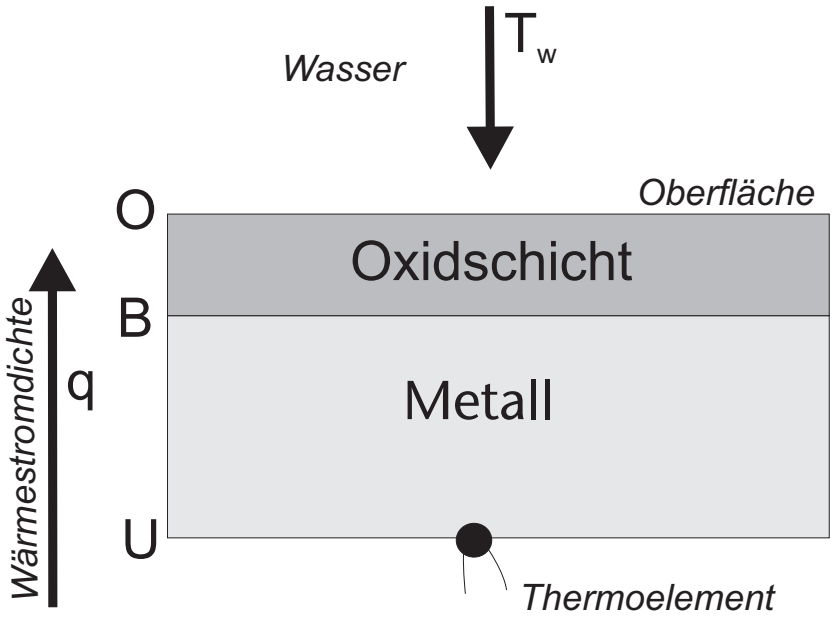


Abbildung 5.1: Wärmeübergang bei einer verzunderten Probe.

Zur Erläuterung des Wärmeübergangs bei verzunderten Oberflächen wurde dieser schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt. Der Wärmeübergang soll im folgenden durch einen effektiven Wärmeübergangskoeffizienten α_{eff} beschrieben werden, der folgendermaßen definiert ist:

$$q = \alpha_{\mathrm{eff},\Delta T=T_B-T_W} \cdot (T_B - T_W) \tag{5.1}$$

q	Wärmestromdichte	[W m^{-2}]
α_{eff}	effektiver Wärmeübergangskoeffizient	[W m^{-2} K^{-1}]
T_B	Temperatur auf der Grenzfläche Stahl-Zunder	[K]

Die Wärmestromdichte auf der Oberfläche ist:

$$q_O = \alpha_{\Delta T=T_O-T_W} \cdot (T_O - T_W) \tag{5.2}$$

Die Wärmestromdichte durch die Oxidschicht ist beschrieben durch:

$$q_{BO} = \frac{\lambda_z}{d_z} \cdot (T_B - T_O) \tag{5.3}$$

λ_z	Wärmeleitfähigkeit	[W m^{-1} K^{-1}]
d_z	Zunderschichtdicke	[m]
T_O	Temperatur auf der Oberfläche der Zunderschicht	[K]

Unter quasi-stationären Bedingungen und homogener Kühlung ist die Wärmestromdichte auf der Oberfläche gleich der Wärmestromdichte durch die Zunderschicht. Daraus ergibt sich der effektive Wärmeübergangskoeffizient α_{eff}:

$$\alpha_{\mathrm{eff},\Delta T=T_B-T_W} = \left(\frac{1}{\alpha_{\Delta T=T_O-T_W}} + \frac{d_z}{\lambda_z}\right)^{-1} \tag{5.4}$$

Der effektive Wärmeübergangskoeffizient α_{eff} enthält den Effekt der Zunderschicht (Wärmeisolation, Temperaturabfall). Aus der Sicht des Anwenders bietet das Konzept des effektiven Wärmeübergangskoeffizienten folgende Vorteile

- Gegenüber der Rechnung ohne Zunderschicht ändert sich nur die Randbedingung $\alpha \rightarrow \alpha_{\mathsf{eff}}$.
- Details des Wärmewiderstandes der Zunderschicht und Vorgänge an der Zunderoberfläche sind in α_{eff} enthalten.
- Es wird weiterhin nur die Temperatur der Blechoberfläche benötigt.

Der Wärmeübergangskoeffizient an der Oberfläche (des Zunders) bleibt eine Funktion der Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Wasser und der Kühltechnikparameter (V_S). Hier wirken also die in Abschnitt 4.6.2 ermittelten $\alpha(\Delta T, V_S)$. Lediglich die Rauhigkeit der Zunderoberfläche kann zusätzliche Effekte wie die Verschiebung des Leidenfrostpunktes hervorrufen (Abbildung 4.25).
Die Aufgabe dieser Untersuchungen liegt also nicht in der **Messung** einer $\alpha_0(\Delta T, V_S, \ldots)$ Funktion für **Zunderoberflächen** – auf Grund der geringen Messgenauigkeit für Stahlproben (Abschnitt 4.5, Abschnitt 4.6.3) ist die geringe Abweichung von den an Nickelproben ermittelten Daten nicht messbar. Ziel ist es, praktisch verwendbare Informationen und Daten zum Wärmeübergang an verzunderten Oberflächen (lokal und global) zu gewinnen.

α_{eff} enthält also den zusammenwirkenden Effekt von Kühlung und Wärmewiderstand des Zunders. Statistische Untersuchungen von α_{eff} können ferner Zunderablösungseffekte während der Abkühlung quantifizierbar machen. Die für homogene, fest haftende Zunderschichten zu erwartenden Effekte werden in den folgenden Abschnitten berechnet und diskutiert um dann mit den Messungen verglichen zu werden.

5.1.1 Berechnung des Effektes der Zunderschicht auf den Wärmeübergang

Um den Effekt der Zunderschicht auf den Wärmeübergang einzuschätzen, wurde der effektive Wärmeübergangskoeffizient α_{eff} in der Abhängigkeit von ΔT für unterschiedliche Zunderschichtdicken abgeschätzt und in Abbildung 5.2 dargestellt.

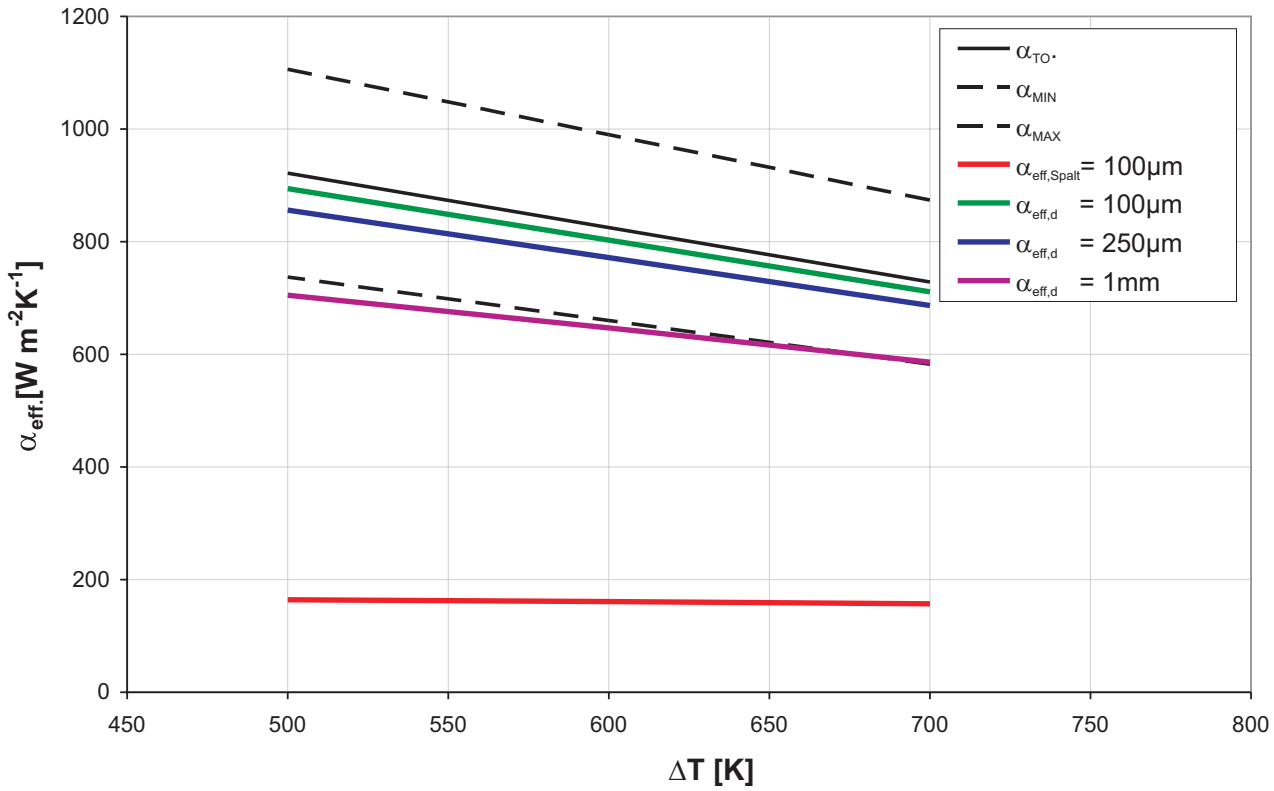


Abbildung 5.2: Einfluss von Zunder und Luftspalt im Bereich der stabilen Filmverdampfung.

Für ΔT wurde der Bereich von 500 bis 700K gewählt, was dem Gebiet der stabilen Filmverdampfung entspricht. Für die Wärmeleitfähigkeit des Zunders wurde 3 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ angenommen. Für die Berechnung der $\alpha_0(\Delta T, V_S)$ wurde die Fit-Formel für $V_S = 4$ kg $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ benutzt.
Die schwarze Linie zeigt α_{eff} für eine unverzunderte Oberfläche, wo $\alpha_{\text{eff}} = \alpha_0$ gilt. Die gestrichelten schwarzen Kurven stellen die Genauigkeit der Auswertung von ca. 20% dar. Wenn man mit einer steigenden Zunderschichtdicke bis zu 1mm rechnet, kann man beobachten, dass der Einfluss auf α_{eff} ab einer Dicke der Zunderschicht d_z von 1mm signifikant ist. Deutlich größer ist der Effekt, wenn sich zwischen Zunderschicht und Oberfläche ein Gasspalt bildet (s. Abbildung 3.18). Ein Gasspalt von 100 μm reicht, um α_{eff} um bis zu 80 % bei $\Delta T = 500$K zu verringern (ersetzen von λ_z durch die Wärmeleitfähigkeit des Gases $\lambda = 0.02$ $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$).

Vergrößert man den Temperaturbereich ΔT von 100 bis 700 K, siehe Abbildung 5.3, kann man einen signifikanten Effekt der fest haftenden Zunderschicht in dem Bereich der partiellen Filmverdampfung beobachten.

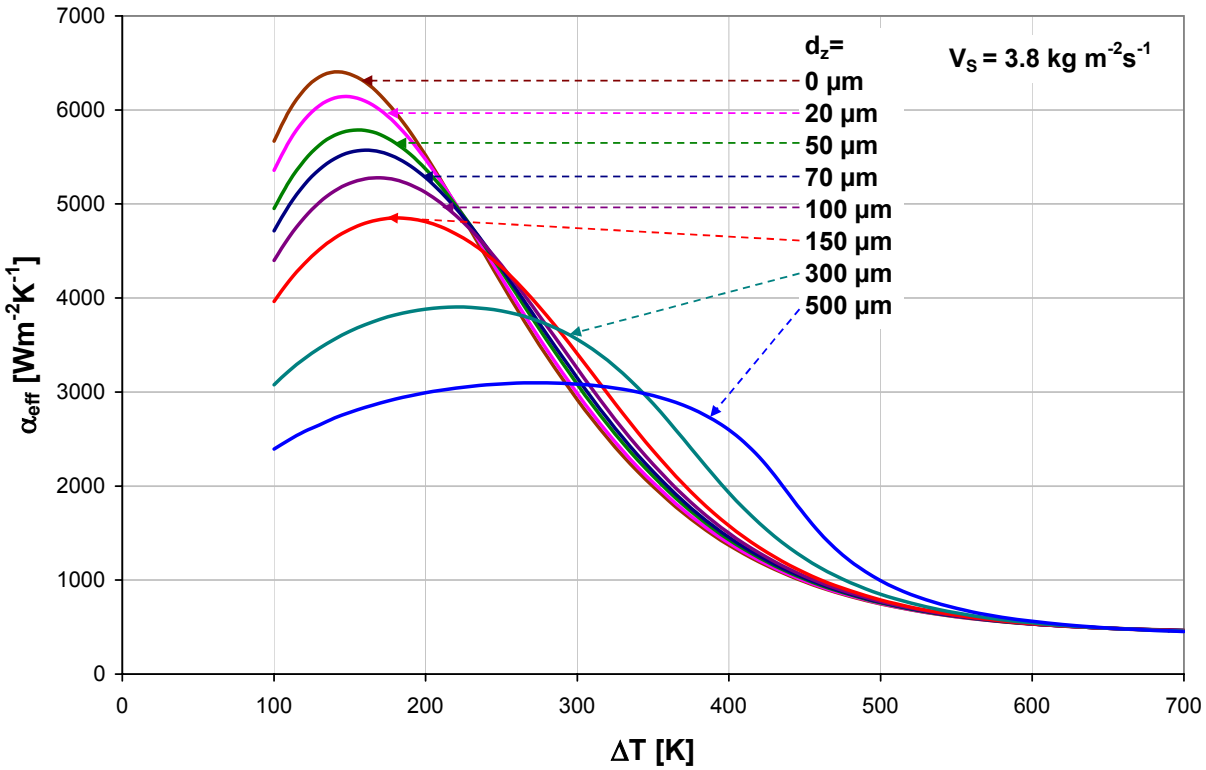


Abbildung 5.3: Berechneter effektiver Wärmeübergangskoeffizient für verschiedene Zunderschichtdicken.

Mit steigender Zunderschichtdicke sinkt das Maximum von α_{eff} und der Leidenfrostpunkt verschiebt sich zu einer höheren Temperaturdifferenz ΔT.
Um den Einfluss des Zunders auf α_{eff} weiter zu visualisieren, wurde der Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von dem Temperaturunterschied $\Delta T = T_B - T_W$ und der Zunderschichtdicke für eine konstante Wasserbeaufschlagungsdichte von $V_S = 4$ kg m^{-2} s^{-1} berechnet, siehe Abbildung 5.4. Für die Wärmeleitfähigkeit des Zunders λ_z wurde wieder 3 W m^{-1} K^{-1} angenommen.

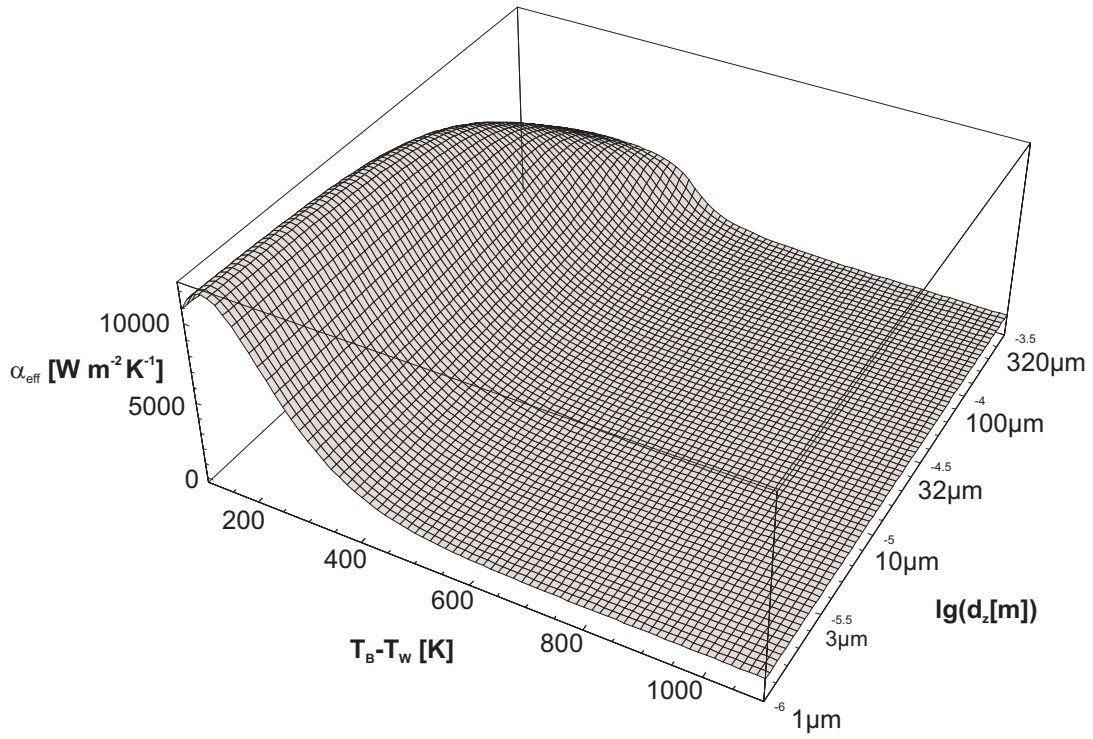


Abbildung 5.4: Berechneter effektiver Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von dem Temperaturunterschied $\Delta T = T_B - T_W$ und der Zunderschichtdicke (logaritmische Skalierung).

Dazu wurde zuerst die Temperatur auf der Oberfläche T_O für eine bestimmte Temperatur T_B ermittelt:

$$q = \alpha_{\Delta T = T_O - T_W} \cdot (T_O - T_W) \tag{5.5}$$

$$q = \frac{\lambda_z}{d_z} \cdot (T_B - T_O) \tag{5.6}$$

$$\Downarrow$$

$$T_O$$

Anschließend wurde der effektive Wärmeübergangskoeffizient nach Gleichung 5.4 zusammen mit der Temperatur T_O ermittelt (Lösung eines nichtlinearen Gleichungssystem), da α_0 nach Gleichung 4.34 von T_O abhängt. Aus Abbildung 5.4 ist ersichtlich, dass der Zunder insbesondere den Bereich der partiellen Filmverdampfung stark beeinflusst. Der maximale Wärmeübergangskoeffizient α_{max} sinkt und verschiebt sich gleichzeitig mit zunehmender Zunderschichtdicke zu höheren Temperaturen. Fest haftende Zunderschichten unter 500μm Dicke zeigen im Bereich der stabilen Filmverdampfung keinen nachweisbaren Effekt.

5.2 Experimentelle Untersuchungen

Bei diesen Untersuchungen wurden sowohl die DC04– und MS1200–Stähle als auch die Röhrengüte 15385 und der Vergütungstahl 51CrV4 verwendet. Diese Materialproben wurden auf die Temperatur T=1000°C oder T=850°C aufgeheizt, in Luftatmosphäre im Ofen (siehe Abschnitt 4.3) definiert verzundert und mit verschiedenen Wasserbeaufschlagungsdichten abgekühlt.

5.2.1 Diskussion der Messmethode

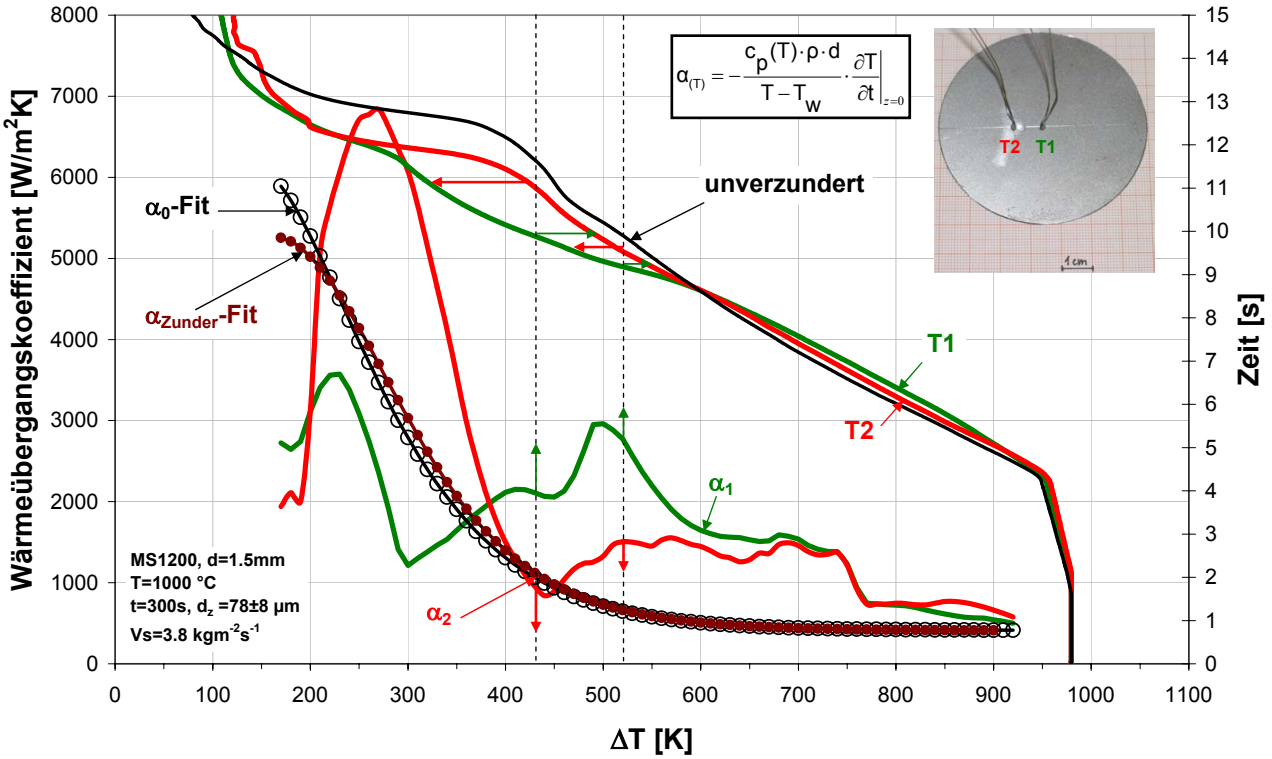


Abbildung 5.5: Die Abkühlkurven mit den zugehörigen Wärmeübergangskoeffizienten; MS1200; t =300s; $V_S = 3.8$ kg m^{-2} s^{-1}.

In Abbildung 5.5 wurden die Abkühlkurven des MS1200 mit den nach Gleichung 4.28 der Dicke $d = 1.5$mm zusammen mit ausgewerteten effektiven Wärmeübergangskoeffizienten dargestellt. Die Probe wurde auf 1000 °C aufgeheizt, 300 s lang verzundert und anschließend mit einer Wasserbeaufschlagungsdichte von 3.8 kg m^{-2} s^{-1} bis auf ca. 100 °C abgekühlt. Während der Abkühlung fand teilweise ein Entzunderungsprozess statt, was wiederum eine inhomogene Abkühlung verursachte.
Durch die zwei Thermoelemente wurden zwei Abkühlkurven aufgenommen. In dem Bereich zwischen 9 und 12 s gehen die T-t-Kurven signifikant auseinander. Aus dieser Darstellung kann man sich folgende Vorstellung über den aus den T-t-Kurven berechneten effektiven Wärmeübergangskoeffizienten machen. Bei der Zeit $t = 11$s ist $T1 = 350$ °C und $T2 = 451$ °C. Die Wärme fließt von der wärmeren zu der kälteren Stelle. Das bedeutet, wenn zusätzliche Wärme von T2 nach T1 fließt, kühlt T1 langsamer ab, d.h. $-\frac{\partial T}{\partial t}$ wird verringert, daraus ergibt sich, dass der nach Gleichung 4.28 berechnete Wärmeübergangskoeffizient $\alpha_{\text{eff}}(T1)$ kleiner erscheint als dieser

real ist. Außerdem wurden hier auch die Fit–Kurven für eine unverzunderte (Gleichung 4.34) und eine 78±8μm – dick verzunderte (Gleichung 5.4) mit 3.8 kg m^{-2} s^{-1} Wasser beaufschlagte Stahloberfläche präsentiert.
Aus dieser Darstellung geht hervor, dass die Fit–Kurven (α_0-Fit, α_{Zunder}-Fit), nur mit Experimenten mit fest haftender Zunderschicht vergleichbar sind. Da die Zunderschicht bei den hier gezeigten Experimenten aber lokal abplatzte, ergibt sich die erwähnte inhomogene Abkühlung und somit eine erhebliche Messunsicherheit.

Bei der Ermittlung des Zundereinflusses auf den Wärmeübergang sind die folgenden Überlegungen im Auge zu behalten (Abbildung 5.6):

- Dünne Zunderschichten ($< 10\mu m$) zeigen sehr gute Haftung, bilden aber einen sehr kleinen Wärmewiderstand, d.h. ihr Einfluss auf den Wärmeübergang ist nur gering (Abbildung 5.4).
- Gasräume zwischen Stahl und Zunderschicht bedeuten einen signifikanten, aber stochastisch auftretenden Effekt auf den Wärmewiderstand.
- Die Haftung der mittleren Zunderschichtdicken (10...200 μm) ist nicht ausreichend um der Spritzkühlung zu widerstehen (Abplatzen und Teilentzunderung), der Kühlvorgang wird inhomogen.
- Das Abplatzen der Zunderschicht und die anschließende Zunderbewegung auf der Probe beeinflusst zusätzlich die lokalen Abkühlungsbedingungen.
- Dicke Zunderschichten (>200μm) platzen bei der Spritzwasserkühlung schnell ab – der Wärmeeffekt wird inhomogen.
- Die Unkenntnis von genauen Materialdaten während der Abkühlung wie z.B. der spezifischen Wärmekapazität, impliziert eine schlechtere Messgenauigkeit.

Trotz dieser Schwierigkeiten ist es möglich, den Einfluss des Zunders auf den Wärmeübergang zu untersuchen und zu beschreiben. Man bewegt sich aber ständig in dem in Abbildung 5.6 skizzierten Spannungsfeld und kann gegebenenfalls nur qualitative statistische Aussagen erhalten

5.2.2 Untersuchung der Messgenauigkeit

Die Genauigkeit der α–Messung für nicht verzunderte Oberflächen wurde in Abschnitt 4.5 ausführlich untersucht. Durch die Verzunderung und den nachfolgenden Abkühlprozess ändert sich der Oberflächenzustand mit der Zeit signifikant. Nach der mehrfachen Wiederholung des Experimentes mit gleichen Parametern ergibt sich nicht der gleiche effektive Wärmeübergangskoeffizient.
Dies ist durch ein stochastisches Verhalten verursacht (das Abplatzen der Zunderschicht während der Abkühlung an unterschiedlichen Stellen). In Abbildung 5.7 ist der effektive Wärmeübergangskoeffizient als Funktion der Temperatur für DC04 gezeigt. Vor der Abkühlung mit 30 kg m^{-2}s^{-1} wurde der DC04–Stahl 300s bei 1000°C verzundert.
Die rote Kurve demonstriert den Mittelwert und die zugehörigen Balken stellen die Standardabweichungen dar. Die gemessenen Schwankungen bewegen sich von 1...20 % im Bereich der stabilen und von 5...55 % im Bereich der partiellen Filmverdampfung.

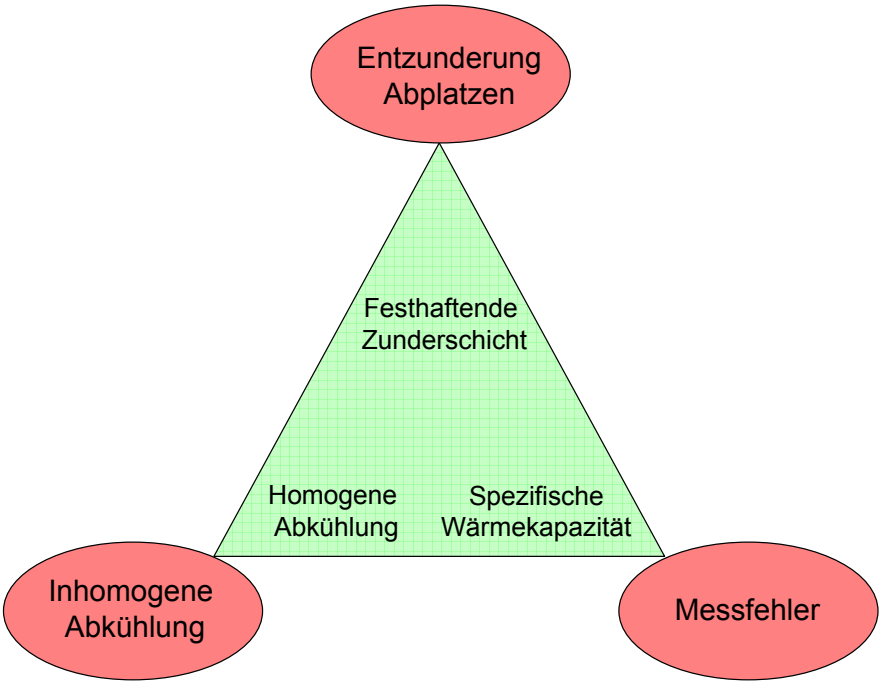


Abbildung 5.6: Probleme bei der Messung des Wärmeübergangs von verzunderten Proben.

Die Balken bei ΔT =630 K und 770 K zeigen die systematische Messgenauigkeit. Sie zeigen also, wie groß der Wärmeübergangskoeffizient sein kann, ohne der Messung zu widersprechen. Hier wurden die für die spezifische Wärmekapazität möglichen Werte zwischen $c_{p,min}$ und $c_{p,max}$ als Haupteinflussgröße berücksichtigt.
Um die verzunderten mit nicht verzunderten Oberflächen zu vergleichen, wurden zusätzlich die Ergebnisse aus den Nickelversuchen dargestellt.

5.3 Ergebnisse der Parametervariationen

Aus den Abkühlkurven wurde nach Gleichung 4.28 der effektive Wärmeübergangskoeffizient als Funktion des Temperaturunterschiedes zwischen der Metalloberfläche und der Wassertemperatur ermittelt. Die Variation der anderen Parameter wird im folgenden diskutiert. Die angegebenen Zunderschichtdicken wurden nach den Ergebnissen von Kapitel 3 berechnet.

5.3.1 Variation der Wasserbeaufschlagungsdichte

Als Versuchsmaterial wurde der DC04-Stahl ausgesucht. Alle Proben wurden auf 1000°C aufgeheizt und 180 s verzundert, was einer Zunderschichtdicke von ca. 55±10μm entspricht. Die Wasserbeaufschlagungsdichte wurde von V_S = 3.8 bis 18 kg m^{-2} s^{-1} variiert, siehe Abbildung 5.8. Aus der Darstellung ist zunächst die erwartete Steigerung des eff. Wärmeübergangskoeffizienten mit steigender Wasserbeaufschlagungsdichte erkennbar. Die visuelle Beobachtung liefert folgendes:
Es hatte sich eine fest haftende Zunderschicht gebildet, die während der Abkühlung mit 3.8 kg m^{-2}s^{-1} in dem ganzen Abkühlbereich relativ fest haftend blieb. Ab ca. ΔT=640K fing der Zunder am Rand geringfügig an, sich abzulösen.

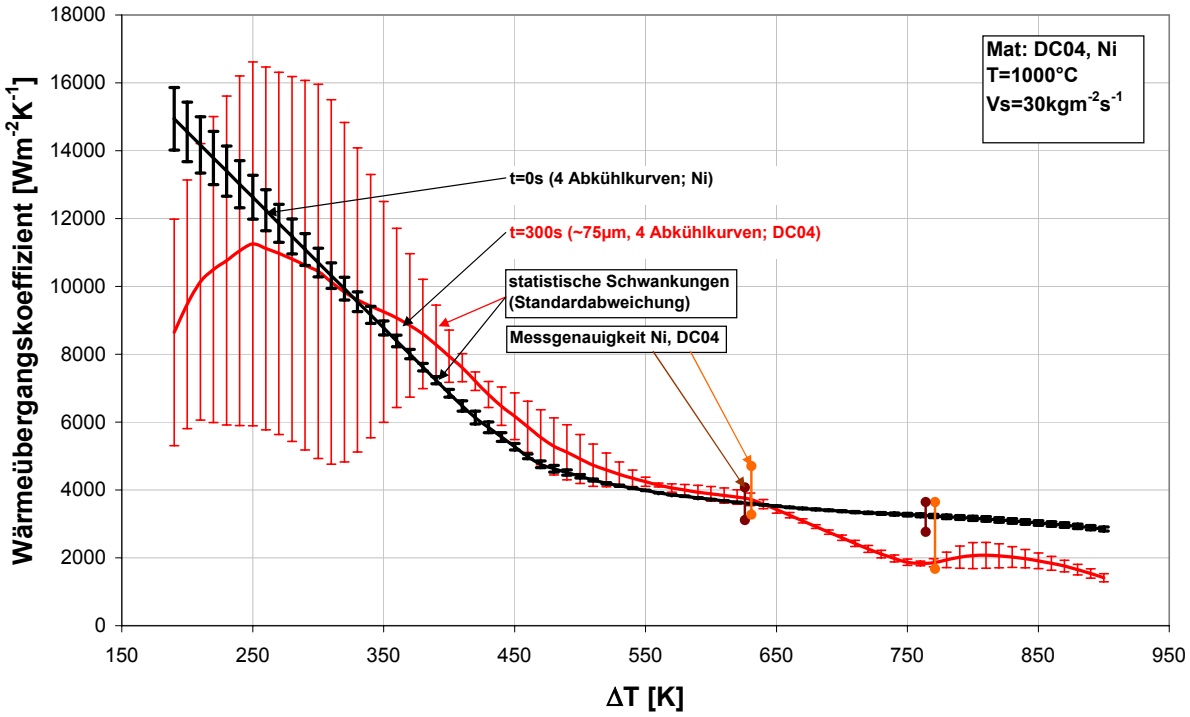


Abbildung 5.7: Vergleich der statistischen Schwankungen der $\alpha_{\text{eff}}(T)$ Daten.

Erhöht man die V_S auf 8.0 kg m^{-2}s^{-1}, fängt der Zunder (oberhalb des Leidenfrostpunktes) am Rand an, sich stärker abzulösen. Nach Ende des Abkühlvorganges, bei ΔT=170K wurde eine teilweise blanke Oberfläche beobachtet. Bei 12 kg m^{-2}s^{-1} fing der Zunder oberhalb des Leidenfrostpunktes ebenfalls an, sich abzulösen.
Bei der maximalen Wasserbeaufschlagungsdichte von 18 kg m^{-2}s^{-1} hat die Zunderschicht schon im Bereich der stabilen Filmverdampfung angefangen abzuplatzen. Die Zunderablösung erfolgte zuerst in der Mitte, gefolgt vom Rand der Probe. Zum Schluss löste sich der ganze Zunder ab. Die Metalloberfläche verblieb beinahe blank.

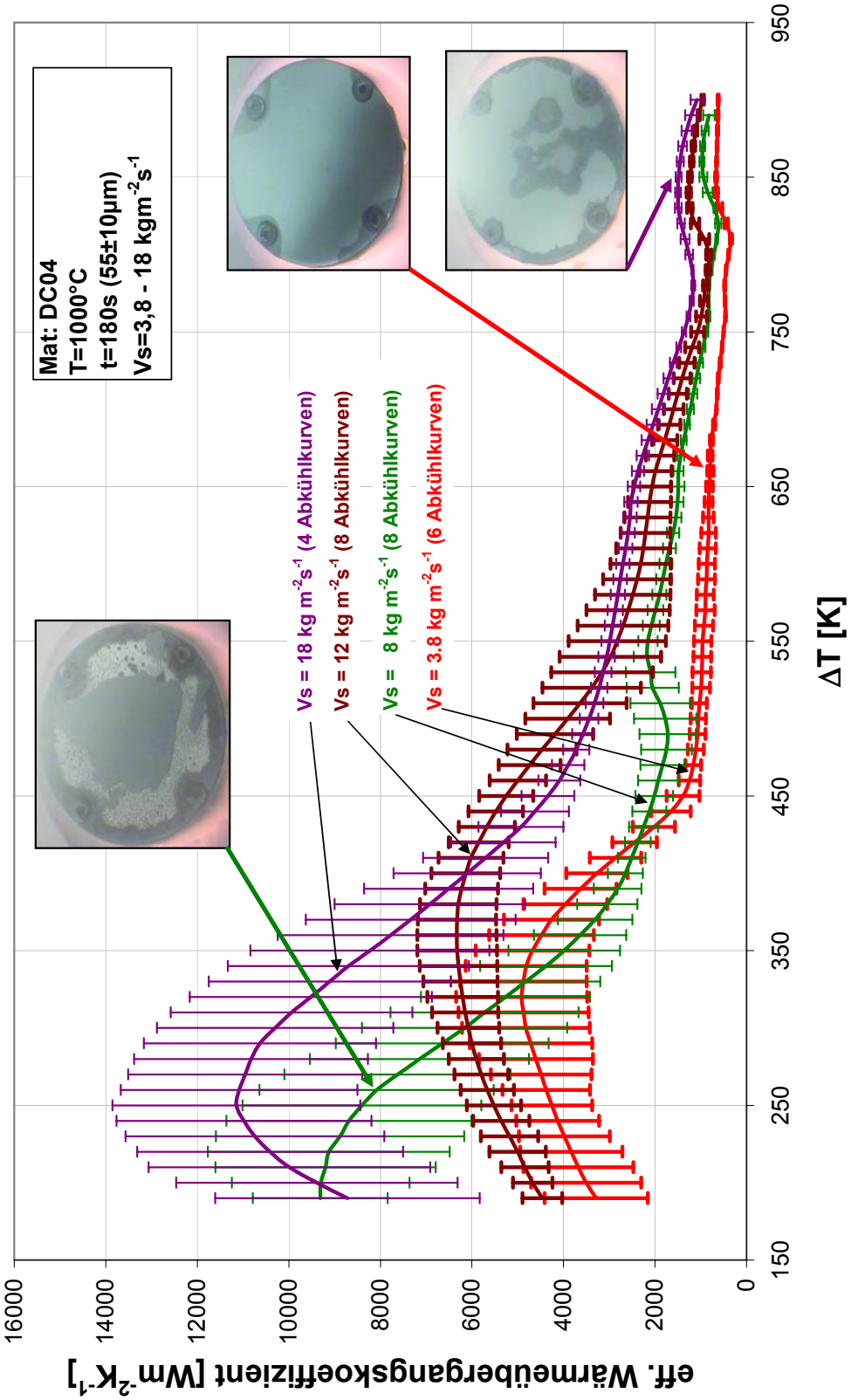


Abbildung 5.8: Verlauf von α_{eff} bei Variation der Wasserbeaufschlagungsdichte – DC04; T=1000°C; t=180s; $V_S = 3.8$ bis 18 kg m^{-2}s^{-1}.

5.3.2 Variation des Materials

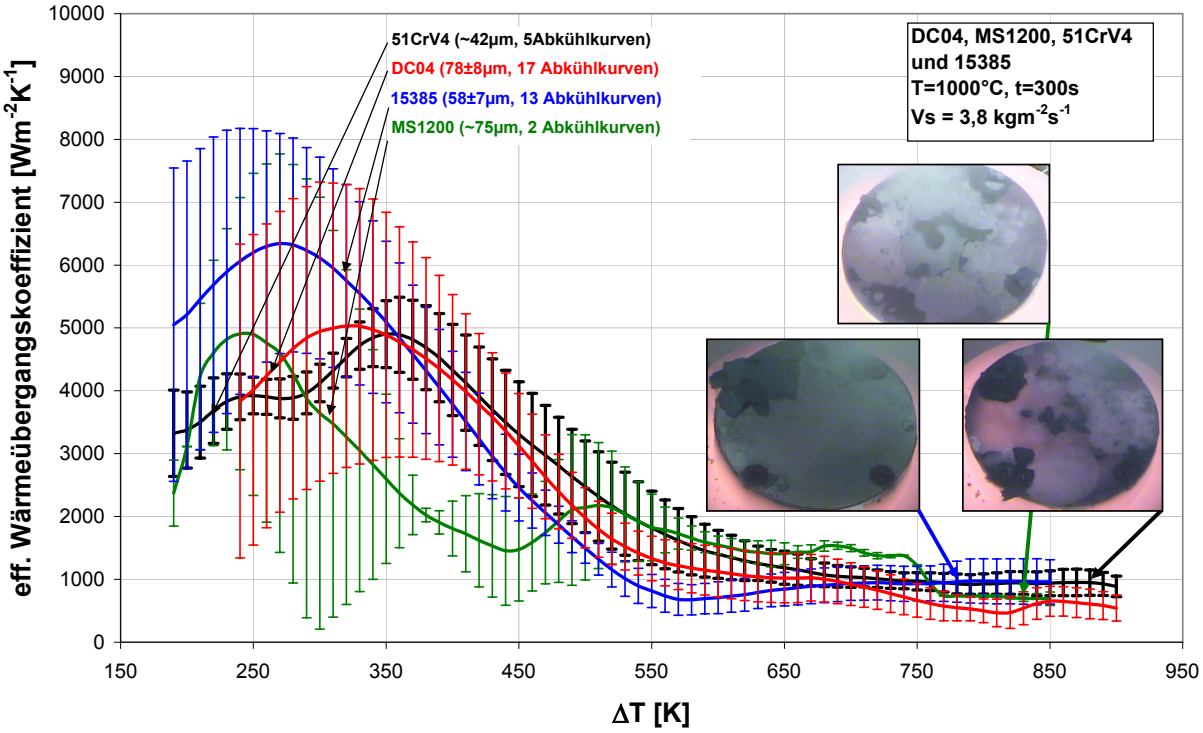


Abbildung 5.9: Verlauf von α_{eff} bei Variation des Materials – DC04, MS1200, 51CrV4 und 15385; T =1000°C; t =300s; V_S = 3.8 kg m^{-2}s^{-1}.

Als Versuchswerkstoffe wurde DC04, MS1200, 51CrV4 und 15385–Stahl verwendet. Alle Proben wurden bei 1000°C aufgeheizt und die Verzunderungszeit betrug 300 s. Die Zunderschichtdicken variierten von ca. 42...86μm, je nach Material. Die Wasserbeaufschlagungsdichte von 3.8 kg m^{-2} s^{-1} wurde konstant gehalten (Abbildung 5.9). Die visuelle Beobachtung liefert folgendes:
Während der Verzunderungszeit bildete sich bei 51CrV4 eine Zunderschicht von ca. 42μm. Schon während des Herausfahrens der Probe aus dem Ofen unter die Düse platzten ~50% des gesamten Zunders ab. Bei ΔT=880K verblieb nach 1.5 s Kühlzeit nur ~10% des Restzunders auf der Probe. Im Bereich der partiellen Filmverdampfung schien das Material völlig entzundert zu sein.
15385 verhält sich ähnlich wie 51CrV4. Ein Teil der Zunderschicht (ca. 10 bis 20%) löste sich schon während des Rausfahrens ab. Bei ΔT = 780K verblieb nur ~20% des Restzunders auf der Probe. Schon oberhalb der Leidenfrosttemperatur (stabile Filmverdampfung) löste sich der Zunder beinahe vollständig ab.
Bei DC04 blieb die Zunderschicht während des Rausfahrens relativ fest haftend. Bei dem ersten Versuch fing der Zunder am Rand an abzuplatzen und der Restzunder blieb auch unterhalb des Leidenfrostpunktes vergleichsweise fest haftend (ΔT=350K). Bei den wiederholten Versuchen löste sich aber ~90% des Zunders früher ab ($\Delta T > \mathrm{T}_L$).
Bei MS1200 trennte sich während des Rausfahrens ~60% des Zunders frühzeitig von der Metalloberfläche, wie bei 51CrV4 und 15385. Das Abplatzen setzte sich im Bereich der stabilen und abschließend partiellen Filmverdampfung fort. Etwas Zunder verblieb sowohl in der Probenmitte als auch teilweise am Rand fest haftend.

5.3.3 Variation der Verzunderungszeit für unterschiedliche Wasserbeaufschlagungen

Als Versuchswerkstoffe wurden die DC04– und MS1200–Stähle gewählt. Alle Proben wurden entweder bei 1000°C oder 850°C aufgeheizt und unterschiedlich lang an Luft verzundert. Sowohl die Zeit (0...300s) als auch die Wasserbeaufschlagungsdichte (3.8...18 kg $m^{-2}s^{-1}$) wurden variiert.

5.3.3.1 DC04, Verzunderungstemperatur 1000°C

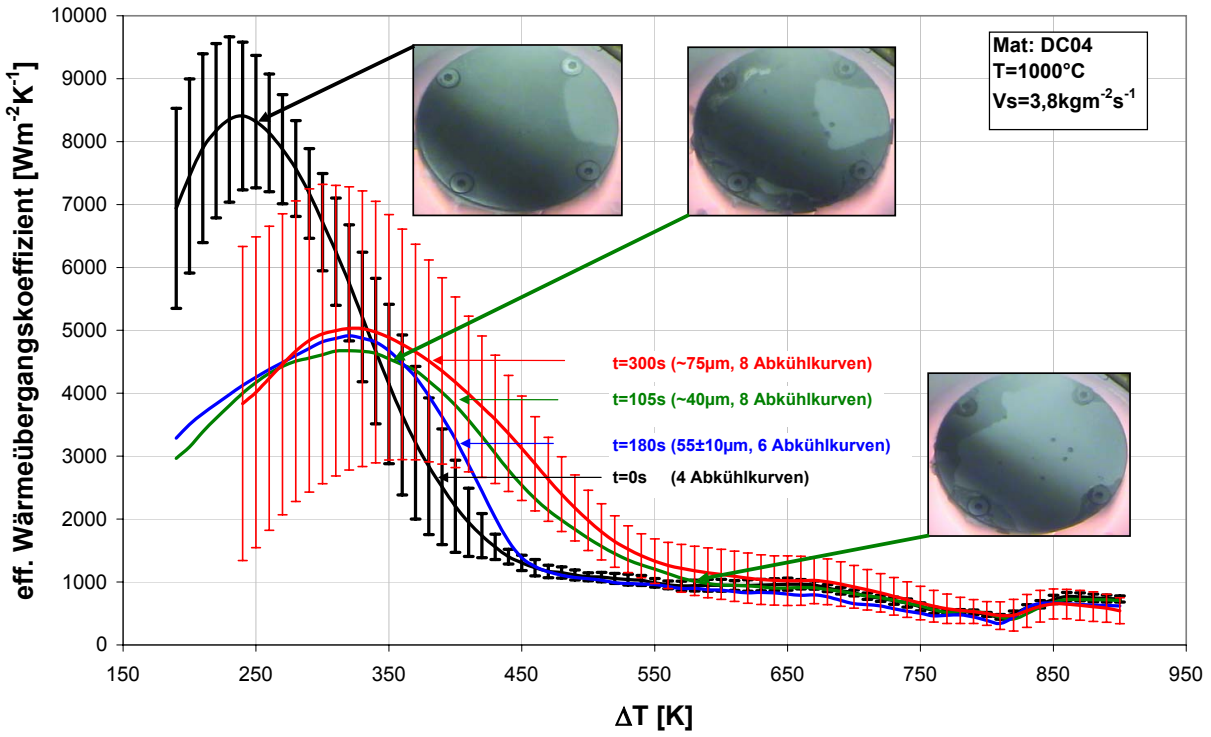


Abbildung 5.10: Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – DC04; T =1000°C; V_S = 3.8kg $m^{-2}s^{-1}$.

Die Proben wurden auf 1000°C erwärmt, abschließend 105, 180 und 300s lang verzundert. In Abbildung 5.10 wurde der effektive Wärmeübergangskoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur ΔT für eine unverzunderte und unterschiedlich lang verzunderte Oberflächen dargestellt. Das Erhöhen der Verzunderungszeit auf 105s, bewirkte eine Zunderschichtbildung von ca. 40μm. Oberhalb des Leidenfrostpunktes blieb die Zunderschicht relativ fest haftend. Ab ca. ΔT=700 K fing der Zunder am Rand an, sich abzulösen, genauso wie nach 180s Verzunderungszeit. Die Verlängerung der Verzunderungszeit auf 300s (75μm) ergab eine frühere Zunderablösung von der Metalloberfläche.
In Abbildung 5.11 wurde die Wasserbeaufschlagungsdichte von 3.8 auf 8 kg m^{-2} s^{-1} erhöht. Die Glühzeit verblieb bei 105 und 180 s.
Für 105s Verzunderung (40μm), fängt der Zunder sofort nach Kühlungsanfang am Rand an, sich abzulösen. Am Ende der partiellen Filmverdampfung platzten ca. 70% des gesamten Zunders ab. Von der Anfangszunderschichtdicke von 55±10μm (180s) schien nach dem Abkühlvorgang alles abgefallen zu sein und es wurde eine teilweise blanke Oberfläche beobachtet.

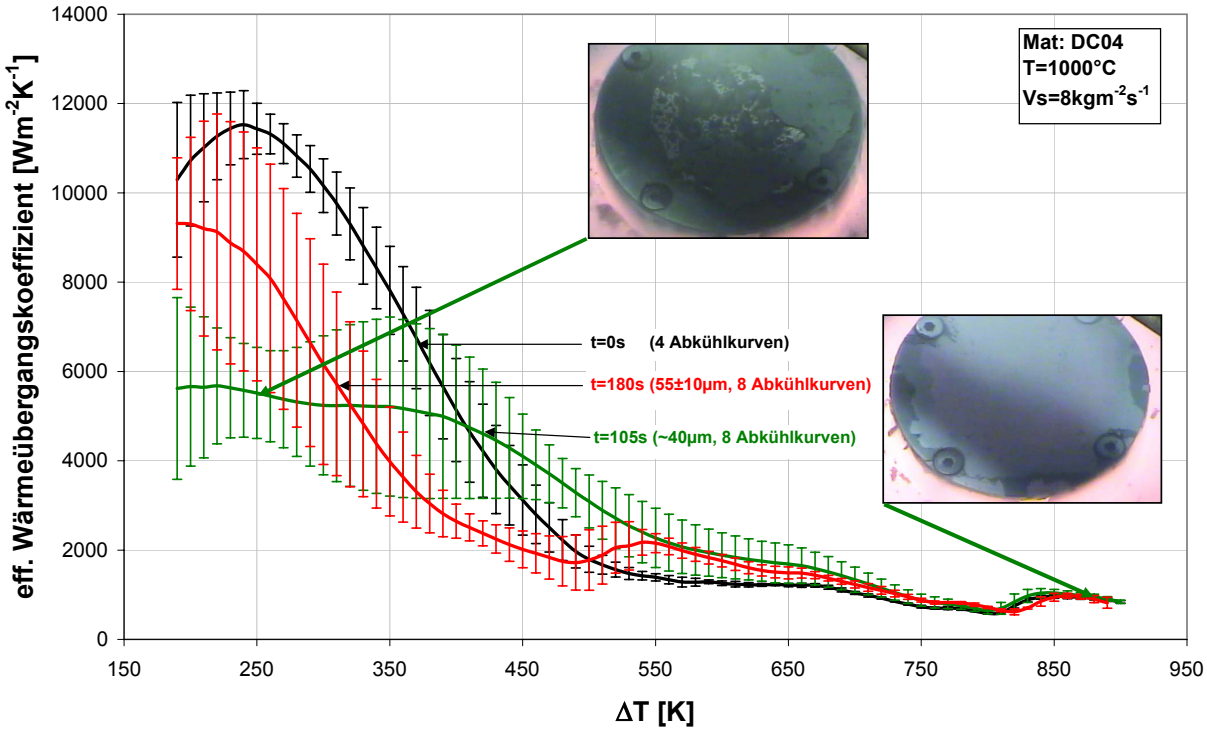


Abbildung 5.11: Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – DC04; T =1000°C; $V_S = 8.0$kg m^{-2}s^{-1}.

Bei V_S=12 kg m^{-2}s^{-1} (Abbildung 5.12) fängt der Zunder oberhalb des Leidenfrostpunktes ebenfalls an, sich sehr schnell abzulösen. Bei ΔT = 190K kann man beobachten, dass die Metalloberfläche nahezu blank entzundert wurde.
Bei der Wasserbeaufschlagungsdichte von 18 kg m^{-2}s^{-1} hat die gebildete Zunderschicht schon sehr früh angefangen abzuplatzen. Das passierte zunächst in der Mitte, wo die Thermoelemente plaziert waren und anschließend am Rand der Probe. Zum Schluss löste sich die ganze Zunderschicht ab. Die Metalloberfläche verblieb beinahe blank, siehe Abbildung 5.13.
Die maximale verwendete Wasserbeaufschlagungsdichte ist 30 kg m^{-2}s^{-1}. Aus Abbildung 5.14 ist der Einfluss der Wasserbeaufschlagungsdichte auf das Abplatzen der Zunderschicht von $\sim$75μm leicht erkennbar.
Als die verzunderte Probe mit Wasser in Kontakt trat, lösten sich sofort ca. 50% des gesamten Zunders ab (Photo Δ T=970K). Eine halbe Sekunde später (ΔT = 880K) verblieb nur noch ca. 5% und bei ΔT=780K war die Probe schon großflächig entzundert.

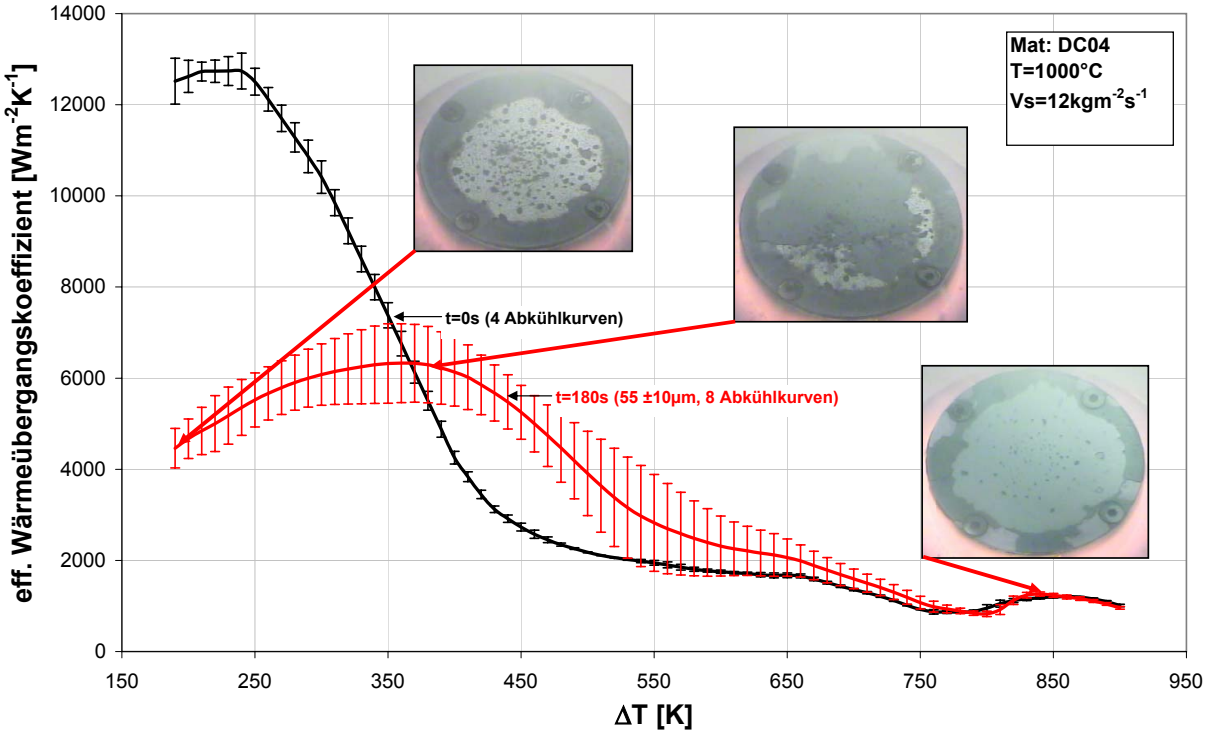


Abbildung 5.12: Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – DC04; T=1000°C; $V_S = 12\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

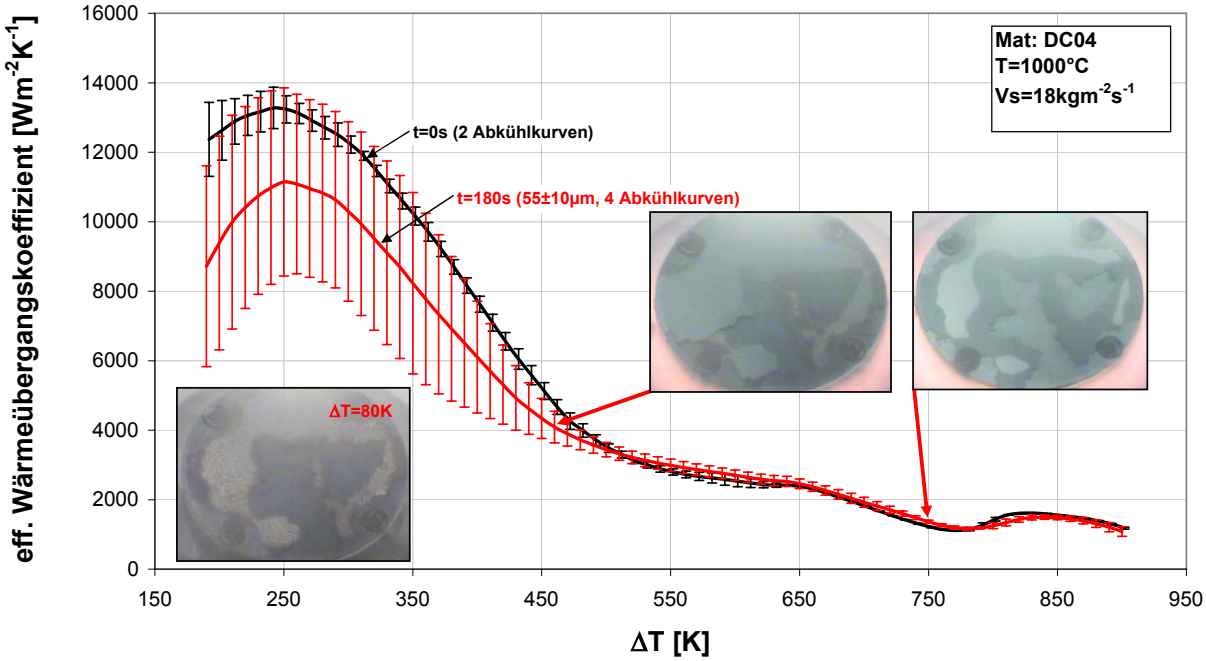


Abbildung 5.13: Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – DC04; T=1000°C; $V_S = 18\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

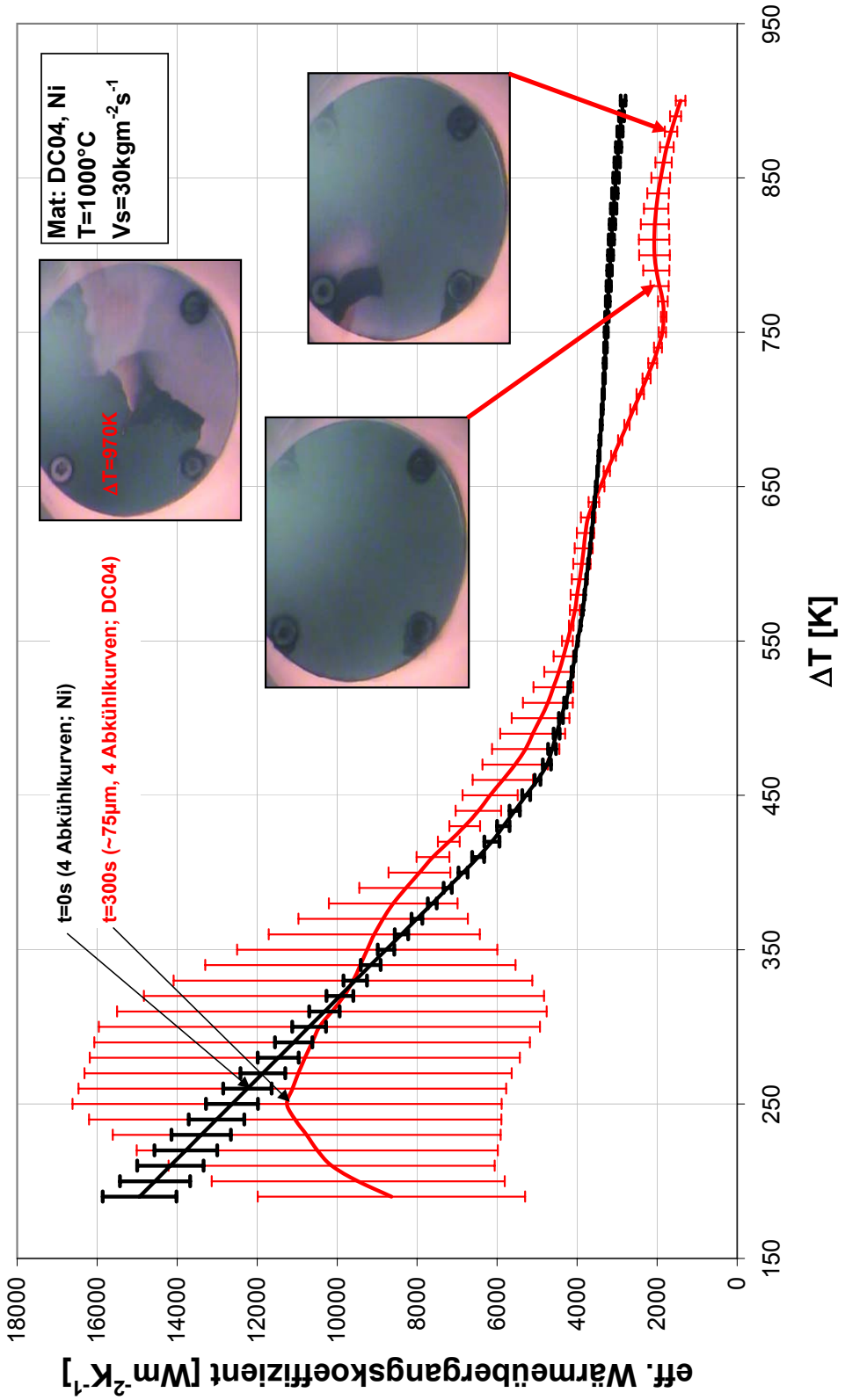


Abbildung 5.14: Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – DC04; T=1000°C; $V_S = 30\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

5.3.3.2 DC04, Verzunderungstemperatur 850°C

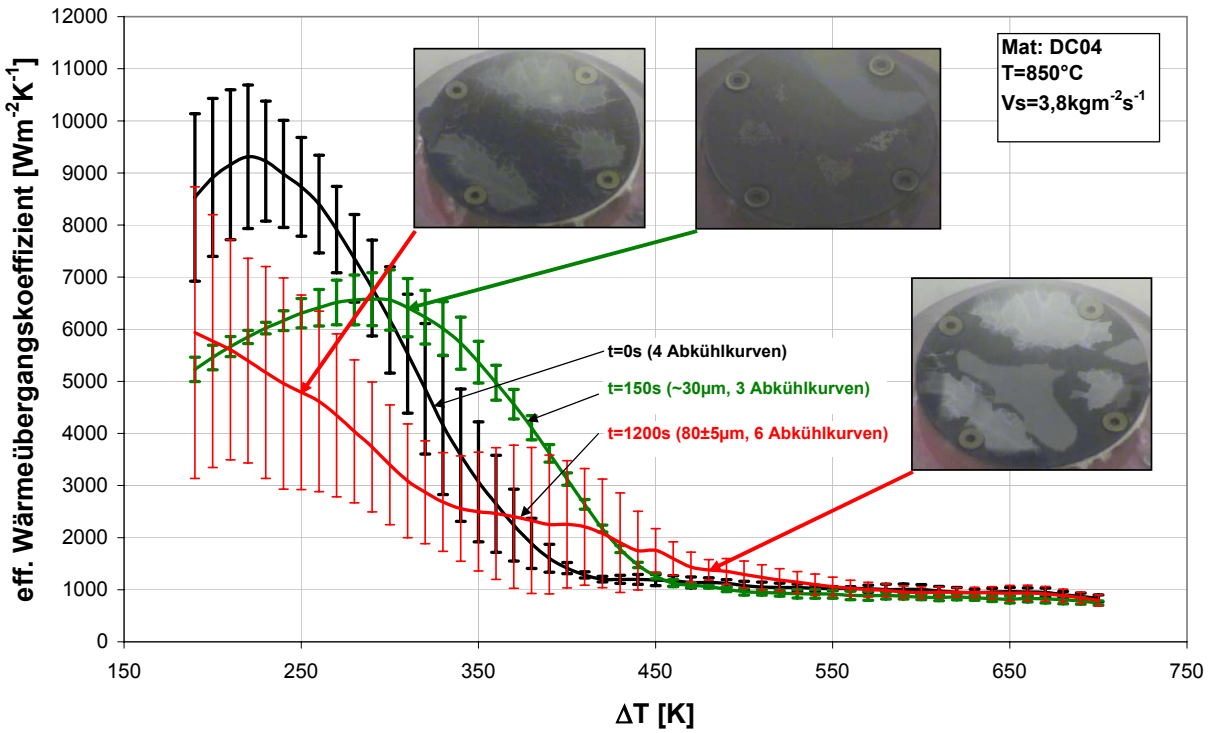


Abbildung 5.15: Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – DC04; T =850°C; $V_S = 3.8$kg m^{-2}s^{-1}.

Die Proben wurden auf 850°C erwärmt, 150s und 1200s verzundert und abschließend mit 3.8 kg m^{-2}s^{-1} Wasser abgekühlt, siehe Abbildung 5.15.
Nach 150s Verzunderungszeit bildete sich bei hohen Temperaturen eine ca. 30μm dicke Zunderschicht. Während der Abkühlzeit blieb sie relativ fest haftend. Mit dem Einsetzen der partiellen Filmverdampfung fing sie an abzuplatzen. Zum Schluss verblieb noch zwischen 90 und 85% des Zunders.
Die Verlängerung der Verzunderungszeit von 150s auf 1200s verursachte die Bildung einer signifikant dickeren Zunderschicht von 80±5μm. Schon während des Herausfahrens aus dem Ofen trennte sich ein kleiner Teil des Zunders in der Probenmitte von der Metalloberfläche. Nach dem Abkühlprozess war die Metalloberfläche weitgehend entzundert.

5.3.3.3 MS1200, Verzunderungstemperatur 1000°C

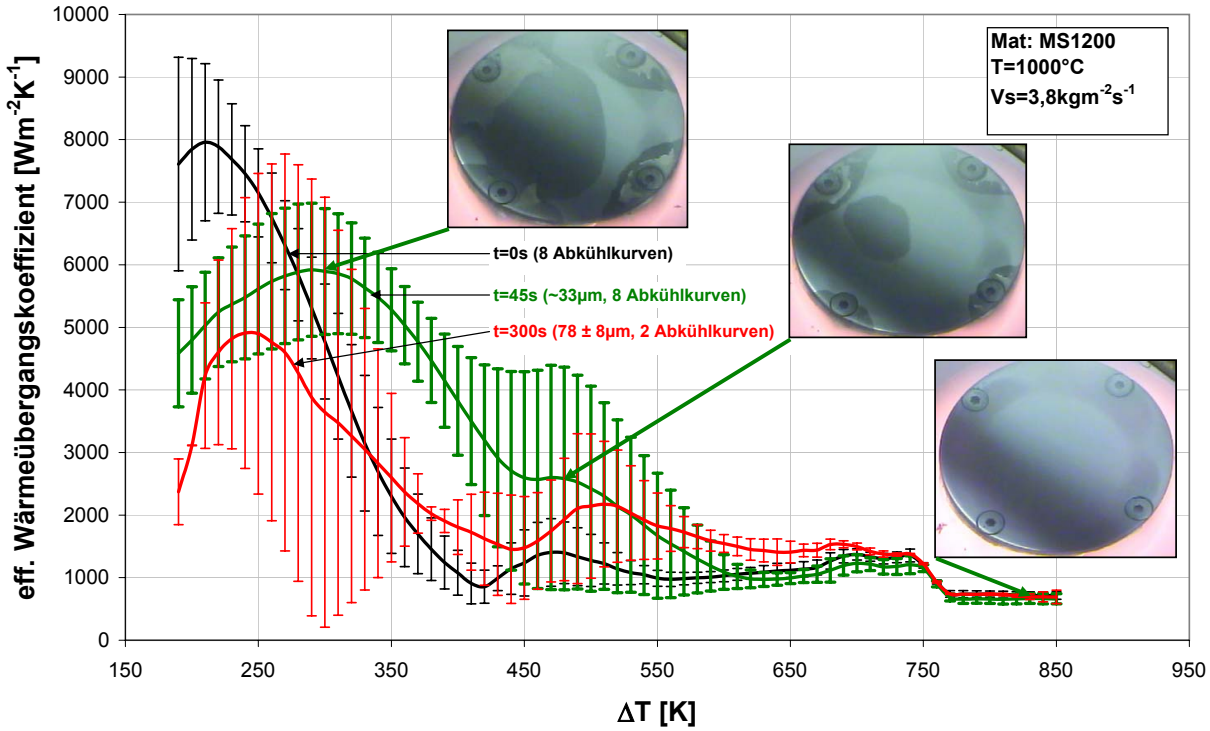


Abbildung 5.16: Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – MS1200; T =1000°C; $V_S = 3.8\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Die Martensitstahlproben wurden auf 1000°C erhitzt, 45s und 300s verzundert und abschließend mit der Wasserbeaufschlagungsdichte von 3.8 kg $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$ abgekühlt, siehe Abbildung 5.16.
Nach 45s Verzunderung blieb die Zunderschicht beim Herausfahren fest haftend und löste sich oberhalb des Leidenfrostpunktes nur sehr geringfügig am Probenrand von der Metalloberfläche ab. Nach 300s Verzunderung (78±8μm – Zunder) lösten sich während des Rausfahrens ~60% des gesamten Zunders frühzeitig von der Metalloberfläche ab.
Das Abplatzen des Zunders bei beiden Proben setzte sich im Bereich der partiellen Filmverdampfung fort und Restzunder verblieb sowohl in der Probenmitte als auch teilweise am Rand fest haftend.

5.3.3.4 MS1200, Verzunderungstemperatur 850°C

Die Martensitstahlproben wurden bei 850°C 900s, 1500s und 2400s lang verzundert und abschließend mit der Wasserbeaufschlagungsdichte von 3.8 kg $m^{-2}s^{-1}$ abgekühlt, siehe Abbildung 5.17.
Als die Probe mit 30±5μm dicker Zunderschicht mit Wasser in Kontakt trat, lösten sich sofort ca. 10 bis 50% des gesamten Zunders ab. Am Ende der stabilen Filmverdampfung platzte die ganze Zunderschicht ab. Bei der Probe mit 40±4μm dicker Zunderschicht zeigte sich ein ähnliches Verhalten. Am Anfang der Kühlung fing die Zunderschicht am Rand an, sehr schnell abzuplatzen. Kurz vor dem Erreichen der Leidenfrosttemperatur verblieb nur noch 0...15% des Zunders.
Bei dem Versuch mit der dicksten Zunderschicht von 68±8μm trennten sich bei Wasserkontakt bis zu 10% des Zunders von der Probe ab. Oberhalb des Leidenfrostpunktes lösten sich zwischen 50 und 95% der Zunderschicht, was aus den Fotos bei ΔT=500K erkennbar ist. Hier wurden Fotos von zwei gleichen Versuchen O–V1 und O–V2 dargestellt, die sich trotz gleicher Versuchsparameter bei dem Abkühlvorgang voneinander unterscheiden. Zum Schluss bei ΔT = 80K schien bei O–V1 die Oberfläche beinahe entzundert zu sein und bei O–V2 konnte man noch die Zunderbewegung auf der Probe beobachten.

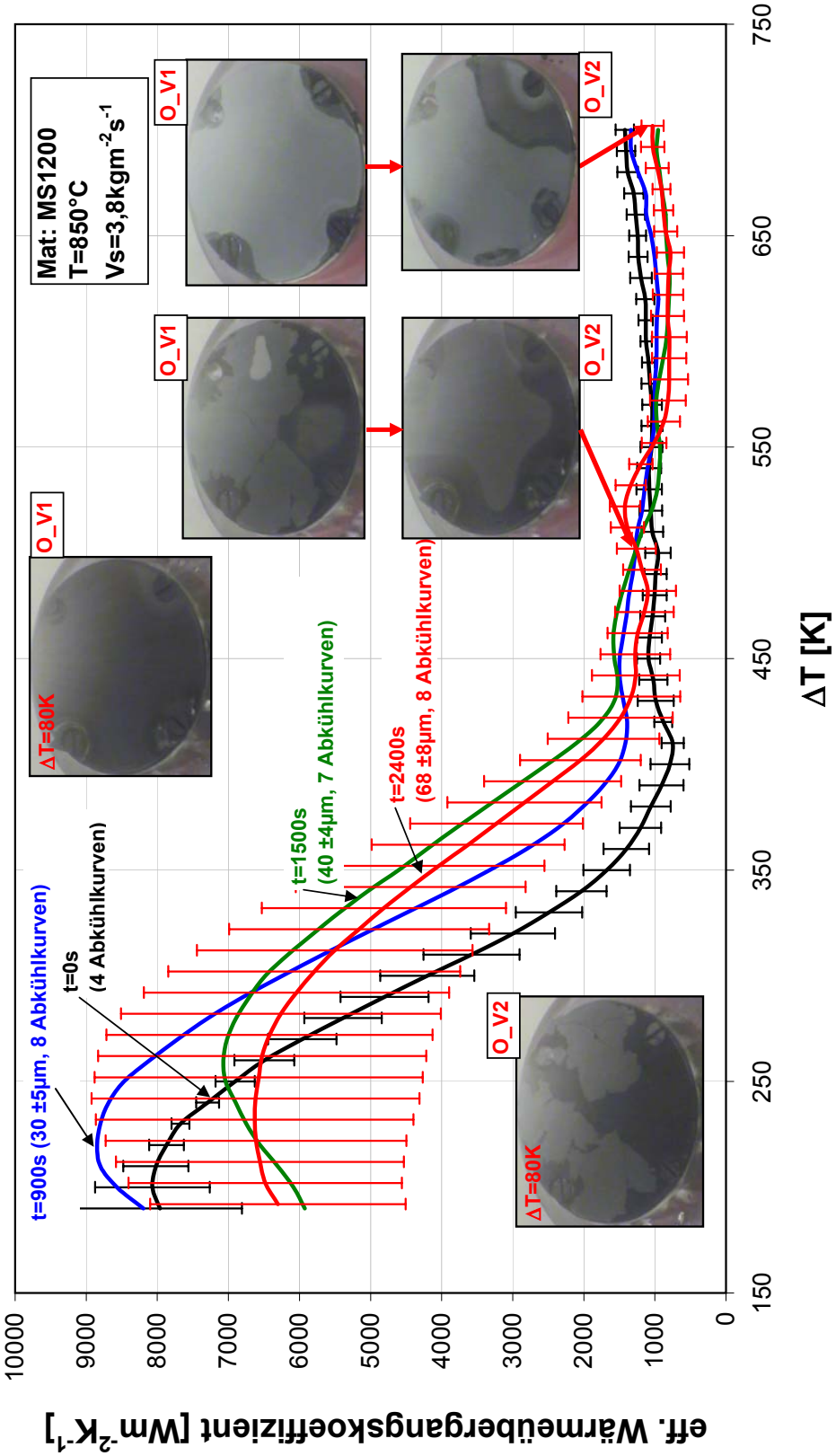


Abbildung 5.17: Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – MS1200; T=850°C; $V_S = 3.8\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$.

5.4 Zusammenfassung – Wärmeübergang an verzunderten Oberflächen

Der Wärmeübergang an verzunderten Oberflächen wurde für verschiedene Stähle untersucht und durch einen effektiven Wärmeübergangskoeffizienten α_{eff} beschrieben. Der Effekt der Zunderschicht ist in dem effektiven Wärmeübergangskoeffizienten enthalten.
Um sich den Effekt der Zunderschicht auf den Wärmeübergang vorzustellen, wurde der effektive Wärmeübergangskoeffizient α_{eff} in Abhängigkeit von ΔT für unterschiedliche Zunderschichtdicken und einen Gasspalt theoretisch nach Gleichung 5.4 berechnet.
Es stellte sich heraus, dass im Bereich der stabilen Filmverdampfung der Zundereinfluss auf α_{eff} ab ca. 1mm fest haftender Zunderschichtdicke von Bedeutung ist. Wenn sich zwischen Zunder und Metalloberfläche ein Gasspalt bildet (großer Wärmewiderstand), wird der Wärmeübergangskoeffizient sehr stark erniedrigt. Mit steigender Zunderschichtdicke sinkt das Maximum von $\alpha_{\text{eff}}(\Delta T)$ und der Leidenfrostpunkt verschiebt sich zu höheren Temperaturen. Das Abplatzen der Zunderschicht und eine anschließende Zunderbewegung auf der Probe beeinflusst zusätzlich die lokalen Abkühlungsbedingungen.

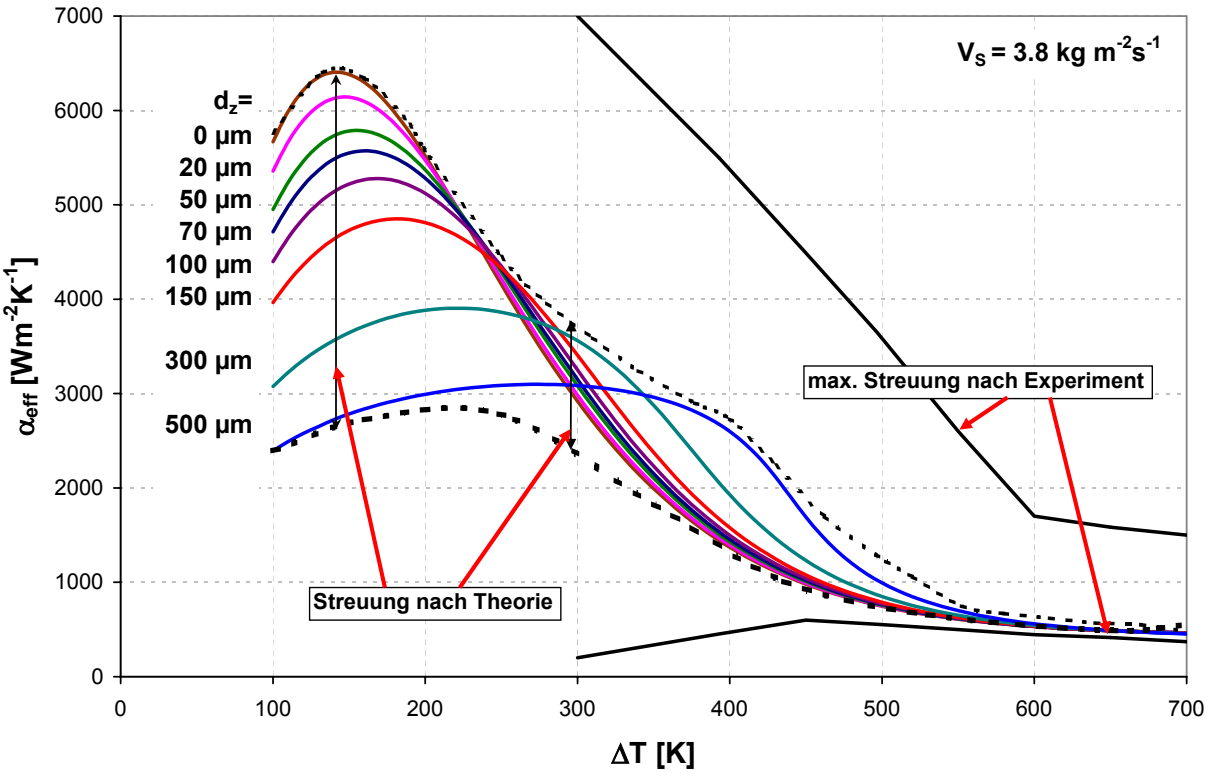


Abbildung 5.18: Einfluss von Zunder im gesamten Temperaturbereich.

Da diese Entzunderungsprozesse zu einer inhomogenen Abkühlung führen, ist die Untersuchung der systematischen Messgenauigkeit und der statistischen Schwankungen von großer Bedeutung. Es zeigte sich, dass sich die gemessenen Schwankungen von 20% im Bereich der stabilen und von bis zu 55% im Bereich der partiellen Filmverdampfung bewegen.
In dem experimentellen Teil wurden die Stähle auf 850 oder 1000°C erhitzt, an Luft definiert verzundert und abschließend mit Wasser beaufschlagt. Die Wasserbeaufschlagungsdichte wurde

von 3.8 bis 30 kg $m^{-2}s^{-1}$ variiert. Die Verzunderungszeit wurde abhängig von dem Material ebenfalls variiert. Jeder Versuch wurde mit der Videokamera aufgenommen um den Abkühlprozess zu beobachten und zu dokumentieren. Anhand dieser Videos wurde es möglich, das Zunderverhalten wie die Zunderhaftung oder das Zunderabplatzen visuell zu beschreiben.
Diese theoretischen und experimentellen Untersuchungen zeigen zunächst, dass fest haftende Zunderschichten im Bereich hoher Temperaturen ($> 600°C$, stabile Filmverdampfung) den Wärmeübergang nicht signifikant beeinflussen. Dies gilt für $\alpha \gg \lambda_z/d_z$ und ändert sich im Bereich der partiellen Filmverdampfung ($T < 600°C$) oder falls sich der Zunder unter Bildung von Gasspalten ablöst.
Die aus den Experimenten gewonnenen Ergebnisse stimmen qualitativ mit den vorhergesagten überein, siehe Abbildung 5.18. Eine lokale Änderung des Oberflächenzustandes führt zu einem örtlich inhomogenen Wärmeübergang. Die kleinere Wärmeleitfähigkeit des Zunders befördert eine schnellere Abkühlung und dadurch einen schnelleren Beginn der partiellen Filmverdampfung für verzunderte Oberflächen (Erhöhung von α_{eff}). Die Isolierung der Zunderschicht von der Metalloberfläche durch ein Gas oder eine Dampfschicht kann eine Erniedrigung α_{eff} besonders im Bereich der stabilen Filmverdampfung beinhalten. Die Folge ist, dass die räumlich inhomogene Wärmeabfuhr von der Oberfläche einen Wärmefluss durch Leitung parallel zu der Metalloberfläche verursacht. Die α_{eff}–Messungen sind damit nicht so exakt, wie die Messungen ohne Zunder.
Bei den Experimenten mit verzunderten Oberflächen war ein Abplatzen bzw. Entzundern während der Abkühlung zu beobachten. Der lokale Wärmeübergangskoeffizient schwankt stark. Die Statistik dieses Verhaltens spielt eine wichtige Rolle und muss mit untersucht werden. Die Theorie ist im Rahmen der Messgenauigkeit nicht falsifizierbar und kann somit für die Anwendung verwendet werden.

Kapitel 6

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Wärmeübergang bei der Spritzwasserkühlung unter der Berücksichtigung des Einflusses der Verzunderung untersucht. Ein Überblick über den Stand der Technik (Kapitel 2) ergab, dass von dieser Wechselwirkung bisher bestenfalls eine qualitative Vorstellung existierte. In Kapitel 3 wurde dann zunächst die Verzunderung an unterschiedlichen Stahlwerkstoffen untersucht und diskutiert. Das Ziel war die Vorhersage der Zunderschichtdicke als Funktion der Verzunderungstemperatur und -Zeit. Die ermittelten Daten für die Zunderschichtdicke in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur gestatteten die Berechnung der Parameter des Zunderwachstumsgesetzes. Die größte Messunsicherheit lag bei der Temperatureinstellung. Anschließend wurde dieses Zunderwachstumsgesetz für die Untersuchung des Einflusses des Zunders auf den Wärmeübergang verwendet.
In Kapitel 4 wurde der Wärmeübergang bzw. der Wärmeübergangskoeffizient bei der Spritzkühlung in Abhängigkeit von den Primärparametern Wasserbeaufschlagungsdichte (V_S= 3. . .30 kg m^{-2}s^{-1}) und Oberflächentemperatur (bis zu 1200°C) experimentell untersucht. Dabei konnte die Genauigkeit der Messung des Wärmeübergangskoeffizienten signifikant verbessert werden. Es wurden unverzunderte Proben verwendet, um Vergleichsdaten für Kapitel 5 zu erhalten. Der Wärmeübergangskoeffizient wurde mit Hilfe einer Näherungsformel, gültig für dünne Proben, aus den Messdaten ermittelt. Dabei konnte eine analytische Anpassungsformel für alle relevanten Bereiche der Nukiyama-Kurve gefunden werden. Diese liefert eine Abschätzung des Wärmeübergangskoeffizienten für alle Oberflächentemperaturen und Wasserbeaufschlagungen. Damit ist die Technik der Spritzkühlung wesentlich einfacher und genauer berechenbar geworden.
In Kapitel 5 wurde der Wärmeübergang bei verzunderten Oberflächen an verschiedenen Stählen untersucht und durch einen effektiven Wärmeübergangskoeffizienten α_{eff} beschrieben (s. Abbildung 6.1). Anhand von Videos wurde es auch möglich, Phänomene wie die Zunderhaftung oder das Zunderabplatzen einzuschätzen.

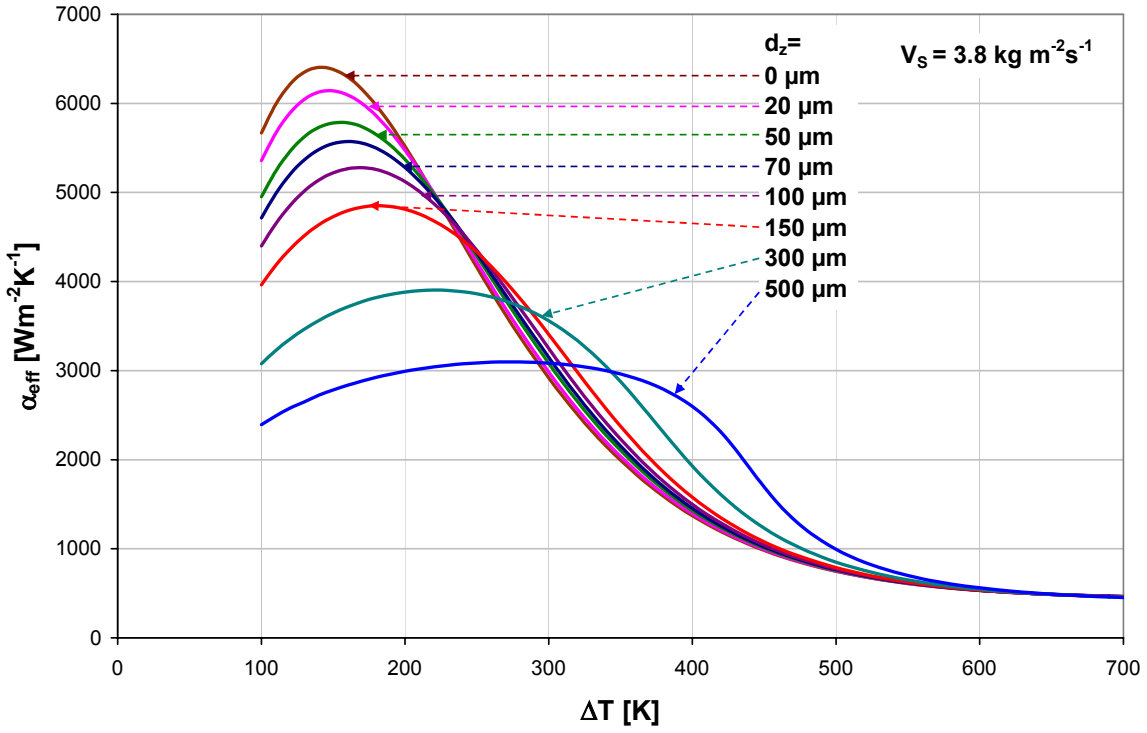


Abbildung 6.1: Berechneter effektiver Wärmeübergangskoeffizient für verschiedene Zunderschichtdicken.

Diese theoretischen und experimentellen Untersuchungen zeigten zunächst, dass fest haftende Zunderschichten ($<$ 1mm) im Bereich hoher Temperaturen (stabile Filmverdampfung) den Wärmeübergang nicht signifikant beeinflussen. Dieses gilt für $\alpha \gg \lambda_z/d_z$ und ändert sich im Bereich der partiellen Filmverdampfung oder falls sich der Zunder unter Bildung von Gasspalten ablöst. Mit steigender Zunderschichtdicke sinkt das Maximum von $\alpha_{\text{eff}}(\Delta T)$. Das Abplatzen der Zunderschicht und eine anschließende Zunderbewegung auf der Probe beeinflusst zusätzlich die lokalen Abkühlungsbedingungen. Daher zeigt sich ein qualitativ veränderter Wärmeübergang. Neben den gemessenen (mittleren) Wärmeübergangskoeffizienten kommt beim Wärmeübergang an verzunderten Oberflächen ein weiterer Effekt zum Tragen: Der Wärmeübergangskoeffizient α_{eff} schwankt lokal. Dieses Phänomen wird durch lokale Entzunderung, Gasspaltbildung und Unterschiede in der Zundermorphologie hervorgerufen. In der Anwendung kann das zu Unterschieden in den lokalen Abkühlgeschwindigkeiten und damit in der oberflächennahen Mikrostruktur des Werkstoffes führen – siehe Abbildung 6.2.
Je nach lokalem Wärmeübergang, können gewünschte Phasenumwandlungen im Werkstoff durch eine lokal zu schnelle Abkühlung verfehlt werden. Die gemessenen Schwankungsbreiten im lokalen Wärmeübergangskoeffizienten müssen als zusätzliche Parameter in Auslegungsrechnungen einfließen. Verzunderte Oberflächen sind nicht durch ein eindeutiges globales α zu beschreiben. Dieses Phänomen erklärt auch die in der Literatur dokumentierten Temperaturschwankungen bei der Abkühlung von Bändern mit dicken inhomogenen Zunderschichten (Abschnitt 2.3).
Die α_{eff}–Messungen sind damit nicht so exakt, wie die Messungen ohne Zunder. Die gemessenen lokalen Schwankungen lagen bei 20% im Bereich der stabilen und bei bis zu 55% im Bereich der partiellen Filmverdampfung. Die Statistik dieses Verhaltens spielt eine wichtige Rolle und muss für den jeweiligen Anwendungsfall genau untersucht werden.

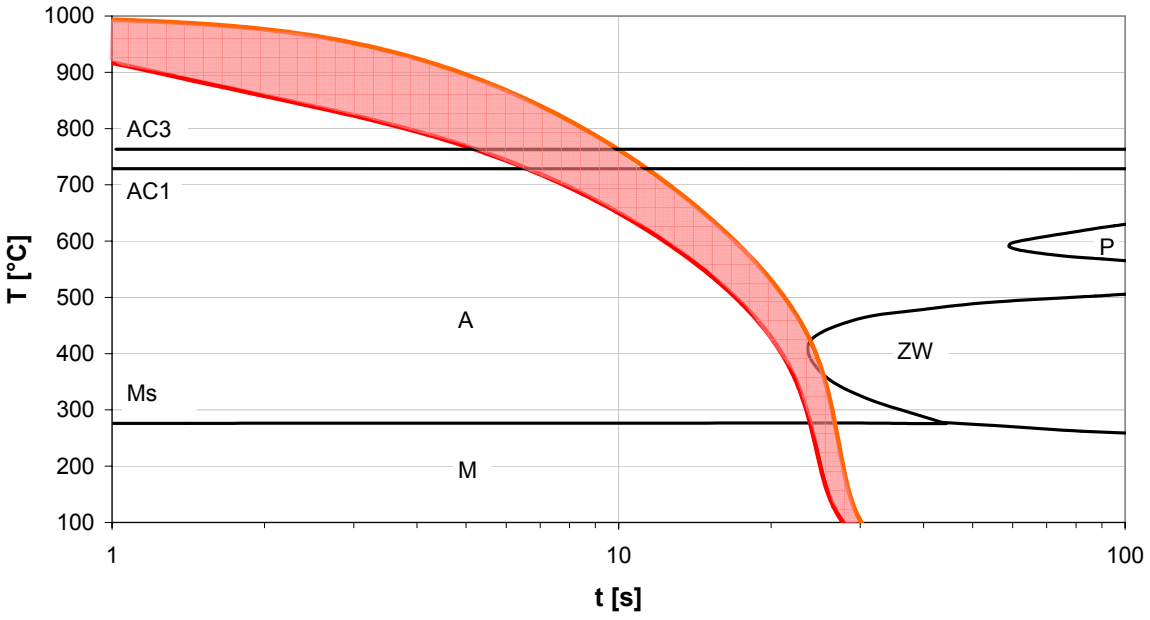


Abbildung 6.2: Ungleichmäßige Abkühlung im ZTU Schaubild am Beispiel der Röhrengüte 51CrV4.

Zunderbildung und Wärmeabfuhr wurden für verschiedene Prozess- und Versuchsbedingungen mit einem vereinfachten mathematischen Modell beschrieben. Dadurch konnten mit den α_{eff}-Verläufen aus den Versuchen übertragbare Größen gewonnen werden, die unmittelbar zur Auslegung und Optimierung von Kühlstrecken verwendet werden können. Die entwickelten experimentellen Methoden können zur genauen Messung von Verzunderung und Wärmeübergang für spezifische Anwendungsfälle verwendet werden. In dieser Arbeit wurde die Möglichkeit geschaffen, sowohl die Verzunderung als auch den Wärmeübergang von verzunderten Oberflächen im Voraus rechnerisch zu ermitteln. Die bereitgestellten quantitativen Zusammenhänge für den Wärmeübergang bei der Spritzkühlung stellen einen wesentlichen Beitrag zur Verbesserung der rechnerischen Auslegbarkeit von Kühltechniken dar.

Anhang A

Veröffentlichungen

Die im Rahmen der Dissertation durchgeführten Arbeiten wurden bisher in folgenden Beiträgen publiziert:

1. R. Viscorova, R. Scholz, K.H. Spitzer und J. Wendelstorf:
   Measurements of spray water cooling heat transfer coefficients under oxide scale formation conditions. *AISTech 2006*, May 1-4, 2006, Cleveland Convention Center, Cleveland, Ohio, USA, Iron & Steel Technology Conference Proceedings (ISBN 1551-6997), Band 2, S. 519–528

2. R. Viscorova, R. Scholz, K.H. Spitzer und J. Wendelstorf:
   Spray water cooling heat transfer under oxide scale formation conditions
   In: B. Sundén, C.A. Brebbia (Hrsg.): *Advanced Computational Methods in Heat Transfer IX* Vol. 53 of WIT Transactions on Engineering Sciences, published by WIT Press, Ashurst Lodge, Ashurst, Southampton, SO40 7AA, UK (ISBN 1-84564-176-0), S. 163-173

Über die Ergebnisse wurde öffentlich an folgenden Stellen berichtet:

1. Vortrag auf der VDEh Ausschußsitzung am 08.07.2004, Clausthal-Zellerfeld.

2. Vortrag auf der VDEh Fachausschußsitzung am 13.12.2005, Düsseldorf.

3. Vortrag auf der AISTECH 2006 am 02.05.2006, Cleveland, USA [VSSW06a].

4. Vortrag auf der HEAT TRANSFER 2006 am 05.07.2006, New Forrest, UK [VSSW06b].

Die Daten werden auszugsweise im Internet unter
`http://www2.imet.tu-clausthal.de/mp/projekte/zunder_aif/index.shtml`
publiziert.

Literaturverzeichnis

[AGA96] H T Abuluwefa, R I L Guthrie und F Ajersch, *The effect of oxygen concentration on the oxidation of low-carbon steel in the temperature range 1000 to 1250 deg C*, Oxidation of Metals (USA) **46** (1996), Nr. 5–6, 423–440.

[AGH67] P M Auman, D K Giffiths und D R Hill, *Hot strip mill runout table temperature control*, Iron and Steel Engineer (1967), 174–179.

[BM96] J D Bernardin und I Mudawar, *An experimental investigation into the relationship between temperature-time history and surface roughness in the spray quenching of aluminum parts*, Journal of Engineering Materials and Technology **118** (1996), Nr. 1, 127–134.

[BM04] A Brandt und W Merzkirch, *Particle Image Velocimetry Applied to a Spray Jet*, Particle and Particle Systems Characterization **11** (2004), Nr. 2, 156–158.

[Bol04] P Henk Bolt, *Understanding the Properties of Oxide Scales on Hot Rolled Steel Strip*, steel research international **75** (2004), Nr. 6, 399–404.

[CD70] D E Coates und A D Dalvi, *An extension of the Wagner theory of alloy oxidation and sulfidation*, Oxidation of Metals **2** (1970), Nr. 4, 331–347.

[CMVR86] G Chastang, S Mirigay, S Viannay und B Roth, *The ADCO Process: A New Technology for Accelerated Cooling of Plates*, Accelerated cooling of steel: Proceedings of a symposium held in Pittsburgh, Pennsylvania, August 19 - 21, 1985 (Warrendale, Pa) (P D Southwick, ed.), Metallurgical Soc., 1986, pp. 223–234.

[CW89] Y N Chang und F I Wei, *High temperature oxidation of low alloy steels*, Journal of Materials Science **24** (1989), Nr. 1, 14–22.

[CY87] K J Choi und S C Yao, *Mechanisms of film boiling heat transfer of normally impacting spray*, International Journal of Heat and Mass Transfer **30** (1987), Nr. 2, 311–318.

[CY03] R Y Chen und W Y D Yeun, *Review of the High-Temperature Oxidation of Iron and Carbon Steels in Air or Oxygen*, Oxidation of Metals **59** (2003), Nr. 5–6, 433–468.

[DG46] L S Darken und R W Gurry, *The System Iron-Oxygen. II. Equilibrium and Thermodynamics of Liquid Oxide and Other Phases*, Journal of the American Chemical Society **68** (1946), 798.

[DSB51] M H Davies, M T Simnad und C E Brichnall, *On the Mechanism and Kinetics of the Scaling of Iron*, Journal of Metals (Transactions AIME) **191** (1951), 889–896.

[DY89] S Deb und S C Yao, *Analysis on film boiling heat transfer of impacting sprays*, International Journal of Heat and Mass Transfer **32** (1989), Nr. 11, 2099–2112.

[EM70] A Eugene und A Mizikar, *Spray Cooling Investigation for Continuous Casting of Billets and Blooms*, Iron and Steel Engineer **47** (1970), Nr. 6, 53–60.

[FBC+04] F Friedel, H Bolt, X Cornet, G Bourdon, E Zeimetz, S Ehlers und F Steinert, *Investigation of the formation, constitution and properties of scale formed during the finishing, rolling, cooling and coiling of thin hot strips*, Report EUR 21128 EN, ThyssenKrupp AG,Corus,CRM,Stahlwerke Bremen,TU-BA Freiberg, EC, 2004, final report.

[FO05] A Fujibayashi und K Omata, *JFE Steel's advanced manufacturing technologies for high performance Steel plates*, JFE technical report (2005), Nr. 5, 10–15.

[GLB66] B S Gottfried, C J Lee und K J Bell, *The Leidenfrost Phenomenon: Film Boiling of Liquid Droplets on a Flat Plate*, International Journal of Heat and Mass Transfer **9** (1966), 1167–1187.

[GPHS97] M Ganesa-Pillai und A Haji-Sheikh, *Heat transfer mechanisms in spray cooling under dry wall conditions*, 1997 National Heat Transfer Conference, Baltimore, MD; UNITED STATES; 10-12 Aug., 1997, pp. AIAA–1997–3887.

[GS73] A G Goursat und W W Smeltzer, *Kinetics and Morphological Development of the Oxide Scale on Fe at High Temperatures in Oxygen at Low Pressure*, Oxidation of Metals **6** (1973), Nr. 2, 101–116.

[Hau54] K Hauffe, *Über den Mechanismus der Oxydation von Eisen und legierten Stählen bei höheren Temperaturen*, Metalloberfläche A **8** (1954), Nr. 7, 97A–103A.

[HdH74] C J Hoogendorn und R den Hond, *Leidenfrost temperature and heat-transfer coefficients for water sprays impinging on a hot surface*, Proceedings of the Fifth International Conference, Tokyo, Japan, September 3-7, 1974, Heat transfer 1974, Bd. 4, Society of Heat Transfer of Japan, 1974, pp. 135–138.

[Hei93] V Heidt, *Berechnung der Wärmeübertragung und der Dampffilmdicke beim stabilen Filmsieden mit freier Konvektion*, Ph.D. thesis, Technische Universität Clausthal, 6 1993.

[HL33] K Heindlhofer und B M Larsen, *Rates of Scale Formation on Iron and a few of its Alloys*, Transactions of the American Society for Steel Treating **21** (1933), 865–895.

[HMB53] L Himmel, R F Mehl und C E Birchenall, *Self-Diffusion of Iron in Iron Oxides and The Wagner Theory of Oxidation*, Transactions of the Society of Mining Engineers of AIME **197** (1953), 827–843.

[JAS90] R Jeschar, R Alt und E Specht, *Grundlagen der Wärmeübertragung*, Viola-Jeschar-Verlag, Goslar, 1990.

[JKW84] H Jacobi, G Kaestle und K Wünnenberg, *Heat transfer in cyclic secondary cooling during solidification of steel*, Ironmaking and Steelmaking **11** (1984), Nr. 3, 132–145.

[JM30] W E Jominy und D W Murphy, *Scaling of Steel at forging Temperatures*, Transactions of the Amer. Soc. Steel Treat. **18** (1930), 19–57.

[JM01] R Jeschar und L Maibücher, *Experimentelle Untersuchung des Wärmeübergangs bei der Verdampfungskühlung im Sprühnebel*, http://www.ievb.tu-clausthal.de/de/publikationen/berichte. html, 2001.

[JSK92] R Jeschar, E Specht und C Köhler, *Heat Transfer during cooling of heated metallic Objects with evaporating liquids*, Theory and technology of quenching: a handbook (B Liscic, H M Tensi und W Luty, eds.), Springer, Berlin, 1992, pp. 73–92.

[Köh90] C Köhler, *Wärmeübertragung von heißen Oberflächen durch Wasserfilmkühlung im Bereich der stabilen Filmverdampfung*, Ph.D. thesis, TU Clausthal, Juni 1990.

[KJS+90] C Köhler, R Jeschar, R Scholz, J Slowik und G Borchardt, *Influence of oxide scales on heat transfer in secondary cooling zones in the continuous casting process, Part I: Heat transfer through hot-oxidized steel surfaces cooled by spray-water*, steel research **61** (1990), Nr. 7, 295–301.

[Kof88] P Kofstad, *High temperature corrosion*, Elsevier, London, 1988.

[KRM92] W P Klinzing, J C Rozzi und I Mudawar, *Film and Transition Boiling Correlations for Quenching of Hot Surfaces With Water Sprays*, Journal of Heat Treating (USA) **9** (1992), Nr. 2, 91–103.

[KT71] G J W Kor und E T Turkdogan, *Sulfides and oxides in Fe-Mn alloys. Pt. 2. Precipitation of solid sulfides and liquid oxysulfides during oxidation of iron alloys*, Metallurgical Transactions **2** (1971), Nr. 6, 1571–1578.

[LBS+99] M Lin, R L Bodnar, Y Shen, G A Brown und F C Feher, *Some fundamentals for the accelerated cooling of plate products*, ASM International, International Symposium on Steel for Fabricated Structures Conference Proceedings (USA), Nov. 1999, pp. 95–103.

[LE70] N Lambert und M Economopoulos, *Measurement of the heat-transfer coefficients in metallurgical processes*, Journal of the Iron and Steel Institute **208** (1970), Nr. 10, 917–928.

[Lei56] J G Leidenfrost, *De Aquae Communis Nonnullis Qualitatibus Tractatus*, Duisburgi ad Rhenum, 1756.

[Lei66] ———, *On the Fixation of Water in Diverse Fire*, International Journal of Heat and Mass Transfer **9** (1966), 1153–1166, (translated from anno 1756 original).

[MB94] D Moreau und J M Buchlin, *An experimental study of liquid sprays induced by a full cone nozzle*, Proceedings of the Sixth International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems: July 18 - 22, 1994, Palais des Congrès, Rouen, France / ICLASS 94 (A J Yule, ed.), Institute for Liquid Atomization and Spray Systems (ILASS - Europe) and CORIA, Begell House, NY, 1994, pp. 366–373.

[MJ73] H Müller und R Jeschar, *Untersuchung des Wärmeübergangs an einer simulierten Sekundärkühlzone beim Stranggießverfahren*, Archiv für das Eisenhüttenwesen **44** (1973), Nr. 8, 589–594.

[MJ83] H R Müller und R Jeschar, *Wärmeübergang bei der Spritzwasserkühlung von Nichteisenmetallen*, Reihe 3: Verfahrenstechnik, Fortschrittsberichte der VDI-Zeitschriften, VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf, 1983, ISSN-Nr. 0505-3108.

[Mül72] H Müller, *Beitrag zur Untersuchung des Wärmeübergangs an einer simulierten Sekundärkühlzone beim Stranggießverfahren*, Ph.D. thesis, TU Clausthal, 1972.

[Moo93] J J Moore, *Chemical Metallurgy*, Butterworth-Heinemann Ltd., Linacre House, Jordan Hill, Oxford OX2 8DP, 1993.

[MV89] I Mudawar und W S Valentine, *Determination of the Local Quench Curve for Spray-Cooled Metallic Surfaces*, Journal of Heat Treating (USA) **7** (1989), Nr. 2, 107–121.

[NSJJ99] G G Nasr, R Sharief, D D James und J R Jeong, *Studies of high pressure water sprays from full cone atomizers*, ILASS-Europe'99, Toulouse 5-7 July 1999, July 1999, pp. 1–6.

[Nuk34] S Nukiyama, *Maximum and minimum values of heat q transmitted from metal to boiling water under atmospheric pressure*, Nihon-Kikai-Gakkai-shi (Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers) **37** (1934), 367–374, Translation in IJHMT 9 (1966) 1419.

[NYB02] G G Nasr, A J Yule und L Bendig, *Industrial sprays and atomization: design, analysis and applications*, Springer, London, 2002.

[OG99] L Ortiz und J E Gonzalez, *Experiments on steady-state high heat fluxes using spray cooling*, Experimental heat transfer **12** (1999), Nr. 3, 215–233.

[OKPJ93] W Obendrauf, E Kaschnitz, G Pottlacher und H Jäger, *Measurements of Thermophysical Properties of Nickel with a New Highly Sensitive Pyrometer*, International Journal of Thermophysics **14** (1993), Nr. 3, 417–426.

[Pai57] J Paidassi, *Contribution a létude de lóxydation du fer dans láir dans líntervalle 700-1250°C*, Revue de Metallurgie (1957), Nr. 8, 2–585.

[Pai58] _____, *The Kinetics of the Air Oxidation of Iron in the Range 700–1250 degree C*, Acta Metallurgica **6** (1958), 184–194.

[PB23] N B Pilling und R E Bedworth, *The Oxidation of Metals at High Temperatures*, J. Inst. Metals **29** (1923), 529–591.

[PE59] F K Peters und H J Engell, *Die Haftfestigkeit von Zunderschichten auf Stahl*, Archiv für das Eisenhüttenwesen **30** (1959), Nr. 5, 275–282.

[Ped70] C O Pedersen, *An Experimental Study Of The Dynamic Behaviour and Heat Transfer Characteristics Of Water Droplets Impinging Upon A Heated Surface*, International Journal of Heat and Mass Transfer **13** (1970), 369–381.

[PS04] F Puschmann und E Specht, *Atomized Spray Quenching as an Alternative Quenching Method for Defined Adjustment of Heat Transfer*, steel research international **75** (2004), 283–288.

[Pus03] F Puschmann, *Experimentelle Untersuchung der Spraykühlung zur Qualitätsverbesserung durch definierte Einstellung des Wärmeübergangs*, Ph.D. thesis, Otto von Guericke Universität Magdeburg, Juli 2003, http://diglib.uni-magdeburg.de/Dissertationen/2003/frapusc hmann.htm.

[RAG+03] H Robidou, H Auracher, P Gardin, M Lebouché und L Bogdanic, *Local heat transfer from a hot plate to a water jet*, Heat and Mass Transfer **39** (2003), Nr. 10, 861–867.

[Rah73] A Rahmel, *Fundamental Processes of Metal Oxidation at High Temperatures and Their Significance in the Oxidation of Fe, Fe Alloys and Steels*, Proc. Internat. Symposium on Chemical Metallurgy of Iron and Steel, 1973.

[Rei87] U Reiners, *Wärmeübertrag durch Spritzwasserkühlung heißer Oberflächen im Bereich der stabilen Filmverdampfung*, Ph.D. thesis, Technische Universität Clausthal, 2 1987.

[Ric83] F Richter, *Physikalische Eigenschaften von Stählen und ihre Temperaturabhängigkeiten*, Stahleisen - Sonderberichte, Nr. 10, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1983.

[SBK+90] J Slowik, G Borchardt, C Köhler, R Jeschar und R Scholz, *Influence of oxide scales on heat transfer in secondary cooling zones in the continuous casting process, Part II: Determination of material properties of oxide scales on the steel under spray-water cooling conditions*, steel research **61** (1990), Nr. 7, 302–311.

[SBS58] N G Schmahl, H Baumann und H Schenck, *Die Temperaturabhängigkeit der Verzunderung von reinem Eisen in Sauerstoff*, Archiv Eisenhüttenwesen **29** (1958), Nr. 2, 83–88.

[SBT84] J S Sheasby, W E Boggs und E T Turkdogan, *Scale Growth on Steels at 1200 deg C: Rationale of Rate and Morphology*, Metal science **18** (1984), Nr. 3, 127–136.

[Sch95] K Schwerdtfeger, *Theoretische Metallurgie I und II*, Vorlesungsskript, 1995, (unpublished).

[Sch97] M Schütze, *Protective Oxide Scales and Their Breakdown*, Series on Corrosion and Protection, John Wiley & Sons, Chichester, 1997.

[Sel80] H J Selenz, *Ein Beitrag zum Verständnis der Verzunderung von Stahl in technischen Rauchgasen*, Ph.D. thesis, TU Berlin, July 1980.

[SMS92] P Seyffarth, P B Meyer und A Scharff, *Großer Atlas Schweiss-ZTU-Schaubilder*, Fachbuchreihe Schweisstechnik, Bd. 110, DVS-Verlag, Düsseldorf, 1992.

[SS04] B Sundman and P Shi, *Thermo-Calc Software*, http://www.thermocalc.se, 2004, Version Q.

[SSK79] K Sasaki, Y Sugatani und M Kawasaki, *Heat Transfer in Spray Cooling on Hot Surface*, Tetsu-to-Hagane (Journal of the Iron and Steel Institute of Japan) **65** (1979), 90–96.

[SvHH51] J K Stanley, J von Hoene und R T Huntoon, *The Oxidation of pure Iron*, Transactions of the A.S.M. **43** (1951), 426–453.

[Tam20] G Tammann, *Über Anlauffarben von Metallen*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie **111** (1920), 78–89.

[TL72] W J Tomlinson und P J Lidgitt, *Gas Boundary Layers, Film Diffusion and the Oxidation of Mild Steel in Air*, Corrosion Science **12** (1972), Nr. 10, 807–810.

[TMZ65] E T Turkdogan, W M McKewan und L Zwell, *Rate of Oxidation of Iron to Wustite in Water-Hydrogen Gas Mixtures*, Journal of Physical Chemistry **69** (1965), Nr. 1, 327–334.

[Tro94] H A Troesch, *Durchschnittliche, mittlere und andere charakteristische Tropfendurchmesser von Tropfenspektren zerstäubter Flüssigkeiten*, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Physik (ZAMP) **45** (1994), Nr. 2, 336—344.

[VSSW06a] R Viscorova, R Scholz, K H Spitzer und J Wendelstorf, *Measurements of spray water cooling heat transfer coefficients under oxide scale formation conditions*, AISTech 2006, May 1-4, 2006, Cleveland Convention Center, Cleveland, Ohio, USA, Bd. II, AIST, 2006, pp. 519–528.

[VSSW06b] ———, *Spray water cooling heat transfer under oxide scale formation conditions*, Advanced Computational Methods in Heat Transfer IX (Ashurst Lodge, Ashurst, Southampton, SO40 7AA, UK, http://www.witpress.com) (B Sundén and C A Brebbia, eds.), WIT Transactions on Engineering Sciences, Bd. 53, WIT Press, 2006, Proc. Heat Transfer 2006, 5 - 7 July 2006, New Forest, UK, pp. 163–172.

[Wag33] C Wagner, *Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs*, Zeitschrift für physikalische Chemie **21B** (1933), 25–41.

[Wag70] ———, *Der Angriff von Metallen durch Gase: 50 Jahre Grundlagenforschung, Rückblick und Ausblick*, Werkstoffe und Korrosion **21** (1970), 886–894.

[Wal82] P Walzel, *Auslegung von Einstoff-Druckdüsen*, Chemie Ingenieur Technik **54** (1982), Nr. 4, 313–328.

[WCH96] S C Wang, F J Chiu und T Y Ho, *Characteristics and prevention of thermomechanical controlled process plate deflection resulting from uneven cooling*, Materials Science and Technology (UK) **12** (1996), Nr. 1, 64–71.

[Wen67] E F Wend, *Untersuchung der Verzunderung und des Beizverhaltens von Warmband in Salz- und Schwefelsäure in Abhängigkeit von der Abkühlung auf dem Auslaufrollgang an verschiedenen Warmbandstrassen*, Ph.D. thesis, Technische Universität Clausthal, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen, 1967.

[Wen06a] J Wendelstorf, interner Bericht, IMET, TU Clausthal, 2006.

[Wen06b] ———, *High performance controllable steel cooling technology (STEELCOOL)*, RFCS proposal 06086, Sept. 2006.

[WM40] C Wagner und G Masing, *Handbuch der Metallphysik – der metallische Zustand der Materie*, Bd. 1, Akad. Verl.-Ges., Becker & Erler, Leipzig, 1940.

[WSV07] J Wendelstorf, K H Spitzer und R Viscorova, *Spray water cooling heat transfer at high temperatures and liquid mass fluxes. Part I: Clean surface conditions*, International Journal of Heat and Mass Transfer **50** (2007), (in preparation).

[YC87] S C Yao und K J Choi, *Heat transfer experiments of mono-dispersed vertically impacting sprays*, International journal of multiphase flow **13** (1987), Nr. 5, 639–648.

[ZIV89] D A Zumbrunnen, F P Incropera und R Viskanta, *The effect of surface motion on forced convection film boiling heat transfer*, Journal of Heat Transfer **111** (1989), Nr. 3, 760–766.

Abbildungsverzeichnis

1.1 Blechdicke als Funktion der maximal möglichen Abkühlrate 1
1.2 Kühltechniken. 3
1.3 Wärmeübergangskoeffizient im Bereich der Verdampfungskühlung 4

2.1 Oxidationsmechanismus des Eisens oberhalb 600°C nach Hauffe ([CW89]). . . . 10
2.2 Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Oxidation von Eisen bei 800°C ([GS73]). 14
2.3 Effekt der Sauerstoffkonzentration bei 1200°C ([AGA96]) 15
2.4 Effekt der Luftgeschwindigkeit auf die Oxidation ([TL72]). 15
2.5 Die Wärmeleitfähigkeit des Zunders ([SBK+90]). 16
2.6 Wärmeübergang im Bereich der stabilen Filmverdampfung. 17
2.7 Wärmestromdichten und -übergangskoeffizienten bei der Spritzwasserkühlung . . 18
2.8 Einfluss der Zunderschicht auf die Benetzung ([LBS+99]) 22
2.9 Temperaturprofil entlang eines Bleches mit dicker und dünner Zunderschicht . . 24
2.10 Temperaturprofil für unterschiedlich dicke Werkstoffe ([LBS+99]). 25
2.11 Temperaturprofil für unterschiedliche Abkühlgeschwindigkeiten ([LBS+99]). . . . 26
2.12 schematische Darstellung der Teilgebiete der Nukiyamakurve. 27
2.13 Messwerte und Korrelationen nach Klinzing ([KRM92]). 29

3.1 Glühapparatur. 32
3.2 Temperaturführung. 33
3.3 Lichtmikroskopische Auswertung der Zunderschicht. 34
3.4 Messung der Gewichtszunahme – Reproduzierbarkeit der Ergebnisse 35
3.5 Sartorius M25–D Hochtemperaturrohrofen. 36
3.6 Vergleich der unterschiedlichen Messmethoden. 37
3.7 Vergleich der unterschiedlichen Messmethoden – MS1200 und DC04 38
3.8 Einfluss des Sauerstoffpartialdruckes auf die Verzunderung 38
3.9 Gemessene Zunderschichtdicke auf DC04–Stahl. 39
3.10 Temperaturabhängigkeit der Verzunderungskonstanten k. 40
3.11 Zunderschichtdicke in Abhängigkeit von Verzunderungszeit und -temperatur. . . 41
3.12 Phasendiagramm Eisen – Sauerstoff [DG46]. 44
3.13 XRD-Analyse einer abgeplatzten Zunderschicht auf DC06, 1000°C. 45
3.14 XRD-Analyse einer abgeplatzten Zunderschicht auf DC06, 750°C. 45
3.15 EMPA-Aufnahmen, MS1200. 46
3.16 EMPA-Punktanalyse, MS1200. 47
3.17 EMPA-Punktanalyse, Fe und O. 47
3.18 Zunderschädigungen durch mechanische Spannungen 49
3.19 Temperatur–Zeit–Kurve (Zyklusversuch). 50

3.20 Untersuchung des Abplatzens – Vergleich zwischen Verzunderungsversuchen ohne Unterbrechung (MS1200, DC04) und Zyklusversuchen (MS1200, DC04, ΔT =200 bzw. 400 K), Verzunderung bei 900°C. 50
3.21 Untersuchung des Abplatzens am Beispiel des MS1200 51
3.22 Entzunderungsverhalten – Vergleich DC04, MS1200, T =900°C. 52
3.23 Parabolische Zunderkonstante: Vergleich mit der Literatur. 53

4.1 Schematische Darstellung der Spritzkühlung. 58
4.2 Bestimmung der Wasserbeaufschlagungsdichte – Messmethode horizontal. 60
4.3 Bestimmung der Wasserbeaufschlagungsdichte – Messmethode vertikal. 61
4.4 Auffangaufsätze zur Messung der Wasserbeaufschlagungsdichte 61
4.5 Messung der Wasserbeaufschlagungsdichte. 62
4.6 Maximal möglicher Wärmeübergangskoeffizient durch Strahlung 64
4.7 Skizze des experimentellen Aufbaus. 65
4.8 Foto des experimentellen Aufbaus – seitlich. 66
4.9 Schema des Probenhalters. 67
4.10 Schematische Darstellung der Kühlung. 68
4.11 Vergleich von berechnetem und gemessenem Temperaturverlauf. 70
4.12 Abweichung zwischen der berechneten und gemessenen Temperatur. 71
4.13 Vergleich: Inverse Modellierung und analytische Berechnung des Wärmeübergangskoeffizienten 72
4.14 Spezifische Wärmekapazität der untersuchten Werkstoffe. 73
4.15 Spezifische Enthalpie bzw. Wärmekapazität des Tiefziehstahls DC04. 74
4.16 Zeit-Temperatur-Umwandlungs (ZTU) Diagramm für DC04. 74
4.17 Wärmeübergangskoeffizient für unterschiedlich berechnete Abkühlgeschwindigkeiten 76
4.18 Fehleranalyse für die Ermittlung der Abkühlgeschwindigkeit (ΔT±25°C) 77
4.19 Fehleranalyse für die Ermittlung der Abkühlgeschwindigkeit(ΔT±2.5°C) 77
4.20 Statistische Schwankungen (Standardabweichung) – Nickel. 78
4.21 Abkühlkurven für unterschiedlichen Wasserbeaufschlagungsdichten. 80
4.22 Fitfunktion für den Wärmeübergangskoeffizienten bei der Spritzwasserkühlung – 3D Darstellung 81
4.23 Fitfunktion für den Wärmeübergangskoeffizienten bei der Spritzwasserkühlung – Konturdarstellung 82
4.24 Wärmeübergangskoeffizient, gemessen an Thermax-Proben. 83
4.25 Wärmeübergangskoeffizient, gemessen an Thermax-Proben unter Variation der Aufheiztemperatur und des Oberflächenzustandes. 84
4.26 Einfluss der Probendicke auf den Wärmeübergangskoeffizienten. 85
4.27 Wärmeübergangskoeffizient bei einer konstanten Wasserbeaufschlagungsdichte . 86
4.28 Der Wärmeübergangskoeffizient für unterschiedliche Werkstoffe bei konstanter Wasserbeaufschlagungsdichte. 87
4.29 Vergleich zwischen den Mittelwerten aller Messungen und der Fitformel 87
4.30 Vergleich von Literaturdaten mit den eigenen Ergebnissen. 88
4.31 Vergleich von Literaturdaten mit der eigenen Fitformel. 89
4.32 Vergleich von Literaturdaten mit den eigenen Ergebnissen und der Fitformel. . . 90

5.1 Wärmeübergang bei einer verzunderten Probe. 91
5.2 Einfluss von Zunder und Luftspalt im Bereich der stabilen Filmverdampfung. . . 93

5.3 Effektiver Wärmeübergangskoeffizient für verschiedene Zunderschichtdicken. . . 94
5.4 Berechneter effektiver Wärmeübergangskoeffizient 95
5.5 Die Abkühlkurven mit den zugehörigen Wärmeübergangskoeffizienten 96
5.6 Probleme bei der Messung des Wärmeübergangs von verzunderten Proben. . . . 98
5.7 Vergleich der statistischen Schwankungen der $\alpha_{\mathsf{eff}}(T)$ Daten. 99
5.8 Verlauf von α_{eff} bei Variation der Wasserbeaufschlagungsdichte 100
5.9 Verlauf von α_{eff} bei Variation des Materials 101
5.10 Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit ($V_S = 3.8\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$) 102
5.11 Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit ($V_S = 8\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$) 103
5.12 Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit ($V_S = 12\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$) 104
5.13 Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit ($V_S = 18\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$) 104
5.14 Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit ($V_S = 30\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$) 105
5.15 Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – DC04 106
5.16 Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – MS1200, 1000°C 107
5.17 Verlauf von α_{eff} bei Variation der Verzunderungszeit – MS1200, 850°C 109
5.18 Einfluss von Zunder im gesamten Temperaturbereich. 110

6.1 Effektiver Wärmeübergangskoeffizient für verschiedene Zunderschichtdicken. . . 114
6.2 Ungleichmäßige Abkühlung im ZTU Schaubild am Beispiel einer Röhrengüte . . 115

Tabellenverzeichnis

3.1 Zusammensetzungen der Probenwerkstoffe 32
3.2 Die Konstanten k_0 und Q_0 für unterschiedliche Werkstoffe. 40
3.3 Auswertung der thermogravimetrischen Analyse 42
3.4 Die Konstante k_0 und die Aktivierungsenergie Q_0 42
3.5 Auswertung der XRD–Analysen. 43
3.6 Beginn des Abplatzens – DC06, DC04 und MS1200. 48
3.7 Beginn des Abplatzens – 15385, 51CrV4. 48
3.8 Zunderwachstum: Zusammenfassung. 54
3.9 Parabolisches Zunderwachstumsgesetz: Vergleich mit der Literatur. 55

4.1 Parameter des Wasserfilms bei der Spritzkühlung 59
4.2 Tropfengröße und -geschwindigkeit von Vollkegeldüsen 63
4.3 Zusammensetzungen der Probenwerkstoffe 83

Symbolverzeichnis

Dimensionslose Kennzahlen

Symbol	Bedeutung	Definition
Fr	Froudezahl	$\frac{v}{\sqrt{g \cdot d}}$
Gr	Grashofzahl	$\frac{\rho \cdot g \cdot d^3 \cdot \beta \cdot \Delta T}{\eta^2}$
Nu	Nusseltzahl	$\frac{\alpha \cdot d}{\lambda}$
Pr	Prandtlzahl	$\frac{c_p \cdot \eta}{\lambda}$
Ra	Rayleighzahl	$\mathsf{Pr} \cdot \mathsf{Gr}$
Re	Reynoldszahl	$\frac{\rho \cdot v \cdot L}{\eta}$
We	Weberzahl	$\frac{\rho \cdot v^2 \cdot d}{\sigma}$

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	Wärmeübergangskoeffizient	W m^{-2} K^{-1}
β	Taylorkoeffizient, Volumenausdehnungskoeffizient	K m^{-2} bzw. K^{-1}
δ	Dampffilmdicke	m
η	Dynamische Viskozität	kg m^{-1} s^{-1}
ε	Emissionsgrad	1
γ	Aktivitätskoeffizient	1
λ	Wärmeleitfähigkeit	W m^{-1} K^{-1}
ρ	Dichte	kg m^{-3}
σ	Oberflächenspannung	N m^{-1}

Symbol	Bedeutung	Einheit
A	Fläche	m^2
a	Aktivität	1
c	Molare Konzentration	mol m^{-3}
c_p	Spezifische Wärmekapazität	J kg^{-1} K^{-1}
d	Dicke, Durchmesser	m
D	Diffusionskoeffizient	m^2 s^{-1}
D^*	Tracerdiffusionskoeffizient	m^2 s^{-1}
d_t	Mittlere Tropfengröße	m
d_0	Engster Düsenquerschnitt	m
g	Erdbeschleunigung (9.81)	m s^{-2}
h	Spezifische Enthalpie	J kg^{-1}
h_v	Verdampfungsenthalpie	J kg^{-1}
k	Parabolische Zunderkonstante (Dickenwachstum)	m^{-2} s^{-1}
k_0	Oxidationskonstante (Dickenwachstum)	m^{-2} s^{-1}
k_M	Parabolische Zunderkonstante (Gewichtszunahme)	kg^2 m^{-4} s^{-1}
k_l	Lineare Zunderkonstante	kg m^{-2} s^{-1}
k_{SB}	Stefan-Bolzmann-Konstante	W m^{-2} K^{-4}
L	Charakteristische Länge	m
m	Masse	kg
M	Molmasse	kg mol^{-1}
N	Stoffstromdichte	mol m^{-2} s^{-1}
p	Druck	Pa
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck	Pa
q	Wärmestromdichte	W m^{-2}
Q	Durchflussmenge	m^3 min^{-1}
Q_0	Aktivierungsenergie	J mol^{-1}
R	Molare Gaskonstante	J mol^{-1} K^{-1}
R_t	Rauhtiefe	m
T	Temperatur	K
$\overline{T}$	Mittlere Temperatur	K
t	Zeit	s
v	Geschwindigkeit	m s^{-1}
v_m	Mittlere Tropfengeschwindigkeit	m s^{-1}
V_S	Wasserbeaufschlagungsdichte	kg m^{-2} s^{-1}
x	Molenbruch	1
Z	Düsenabstand	m

Indizes

Index	Bedeutung
B	Grenzfläche Stahl-Zunder
d	Dampfschicht
D	Düse
eff	Effektiv
ges	Gesamt: Strahlung + Leitung
l	Liquid
L	Leidenfrost, Leitung
LP	Leidenfrostpunkt
m	Mitte
Max	Maximum
Min	Minimum
O	Oberfläche
S	Sättigung, Strahlung
Str	Strahlung
t	Tropfen
$theo$	Theoretische
V	Verdampfungsanteil
W	Wasser
wf	Wasserfilm
z	Zunder, vertikale Koordinate