

MEKU Metallverarbeitungs GmbH & Co. KG
Oel-Wärme-Institut gGmbH

**Ertüchtigung von Mischeinrichtungen für die
schadstoffarme Verbrennung von Heizöl EL
schwefelarm - Untersuchungen zu Konstruktion und
thermischer Vorbehandlung**

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 22750 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Paul Bognar & Dr. rer. nat. Helen Ackermann

März 2007

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	22750	Referat	24/0	Fördersumme	236.000,00 €
----	--------------	---------	-------------	-------------	---------------------

Antragstitel **Ertüchtigung von Mischeinrichtungen für die schadstoffarme Verbrennung von Heizöl EL schwefelarm – Untersuchungen zu Konstruktion und thermischer Vorbehandlung**

Stichworte Energie, Verbrennung

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
2 Jahre	25.12.2004	25.12.2006	

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger	MEKU Metallverarbeitings GmbH & Co. KG Robert-Bosch-Str. 4 78083 Dauchingen	Tel	07720/974665
		Fax	07720/974639

Projektleitung

Herr Paul Bognar

Bearbeiter

Kooperationspartner Oel-Wärme-Institut gGmbH

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Eine umweltschonende Energienutzung von Heizöl bei der Gebäudebeheizung ist heute mit emissionsarmen Verbrennungstechnologien, wie die der Rezirkulationsbrenner, in Kombination mit der **energieeffizienten Brennwerttechnik** und der Verwendung von **schwefelarmem Heizöl** möglich. Über den hohen Wirkungsgrad der Heizungsanlage wird eine Verminderung der spezifischen CO₂-Emissionen um ca. 6 % und wegen des niedrigen Schwefelgehaltes des Heizöls eine Reduzierung der Schwefeldioxidemissionen von bis zu einem Faktor 40 erreicht. Die in den Rezirkulationsbrennern genutzte Technologie, die den niedrigen Stickoxidausstoß sicherstellt, erfordert den Einsatz von Flammenrohren. Bei der Verwendung von schwefelarmem Heizöl EL können an diesen Flammenrohren Schäden durch katastrophale Aufkohlung entstehen. Dieses ungelöste Korrosionsproblem beeinträchtigt zurzeit der Verwendung der schwefelarmen Heizölqualitäten. Im Projekt sollen werkstoffseitig und auf der Seite der Brennerkonstruktion Lösungen für das Korrosionsproblem erschlossen werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Eine der Ursachen für die Korrosion sind lokale aufkohlende Gasatmosphären an der Flammenrohrwand. Von der strömungstechnischen Konstruktion einer Mischeinrichtung hängt ab, welche Gaskonzentrationen sich in den Flammenrohren einstellen. Daher sollen im Vorhaben verschiedene Mischeinrichtungen gebaut und an ihnen die Wechselwirkung von Strömungsführung und Korrosionsangriff durch Metal-Dusting untersucht werden. Es werden Messungen der Gaskonzentrationen und Korrosionsversuche durchgeführt. Aus den Ergebnissen der Untersuchungen können für neu zu entwickelnde Mischeinrichtungen Konstruktionskriterien im Hinblick auf eine Vermeidung des Metal-Dusting generiert werden. Eine materialseitige Lösung - die einzig mögliche Lösung für im Feld befindliche Anlagen - wird mit der Erprobung einer Voroxidation von Flammenrohren angestrebt. Im Forschungsvorhaben soll ein Glühverfahren mit geeigneten Temperaturen und Ofenatmosphären für die Voroxidation von marktgängigen Nickelbasis-Hochtemperaturlegierungen entwickelt werden. Oxidationsversuche und Analysen der erhaltenen Oxidschichten werden durchgeführt und die Korrosionsbeständigkeit von voroxidierten Rohren unter realen Bedingungen geprüft.

Ergebnisse und Diskussion

Im Vorhaben wurde eine Mischeinrichtung für den Leistungsbereich 14 kW bis 25 kW für Rezirkulationsbrenner entwickelt und gefertigt. Dabei handelt es sich um die Optimierung eines von MEKU bereits eingesetzten Mischkonzeptes, bei dem die Verbrennungsluft verdrallt zugeführt wird. Sowohl die Betriebsstabilität als auch die Einhaltung der Grenzwerte für die Kohlenmonoxid- oder Stickoxid-Emissionen wurden für dieses Modell sichergestellt. Das Ziel der Entwicklung war eine wesentliche Reduzierung des Gefahrenpotentials für das Auftreten der Korrosionsform Metal-Dusting. Der Nachweis dafür, dass die Modellmischeinrichtung dieses Ziel erreicht, wurde durch Messung der Zusammensetzung der Atmosphäre im Flammenrohr während des stationären Brennerbetriebs erbracht. Bei der entwickelten Mischeinrichtung ist die Kohlenstoffaktivität, die die treibende Kraft des Metal-Dusting darstellt, nur in einem räumlich eng begrenzten Bereich erhöht und überschreitet in diesem Bereich einen kritischen Wert nicht. In einem Testlauf der Mischeinrichtung mit schwefelarmem Heizöl blieb das Flammenrohr schadensfrei. Das Herzstück der Mischeinrichtung ist ein Mischkopf, der an die Bauformen anderer Hersteller angepasst werden kann. Von der Mischeinrichtung wurden auch zwei Varianten mit zweistufiger Luftkühlung entwickelt, die den höheren Leistungsbereich von 25 kW bis 70 kW abdecken. Es zeigte sich, dass bei der zweistufigen Luftzuführung weiterer Entwicklungsbedarf besteht, da weniger gute Werte als für die einstufige Mischeinrichtung gemessen wurden.

Im Forschungsvorhaben konnte mit einer Glühung bei 900 °C in Luft, einer N₂-H₂-H₂O- oder einer Ar-H₂-H₂O-Atmosphäre eine geschlossene Oxidschicht in der industriell praktikablen Glühzeit von 4 h auf Rohren aus Alloy 601 erzeugt werden. Mit diesen Rohren wurden in einem Metal-Dusting-Prüfbrenner Korrosionstests durchgeführt. Der Korrosionsangriff setzte gegenüber den Beobachtungen bei unbehandelten Rohren verzögert ein, wurde aber durch die Voroxidation nicht verhindert. Die Voroxidation des Alloy 601 ist daher als Maßnahme zur Lösung des Korrosionsproblems nicht geeignet.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Es ist geplant die im Rahmen des Forschungsvorhabens erarbeiteten Ergebnisse der Allgemeinheit über Fachartikel in der Fachzeitschrift *Heizungsjournal* zugänglich zu machen. Die MEKU fertigt Mischeinrichtungen für verschiedene Kunden und ist auch bei deren Entwicklung unterstützend tätig, so dass über diesen Weg die gewonnenen Erkenntnisse direkt weitergegeben werden. Ein Vortrag für die Europäischen Kongress EUROMAT 2007 im September in Nürnberg, dessen Schwerpunkt die materialeitigen Aspekte des Forschungsvorhabens sein werden, wurde bereits eingereicht. Weitere wissenschaftliche Veröffentlichungen in Zeitschriften aus dem Themenbereich Korrosion sind vorgesehen.

Fazit

Bei der im Forschungsvorhaben konstruierten Mischeinrichtung MBK für den Leistungsbereich von 14 kW bis 25 kW wird das Prinzip der Luftzuführung über ein Drallgitter verwendet, das dem Luftstrom einen Tangentialimpuls verleiht. Mit dieser Strömungsführung kann das Gefahrenpotential für das Auftreten von Metal-Dusting am Flammenrohr wesentlich verringert werden. Zwei weitere für höhere Leistung entwickelte Modelle mit gestufter Luftzuführung zeigten, dass auch in diesem Fall ein Verdrallen der Sekundärluft im Hinblick auf niedrige Kohlenwasserstoffkonzentrationen am Flammenrohr vorteilhafter ist als eine axiale Luftzuführung. Insgesamt schwächt die gestufte Luftzuführung aber den bei einstufiger Luftzuführung erreichten positiven Effekt. Die Untersuchungen ergaben außerdem, dass, falls die Freiheit besteht, ein großer Durchmesser für das Flammenrohr gewählt werden sollte.

Mit den im Forschungsvorhaben durchgeführten Glühungen bei 900 °C in Luft, einer N₂-H₂-H₂O- oder einer Ar-H₂-H₂O-Atmosphäre konnte eine geschlossene Oxidschicht in der industriell praktikablen Glühzeit von 4 h auf der Außen- und Innenseite von Rohren erzeugt werden. Die Korrosionstests an auf diese Weise voroxidierten Rezipulationsaufsätzen in einem Metal-Dusting-Prüfbrenner ergaben für alle drei Glühatmosphären, dass der Korrosionsangriff gegenüber den Beobachtungen beim unbehandelten Werkstoff verzögert einsetzte, jedoch nicht verhindert wurde. Die Voroxidation scheidet daher als Maßnahme zur Lösung des Korrosionsproblems aus.

Aus Kostengründen liegt im Interesse der Branche, die Forschung nach einer werkstoffseitigen Lösung fortzusetzen, die nicht den Einsatz von kostspieligen metallischen Werkstoffen oder von Keramik beinhaltet. Die Rolle, die den einzelnen in geringem Gehalt vorhandenen Legierungselementen des Alloy 601 und den Phasen in der Oxidschicht, insbesondere dem Mangan-Spinell, bei dem Korrosionsmechanismus des Metal-Dusting zukommt, ist noch nicht geklärt. Zukünftige Forschungen sollten diese Fragestellung bearbeiten.

Inhaltsangabe:

1	Zusammenfassung	7
2	Einleitung	8
3	Durchgeführte Arbeiten	12
3.1	Projektteil A: Konstruktion und Test von Mischeinrichtungen	12
3.1.1	Projektteil A.1: Entwurf, Konstruktion und Herstellung von Mischeinrichtungen	13
3.1.2	Projektteil A.1 und A.3: Funktionsprüfung der Testmischeinrichtungen und Korrosionstest mit HEL schwefelarm	23
3.1.3	Projektteil A.2: Sondenmessungen, Gasanalyse im Flammenrohr	25
3.2	Projektteil B: Voroxidation und Metal-Dusting-Test voroxidiertes Werkstoffe ..	27
3.2.1	Projektteil B.1: Oxidationsversuche mit Werkstoffproben.....	27
3.2.2	Projektteil B.3: Voroxidation von Rezirkulationsaufsätzen	34
3.2.3	Projektteil B.4: Korrosionstest der voroxidierten Rezirkulationsrohre in einer Metal-Dusting-Prüfeinrichtung	41
4	Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse	44
5	Fazit	46
6	Literaturverzeichnis	47

Verzeichnis der Bilder

Abbildung 1:	links: Prinzipskizze einer modifizierten Low-NO _x - Mischeinrichtung mit Rezirkulationsaufsatz, rechts: Angriff am Austritt eines Flammenrohres verursacht durch Metal-Dusting nach 357 h Betrieb mit Heizöl-EL-1-schwefelarm	9
Abbildung 2:	Strömungsführung in einem Drallbrenner.....	13
Abbildung 3:	Schematisierter Schnitt durch die Testmischeinrichtung	14
Abbildung 4:	Mischkopf für die Testmischeinrichtung.....	15
Abbildung 5:	Versuchsbrenner mit Testmischeinrichtung bis 25 kW	16
Abbildung 6:	Luftdüse mit Drallgitter.....	17
Abbildung 7:	links: Modular aufgebauter Labor-Mischkopf für die Leistungsabstimmung der Luftdüse, rechts: der betriebsfertige Mischkopf	18
Abbildung 8:	links: Der Original Test-Mischkopf mit verdrallter Luftführung mit Blick in Strömungsrichtung auf das Drallgitter	19

Abbildung 9:	links: Blick auf die verstellbare Rezirkulationsöffnung. Der offene Abstand zwischen dem Boden der Topfblende und der Flammrohrkante bestimmt den Anteil der Stickoxidemissionen.	20
Abbildung 10:	links: Der einbaufertige Mischkopf mit aufgespanntem Führungsring rechts: Blick stromaufwärts auf das Adapterrohr mit integriertem Mischkopf. Die Topfblende ragt aus dem eingezogenen Adapterrohr in die Rezirkulationsöffnungen hinein und deckt diese etwa zur Hälfte ab. Zum besseren Einblick wurde das Flammenrohr bis auf einen Restring abgetrennt.	21
Abbildung 11:	Dimensionen der Testmischeinrichtung 14-25 kW	21
Abbildung 12:	Modular aufgebaute Drallbrenner-Mischköpfe mit Sekundärluftunterstützung. links: Mischkopf mit unverdrallter Sekundärluft über drei Düsenröhrchen zugeführt, rechts: Mischkopf mit verdrallter Sekundärluft, zugeführt über drei aufgestellte Luftleitflügel in der Topfblende	22
Abbildung 13:	Brennerprüfstände im MEKU-Labor. Neue Blaubrennerentwicklungen von 14 bis 70 kW im Test. Links im Bild der Kessel-Brenner Prüfaufbau für den Langzeitversuch mit Heizöl EL schwefelarm	23
Abbildung 14:	Leistungsdiagramm der Testbrenner bis 25 kW	24
Abbildung 15:	Mischeinrichtung MBK mit Flammenrohr F80: Kohlenwasserstoffkonzentration in Propanäquivalent gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb.....	26
Abbildung 16:	Axialmischeinrichtung mit Flammenrohr F80: Kohlenwasserstoffkonzentration in Propanäquivalent gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb.....	26
Abbildung 17:	Fließbild der Anlage für die Voroxidation der Werkstoffproben	27
Abbildung 18:	Standardproben für die Voroxidationsversuche.....	28
Abbildung 19:	Zeit-Temperatur-Profil der Voroxidationsglühungen.....	29
Abbildung 20:	Elementverteilungsbilder von zwei Stellen der Werkstoffprobe aus Alloy 602, die 4 h in Ar-5 Volumen-% H ₂ bei 1100 °C geglüht worden war. Die Probe ist von Aluminiumoxid bedeckt, das streifenförmig von Chromoxid durchzogen ist.	33
Abbildung 21:	Zeit-Temperatur-Profil der Voroxidationsglühungen mit dem Glühkasten im Kammerofen	35
Abbildung 22:	Übersicht über die Versuche mit den Aufsätzen aus Alloy 601NCF mit Außendurchmesser 75 mm in der Metal-Dusting-Prüfeinrichtung	42
Abbildung 23:	Übersicht über die Versuche mit den Aufsätzen mit Außendurchmesser 70 mm in der Metal-Dusting-Prüfeinrichtung. Die mit dem Buchstaben P bezeichneten Aufsätze bestanden aus Alloy 601IN, die Aufsätze V701 und N1 aus Alloy 601NCF.	43
Abbildung 24:	Analog zu den Testbrennern entwickelte Mischeinrichtungen für einen Leistungsbereich von 32 bis 70 kW, werden für den Feldversuch vorbereitet	45

Abbildung 25: Leistungsdiagramm der Testbrenner bis 70 kW	45
Abbildung 26: Dimensionen der Testmischeinrichtung bis 70 kW	46

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1: Übersicht über die vorgesehenen Arbeitspakete des Projektes	11
Tabelle 2: Leistungsdaten der Testbrenner bis 25 kW Die Werte wurden auf den Prüfflammrohren mit Ø 220 und 300 mm im Umkehrbetrieb und bei einem Feuerraumdruck von ± 0 hPa ermittelt.	24
Tabelle 3: Zusammensetzungstoleranzen der untersuchten Legierungen ^{a)} nach Norm EN 10095, ^{b)} nach Norm EN10302	28
Tabelle 4: Ofenatmosphären und Glühtemperatur der Voroxidationsglühungen der drei Legierungen Alloy 601, Alloy 617 und Alloy 602 zur Erzeugung einer Chromoxidschicht	30
Tabelle 5: Ofenatmosphären und Glühtemperaturen der Voroxidationsglühungen der Legierungen Alloy 602 zur Erzeugung einer alpha-Aluminiumoxidschicht	30
Tabelle 6: Ergebnis der Röntgenanalyse und Messung der Massenänderung Δm (± 60 µg) der voroxidierten Werkstoffproben Reflexe hoher +++, mittlerer ++, niedriger + Intensität, keine Reflexe–	32
Tabelle 7: Ergebnis der Röntgenanalyse und Messung der Massenänderung der voroxidierten Werkstoffproben aus Alloy 602 Reflexe hoher +++, mittlerer ++, niedriger + Intensität, keine Reflexe –	32
Tabelle 8: Übersicht über die Voroxidationsglühungen von ganzen Rezirkulationsaufsätzen im Kammerofen	36
Tabelle 9: Übersicht über die Ergebnisse der Messung der Massenzunahme und der Phasenanalyse mit Röntgenbeugung der im Kammerofen voroxidierten Standardproben	38
Tabelle 10: Übersicht über die Ergebnisse der Auswertung der Elementverteilungsbilder, der Oberflächen-Linienprofile und der Kalottenschliffe der im Kammerofen voroxidierten Standardproben.....	39
Tabelle 11: Übersicht über die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie in Draufsicht der im Kammerofen voroxidierten Standardproben.....	40
Tabelle 12: Leistungsdaten der Testbrenner bis 70 kW Werte ermittelt auf Prüfflammrohr-Ø 300 mm im Umkehrbetrieb Feuerraumdruck ± 0 hPa	44

1 Zusammenfassung

Im Forschungsvorhaben wurden zwei Ansätze zur Lösung des durch Metal-Dusting verursachten Korrosionsproblems bei Rezirkulationsbrennern untersucht. In verschiedenen Bauformen von Rezirkulationsbrennern hatte die Korrosion durch Metal-Dusting bei der Verwendung von schwefelarmem Heizöl zu intolerablen Schäden an den Flammenrohren der Rezirkulationsbrenner geführt. Die Lösungsansätze dieses Projektes waren 1. eine Beeinflussung der Strömungsführung in der Mischeinrichtung des Brenners zur Vermeidung der Bedingungen, bei denen Metal-Dusting am Flammenrohr auftreten kann, 2. die Erzeugung einer Resistenz gegen Metal-Dusting bei der derzeit eingesetzten kostengünstigen Hochtemperaturlegierung Alloy 601 durch eine Voroxidation. Im Vorhaben wurde eine Mischeinrichtung für den Leistungsbereich 14 bis 25 kW für Rezirkulationsbrenner entwickelt und gefertigt. Dabei handelt es sich um die Optimierung eines von MEKU bereits eingesetzten Mischkonzeptes, bei dem die Verbrennungsluft verdrallt zugeführt wird. Sowohl die Betriebsstabilität als auch die Einhaltung der Grenzwerte für die Kohlenmonoxid- oder Stickoxid-Emissionen wurden für dieses Modell sichergestellt. Das Ziel der Entwicklung war eine wesentliche Reduzierung des Gefahrenpotentials für das Auftreten der Korrosionsform Metal-Dusting. Der Nachweis dafür, dass die Modellmischeinrichtung dieses Ziel erreicht, wurde durch Messung der Zusammensetzung der Atmosphäre im Flammenrohr während des stationären Brennerbetriebs erbracht. Bei der entwickelten Mischeinrichtung ist die Kohlenstoffaktivität, die die treibende Kraft des Metal-Dusting darstellt, nur in einem räumlich eng begrenzten Bereich erhöht und überschreitet in diesem Bereich einen kritischen Wert nicht. In einem Testlauf der Mischeinrichtung mit schwefelarmem Heizöl blieb das Flammenrohr schadensfrei. Das Herzstück der Mischeinrichtung ist ein Mischkopf, der an die Bauformen anderer Hersteller angepasst werden kann. Von der Mischeinrichtung wurden auch zwei Varianten mit zweistufiger Luftkühlung entwickelt, die den höheren Leistungsbereich von 32 kW bis 70 kW abdecken. Es zeigte sich, dass bei der zweistufigen Luftzuführung weiterer Entwicklungsbedarf besteht, da weniger gute Werte als für die einstufige Mischeinrichtung gemessen wurden.

Im Forschungsvorhaben konnte mit einer Glühung bei 900 °C in Luft, einer N₂-H₂-H₂O- oder einer Ar-H₂-H₂O-Atmosphäre eine geschlossene Oxidschicht in der industriell praktikablen Glühzeit von 4 h auf Rohren aus Alloy 601 erzeugt werden. Mit diesen Rohren wurden in einem Metal-Dusting-Prüfbrenner Korrosionstests durchgeführt. Der Korrosionsangriff setzte gegenüber den Beobachtungen bei unbehandelten Rohren verzögert ein, wurde aber durch die Voroxidation nicht verhindert. Die Voroxidation des Alloy 601 ist daher als Maßnahme zur Lösung des Korrosionsproblems nicht geeignet.

Aus Kostengründen liegt im Interesse der Branche, die Forschung nach einer werkstoffseitigen Lösung fortzusetzen, die nicht den Einsatz von kostspieligen metallischen Werkstoffen oder von Keramik beinhaltet. Die Rolle, die den einzelnen in geringem Gehalt vorhandenen Legierungselementen des Alloy 601 und den Phasen in der Oxidschicht, insbesondere dem Mangan-Spinell, bei dem Korrosionsmechanismus des Metal-Dusting zukommt, ist noch nicht geklärt. Zukünftige Forschungen sollten diese Fragestellung bearbeiten.

Das vorliegende Forschungsvorhaben wurde in Kooperation mit dem Oel-Wärme-Institut gGmbH, Herzogenrath durchgeführt. Die Autoren danken der Deutsche Bundesstiftung Umwelt, die das Projektes unter dem Aktenzeichen 22750 gefördert hat.

2 Einleitung

Zur Befeuerung moderner Öl-Heizungsanlagen im Bereich der Gebäudebeheizung werden vorzugsweise schadstoffarme Rezirkulationsbrenner eingesetzt. Hierbei handelt es sich im Besonderen um modifizierte Low-NO_x-Brenner oder Blaubrenner, deren Mischeinrichtungen typischerweise mit Rezirkulationsaufsätzen oder Flammenrohren versehen sind. Diese thermisch hochbelasteten, in allen Fällen rohrförmigen Bauteile, dienen unter anderem der Erzeugung und Aufrechterhaltung eines für die Schadstoffminimierung notwendigen Mindest-Abgasrezirkulationsstromes und sind daher für einen einwandfreien Brennerbetrieb unverzichtbar. Durch die Rezirkulation von Abgasen wird die Flammentemperatur gesenkt und dadurch eine Reduktion der thermisch bedingten NO_x-Emissionen erreicht. Mit dem Ziel auch die Emission des schädlichen Schwefeldioxids zu reduzieren und insbesondere den Anforderungen der Öl-Brennwerttechnik zu genügen, wird seit Anfang 2004 neben dem bisher üblichen Heizöl EL-1-Standard mit Schwefelgehalt bis 2000 mg/kg das Produkt **Heizöl EL-1-schwefelarm** mit Schwefelgehalt bis 50 mg/kg (DIN 51 603-1) angeboten.

Durch den reduzierten Brennstoffschwefelgehalt des schwefelarmen Heizöls werden die Schwefeldioxidemissionen um den Faktor 40 gesenkt. Durch den Einsatz hoch-effizienter Anlagentechniken wie der Brennwerttechnik bei der Gebäudebeheizung, können die Anforderungen der Energiesparverordnung ENEC-2002, die als ein zentrales Element des Klimaschutzprogrammes der Bundesregierung anzusehen ist, erfüllt werden. Die Brennwerttechnik nutzt den Wärmeinhalt des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes und steigert dadurch den Wirkungsgrad bei der Wärmeabgabe um 10%. Hierdurch werden die spezifischen CO₂-Emissionen um schätzungsweise 6 % vermindert. Erst durch die Verfügbarkeit von schwefelarmen Heizölqualitäten sind Heizungsanlagen mit Öl-Brennwerttechnik auf dem Markt konkurrenzfähig, denn die Verwendung dieser Heizölqualität reduziert die Kosten sowohl bei Neuanschaffung als auch bei Betrieb der Anlagen aus den folgenden Gründen:

Bei der Brennwerttechnik fällt wegen der Nutzung der Kondensationswärme des im Abgas enthaltenen Wasserdampfes Kondensat an. Bei Unterschreiten des Säuretaupunktes entsteht im Falle schwefelhaltiger Brennstoffe Schwefelsäure, die sich im Kondensat löst. Bei gängigen Standardheizölen EL mit Schwefelgehalten bis zu 2000 mg/kg muss das Kondensat vor Einleitung in das Abwassersystem in einer Neutralisationsanlage neutralisiert werden. Bei Einsatz von schwefelarmem Heizöl liegt der pH-Wert des Kondensats nur wenig unter 7. Eine Einleitung in das öffentliche Abwassersystem ist ohne vorherige Neutralisation zugelassen (Arbeitsblattes A 251 der Abwassertechnischen Vereinigung ATV), wodurch eine Neutralisationsanlage und die damit verbundenen Kosten wegfallen. Die bei Standardheizöl auftretenden Verunreinigungen und Ablagerungen durch Produkte des Säureangriffs im Kesselbereich werden weitgehend vermieden. Dadurch wird zum einen eine verlängerte Lebensdauer der Geräte erreicht. Zum anderen ergibt sich ein gleich bleibend höherer Wirkungsgrad, da die Wärmeübertragung nicht durch die Korrosionsrückstände auf den Kesselwänden behindert wird. Zudem können die Abgas führenden Komponenten der Öl-Feuerungsanlagen aufgrund des nicht aggressiven Kondensats aus kostengünstigen Materialien hergestellt werden.

Im Vorfeld der Einführung des schwefelarmen Heizöls wurden Verbrennungsversuche mit handelsüblichen Brennern durchgeführt. Dabei wurden an metallischen Flammenrohren von Low-NO_x-Rezirkulationsbrennern Korrosionsschäden beobachtet, die durch Metal-Dusting verursacht waren, Abb. 1. Derartige Schäden waren bei der Verbrennung der Standardheizölqualität mit Schwefelgehalten von 500 ppm und darüber in Rezirkulationsbrennern nicht aufgetreten. Das Metal-Dusting ist eine Form der Aufkohlung von Nickel- und Eisenbasislegierungen, die in kurzer Zeit zu einer Zerstörung des Materials führt. Dieses zurzeit ungelöste Korrosionsproblem bei den Flammenrohren steht der Verwendung der schwefelarmen Heizölqualitäten entgegen.



Abbildung 1: links: Prinzipskizze einer modifizierten Low-NO_x-Mischeinrichtung mit Rezirkulationsaufsatz, rechts: Angriff am Austritt eines Rezirkulationsaufsatzes verursacht durch Metal-Dusting nach 357 h Betrieb mit Heizöl-EL-1-schwefelarm

Dem vorliegenden Entwicklungsprojekt vorangegangene Untersuchungen am OWI an im Markt dominanten, prinzipiell unterschiedlichen Verbrennungssystemen haben ergeben, dass an den betreffenden Rezirkulationsaufsätzen und Flammenrohren Korrosionsschäden durch Metal-Dusting auftreten kann, wenn lokal aufkohlende - d.h. brennstoffreiche und gleichzeitig sauerstoffarme - Gasatmosphären vorliegen. Die Analyse der Messprotokolle ergab einen ursächlichen Zusammenhang zwischen Korrosionsneigung und der Strömungsführung im Mischsystem. Insbesondere bei Rezirkulationsblaubrennern mit verdrallt zugeführter Verbrennungsluft wurde kein Metal-Dusting beobachtet. Diese Erkenntnis ist die Grundlage für einen konstruktiven Lösungsansatz. Im Rahmen des Projektes sollte untersucht werden, welche **Möglichkeiten für neu konstruierte Mischeinrichtungen von Heizölbrennern bestehen, die Bedingungen, die das Metal-Dusting begünstigen, strömungstechnisch zu vermeiden, und welche Anforderungen an die Konstruktion daraus folgen.** Der Fokus der konstruktiven Entwicklung bei MEKU zielte auf eine Optimierung der eigenen Mischeinrichtung und auf Alternativkonzepte für Bauformen anderer Hersteller, die gegebenenfalls in eine Serienfertigung übernommen werden können.

Eine Neukonstruktion der Brenner ist für die Hersteller mit erheblichen Investitionen verbunden. Daher wird eine **werkstoffseitige Lösung** bevorzugt, bei der die Flammenrohre aus korrosionsresistentem Material bestehen. Für die im Markt befindlichen Anlagen kann eine Änderung der Verbrennungsführung ohnehin nicht durchgeführt werden. Hier ist ausschließlich die werkstoffseitige Lösung denkbar, bei der das Flammenrohr durch ein resistentes Ersatzteil ausgetauscht wird.

Abschätzungen führen zu dem Ergebnis, dass bis zu 20 % von insgesamt 6,4 Millionen Anlagen im Bestand aufgrund ihrer Bauweise potenziell betroffen sind. Aus diesem Grund sollte im Projekt geprüft werden, ob **die kostengünstigen und bewährten metallischen Hochtemperaturwerkstoffe**, aus denen zurzeit der überwiegende Teil der Flammenrohre gefertigt wird, nach **einer Voroxidation** gegen den Korrosionsangriff beständig sind. Die Hochtemperaturlegierungen werden vor einem Korrosionsangriff durch eine Oxidschicht geschützt, die natürlich beim Betrieb aufwächst. Auf neuen Flammenrohren ist diese Oxidschicht noch nicht vorhanden. Der Werkstoff ist in diesem Zustand besonders gefährdet. Daher wurde angenommen, dass mit einer kontrollierten Voroxidation ganzer Flammenrohre durch geeignete Glühung, eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit und der Lebensdauer erreicht werden kann.

Das Projekt war in zwei Projektteile mit mehreren Arbeitspaketen eingeteilt. Eine Übersicht über die einzelnen vorgesehenen Arbeitsschritte gibt die Tabelle 1.

In einem Funktionstest waren Schwachstellen der Konstruktion zu ermitteln und in einem iterativen Prozess die optimale Ausführung des jeweiligen Modells zu entwickeln. Eine betriebssichere Ausführung der Modelle war ans OWI zu versenden für die Messung der Partialdrücke von Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff im Flammenrohr. Damit sollte festgestellt werden, wieweit durch die konstruktiven Maßnahmen eine Absenkung der Kohlenstoffaktivität im kritischen Bereich erreicht wurde. Die optimierten Modell-Mischeinrichtungen sollten mit unbehandelten Flammenrohren bei MEKU unter Verwendung schwefelarmer Heizölqualitäten in Langzeitverbrennungsversuchen mit ca. 100 h Betriebsstunden betrieben werden, um den Erfolg der konstruktiven Maßnahmen nachzuweisen. Es sollten schließlich Kriterien generiert werden für die Konstruktion von Mischeinrichtungen, die für eine Verwendung von schwefelarmem Heizöl geeignet sind.

Projektteil B war zeitlich parallel zu Projektteil A am Oel-Wärme-Institut durchzuführen.

Es sollte ein Glühverfahren mit geeigneter Temperatur und Ofenatmosphäre für die Voroxidation von Nickelbasis-Hochtemperaturlegierungen entwickelt werden. Dazu mussten Glühversuche und Analysen der erhaltenen Oxidschichten durchgeführt und die Korrosionsbeständigkeit des voroxidierten Werkstoffes mit der Beständigkeit des unbehandelten Werkstoffes unter realen Bedingungen in einer geeigneten Prüfeinrichtung verglichen werden. Im Anschluss an diese Vorversuche war die Durchführbarkeit und Wirksamkeit der Glühung auch für den Fall der Anwendung auf vollständige Flammenrohre nachzuweisen.

Als Werkstoffproben in Arbeitspaket B.2 waren Flammenrohrsegmente mit Schweißnaht vorgesehen. Diese sollten nach der Voroxidation in einer Metal-Dusting-Prüfapparatur in deren Rezirkulationsaufsatz montiert werden. Es war beabsichtigt auf diese Weise mehrere voroxidierte Segmente gleichzeitig zu testen. Es zeigte sich aber, dass mit dieser Vorgehensweise keine zuverlässigen, reproduzierbaren Ergebnisse erhalten werden konnten. Die Prüfungsergebnisse waren nur reproduzierbar, wenn ganze Rezirkulationsaufsätze der Prüfeinrichtung voroxidiert und getestet wurden. Es wurde daher Rezirkulationsaufsätze bei Meku aus der Legierung Alloy 601 gefertigt, voroxidiert und getestet. Diese Arbeiten sind dem Arbeitspaketen B.3 und B.4 zuzuordnen und das Arbeitspaket B.2 -, in dem auch die Prüfung voroxidierten Werkstoffproben der Legierung Alloy 617 geplant war, - war nicht in vorgesehener Weise durchführbar. Da die Ergebnisse der Tests mit der Prüfeinrichtung eindeutig zeigten, dass mit einer Voroxidation die Korrosion nicht verhindert werden kann, bestand keine Notwendigkeit weitere Versuche mit Flammenrohren anderer Rezirkulationsbrenner durchzuführen.

Tabelle 1: Übersicht über die vorgesehenen Arbeitspakete des Projektes

Projektteil A	Konstruktion und Test von Mischeinrichtungen
Arbeitspaket A.1	Entwurf, Fertigung und Funktionstest von Mischeinrichtungen (MEKU) <ul style="list-style-type: none"> • Entwurf der einzelnen Mischeinrichtungen • Fertigung der Mischeinrichtungen (Prototypen) • Funktionstest • Modifikation der Modelle • Fertigung und Versand der betriebssicheren Mischeinrichtungen an das OWI für die Sondenmessungen
Arbeitspaket A.2	Sondenmessungen, Gasanalyse im Flammenrohr (OWI) <ul style="list-style-type: none"> • Sondenmessung an den Mischeinrichtungen bei OWI • eventuell Konstruktionsänderungen
Arbeitspaket A.3	Korrosionstest mit den Mischeinrichtungen (MEKU) <ul style="list-style-type: none"> • Betrieb der Mischeinrichtungen mit unbehandelten Flammenrohren unter Verwendung von Heizöl EL schwefelarm
Projektteil B	Voroxidation und Metal-Dusting-Test voroxidierter Werkstoffe
Arbeitspaket B.1	Oxidationsversuche mit Werkstoffproben (OWI) <ul style="list-style-type: none"> • Probenpräparation • Einrichtung eines Laborofens für das Glühen der Werkstoffproben • Durchführung von Glühversuchen mit verschiedenen Ofenatmosphären und Glühzeiten • Metallographische und Mikroanalytische Untersuchungen der oxidierten Werkstoffproben
Arbeitspaket B.2	Korrosionstest – voroxidierte Werkstoffproben (OWI) <ul style="list-style-type: none"> • Konstruktive Anpassung eines Metal-Dusting-Prüfstandes für die Aufnahme der Werkstoffproben • Durchführung der Korrosionstests • Mikroanalytische Untersuchungen der Proben aus den Korrosionstests
Arbeitspaket B.3	Voroxidation von Flammenrohren (OWI) <ul style="list-style-type: none"> • Einrichtung des Kammerofens für die Glühung von Rohren • Fertigung von Flammenrohren • Durchführung von Voroxidations-Glühungen
Arbeitspaket B.4	Korrosionstest – voroxidierte Flammenrohre (OWI) <ul style="list-style-type: none"> • Korrosionstest der voroxidierten Flammenrohre im Metal-Dusting-Prüfstand • Langzeittests • Mikroanalytische Untersuchung der Proben

In Projektteil A sollten Mischeinrichtungen für einen Leistungsbereich von 14 kW bis 25 kW mit unterschiedlichen Strömungsführungen entworfen, gefertigt und bis zur Betriebssicherheit entwickelt werden. Die Modell-Mischeinrichtungen mussten die für eine schadstoffarme Verbrennung geforderten niedrigen NO_x- und CO-Emissionswerte einhalten. Die Möglichkeit einer Beeinflussung der Strömungsfelder war über

- die Positionierung und Dimensionierung der Luftdüse mit Drall,
- die ergänzende Zuführung unverdrallter Verbrennungsluft,
- verschiedene Mengenverhältnisse zwischen verdrallter und unverdrallter Verbrennungsluft,
- die Anordnung und Geometrie der Rezirkulationsöffnungen,
- die Form und Dimension des Flammenrohres

gegeben.

3 Durchgeführte Arbeiten

3.1 Projektteil A: Konstruktion und Test von Mischeinrichtungen

Hintergrund und Ziel der Entwicklung der Mischeinrichtung

Bei Rezirkulationsblaubrennern mit verdrallt zugeführter Verbrennungsluft war bisher kein Metal-Dusting beobachtet worden. Die intensivere Luft-Brennstoffaufbereitung - begünstigt durch den auferlegten Drallimpuls - mindert offensichtlich die Bildung hoher Konzentrationen gefährdender Gase im Flammenrohr, insbesondere in den Flammenrohr-Innenseiten. Möglicherweise sind die strömungstechnischen Vorgänge und Prozessabläufe, die der Entstehung von Metal-Dusting entgegen wirken, prinzipiell identisch mit jenen, die zur Minimierung der CO- und NO_x-Emissionen im Abgas beitragen, mithin wenig Kohlenwasserstoffe im Flammenrohr aufweisen. Strömungstechnische Optimierungsmaßnahmen zur Vermeidung von Metal-Dusting, stehen somit der gewünschten Schadstoffabsenkung gemäß den Anforderungen der BImSchV nicht entgegen.

Ziel dieses Projektteils war es, an Hand von Testmischeinrichtungen Drallbrenner verfahrenstechnisch und konstruktiv so weiter zu entwickeln und auszulegen, dass sie folgende Anforderungen erfüllen:

- Brennerleistung 14 bis 25 kW, bei max. 80 mm Flammrohrdurchmesser
- Stabiles Betriebsverhalten und zuverlässiges Unterschreiten der Emissionsgrenzwerte an allen gängigen Öl-Heizkesselausführungen
- Vermeidung von Metal-Dusting an den Flammenrohren bei Verwendung von Heizöl EL schwefelarm
- Einsetzbar mit beweglicher oder fest abgestimmter Rezirkulationseinstellung

3.1.1 Projektteil A.1: Entwurf, Konstruktion und Herstellung von Mischeinrichtungen

Rezirkulationsblaubrenner mit verdrahter Luftführung (Drallbrenner)

Der Drallbrenner besteht in seiner einfachsten Form aus einem am Brennergehäuse angebrachten Adapterrohr mit einem darin angeordneten Düsenstock und einem sich an das Adapterrohr anschließenden Flammenrohr, siehe Abbildung 2. Der Innenraum des Flammenrohres ist gegen den Innenraum des Adapterrohres durch eine Trennblende verschlossen. Koaxial zu einer zentralen Öffnung in der Trennblende ist auf der stromauf liegenden Seite der Blende eine Drallkammer vorgelagert, die den Düsenstock mit der Öldüse mantelförmig umschließt. Die vorkomprimierte Verbrennungsluft wird über die Drallkammer geführt und in Rotation versetzt, bevor sie - gemeinsam mit dem zugeführten Ölspray - aus der zentralen Öffnung der Trennblende austritt und in das stromabseitig angeordnete Flammenrohr einströmt. Der Verbrennungsprozess findet danach fast ausschließlich im Flammenrohr statt. Das Flammenrohr ist im Bereich des Anschusses an das Adapterrohr über den Umfang mit gleichmäßig verteilten Öffnungen versehen. Rauchgase, die über diese Öffnungen in den Verbrennungsprozess zurückgeführt werden, minimieren die Flammentemperatur und wirken dadurch der Entstehung von thermischen NO_x entgegen. Daneben werden die Tröpfchen des zugeführten Ölsprays durch das relativ heiße Rauchgas weitestgehend verdampft, mit dem Ergebnis, dass das Öl-Luft-Gemisch, wie bei einem Gasbrenner, mit blauer Flamme verbrennt.

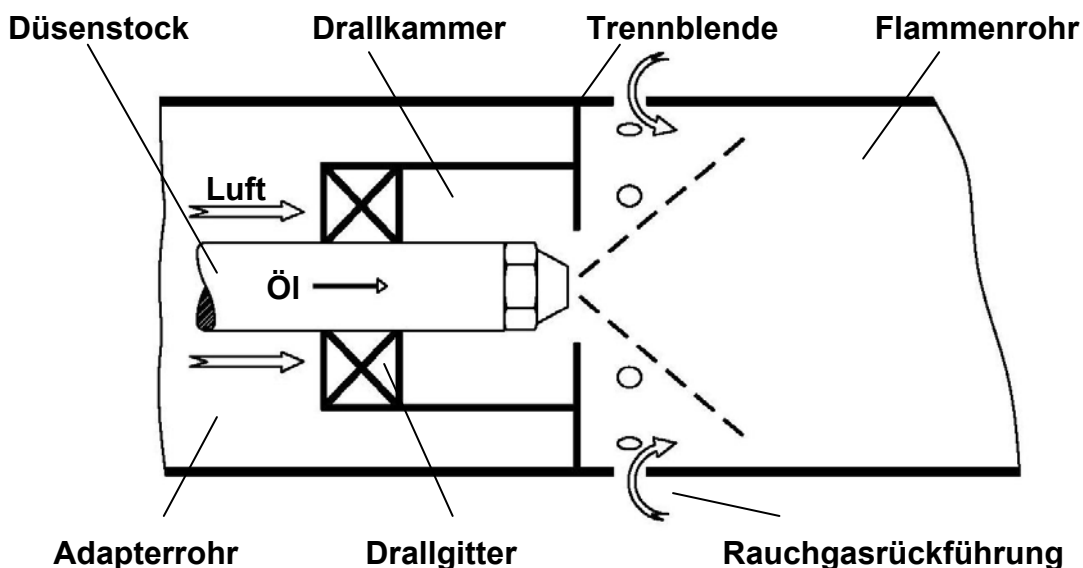
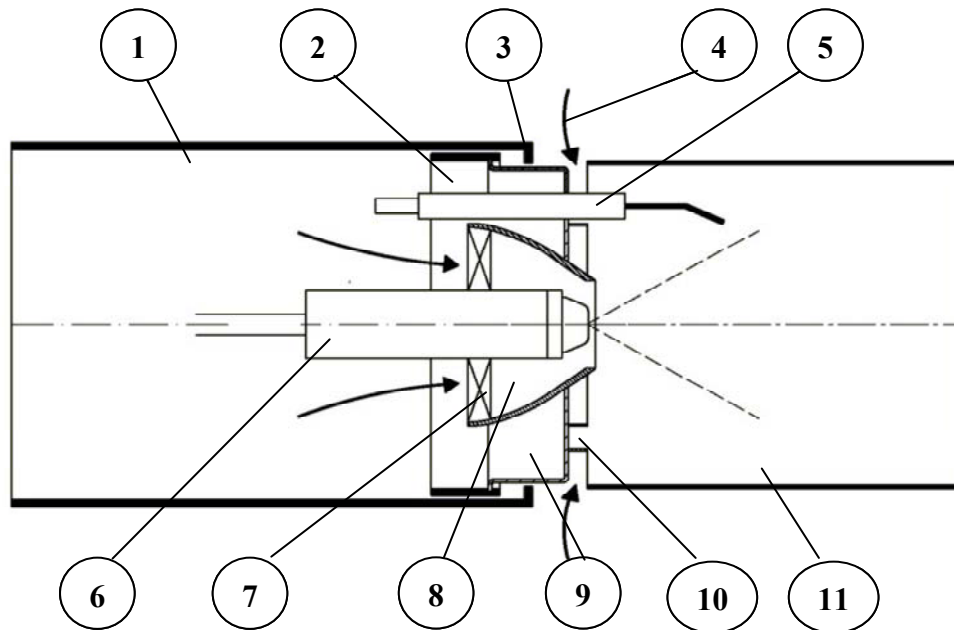


Abbildung 2: Strömungsführung in einem Drallbrenner

Entwurf und Konstruktion von Testmischeinrichtungen

Der Entwurf des Rezirkulationsblaubrenners mit verdrahter Luftführung orientierte sich maßgeblich an funktionellen und geometrischen Grundmerkmalen markteingeführter Bauformen anderer Hersteller, mit dem Ziel, vorteilhafte, strömungsspezifische Eigenschaften, die die Vermeidung von Metal-Dusting unterstützen, auf die

betreffenden Verbrennungssysteme unmittelbar konstruktiv übertragen zu können. Die Ausgangsbasis zu diesem Brennerkonzept war eine artverwandte Mischeinrichtung, die ursprünglich bei MEKU entwickelt wurde. Diese bekannte Mischeinrichtung kann nur in Verbindung mit Brennern, die mit einer axialen Düsenstockverstellung ausgestattet sind, vorteilhaft eingesetzt werden. Bei den neu entwickelten Drallbrennern konnte diese Einschränkung aufgehoben und die Kompatibilität auch auf Brenner mit federbelastetem Düsenstock ausgeweitet werden.



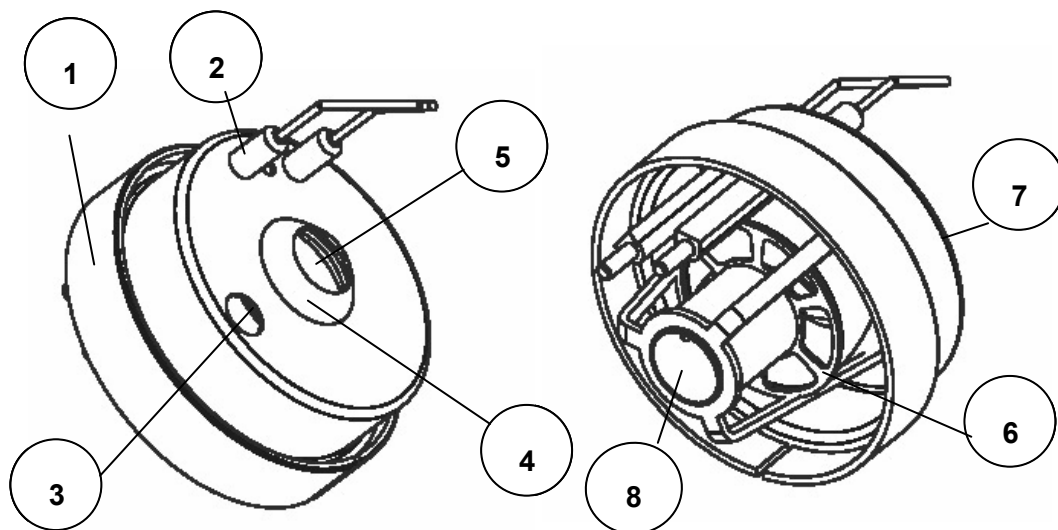
- 1 Adapterrohr
- 2 Metallischer Mischkopf- Führungsring (dient auch als Anschlagring bei federbelastetem Düsenstock)
- 3 nach innen gestülpte Adapterrohrkante
- 4 verstellbare Rezirkulationsöffnungen
- 5 kombinierte Zünd- und Ionisationselektroden (alternativ)
- 6 Düsenstock mit Brennstoffdüse
- 7 Drallgitter
- 8 Luftdüse (Drallkammer)
- 9 Topfblende
- 10 Verbindungsstreben
- 11 Flammenrohr

Abbildung 3: Schematisierter Schnitt durch die Testmischeinrichtung

Die Testmischeinrichtung, siehe Abbildung 3, weist ein Adapterrohr mit einem brennerspezifischen Montageanschluss auf. Flammrohrseitig ist die Adapterrohrkante rechtwinklig nach innen eingezogen. Das Flammenrohr wird über vier Verbindungsstreben, die sich auf dem eingezogenen Rand abstützen mit dem Adapterrohr unlösbar verbunden. Die Abstände zwischen den Verbindungsstreben bilden die Rezirkulationsöffnungen, über die Verbrennungsgase aus dem Feuerraum in die Brennerflamme zurückgeführt werden. Der Mischkopf, siehe auch Abbildung 4, ist im

Adapterrohr axial verschiebbar gelagert, so dass der Durchtrittsquerschnitt der Rezirkulationsöffnungen einstellbar verändert werden kann. Dabei ist der Mischkopf über einen metallischen Führungsring gegen die Innenwand des Adapterrohres weitgehend abgedichtet. Der Führungsring weist eine axial durchgehende Trennfuge auf, um ein Blockieren des Mischkopfes im Adapterrohr durch auftretende Materialspannungen, auf Grund von Erwärmung oder Abkühlung, zu vermeiden. Der eingezogene Rand am Adapterrohr bildet einen mechanischen Anschlag für den axial verschiebbaren Führungsring, in welchem die Topfblende des Mischkopfes eingespannt ist. Der eingezogene Rand deckt hierbei die Trennfuge des Führungsringes ab und verhindert das Einströmen von Falschluf in das Flammenrohr. Der Mischkopf stellt eine kompakte Baugruppe dar, deren tragendes Element aus der Topfblende besteht, deren Boden in Richtung Flammenrohr weist. Durch eine zentrale Öffnung des Bodens ragt, einströmseitig gegen das Adapterrohr gerichtet, die mit der Topfblende unlösbar verbundene Dralldüse heraus. Stromauf vor der Dralldüse, befindet sich ein ebenfalls unlösbar angeordneter Halter mit Nabe für die Düsenstockaufnahme.

Der Mischkopf kann je nach Bedarf mit einer optischen- oder einer Ionisations-Flammenerkennung in Kombination mit den Zündelektroden bestückt werden.



- 1 Mischkopf – Führungsring. 2 Kombinierte Zünd- und Ionisationselektroden (alternative). 3 Lichtrohr (alternativ).
 4 Luftdüse (Drallkammer). 5 Luftdüsen-Austrittsöffnung. 6 Drallgitter.
 7 Topfblende. 8 Nabe für Düsenstockaufnahme

Abbildung 4: Mischkopf für die Testmischeinrichtung

Brennerauswahl

Zur Verwirklichung des Brennerkonzeptes mussten zunächst die Einzelkomponenten gemäß dem späteren Anforderungsprofil vorbereitet werden. Vier Basisbrenner, Abbildung 5, für die vorgesehenen Testaufbauten wurden bei MEKU komplettiert. Die dazu verwendeten leistungsoptimierten Brennergehäuse - ein inzwischen bewährtes

Serienprodukt - stammten aus einer früheren MEKU -Entwicklung und eigneten sich im besonderen Maße für das vorgesehene Entwicklungsvorhaben. Die Basisbrenner, versehen mit saug- und druckseitiger Luftregelung, zeichnen sich aus durch eine steile Gebläsekennlinie mit einem Kompressionsdruck von ca. 20 hPa gegen null Förderleistung. Ausgestattet mit typischen Blaubrand-Mischeinrichtungen erreichen die Brenner eine Maximalleistung von ca. 55 kW.



Abbildung 5: Versuchs Brenner mit Testmischeinrichtung bis 25 kW

Leistungsabstimmung der Drallerzeuger

Die luftdrallerzeugende Komponente, bestehend aus einer kegelartigen Drallkammer mit integriertem Drallgitter, stellt in der Mischeinrichtung das wichtigste Funktionselement dar. Daher kommt diesem Bauteil – im Nachfolgenden als Luftdüse bezeichnet - mit Abstand die größte Bedeutung zu. Die ins Verhältnis gebrachten, hydraulischen Querschnitte, also die Ein- und Ausströmöffnungen der Luftdüse in Kombination mit der zur Verfügung stehenden Gebläseluftleistung, entscheiden gemeinsam über die maximale Brenner-Wärmeleistung. Darüber hinaus ist die Luftdüse mitverantwortlich für die Güte aller Prozessabläufe in der Mischeinrichtung.

An zweiter Stelle der Betrachtung steht das Flammenrohr. Luftdüse und Flammenrohr ergänzen sich in einer Wechselbeziehung und stellen gemeinsam die Betriebsstabilität und das Emissionsverhalten des Drallbrenners sicher. Trotz guter Eigenstabilität, ist die Drallflamme auch unter günstigen Betriebsbedingungen eigenständig nicht lebensfähig. Erst in Verbindung mit einer eigenen, abgestimmten Brennkammer – nichts anderes ist das Flammenrohr - wird der Drallbrenner voll einsatzfähig. Um die Ergebnisse der vom OWI durchgeführten Gaskonzentrationsmessungen später verwerten zu können, waren die zulässigen Flammenrohrdurchmesser der Testbrenner auf 80 mm limitiert. In diesen

Fällen war also eine Abstimmung der Flammenrohre auf die Luftdüseneigenschaften über das erwähnte Durchmessermaß hinaus nicht möglich. Alle betriebsrelevanten Eigenschaften der Mischeinrichtungen, bis zu einer vorgesehenen Brennerleistung bis 25 kW, mussten also durch entsprechende Modifikationen an den Luftdüsen sichergestellt werden. Gestützt auf die Erfahrung früherer Untersuchungen, konnten die äußeren Dimensionen der benötigten Luftdüsen kurzfristig ermittelt werden. Die Wahl fiel auf zwei Düsendrößen mit einem Basisdurchmesser von 45 mm, eingezogen auf die Öffnungsdurchmesser von 17,5 und 19 mm, siehe Abbildung 6.

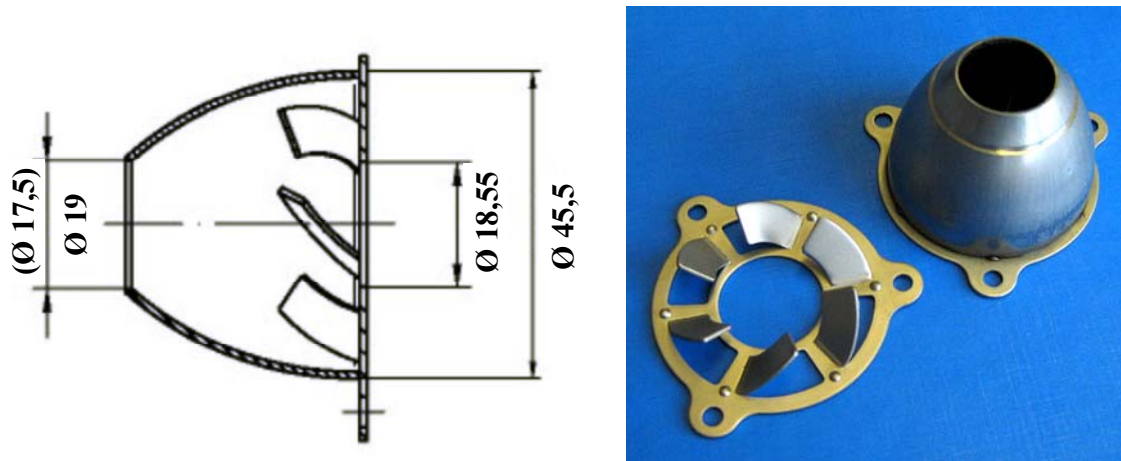


Abbildung 6: Luftdüse mit Drallgitter

Nach der Bestimmung der Luftdüsengrößen, galt die weitere Aufmerksamkeit dem Drallgitter. Das Drallgitter ist ein aus Dünnsblech gestanzter Gitterrahmen mit sechs Luftleitflügeln, die unter einem bestimmten Winkel in Strömungsrichtung hochgestellt sind. Der Gitterrahmen ist am Basisdurchmesser der Luftdüse angeordnet, wobei die Luftleitflügel in das Innere der Düse hineinragen. Mit einer Winkelkorrektur der Luftleitflügel werden der Strömungswiderstand durch das Drallgitter und gleichzeitig der Steigungswinkel der Tangentialströmung im Flammenrohr verändert. Dies zieht zwangsläufig eine Verlagerung sämtlicher Einstellparameter des Drallbrenners nach sich. Pauschal betrachtet liefern weiter geöffnete Luftleitflügel in allen Punkten bessere Verbrennungsergebnisse, jedoch verbunden mit der Gefahr einer erhöhten Neigung zum Flammenabriss. Zu wenig geöffnete Luftleitflügel können dagegen massive Betriebsstörungen verursachen. In Extremfällen bis hin zum völligen Versagen der Mischeinrichtung wegen Überhitzung.

Dank der positiven Eigenschaft des Flammrohres, die Stabilität der Brennerflamme zusätzlich zu unterstützen, können in allen Fällen die Luftleitflügel des Drallgitters so ausgelegt werden, dass jederzeit ein zuverlässiger, schadstoffarmer Brennerbetrieb sichergestellt ist.

Modular aufgebauter Mischkopf

Zur Leistungsabstimmung der Luftdüsen wurde ein modular aufgebauter Mischkopf entwickelt, der den beliebigen Austausch unterschiedlicher Luftdüsen ermöglichte, siehe Abbildung 7. Damit konnten schon vor der endgültigen Fertigstellung der

Testmischeinrichtungen alle Leistungsparameter simultan untersucht und abgeglichen werden. Die korrekte Auslegung eines Drallerzeugers mit Rücksicht auf alle in der Praxis auftretenden Einflussfaktoren kann theoretisch nur annähernd vorausbestimmt werden. Die Feinabstimmungen wurden unmittelbar am betriebsfertigen Brenner im Warmbetrieb vorgenommen. In der Praktischen Anwendung sind die Luftleitflügel des Drallgitters eben nur so weit zu öffnen, dass bei höchster Brennerleistung noch ein gewisser Sicherheitsabstand zu einem eventuell drohenden Flammenabriss gegeben ist. Diese Faustregel gilt, sobald die Flammrohrdimensionen, der Luftdüsendurchmesser und der anstehende Gebläsedruck der Verbrennungsluft vorab so aufeinander abgestimmt sind, dass bereits ein störungsfreier Brennerbetrieb möglich ist.

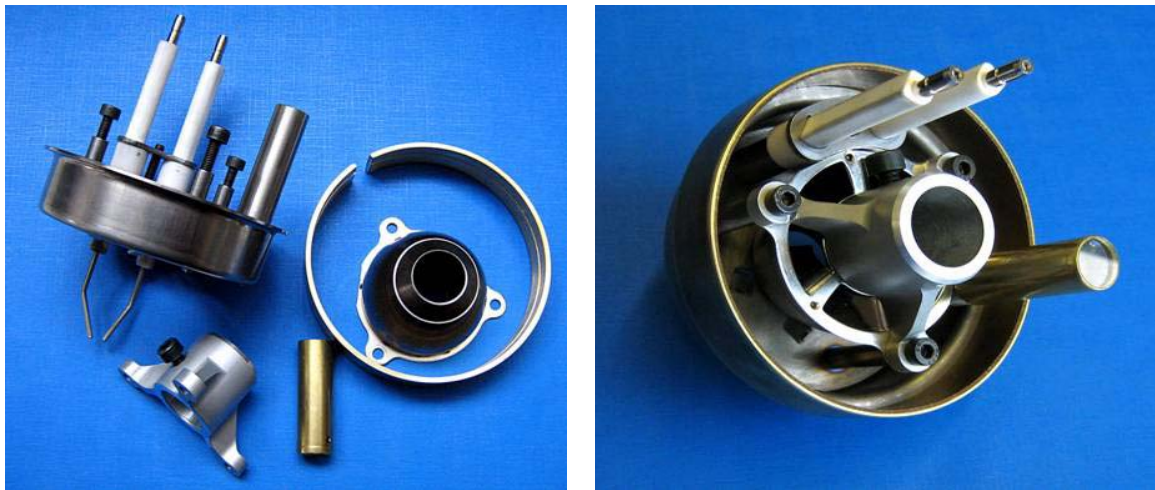


Abbildung 7: links: Modular aufgebauter Labor-Mischkopf für die Leistungsabstimmung der Luftdüse, rechts: der betriebsfertige Mischkopf

Durch diese Vorgehensweise wird nach den bisherigen Beobachtungen und Messungen das Auftreten von Metal-Dusting vermieden. Es kann angenommen werden, dass eine ungestörte Tangentialströmung niedriger Steigung besser geeignet ist, Kohlenwasserstoff-Gaskonzentrationen im Innenraum des Flammenrohres zu verringern, als eine Tangentialströmung mit hoher Steigung. Um vergleichende Strömungsuntersuchungen durchführen zu können, wurde im Rahmen des Forschungsvorhabens von MEKU eine Testmischeinrichtung mit unverdrallter axialer Luftführung entwickelt, siehe Abbildung 8 rechts. Mit Hilfe einer walzenförmigen Vorstaukammer mit Bohrungen wird eine Dosierung des Durchlasses der Verbrennungsluft erreicht. Die Vorstaukammer unterstützt den Flammenaufbau in der Startphase und verhindert Pulsationen. Der Basisaufbau entspricht dem des Mischkopfes mit Drallgitter in Abbildung 8 links. Die Mischköpfe können unmittelbar untereinander ausgetauscht und verglichen werden. Die Mischeinrichtung mit axialer unverdrallter Luftzuführung zeigte im Versuch im Vergleich zur MEKU Drallmischeinrichtung eine deutlich höhere Konzentration unverbrannter Kohlenwasserstoffe, insbesondere an der Flammenrohr-Innenseite. Bei völligem Fehlen einer Tangentialströmung ist ein auffälliger Sauerstoffmangel in den Randbereichen der Brennerflamme zu beobachten, während zum Flammenkern hin ein deutlicher Sauerstoffüberschuss erkennbar ist.

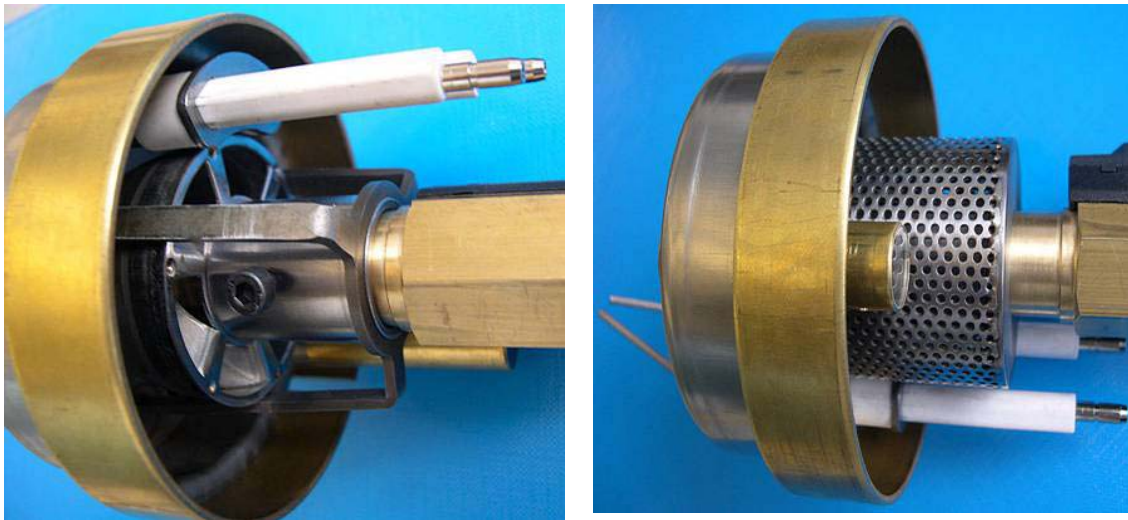


Abbildung 8: links: Der Original Test-Mischkopf mit verdrahter Luftführung mit Blick in Strömungsrichtung auf das Drallgitter
rechts: Mischkopf mit unverdrahteter Luftführung für vergleichende Strömungsuntersuchungen

Das Einregulieren der Rauchgasrezirkulation

Das Rückführen von Verbrennungsgasen aus dem Feuerraum in die Brennerflamme, führt unter unterschiedlichen Feuerraumbedingungen zu unterschiedlichen Verbrennungsergebnissen. Da in allen Fällen ein gleiches Ergebnis angestrebt wird, ist man gezwungen, durch geeignete Gegenmaßnahmen die Feuerraumeinflüsse möglichst weit zu eliminieren. Das geschieht vorzugsweise durch eine Volumenstromangleichung der rezirkulierenden Rauchgase, die über eine Querschnittsveränderung der Rezirkulationsöffnungen bewerkstelligt werden kann. Mit den Testmischeinrichtungen ist es technisch möglich, über die axial veränderbare Lage des Mischkopfes, eine zielorientierte Anpassung des Rezirkulationsvolumenstromes vorzunehmen, siehe Abbildung 9. Der Außendurchmesser der Topfblende des Mischkopfes ist so gewählt, dass sie durch die Öffnung des eingezogenen Randes des Adapterrohres hindurch passt. Bei axialer Verschiebung des Mischkopfes im Adapterrohr taucht die Blende mehr oder weniger tief in die Rezirkulationsöffnungen hinein, was dann eine entsprechende Volumenveränderung der rückgeführten Rauchgase zur Folge hat. Diese Anpassung wird einmal bei der Erstinbetriebnahme an dem betreffenden Feuerraum durchgeführt und bleibt für immer gültig, solange die Brennerleistung nicht verändert wird. Die größtmögliche Eintauchtiefe der Topfblende ist bauseitig begrenzt, damit eine thermische Überlastung der Mischeinrichtung durch vollständiges Verschließen der Rezirkulationsöffnungen vermieden wird. Bei einem federbelastetem Düsenstock wird die axiale Position des Führungsringes gegenüber der Topfblende so abgestimmt, dass beim mechanischen Anschlagen des Führungsringes am Innenrand des eingezogenen Adapterrohres die Topfblende die Rezirkulationsöffnungen um den gewünschten festen Betrag abdeckt.

Die optimale Einstellung der Rezirkulationsrate erfolgt mittels eines Rauchgasmessgerätes, das auch NO_x-Konzentrationen im Abgas erfassen kann.

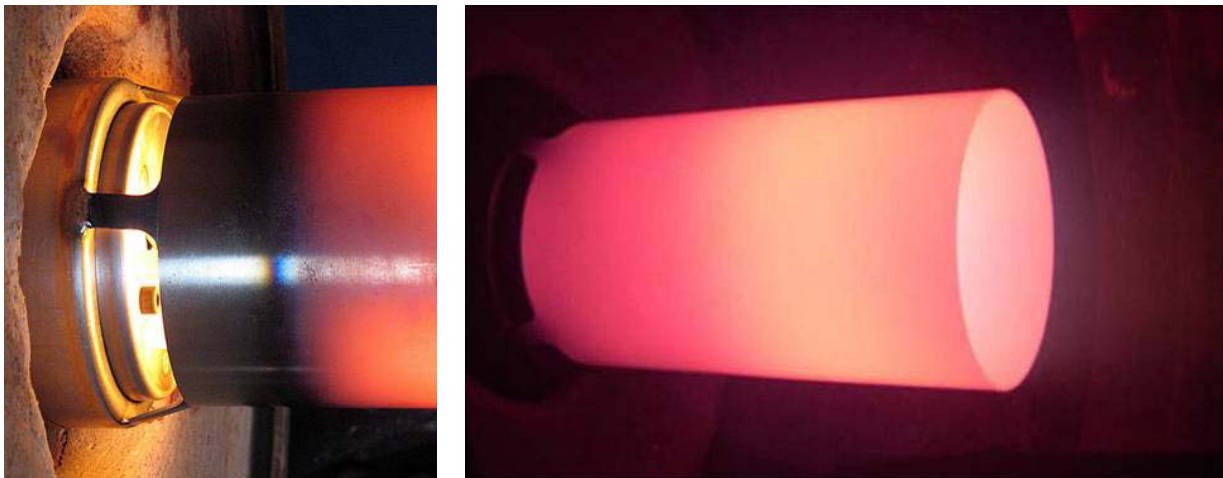


Abbildung 9: links: Blick auf die verstellbare Rezirkulationsöffnung. Der offene Abstand zwischen dem Boden der Topfblende und der Flammrohrkante bestimmt den Anteil der Stickoxidemissionen.

rechts: Blick in den Feuerraum. Bei optimal abgestimmter Rezirkulation strömt aus dem Flammenrohr eine strahlenlose, gasbrennerartige Flamme.

Der Brenner startet zu Beginn mit wenig geöffnetem Rezirkulationsspalt. Die gewünschte Restsauerstoffmenge im Abgas, kann über den druckseitigen Brenner-Luftschieber oder über den Öldruck eingestellt werden. Sobald sich der Brenner ausreichend stabilisiert hat, wird die Rezirkulation schrittweise geöffnet, bis das Messgerät einen NO_x-Gehalt von etwa 90 mg/kW ausweist. Nach Erreichen der Kessel-Betriebstemperatur von 60°C wird der NO_x-Wert nochmals korrigiert. Nach Brennerstopp und einer angemessenen Kessel-Auskühlzeit erfolgt bei unveränderter Brennereinstellung der Kaltstarttest. Normalerweise startet der Testbrenner bei dieser Einstellung ohne Probleme. Bei eventuell unruhiger Flammenbildung in den ersten Sekundenbruchteilen muss die Rezirkulation leicht zugefahren werden, so dass im Endergebnis bei voller Betriebssicherheit mit einem NO_x-Gehalt von 95- oder 100 mg/kW zu rechnen ist.

Bei ausgewogener, geometrischer und strömungstechnischer Auslegung des Drall-brenners spiegelt der NO_x-Gehalt im Abgas den ablaufenden Verbrennungsprozess wieder. Wenn sich der NO_x-Gehalt im Dauerbetrieb unter der 110 mg/kW-Marke stabilisiert, sind alle Einstellparameter korrekt und der Brenner ist einer normalen Belastung ausgesetzt. Bei eventueller Bildung von Ablagerungen in der Mischeinrichtung ist zu prüfen, ob der NO_x-Gehalt weiter reduziert werden kann. Stabilisiert sich der NO_x-Gehalt oberhalb der 120 mg/kW-Marke, dann ist mit Belagsbildung zu rechnen. Die Flammentemperatur steigt an und die Öldüse kann verkoken. Das Flammenrohr wird thermisch höher belastet. Liegt der Wert erheblich über der 120 mg/kW-Grenze, dann sitzt die Flamme unmittelbar auf der Luftdüse. Die Flamme ist sehr gelbsträhnig und heiß. Es ergibt sich eine starke Belagsbildung am

Mischkopf und an den Zündelektroden; eine Funktionsunfähigkeit der Mischeinrichtung wegen Überhitzung ist vorprogrammiert.

Eine Aufnahme des einbaufähigen Mischkopfs und der Verhältnisse am Rezirkulationspalt, wenn der Mischkopf in das Adapterrohr geschobenem ist, zeigt die Abbildung 10. In Abbildung 11 sind die äußeren Dimensionen der Testmischeinrichtung angegeben.



Abbildung 10: links: Der einbaufertige Mischkopf mit aufgespanntem Führungsring rechts: Blick stromaufwärts auf das Adapterrohr mit integriertem Mischkopf. Die Topblende ragt aus dem eingezogenen Adapterrohr in die Rezirkulationsöffnungen hinein und deckt diese etwa zur Hälfte ab. Zum besseren Einblick wurde das Flammenrohr bis auf einen Restring abgetrennt.

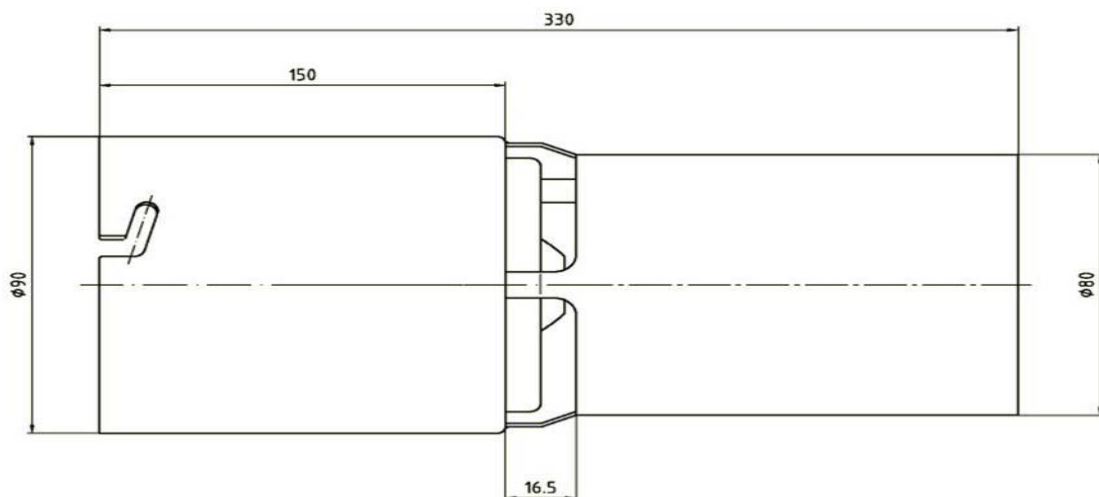


Abbildung 11: Dimensionen der Testmischeinrichtung 14-25 kW

Drallbrenner mit Sekundärluftunterstützung

Als nächster Entwicklungsschritt wurde auf der Basis der Testbrenner eine Varianten-Mischeinrichtung mit Sekundärluftunterstützung entwickelt. Hintergrund dieser Entwicklung war die Absicht, bei gleicher Brennerbaugröße eine höhere Brennerleistung erzielen zu können. Von Interesse war, wie sich in diesem Falle die veränderten Strömungsverhältnisse auf die Kohlenwasserstoff-Konzentration im Flammenrohr auswirken. Um diese Messungen im Labor des OWI durchführen zu können, wurden die Testexponate modular aufgebaut, so dass durch einfachen Komponentenwechsel Varianten hergestellt werden konnten, siehe Abbildung 12.



Abbildung 12: Modular aufgebaute Drallbrenner-Mischköpfe mit Sekundärluftunterstützung.

links: Mischkopf mit unverdrallter Sekundärluft über drei Düsenröhrchen zugeführt, rechts: Mischkopf mit verdrallter Sekundärluft, zugeführt über drei aufgestellte Luftleitflügel in der Topfblende

Die im MEKU-Labor durchgeführten Kurzuntersuchungen mit einem Mischkopf, der mit einer Luftdüse mit Öffnungsdurchmesser 17,5 mm und drei Sekundärluft-Düsenröhrchen mit je 4 mm Innendurchmesser bestückt war, bestätigten eine relativ geringe Leistungserhöhung. Über den Flammenrohrquerschnitt wurde eine ungleiche Temperaturverteilung beobachtet. An den Düsenröhrchen und Zündelektroden zeigte sich ein beginnender Belagsaufbau. Es wird vermutet, dass die Zufuhr von zusätzlicher, unverdrallter Sekundärluft die primäre Tangentialströmung im Flammenrohr erheblich beeinflusst. Weiteren Untersuchungen werden von MEKU in einem Folgeprojekt durchgeführt.

3.1.2 Projektteil A.1 und A.3: Funktionsprüfung der Testmischeinrichtungen und Korrosionstest mit HEL schwefelarm

Die Funktionsprüfung der fertig gestellten Testmischeinrichtungen erfolgte im Prüflabor mit zwei Versuchsbrennern abwechselnd an zwei Prüfflammrohrgrößen und an einem Heizkessel mit Umkehrbrennkammer von 21 kW Nennwärmeleistung, siehe Abbildung 13. Während an den beiden Prüfflammrohren experimentelle Untersuchungen und Abstimmarbeiten an den Mischeinrichtungen durchgeführt wurden, liefen am Heizkessel parallel Langzeittests im intermittierenden Betrieb unter Verwendung von schwefelarmem Heizöl.

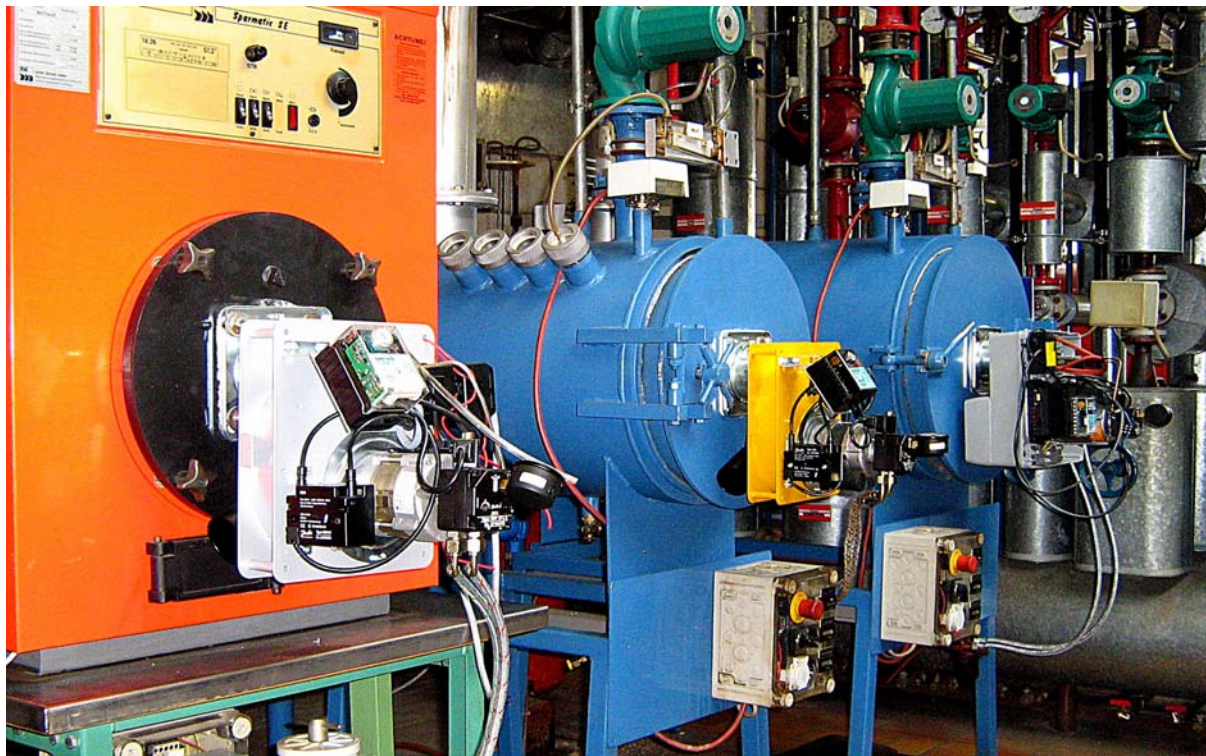


Abbildung 13: Brennerprüfstände im MEKU-Labor. Neue Blaubrennerentwicklungen von 14 bis 70 kW im Test. Links im Bild der Kessel-Brenner Prüfaufbau für den Langzeitversuch mit Heizöl EL schwefelarm

Die Testmischeinrichtungen zählen zur Kategorie der Kleinleistungsbrenner, deren unterste Leistungsgrenze in erster Linie durch die Druckzerstäuberdüse bestimmt wird. Unter Zugrundelegung einer hier in Frage kommenden 0,4 USgal-Öldüse in Verbindung mit einem noch ausreichenden Öldruck für eine qualitativ akzeptable Zerstäubung, wurden als realistische untere Leistungsgrenze 14 kW angestrebt. Zu den Mindestanforderungen an die Ölzerstäubung gesellt sich ein weiterer Faktor, der die Brennerleistung nach unten begrenzt, nämlich die Verbrennungsluft, die einen Mindest-Austrittsimpuls aus der Luftdüse nicht unterschreiten sollte. Für die Prüfung der Testmischeinrichtungen wurde deshalb eine Mindest-Gebläsepression von 6,0-7,0 hPa zu Grunde gelegt. Die obere Leistungsgrenze der Mischeinrichtung wird bestimmt durch den Luftdüsen-Austrittsdurchmesser in Abhängigkeit zur maximalen Gebläseleistung. Die nach oben offene Leistungsgrenze ist eine Besonderheit des Drallbrenners. Unter Berücksichtigung der hier angesprochenen Faktoren ergaben sich die in Tabelle 2 und Abbildung 14 vorgestellten Messergebnisse und Leistungsbereiche.

Mit den beiden Testbrennerausführungen, aufgeteilt auf die beiden Luftdüsengrößen 17,5 und 19 mm, konnte ein Leistungsfeld von 14 bis 25 kW abgedeckt werden. Die Brenner zeigten über den gesamten Bereich an allen Leistungspunkten keinerlei Stabilitätsprobleme oder andere Auffälligkeiten. Die Emissionsgrenzwerte konnten ausreichend unterschritten werden und veränderten sich vom einen zum anderen Leistungspunkt nur unwesentlich. Die Schadstoffkonzentrationen des im Dauertest mit schwefelarmem Heizöl betriebenen Brenners sind hier nicht erfasst, lagen aber in Verbindung mit dem abgestimmten Heizkessel deutlich unter den hier aufgeführten Werten. Bei dem mit schwefelarmem Heizöl betriebenen Drallbrenner fanden sich im Innern des Flammenrohres, nach zuletzt 320 Betriebsstunden, keine Anzeichen von Korrosionsschäden die auf Metal-Dusting hinweisen könnten.

Tabelle 2: Leistungsdaten der Testbrenner bis 25 kW
Die Werte wurden auf den Prüfflammrohren mit Ø 220 und 300 mm im Umkehrbetrieb und bei einem Feuerraumdruck von ± 0 hPa ermittelt.

Luftdüsen-Austrittsöffnung	Öldüse (USgal/h)	Gebälse-druck (hPa)	Brenner-leistung (kW)	CO ₂ (%)	CO (mg/kWh)	NO _x (mg/kWh)
17,5 (LD 17,5)	0,4	7-13,5	14-20	13	18-30	85-90
19,0 (LD 19)	0,4-0,6	7-15,0	15-25	13-13,5	18-38	91-93

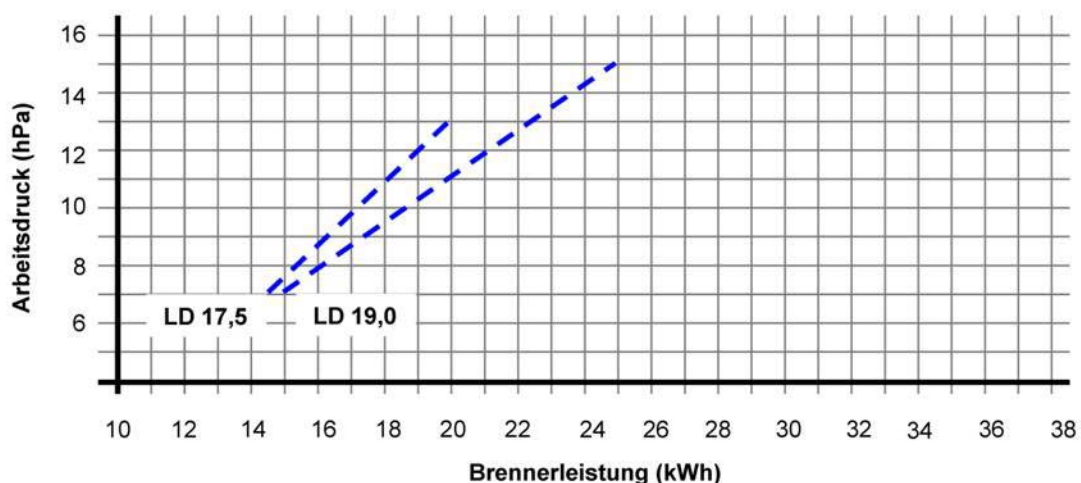


Abbildung 14: Leistungsdiagramm der Testbrenner bis 25 kW

Im Folgenden werden die Testmischeinrichtungen wie folgt bezeichnet:

MBK = Mischeinrichtung mit einstufiger Luftzuführung, Drallgitter und Luftdüse LD19, Abbildung 8 links

Axialmischeinrichtung = Mischeinrichtung mit einstufiger Luftzuführung durch walzenförmige Vorstaukammer mit Bohrungen, Abbildung 8 rechts

MBK-AS = Mischeinrichtung mit unverdrallter Sekundärluft, Abbildung 12 rechts

MBK-VS = Mischeinrichtung mit verdrallter Sekundärluft, Abbildung 12 links

3.1.3 Projektteil A.2: Sondenmessungen, Gasanalyse im Flammenrohr

Hintergrund der Sondenmessungen

In der Prozess-Industrie (bei Direktreduktionsanlagen und Steam Reformern), ist das Metal-Dusting metallischer Werkstoffe schon lange bekannt. Die Ursache des Metal-Dusting ist eine Gasatmosphäre, die sich fern vom thermodynamischen Gleichgewicht befindet und in der die Triebkraft für die Ausscheidung von Kohlenstoff in festem Zustand groß ist. Wie im Anhang A ausgeführt, kann aus der Konzentration der Gaskomponenten H_2 , CO , CO_2 , H_2O und der Kohlenwasserstoffe C_xH_y die Größe dieser Triebkraft geschätzt werden. Im Oel-Wärme-Institut wurden daher die Konzentrationen der Gaskomponenten H_2 , CO , CO_2 , O_2 und C_xH_y im Inneren und nahe den Wänden des Flammenrohres beziehungsweise Rezirkulationsaufsatzes verschiedener Rezirkulationsbrenner gemessen [Ack03, Ack06]. Die Tendenz für Korrosionsschäden durch Metal-Dusting war bei diesen Brennern verschieden stark ausgeprägt. Die Messungen zeigten einen Zusammenhang zwischen der Korrosionstendenz und der Höhe der gemessenen maximalen Kohlenwasserstoffkonzentration. Danach nimmt die Korrosionstendenz mit der Höhe des Kohlenwasserstoffmaximums zu im Einklang mit den in Anhang A dargelegten theoretischen Vorhersagen. Als Ziel für die in diesem Projekt zu entwickelnde Mischeinrichtung war daher vorgegeben, dass keine ausgeprägten Spitzen der Konzentration der unverbrannten Kohlenwasserstoffe im Flammenrohr in Wandnähe auftreten und die Konzentration deutlich unter 1,5 Volumen-% liegen muss, dem Wert, der in kritischen Rezirkulationsbrennern gemessen wurde.

Experimentelle Durchführung der Sondenmessungen

Die Gase wurden in Wandnähe im Inneren der Flammenrohre mit Hilfe eines Rohres aus Alloy 601 mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einem Außendurchmesser von 4 mm während des stationären Betriebs des Brenners abgesaugt. Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe wurde mit einem Flammenionisationsdetektor in Propan(C_3H_8)-Äquivalent gemessen. Mit einem Gerät, das die Infrarotspektrometrie nutzt, wurden CO und CO_2 analysiert. Für die Bestimmung der O_2 -Konzentration wurde ein Gerät verwendet, das die paramagnetischen Eigenschaften der O_2 -Moleküle auswertet. Bei der Messung an der ersten Mischeinrichtung wurde auch Wasserstoff analysiert unter Verwendung eines Analysators, der die elektrische Leitfähigkeit des Gases misst. Da die Wasserstoffkonzentration immer unter der Nachweisgrenze des Gerätes von 0,4 Volumen-% lagen, wurde bei den weiteren Messungen Wasserstoff nicht mehr analysiert. Bei denselben Brenneinstellungen wie bei den Sondenmessungen wurde die Temperatur der Flammenrohre gemessen. Verwendet wurden gemantelte Ni-Cr/Ni-Thermoelemente vom Typ K, deren Enden von außen in Vertiefungen im Rohr geklemmt wurden, um so einen guten thermischen Kontakt zwischen Thermoelement und dem Werkstoff zu gewährleisten.

Ergebnis der Sondenmessungen

Die Temperatur und Konzentrationsverläufe der fünf Mischeinrichtungen sind im Anhang B einzusehen und dort im Einzelnen diskutiert. **Das wesentliche Ergebnis sind sehr günstige Verhältnisse bei der Mischeinrichtung MBK F80, da hier der Bereich mit erhöhten Kohlenwasserstoffkonzentrationen auf einen engen Bereich von 24 cm^2 begrenzt war und die maximale Kohlenwasserstoffkonzentration nur 0,56 Volumen-% betrug, siehe Abbildung 15.** Im Vergleich dazu umfasste der kritische Bereich bei der Axialmischeinrichtung 109 cm^2 und die maximale Kohlenwasserstoffkonzentration betrug 1 Volumen-%, siehe Abbildung 16. Mit der

gestuften Luftzuführung bei MBK-AS und MBK-VS konnte keine weitere Verbesserung erzielt werden. Vielmehr bewirkte sie eine Erweiterung des kritischen Bereichs und einen höheren Maximalwert der Kohlenwasserstoffkonzentrationen mit einem.

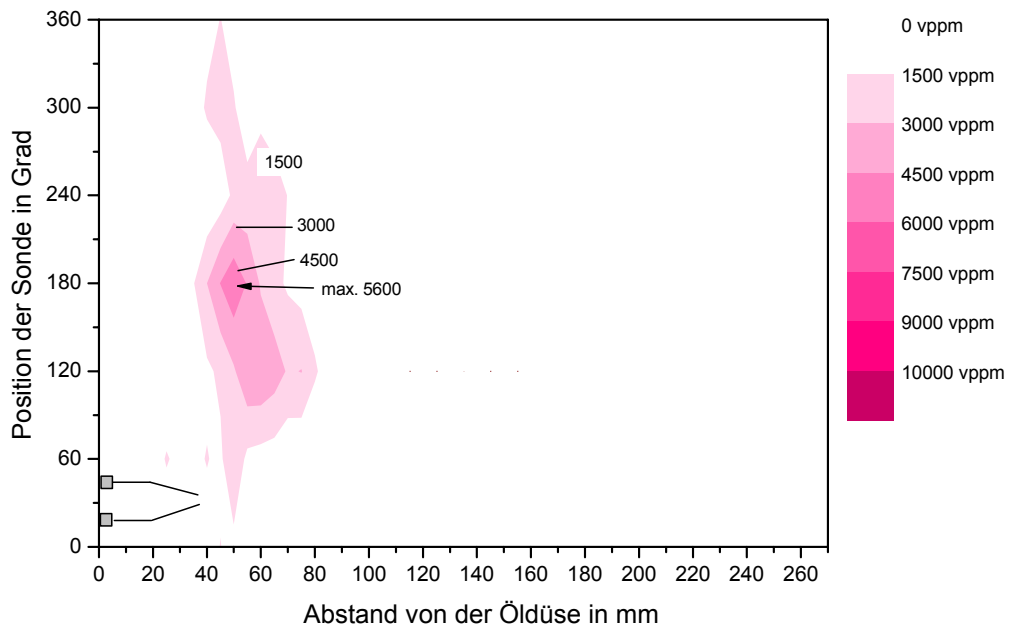


Abbildung 15: Mischeinrichtung MBK mit Flammenrohr F80: Kohlenwasserstoffkonzentration in Propanäquivalent gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

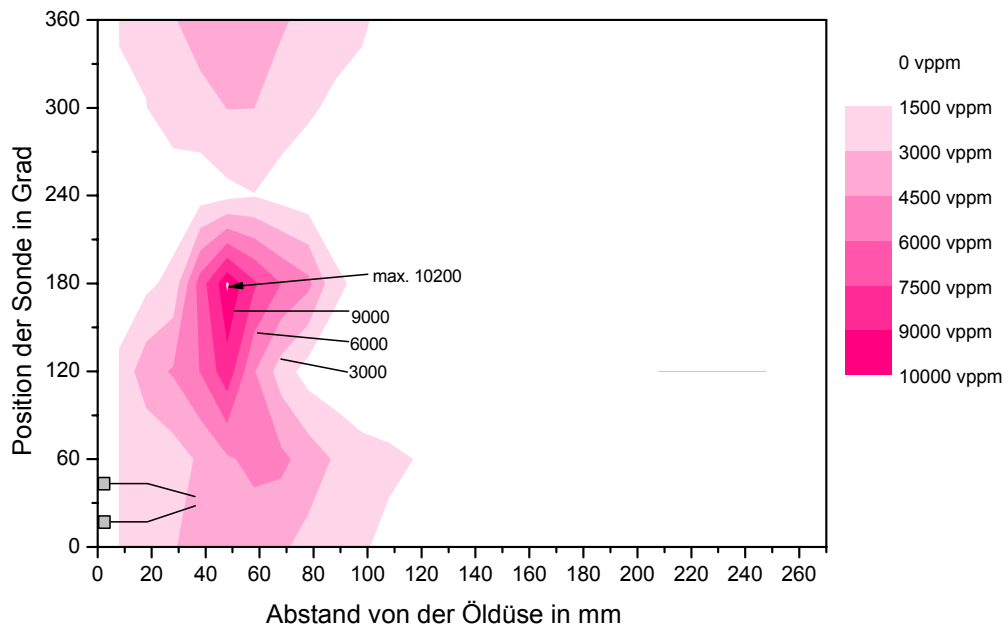


Abbildung 16: Axialmischeinrichtung mit Flammenrohr F80: Kohlenwasserstoffkonzentration in Propanäquivalent gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

3.2 Projektteil B: Voroxidation und Metal-Dusting-Test voroxidierter Werkstoffe

In den in den folgenden beiden Abschnitten beschriebenen Versuchen, die den Arbeitspaketen B.1 und B.2 zuzuordnen sind, sollten die für die Voroxidation geeigneten Ofenatmosphären, Temperaturen und Glühzeiten ermittelt werden.

3.2.1 Projektteil B.1: Oxidationsversuche mit Werkstoffproben

Laborofen

Für die Oxidationsversuche wurde ein am OWI vorhandener Laborofen mit gasdichtem Rohr aus Aluminiumoxid verwendet. Mit Hilfe von Schwebekörperdurchflussmessern wurde der Ofen mit synthetischem Gasgemisch der gewünschten Zusammensetzung mit einem Volumenstrom von 6 l/h durchströmt. Ein Fließbild der Anlage zeigt die Abbildung 17.

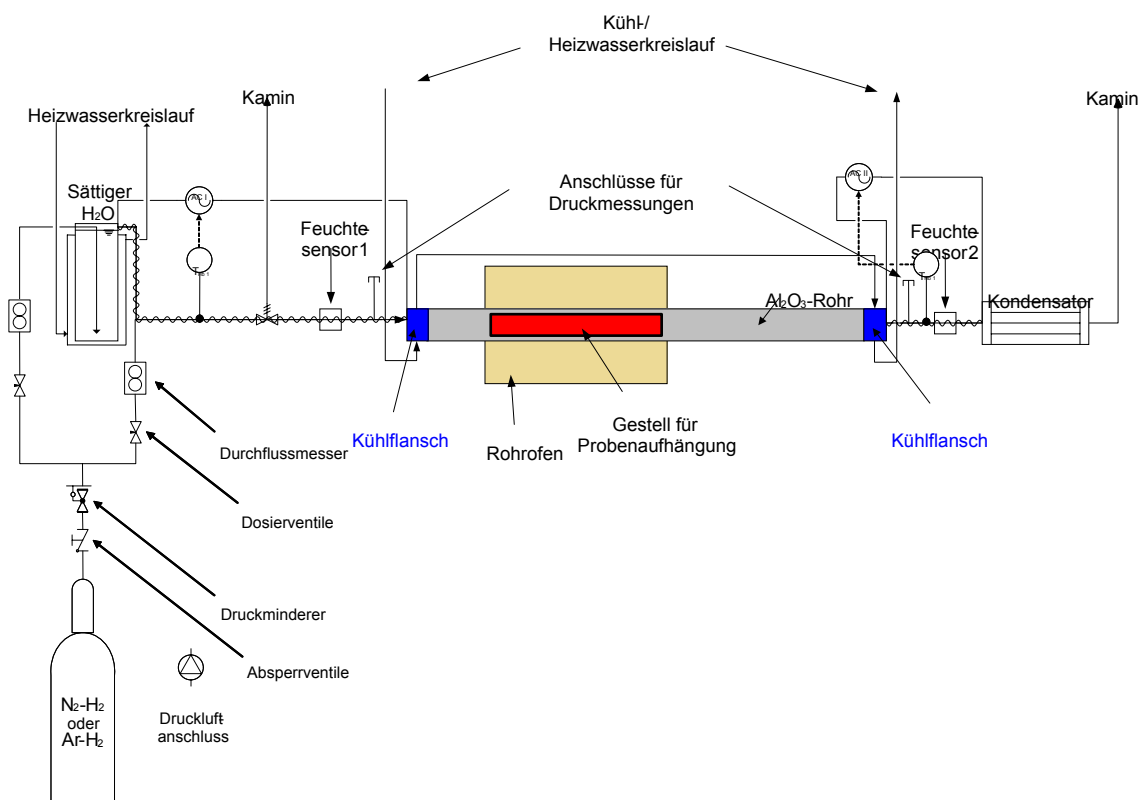


Abbildung 17: Fließbild der Anlage für die Voroxidation der Werkstoffproben

Werkstoffe

Die Vorversuche wurden mit den Hochtemperaturlegierungen Alloy 601, Alloy 602 und Alloy 617 durchgeführt, die von ThyssenKrupp VDM als 1 mm dicke, blank gegläute Bleche bezogen wurden. Die Zusammensetzungstoleranzen dieser Legierungen entsprechend der Europäischen Norm DIN-EN 10 027 sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Zusammensetzungstoleranzen der untersuchten Legierungen
 a) nach Norm EN 10095, b) nach Norm EN10302

Alloy	Ni	Cr	Fe	Al	Si	Ti	Mn	Y	Zr	C	weitere
	Konzentration in Massenprozent										
601^{a)} 2.4851	58 – 63	21 – 25	< 18	1 – 1,7	< 0,5	< 0,5	< 1	-	-	< 0,1	S < 0,015 Cu < 0,5
617^{b)} 2.4663	Rest	20 – 23	< 2	0,7 – 1,4	< 0,2	0,2 – 0,6	< 0,2	-	-	0,05 – 0,1	Co 11 – 14 Mo 8,5 – 10 Cu < 0,5 S < 0,01
602^{b)} 2.4633	Rest	24 – 26	8 – 11	1,8 – 2,4	< 0,5	0,1 – 0,2	< 0,5	0,05 – 0,12	0,01 – –0,1	0,15 – 0,25	Cu < 0,1 P < 0,02 S < 0,01

Folgende Reihenfolge der Beständigkeit der Werkstoffe gegenüber Metal-Dusting ergibt sich aus Erfahrungen von Forschungsarbeiten, die am OWI für das Institut für wirtschaftliche Oelheizung e.V. IWO durchgeführt und in denen unbehandelte Werkstoffe vergleichend in einem Blaubrenner auf ihre Beständigkeit gegen Metal-Dusting getestet wurden:

Alloy 601 < Alloy 602 < Alloy 617.

Aus den Blechen wurden Plättchen gemäß der Zeichnung in Abbildung 18 bei MEKU gefertigt. Vor dem Voroxidationsversuch wurden die Plättchen im Ultraschallbad in Isopropanol gereinigt und danach mit einer Mikrowaage mit einer Genauigkeit von 0,06 mg gewogen.

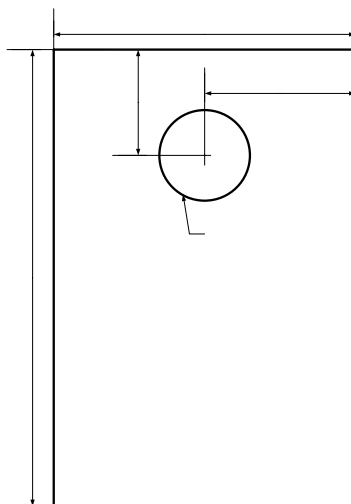


Abbildung 18:
Standardproben für die Voroxidationsversuche

Voroxidationsversuche mit Werkstoffstandardproben

In veröffentlichten Studien zur Voroxidation wurde die thermische Behandlung überwiegend bei Temperaturen oberhalb von 900 °C durchgeführt [Gra97, Fuj02, Ohl91, Sid89, She88, Pol90, Gal75]. Dies ist sinnvoll, da bei niedrigeren Temperaturen

wesentlich längere Glühzeiten benötigt werden, um dieselbe Oxidschichtdicke zu erhalten. Die Temperatur geht entsprechend einem Arrhenius-Gesetz exponentiell in die Oxidationskonstante ein, da thermische Diffusionsvorgänge für das Schichtwachstum verantwortlich sind:

$$s^2 = k_p \cdot t \quad (1)$$

$$k_p = k_{p0} \cdot e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2)$$

In (1) und (2) sind s die Schichtdicke, k_p die parabolische Oxidationskonstante, t die Zeit und Q die Aktivierungsenergie. Für Chromoxid gilt annähernd $Q/R=10^4$ K. Damit verlängert sich beispielsweise die Oxidationszeit um einen Faktor von 2,5, wenn die Temperatur von 900°C auf 850 °C abgesenkt wird. Es wurde angenommen, dass sich industriell nur Glühzeiten unter 10 h umsetzen lassen. Temperaturen von 1000 °C aufwärts, bedeuten eine erhöhte Beanspruchung der Glühanlage. Bei Glühungen in Luft oder stickstoffhaltigen Gasgemischen tritt zudem die Gefahr einer ungewollten Aufstickung des Werkstoffs hinzu, da der thermisch aktivierte Zersetzungsprozess von molekularem Stickstoff bei zirka 1000 °C einsetzt. In Anlehnung an die Werte in den Veröffentlichungen wurden daher eine Glüh Temperatur von 900°C und eine Glühdauer von 4 h oder 5 h gewählt. Das Temperatur-Zeitprofil des Glühprozess zeigt die Abbildung 19. Die hohe Abkühlgeschwindigkeit von 600 K/h lässt sich nur in den ersten Stunden der Abkühlung verwirklichen, solange der Ofentemperatur genügend hoch über der Umgebungstemperatur liegt, so dass ausreichend viel Wärme abfließt. In Tabelle 4 Tabelle 6 sind die Versuchsparameter der Voroxidationsglühungen aufgelistet, denen alle drei Werkstoffe unterzogen wurden.

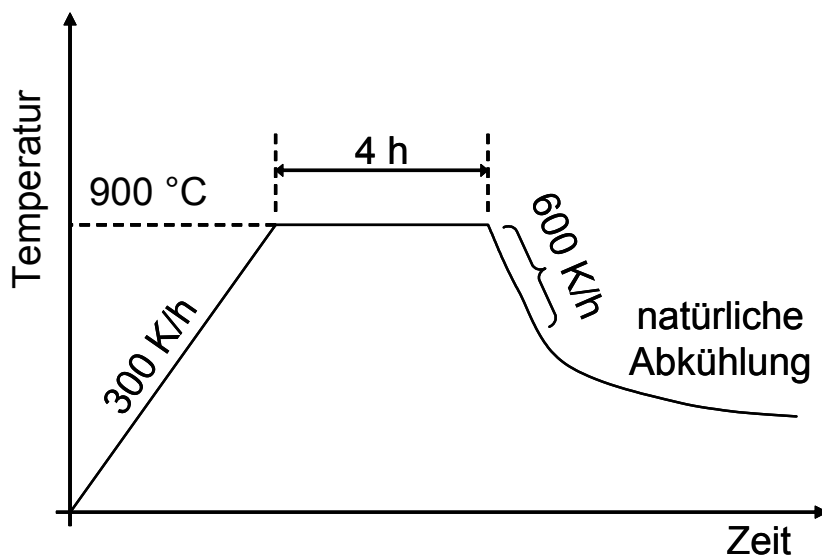


Abbildung 19: Zeit-Temperatur-Profil der Voroxidationsglühungen

Die Glühungen in Ar-5 % H₂ und N₂-5 % H₂ wurden in das Versuchsprogramm aufgenommen aufgrund von Hinweisen in der Literatur [Park04], dass in diesen Atmosphären die Oberflächenzone entkohlt wird, sich dort höherer Chromkonzentrationen einstellen und in Folge dessen die Chromoxidschicht schneller wachsen kann. Die Ofenatmosphären N₂-5 Volumen % H₂-2 Volumen-% H₂O wurde in Anlehnung an

die Arbeit von [Mik03] gewählt, der in seinen Untersuchungen beobachtet hat, dass nach einer Oxidation der Legierung Fe-20Cr in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre (1 Volumen-% bis 12 Volumen-%) mit gleichzeitig niedrigem Sauerstoffpartialdruck eine porenfreie Grenzfläche zwischen Oxidschichten und Substrat entstand, während sich in feuchter Luft sich viele Hohlräume an der Grenzschicht gebildet hatten.

Tabelle 4: Ofenatmosphären und Glühtemperaturen der Voroxidationsglühungen der drei Legierungen Alloy 601, Alloy 617 und Alloy 602 zur Erzeugung einer Chromoxidschicht

Ofenatmosphäre	Glühtemperatur	Glühdauer
synthetische Luft (Druckluft- 2 Volumen-% H ₂ O)	900 °C	5 h
Ar-5 Volumen-% H ₂	900 °C	4 h
N ₂ -5 Volumen-% H ₂	900 °C	5 h
N ₂ -5 Volumen % H ₂ -2 Volumen-% H ₂ O	900 °C	4 h

Eine weitere Serie von Voroxidationsversuchen wurde durchgeführt mit dem Ziel, zu klären, ob bei dem Al-reichen Werkstoff Alloy 602 gezielt als äußere Oxidschicht Aluminiumoxid in der Modifikation als alpha-Al₂O₃ (Korund) erzeugt werden kann. Al₂O₃ entsteht bei hohen Temperaturen in zwei Modifikationen, einmal als alpha-Al₂O₃ oder als theta-Al₂O₃. Eine schützende Schutzschicht mit niedriger Oxidationsgeschwindigkeit bildet nur das alpha-Al₂O₃ [Kof88]. Bei der Voroxidation war die Entstehung dieser theta-Phase und von Cr₂O₃ zu vermeiden. Das Wachstum von Cr₂O₃ verläuft schneller als das von Al₂O₃, Cr₂O₃ ist aber thermisch weniger stabil als Al₂O₃. Die Bildung von Cr₂O₃ kann daher nur durch eine Ofenatmosphäre mit sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck verhindert werden. In einigen Veröffentlichungen [An00, Zhe98, Pet84, Pra96] wird berichtet, dass erst bei Temperaturen oberhalb 1000 °C die alpha-Phase des Al₂O₃ beobachtet wird, bei niedrigeren Temperaturen dagegen die theta-Phase. Daher wurden Glühungen bei Temperaturen 900 °C, 1000 °C und 1100°C durchgeführt. Da die Temperaturen 1000 °C und 1100 °C oberhalb der Zersetzungstemperatur der Stickstoffmoleküle liegen, wurde für die Gaszusammensetzung der Glühatmosfera Ar-5 % H₂ gewählt. Die Matrix dieser Experimente gibt Tabelle 4 wieder. Die Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit des Ofens betrug hier ebenfalls 300 K/h bzw. -600 K/h.

Tabelle 5: Ofenatmosphären und Glühtemperaturen der Voroxidationsglühungen der Legierungen Alloy 602 zur Erzeugung einer alpha-Aluminiumoxidschicht

Ofenatmosphäre	Glühtemperatur	Glühdauer
Ar-5 Volumen-% H ₂	900 °C	4 h
Ar-5 Volumen-% H ₂	1000°C	4 h
Ar-5 Volumen-% H ₂	1100 °C	4 h

Untersuchung der Proben nach den Voroxidationsversuchen

Die Plättchen wurden nach der Oxidationsglühung erneut mit der Mikrowaage gewogen, um die mit der Glühbehandlung einhergehende Massenänderung zu erhalten.

Eine Phasenanalyse, d.h. die Identifikation der auf der Oberfläche entstandenen Oxide, wurde mittels Röntgenbeugung mit flach zur Probenoberfläche einfallendem Röntgenstrahl durchgeführt (Einfallswinkel 3°). Sofern eine Oxidphase in ausreichender Menge vorhanden ist, ist sie im Röntgenbeugungsbild über ihre spezifischen Beugungsreflexe nachweisbar. Die Messung der Röntgenbeugungsbilder wurde dem GTT, Herzogenrath, in Auftrag gegeben. Die Auswertung der Daten erfolgt am OWI.

Die Morphologie und die qualitative Zusammensetzung der Oxidschichten wurden im Rasterelektronenmikroskop beziehungsweise mit der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht. Diese mikroskopischen und mikroanalytischen Untersuchungen wurden im Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen durchgeführt.

Ergebnis der Voroxidationsversuche mit Werkstoffproben im Rohrofen

Die Röntgenbeugungsbilder der voroxidierten Werkstoffproben sind im Anhang C in Diagrammen wiedergegeben zusammen mit den Braggreflexen der Matrix und der Oxide Chromoxid Cr_2O_3 , Spinell vom Typ MnCr_2O_4 und alpha-Aluminiumoxid $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Das Ergebnis der auf der Grundlage der Beugungsdiagramme durchgeführten Phasenanalyse fasst die Tabelle 6 zusammen.

Es fällt zunächst auf, dass auch in den Atmosphären Ar-5 % H_2 und N_2 -5 % H_2 auf den Legierungen eine Chromoxidschicht entsteht. Bei der für die Glühung gewählten Temperatur von 900°C ist Chromoxid bei Sauerstoffpartialdrücken oberhalb 10^{-24} bar stabil. Schon geringste Spuren von Sauerstoff im Gasgemisch reichen daher aus die Werkstoffe zu oxidieren. In der Ar-5 % H_2 -Atmosphäre entstand bei Alloy 601 deutlich mehr Chromoxid als in der N_2 -5 % H_2 -Atmosphäre. Möglicherweise war dies bedingt durch eine starke Verunreinigung der Gasgemisch Ar-5 % H_2 mit Sauerstoff. In allen vier Ofenatmosphären bildeten sich dieselben Oxidphasen: Chromoxid und im Falle von Alloy 601 auch Spinell. Es ist bekannt, dass bei der Oxidation der Legierungen Alloy 601 und Alloy 602 eine mehrlagige Oxidschicht an der Oberfläche entsteht. Die oberste Lage ist ein Mangan-reiches Oxid mit Spinellstruktur, darunter bildet sich Chromoxid [Ack07]. Dass bei Alloy 617 keine Spinell-Reflexe beobachtet wurden, kann darin begründet sein, dass der Mangengehalt von Alloy 617 um mehr als einen Faktor 5 unter dem von Alloy 601 liegt. Bei Alloy 602 sind die Chromoxidreflexe wesentlich schwächer als bei den beiden anderen Legierungen. Ursache dafür ist, dass die Oxidationsgeschwindigkeit von Chromoxid für diese Legierungen deutlich kleiner ist als für die anderen beiden Werkstoffe. Da der Spinellanteil an der Oxidschicht klein ist, ist die Intensität der Spinellreflexe entsprechend niedrig und wird in den Beugungsdiagrammen nicht aufgelöst.

Aus der Tabelle 6 wird ersichtlich, dass die Intensität der Reflexe der Oxide, die auch ein Maß für die Dicke der Oxidschicht ist, nicht streng mit der Massenzunahme der Proben korreliert. Dies wird darauf zurückgeführt, dass zur Massenzunahme neben der Oxidschicht auch die gleichzeitig entstehenden inneren Oxide [Ten06] beitragen.

Die Morphologie der Oxidschicht der Proben der Legierung Alloy 601 aus der Glühung in Ar-5 % H_2 und N_2 -5 % H_2 wurde mit der Rasterelektronenmikroskopie untersucht, Abbildungen D1 und D2 im Anhang D. Dabei zeigte sich in Übereinstimmung mit der Röntgenbeugungsanalyse, dass sich im Fall N_2 -5 % H_2 Chromoxid in so geringen Mengen gebildet hatte, dass keine geschlossene Oxidschicht vorlag. Es ist ein

deutlicher Unterschied in der Morphologie der Oxidschichten zu beobachten. Während das in N₂-5 % H₂ entstandene Oxid in Form globularer Teilchen vorliegt, hat das in Ar-5 % H₂ gebildete Oxid Plättchen-Form.

Tabelle 6: Ergebnis der Röntgenanalyse und Messung der Massenänderung Δm ($\pm 60 \mu\text{g}$) der voroxidierten Werkstoffproben
Reflexe hoher +++, mittlerer ++, niedriger + Intensität, keine Reflexe–

Voroxidation bei 900 °C Ofenatmosphäre	Alloy 601			Alloy 617			Alloy 602			
	Cr ₂ O ₃	Spi- nell	Δm in μg	Cr ₂ O ₃	Spi- nell	Δm in μg	Cr ₂ O ₃	Spi- nell	α - Al ₂ O ₃	Δm in μg
synthetische Luft (2 % H ₂ O)	+++	+	308	+++	-	452	+	-	+	147
Ar-5 % H ₂	+++	++	273	+++	-	223	+	-	-	102
N ₂ -5 % H ₂	+	-	325	+++	-	565	+	-	-	230
N ₂ -5 % H ₂ -2 % H ₂ O	+++	++	487	nicht durchgeführt			nicht durchgeführt			

Die Ergebnisse der Phasenanalysen mit Röntgenbeugung der geglähten Standardproben aus Alloy 602 sind in Tabelle 6 zusammengefasst. α -Al₂O₃ wird nach der Glühung bei 1000 °C nachgewiesen. Insgesamt hat sich aufgrund der mit der Temperatur steigenden Oxidationskinetik bei 1000 °C mehr Oxid gebildet als bei 900 °C. Es entsteht aber bei dieser Temperatur mehr Chromoxid als Aluminiumoxid. Bei 1100 °C sind die Reflexe des α -Al₂O₃ deutlich stärker als die des Chromoxids. Als Grund dafür, dass bei 1100 °C die Bildung von α -Al₂O₃ die des Cr₂O₃ überwiegt, kann angeführt werden, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des Aluminium an die Oberfläche und die Oxidationsgeschwindigkeit temperaturbedingt schneller verlaufen, während gleichzeitig die thermische Stabilität des Cr₂O₃ geringer ist. Mit Untersuchungen in der ESMA wurde überprüft, ob eine geschlossene Oxidschicht aus α -Al₂O₃ auf der Oberfläche entstanden war. Wie die Elementverteilungsaufnahmen in Abbildung 20 zeigen, befand sich auf der Probe eine α -Al₂O₃-Oxidschicht, die jedoch durch in Streifen aufgereichte Chromoxidinseln lokal unterbrochen war. In Linienprofilen der Elementkonzentrationen wurden an diesen Stellen hohe Konzentrationen der Legierungselement Ni gemessen, was darauf schließen lässt, dass die Legierung im Bereich des Chromoxids teilweise nicht von Oxid bedeckt war.

Tabelle 7: Ergebnis der Röntgenanalyse und Messung der Massenänderung der voroxidierten Werkstoffproben aus Alloy 602
Reflexe hoher +++, mittlerer ++, niedriger + Intensität, keine Reflexe –

Voroxidation in Ar-5 Volumen-% H ₂	Δm in μg	Cr ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃	Spinell
900 °C	102	+	-	-
1000 °C	427	++	+	-
1100 °C	337	+	+++	-

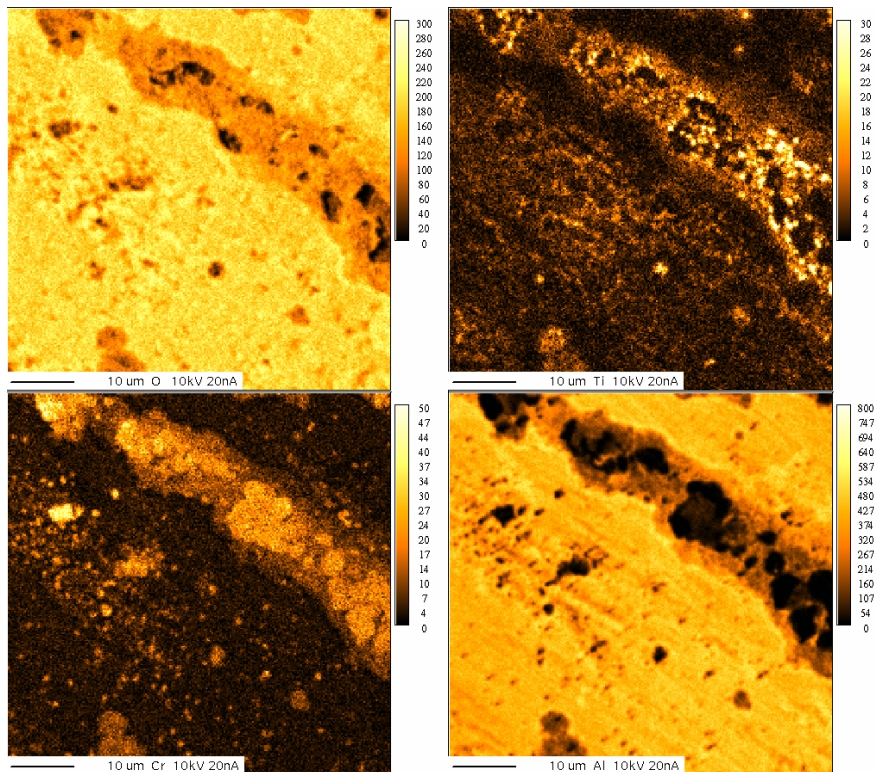
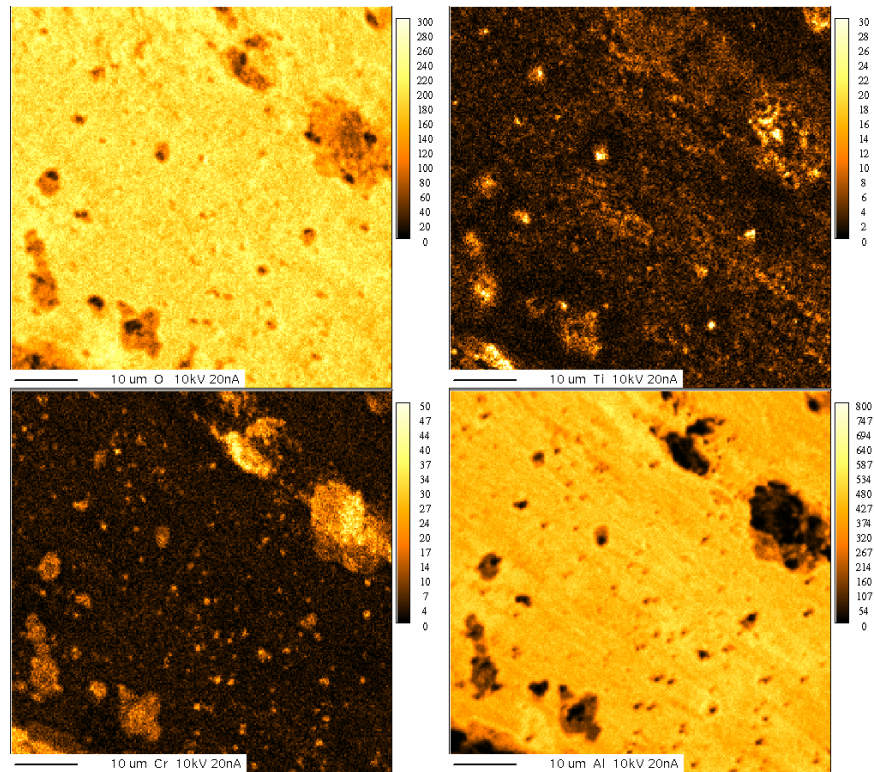


Abbildung 20: Elementverteilungsbilder von zwei Stellen der Werkstoffprobe aus Alloy 602, die 4 h in Ar-5 Volumen-% H₂ bei 1100 °C geglüht worden war. Die Probe ist von Aluminiumoxid bedeckt, das streifenförmig von Chromoxid durchzogen ist.

Aus den Voroxidationsversuchen mit den Werkstoffproben wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

- Eine Glühung in Ar-5 % H₂ oder N₂-5 % H₂ garantiert nur dann einen niedrigen Sauerstoffpartialdruck, wenn die Gase in der Anlage besonders aufbereitet, d.h. getrocknet und mit speziellen Adsorbertechniken Sauerstoffreste aus den Gasgemischen entfernt werden. Wenn ein niedriger Sauerstoffpartial nicht sichergestellt ist, kann die in [Par04] beobachtete Entkohlung des Oberflächenbereichs nicht erzielt werden.
- Eine Glühung in N₂-5 % H₂-2 % H₂O ist bezüglich der entstehenden Phasen vergleichbar einer Glühung in Raumluft.
- Auf der Oberfläche von Walzblechen aus Alloy 602 kann eine α -Al₂O₃-Oxidschicht mit einer Glühung bei 1100 °C in einer Ar-5 % H₂-Atmosphäre erzeugt werden. Es entsteht gleichzeitig lokal Chromoxid, das die Schutzwirkung der α -Al₂O₃-Schicht beeinträchtigen kann.

3.2.2 Projektteil B.3: Voroxidation von Rezirkulationsaufsätzen

Ofen für die Voroxidation von Rohren

Für die Glühungen der Rohre wurde ein elektrisch beheizter Kammerofen von Nabertherm mit Muffel aus Feuerfestmaterial und ein Glühkasten, in dem Glühungen unter Schutzgas durchgeführt werden können, beschafft. Die Begasungseinrichtung für den Ofen, bei der keine besonderen Sicherheitsvorrichtungen notwendig waren, wurde am OWI in Eigenleistung aufgebaut. Ihr Aufbau entsprach dem der Begasungseinrichtung der in Abbildung 17 gezeigten Ofenanlage. Bei der Inbetriebnahme des Glühkastens stellte sich heraus, dass der Kasten mit den von Nabertherm vorgeschlagenen Methoden, d.h. unter Benutzung einer keramischen Knetmasse, nur eingeschränkt abgedichtet werden kann. Der Glühkasten wird routinemäßig für das Härten von Werkstücken aus Stählen angewendet. Für diesen Anwendungsfall kann der Glühkasten mit der Keramikmasse gegen eindringenden Sauerstoff genügend abgedichtet werden. Da die Knetmasse Wasser enthält, gibt sie Wasserdampf in die Glühatmosphäre ab. Eigene Messungen mit einem Feuchtesensor ergaben, dass dadurch beim Glühprozess bis zu 3 Volumen-% Wasserdampf von N₂ als Schutzgas aufgenommen wurden. Diesem Wasserdampfgehalt entspricht im thermodynamischen Gleichgewicht bei einem Gesamtdruck von 1 bar und 900 °C ein Sauerstoffpartialdruck von 10⁻⁶ bar. Es wurden Versuche durchgeführt, bei denen die keramische Dichtmasse zuerst ca. 12 h mit Hilfe des Durchströmens des Glühkastens mit trockener Druckluft bei einer Temperatur von 80 °C getrocknet wurde und anschließend N₂-5 % H₂ oder Ar-5 % H₂ als Schutzgas eingeleitet wurde. Es zeigte sich, dass die keramische Dichtung im trockenen Zustand soweit gasdurchlässig war, dass der eindringende Sauerstoff nach Reaktion mit dem Wasserstoff des Schutzgases zu einem Wassergehalt von ca. 3,5 Volumen-% führte. Im Fall der Durchströmung des Kastens mit einer Atmosphäre der Zusammensetzung N₂-5 % H₂-2 % H₂O ergibt sich ein Wasserdampfanteil im Glühkasten von bis zu 6 Volumen-%. Der Sauerstoffpartialdruck lag damit bei allen Glühungen in Schutzgas unterhalb 10⁻⁵ bar. Bei der Glühung in Luft wurden die Teile in der Kammer des Kammerofens ohne Gebrauch des Glühkastens gegläht.

Voroxidationsversuche mit ganzen Rezirkulationsaufsätzen

Bei den Rezirkulationsaufsätzen handelte es sich um Rohre mit einem Außendurchmesser von 70 mm oder 75 mm und einer Länge von 110 mm. Die Rohre wurden bei Meku aus 1 mm dicken Blechen der Legierung Alloy 601 gefertigt. Es wurde Material von zwei verschiedenen Lieferanten verwendet. Das Material des einen Lieferanten hatte eine matte Oberfläche. Es wird im Folgenden mit Alloy 601IN bezeichnet. Das Material des anderen Lieferanten (ThyssenKrupp VDM) hatte eine blanke glänzende Oberfläche und wird im Folgenden mit Alloy 601NCF bezeichnet. Das unterschiedliche Erscheinungsbild der Oberflächen ist auf verschiedene thermische Behandlungen nach dem Walzen zurückzuführen. Die Aufsätze mit dem Außendurchmesser 70 mm wurden aus Alloy 601IN und Alloy 601NCF, diejenigen mit dem Außendurchmesser 75 mm ausschließlich aus Alloy 601NCF gefertigt. Ein Foto der zwei verschiedenen Rezirkulationsaufsätze zeigt Abbildung E1 in Anhang E. Die Rohre wurden bei den Glühungen auf ein Gestell der in Abbildung E2 im Anhang E gezeigten Form gesetzt, so dass der Innenraum des Aufsatzes für die Gase frei durch beide Öffnungen des Rohres zugänglich war. Nach der Glühung war das Aussehen der Oberfläche der Aufsätze außen und innen in der Regel sehr homogen, was auch auf eine gleichmäßige Oxidation schließen lässt. Nur wenn schon im Ausgangszustand der Rohre Stellen mit abweichendem Aussehen vorhanden waren, setzten sie auch nach der Glühung durch ihre Färbung deutlich vom Rest der Oberfläche ab. Die Rohre wurden durch die Glühung nicht deformiert. Es wurden stets Standardwerkstoffproben der in Abbildung 18 gezeigten Form mit behandelt. Der Zeit-Temperaturverlauf der Glühungen ist in Abbildung 21 wiedergegeben. Eine Übersicht über die durchgeführten Glühungen gibt Tabelle 8.

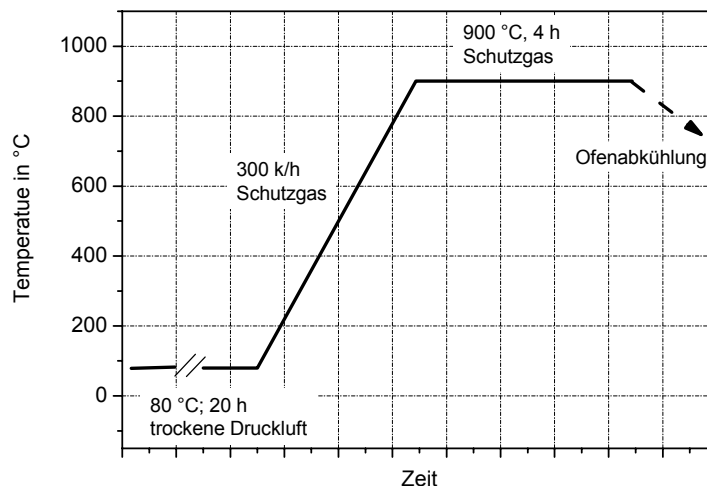


Abbildung 21: Zeit-Temperatur-Profil der Voroxidationsglühungen mit dem Glühkasten im Kammerofen

Untersuchungen der Proben nach den Voroxidationsversuchen

An einer Auswahl der zusammen mit den Aufsätzen geglühten Standardproben wurden entsprechend Tabelle 8 eine Phasenanalyse mit Röntgenbeugung (XRD) und Untersuchungen mit der Mikrosonde (ESMA) sowie dem Rasterelektronenmikroskop (REM) durchgeführt.

Die ESMA-Analysen dienen der Beantwortung folgender Fragen:

- (1) Wie homogen und wie dick ist die Oxidschicht, die sich auf dem Werkstoff gebildet hat?
- (2) Entstehen bei der Oxidation an Luft oder in den stickstoffhaltigen Schutzgasen im Werkstoff Aluminium- oder Chromnitride, die die Bildung der Chromoxidschicht beeinträchtigen?
- (3) Kann die Oxidschichtdicke nach der Glühung mit einem einfachen Verfahren festgestellt werden?

Zur Beantwortung der Frage (1) wurden Verteilungsbilder der Elemente O, Cr, Al, N, Mn, Ti, Fe und Ni in Draufsicht aufgenommen, siehe Anhang F, und ergänzend die Massenanteile von Nickel, Mangan, Titan und Aluminium in einem Linienprofil über die Oberfläche gemessen. Mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) wurde die Morphologie der Oxidschicht in Draufsicht untersucht, siehe Anhang F. Zur Beantwortung der Fragen (2) und (3) wurden Kalottenschliffe der Proben angefertigt, siehe Anhang G. Die Ergebnisse der Röntgenbeugungsanalysen, der Auswertung Elementverteilungsbilder, der Linienprofile, der Kalottenschliffe und der Rasterelektronenmikroskopie sind in Tabelle 9, Tabelle 10 und Tabelle 11 zusammengefasst.

Tabelle 8: Übersicht über die Voroxidationsglühungen von ganzen Rezirkulationsaufsätzen im Kammerofen

Schutzgas	Ofenatmosphäre	Rezirkulationsaufsatz aus 601IN, Ø 70 mm	Rezirkulationsaufsatz aus 601NCF, Ø 75 mm	Untersuchung von Standardproben	
				601IN	601NCF
Luft	Luft	P1	G3, G4	--	XRD; ESMA, REM
Glühkasten Ar-5 % H ₂	Ar – 1,5 % H ₂ – 3,5 % H ₂ O	P7	--	XRD	XRD; ESMA, REM
Glühkasten Ar-5 % H ₂ - 2 % H ₂ O	Ar- 1 % H ₂ – 6 % H ₂ O	P2, P4	--	--	--
Glühkasten N ₂ -5 % H ₂	N ₂ – 1,5 % H ₂ - 3,5 % H ₂ O	P9	--	XRD	XRD; ESMA REM
Glühkasten N ₂ -5 % H ₂ - 2 % H ₂ O	N ₂ – 1 % H ₂ – 6 % H ₂ O	P5, P6, P11	--	XRD; ESMA, REM	XRD; ESMA REM
Glühkasten N ₂	N ₂ – 3 % H ₂ O	--	G2	--	XRD

Phasenanalyse mit der Röntgenbeugung: Aus den in Tabelle 9 aufgeführten Ergebnissen der Phasenanalyse ist zu entnehmen, dass der Werkstoff Alloy 601IN unter gleichen Bedingungen mehr Chromoxid bildete als der Werkstoff Alloy 601NCF und der Anteil des Spinells geringer war. Der geringere Anteil des Spinells ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf einen geringeren Gehalt des Legierungselementes Mangan im Werkstoff zurückzuführen.

Elektronenmikrosondenuntersuchungen: Mit Hilfe der Elementverteilungsaufnahmen ist eine Aussage über die Dicke der Oxidschicht über folgenden Zusammenhang möglich. Dort wo die Chromoxidschicht dünner als 1 μm ist, werden die Elemente Fe und Ni in der Matrix angeregt. Man kann daher aus einem starken Signal dieser beiden Elemente schließen, dass die Dicke der Chromoxidschicht gering ist. Dies beobachtet man nach Glühung der Probe aus Alloy 601NCF in Luft (Abbildung E1) und des Werkstoffes 601IN in N_2 -5 % H_2 -2 % H_2O (Abbildung E5). Wobei die letztgenannte Probe eine sehr inhomogene Dicke der Chromoxidschicht aufweist. Dies zeigt sich in hellen Flecken in den Verteilungsbildern der Elemente Ni und Fe. Die quantitativen Messungen der Massenanteile von Ni, Al und Ti in Linienprofilen über die Oberfläche bestätigen die Ergebnisse aus den Verteilungsbildern, siehe Tabelle 10.

Rasterelektronenmikroskopie: Die im REM beobachteten Strukturen sind globular, eckig oder plattenförmig. An diesen Strukturtypen wurden qualitative Elementanalysen mit der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX) durchgeführt, wobei das Element Mn nicht detektiert werden konnte, da dessen Linie mit einer Linie des Chroms zusammenfällt. Die Bereiche mit globularer Struktur werden bei großer Oxidschichtdicke beobachtet und befinden sich häufig in der Nähe von Korngrenzen des Substrats. Sie enthalten neben den Hauptbestandteilen Chrom und Sauerstoff noch Titan und zufolge der ESMA-Analysen Mangan. Die eckigen und plattenförmigen Teilchen bestehen aus den Elementen Chrom, Sauerstoff, Aluminium und Mangan. Sie treten in Substrat-nahen Bereichen der Oxidschicht auf oder wo die Schichtdicke gering ist. Bei der in $\text{Ar} - 1,5\% \text{H}_2 - 3,5\% \text{H}_2\text{O}$ voroxidierten Probe 601_31 war die Oxidschicht ähnlich dick wie bei den Proben 601_22 und 601_49 (siehe die im Linienprofil gemessene mittlere Nickelkonzentration). Trotzdem bestand sie aus dünnen Plättchen mit einem Verhältnis $2\mu\text{m}/0,1\mu\text{m}$ von Länge zu Dicke, die als Hauptkomponenten die Elemente Chrom, Sauerstoff, Aluminium und Mangan enthielten.

Wie oben erwähnt dienten die Untersuchungen an Kalottenschliffen der Klärung der Fragen (2) und (3). Bei einem Kalottenschliff wird eine kugelförmige Vertiefung mit großem Kugelradius in die Probe geschliffen. An der Oberfläche befindliche Schichten können dabei mit einem sehr kleinen Winkel schräg angeschnitten werden, so dass auch dünne Schichten in der Draufsicht einen relativ breiten Ring bilden. Bei Kenntnis des Winkels kann aus der Breite des Ringes die Dicke der Schicht berechnet werden. Die Abbildung G2 in Anhang G zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen solcher Kalottenschliffe beispielhaft an einer Probe. Mit dem gewählten Schleifverfahren konnte jedoch kein definierter Winkel erhalten werden. Außerdem war der Kontrast zwischen der angeschnittenen Chromoxidschicht und der Oberfläche zu gering. Daher konnten keine Schichtdicken bestimmt werden. In der Mitte des Kalottenschliffes wurde das Substrat freigelegt. Daher konnte mit Hilfe der Kalottenschliffe geprüft werden, ob sich Chrom- oder Aluminiumnitride unter der Oxidschicht im Substrat gebildet hatten. Aluminium- oder Chromnitride wurden nicht beobachtet, jedoch wenige vereinzelte Titanitride, Anhang G. Es ergab sich kein Unterschied in der Häufigkeit der Titanitride

nach der Glühung in Ar-5 % H₂ und nach den Glühungen in den stickstoffhaltigen Schutzgasen.

Aus den Voroxidationsversuchen der Rezirkulationsaufsätze im Glühkasten wurden folgende Schlussfolgerungen gezogen:

N₂-H₂-H₂O-Atmosphäre

- Eine Glühung bei 900 °C und Normaldruck in N₂-H₂-H₂O mit Wasserdampfgehalten zwischen 3 Volumen-% und 6 Volumen-% und niedrigem Gleichgewichtssauerstoffpartialdruck zwischen 10⁻⁶ bis 10⁻⁵ bar ergab dickere und homogenere Chromoxidschichten als eine gleichlange Glühung in Luft.
- Bei der Verwendung von N₂ als Hauptkomponenten des Schutzgases besteht bei 900°C keine Gefahr der Bildung von Aluminium- und Chromnitriden.
- Im Anfangsstadium der Oxidation ist die Struktur des Oxids sehr fein. Der Spinell ist bereits in diesem Stadium vorhanden. Das Oxid ist mit Titan und Aluminium angereichert. Bei fortschreitendem Wachstum der Oxidschicht verschmelzen die Oxidteilchen zu größeren globularen Strukturen, die kein oder wesentlich weniger Aluminium enthalten. Titan befindet sich insbesondere an der Oberfläche.

Ar- H₂-H₂O-Atmosphäre

- Es entsteht ein Oxid mit feinen Plättchen an der Oberfläche. Hauptbestandteile sind Chromoxid und ein Mangan-reicher Spinell. Auffällig ist eine Anreicherung der Schicht mit Aluminium. Titan wird an der Oberfläche nicht beobachtet.

Tabelle 9: Übersicht über die Ergebnisse der Messung der Massenzunahme und der Phasenanalyse mit Röntgenbeugung der im Kammerofen voroxidierten Standardproben

Voroxidation in	Werkstoff Alloy	Standard-probe Bez.	Massenzunahme	XRD		
				integrierte Intensitäten der angegebenen Braggreflexe		
			µg	Cr ₂ O ₃ (104)+(116)	Spinell (220)	Spinell/Cr ₂ O ₃
Luft	601NCF	601_21	473	8,1	0,59	0,07
Ar – 1,5 % H ₂ – 3,5 % H ₂ O	601NCF	601_31	773	4,8	2,24	0,47
	601IN	601IN_10	730	23,5	2,36	0,10
N ₂ – 1,5 % H ₂ – 3,5 % H ₂ O	601NCF	601_22	477	11,3	1,08	0,10
	601IN	601IN_3	603	13,6	0	0
N ₂ – 1 % H ₂ – 6 % H ₂ O	601NCF	601_47	740	5,7	0,68	0,12
	601IN	601IN_9	847	14,3	0,95	0,07
	601NCF	601_49	703	8,5	1,13	0,13
	601IN	601IN_12	597	14,3	0,53	0,04
N ₂ – 3 % H ₂ O	601NCF	601_74	740	16,8	1,61	0,1

Tabelle 10: Übersicht über die Ergebnisse der Auswertung der Elementverteilungsbilder, der Oberflächen-Linienprofile und der Kalottenschliffe der im Kammerofen voroxidierten Standardproben

Voroxidation in	Werkstoff Alloy	Standard-probe Bez	ESMA in Draufsicht				Kalottenschliff	
			Elementverteilungs-bilder	Mittelwert aus dem Linien-profil in Massen-%				
				Ni	Mn	Ti		Al
Luft	601NCF	601_21	Schichtdicke inhomogen dünn Ti gleichverteilt	3,8	11,4	2,29	0,14	Al ₂ O ₃ an der Grenze Oxid-Substrat Ti in der Schicht und an der Oberfläche Mn an der Grenze zur Oberfläche
Ar – 1,5 % H ₂ – 3,5 % H ₂ O	601NCF	601_31	Schichtdicke homogen dick wenig Ti	0,9	7,2	0,45	1,55	Al in der Oxidschicht bis zur Oberfläche Ti nur an der Grenze Oxid-Substrat Mn an der Grenze zur Oberfläche
	601IN	601IN_10						
N ₂ – 1,5 % H ₂ – 3,5 % H ₂ O	601NCF	601_22	Schichtdicke homogen dick Ti an Korngrenzen	1,46	13	1,53	0,27	Al ₂ O ₃ an der Grenze Oxid-Substrat Ti in der Schicht und an der Oberfläche Mn an der Grenze zur Oberfläche
	601IN	601IN_3						
N ₂ – 1 % H ₂ – 6 % H ₂ O	601NCF	601_47						
	601IN	601IN_9						
	601NCF	601_49	Schichtdicke homogen dick Ti an Korngrenzen	1,31	13	1,63	0,33	Al ₂ O ₃ an der Grenze Oxid-Substrat Ti in der Schicht und an der Oberfläche Mn an der Grenze zur Oberfläche
	601IN	601IN_12	Schichtdicke inhomogen lokal sehr dünn Ti an Korngrenzen	1,5	6,6	1,54	0,91	Al in der Oxidschicht bis zur Oberfläche Ti in der Oxidschicht und an der Oberfläche Mn an der Grenze zur Oberfläche
N ₂ – 3 % H ₂ O	601NCF	601_74						

Tabelle 11: Übersicht über die Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie in Draufsicht der im Kammerofen voroxidierten Standardproben

Voroxidation in	Werkstoff Alloy	Standardprobe Bez.	REM in Draufsicht					
			Stelle 1		Stelle 2		Stelle 3	
			Aufnahme	EDX-Analyse	Aufnahme	EDX-Analyse	Aufnahme	EDX-Analyse
Luft	601NCF	601_21	(tief liegend) eckig bis globular, sehr fein	Cr, O, Al	eckig bis globular, 0,5 µm bis 1 µm	Cr, O, Ti		
Ar – 1,5 %H ₂ – 3,5 % H ₂ O	601NCF	601_31	hell Plättchen 0,1 µm / 2 µm	C (Cr, O, Al)	Plättchen 0,1 µm / 2 µm	Cr, O, Al		
	601IN	601IN_10						
N ₂ – 1,5 % H ₂ – 3,5 % H ₂ O	601NCF	601_22	globular 1 µm	Cr, O, Ti	globular 1 µm	Cr, O, Ti		
	601IN	601IN_3						
N ₂ – 1 % H ₂ – 6 % H ₂ O	601NCF	601_47						
	601IN	601IN_9						
	601NCF	601_49	globular 2 µm	Cr, O, Ti, Si	Globular fein	Cr, O	eckig 0,5 µm	Cr, O, Al
	601IN	601IN_12	dunkel globular fein	Cr, O, Ti	dunkel globular 2 µm	Cr, O, Ti	hell Plättchen	Cr, O, Al, Ni
N ₂ – 3 % H ₂ O	601NCF	601_74						

3.2.3 Projektteil B.4: Korrosionstest der voroxidierten Rezirkulationsrohre in einer Metal-Dusting-Prüfeinrichtung

Metal-Dusting Prüfeinrichtung

Am OWI wurde im Rahmen eines vom IWO geförderten Projektes [Med05] eine Prüfeinrichtung entwickelt, in der die Bedingungen für das Metal-Dusting soweit verstärkt sind, dass Versuchszeiten von weniger als 1 h ausreichen, um festzustellen, ob ein Heizöl Korrosionsschäden verursacht. Das Prüfsystem besteht aus einem Stauscheibenbrenner mit Rezirkulationsaufsatz, der in einem herkömmlichen Ölkessel betrieben wird. Der Brenner kann während der Tests im Dauerbetrieb oder auch im intermittierenden Betrieb geschaltet werden. Die Leistung des Brenners beträgt 27 kW. Es wird eine Öldüse mit der Sprühform „Vollkegel“ und einem Sprühwinkel von 80° eingesetzt. Die Korrosion wird an dem Rezirkulationsaufsatz beobachtet. Dieser ist ein Rohr vom Durchmesser 80 mm aus Alloy 601, das durch Elektropolieren oder Elektrogravur für die Korrosion besonders sensibilisiert wird. Um das System für den Werkstofftest einsetzen zu können, musste das System so verändert werden, dass Metal-Dusting auch an nicht sensibilisierten Rezirkulationsaufsätzen reproduzierbar hervorgerufen wird. Mit einer Reihe von Versuchen, bei denen die Weite des Rezirkulationsspalt, der Sprühwinkel der Düse und der Durchmesser des Aufsatzes variiert wurden, konnten die notwendigen konstruktiven Veränderungen ermittelt werden. Metal-Dusting-Korrosionsschäden können in der modifizierten Prüfeinrichtung an unbehandelten Rohraufsätzen, die einen Außendurchmesser von 70 mm oder 75 mm besitzen und aus 1 mm dickem Blech aus Alloy 601 gefertigt sind, reproduzierbar in Versuchszeiten von 1 bis 4 h hervorgerufen werden.

Korrosionstests der voroxidierten Rezirkulationsaufsätze

Korrosionstests wurden mit den unbehandelten Aufsätzen P10 aus Alloy 6011N sowie N1 und V701 aus Alloy 601NCF mit Außendurchmesser 70 mm und G1 und V752 aus Alloy 601NCF mit Außendurchmesser 75 mm sowie den in Tabelle 8 aufgeführten voroxidierten Aufsätzen durchgeführt. Eine Übersicht über die Korrosionsversuche geben die Grafiken in Abbildung 22 und Abbildung 23. Die Versuche wurden mit drei verschiedenen kritischen schwefelarmen Heizölen, P11P5, T7H und T5H, mit einem Schwefelgehalt von jeweils 45 Massen-ppm durchgeführt. Bei den Versuchen mit intermittierendem Brennerbetrieb folgte einem Brennerbetrieb von 10 Minuten eine Pause von 5 Minuten. Im Anhang H ist der Korrosionsverlauf beispielhaft für einige der unbehandelten Aufsätze, in Anhang I für einige der voroxidierten Aufsätzen dokumentiert.

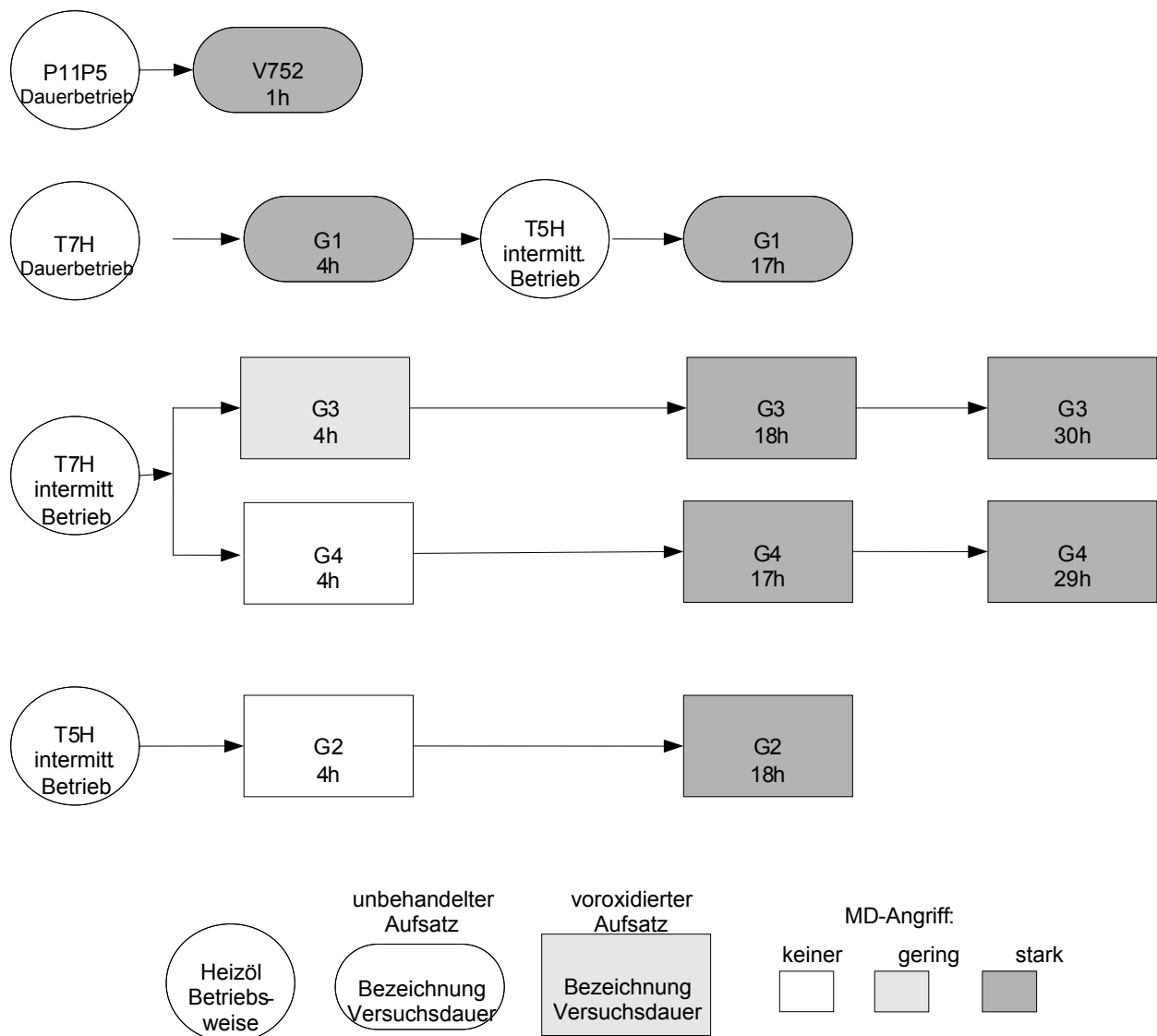


Abbildung 22: Übersicht über die Versuche mit den Aufsätzen aus Alloy 601NCF mit Außendurchmesser 75 mm in der Metal-Dusting-Prüfeinrichtung

Ergebnis der Korrosionstests mit den Rezirkulationsaufsätzen

Wie man den Übersichten in Abbildung 22 und Abbildung 23 entnehmen kann, wurde ein Metal-Dusting-Korrosionsangriff in Form der typischen Metal-Dusting-Krater bei den unbehandelten Rohren schon nach weniger als 4 h Expositionsdauer beobachtet. Im Fall der voroxidierten Rohre stellte sich bei allen Versuchen ein Korrosionsschaden spätestens nach 30 h Versuchsdauer ein. Der Effekt der Voroxidation bestand daher lediglich in einer Verzögerung der Inkubationszeit bis zum Einsetzen der Korrosion. Im Mittel ergibt sich ein Faktor von 4 zwischen der Inkubationszeit bei dem voroxidiertem Werkstoff und dem unbehandelten Werkstoff. Bei den beiden Werkstoffen, Alloy 601NCF und Alloy 601IN, wird nach der Voroxidation kein vorteilhafteres Verhalten des einen gegenüber dem andern beobachtet. Eine sichere Aussage über einen Unterschied zwischen dem Verhalten der in den verschiedenen Atmosphären voroxidierten Proben kann auf der Grundlage der vorliegenden Untersuchungen nicht gemacht werden, da die Zahl der Daten für die notwendige statistische Absicherung nicht ausreichen.

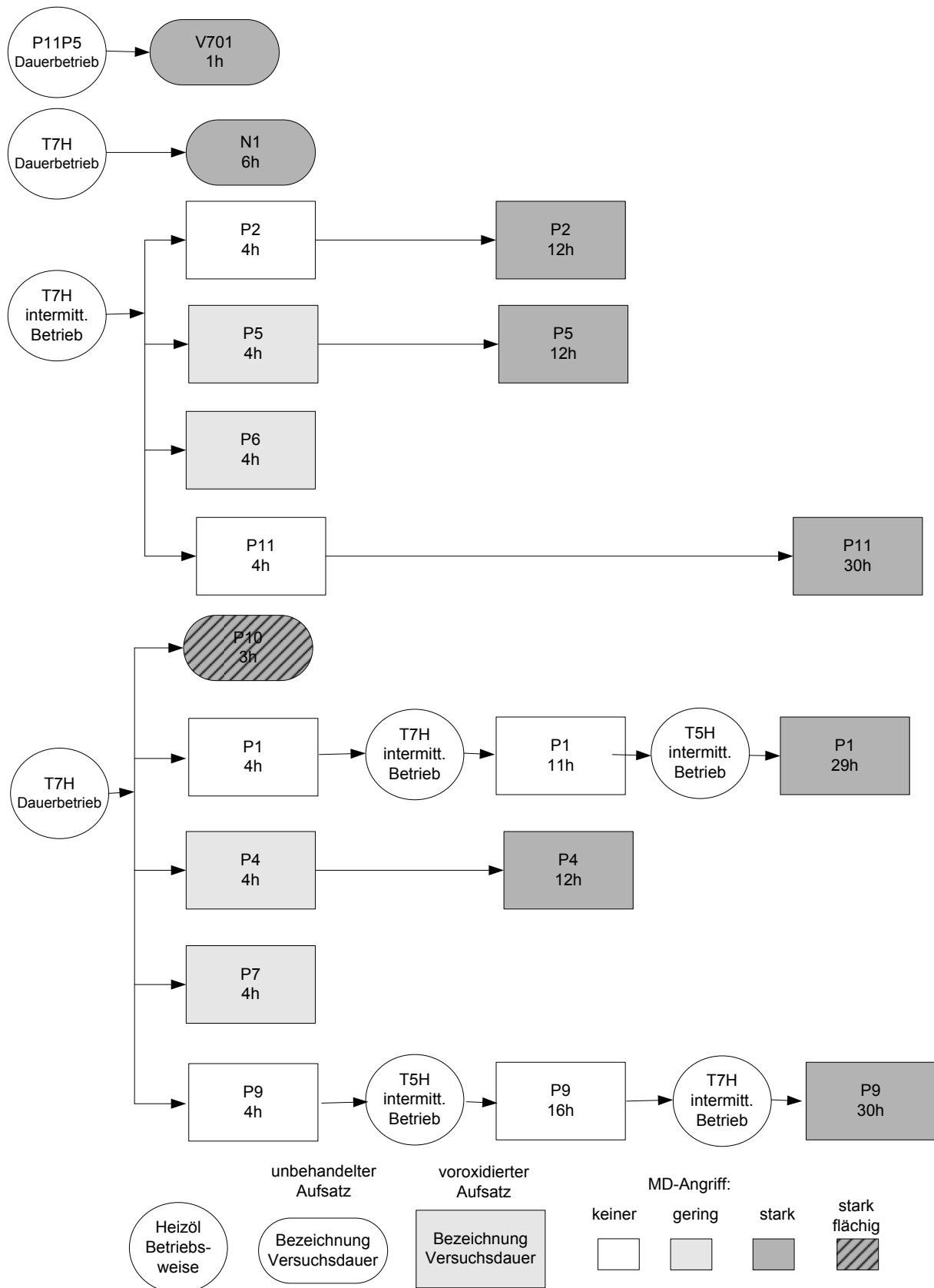


Abbildung 23: Übersicht über die Versuche mit den Aufsätzen mit Außendurchmesser 70 mm in der Metal-Dusting-Prüfeinrichtung. Die mit dem Buchstaben P bezeichneten Aufsätze bestanden aus Alloy 601IN, die Aufsätze V701 und N1 aus Alloy 601NCF.

4 Maßnahmen zur Verbreitung der Vorhabensergebnisse

Es ist geplant die im Rahmen des Forschungsvorhabens erarbeiteten Ergebnisse der Allgemeinheit über Fachartikel in der Fachzeitschrift *Heizungsjournal* zugänglich zu machen. Die MEKU fertigt Mischeinrichtungen für verschiedene Kunden und ist auch bei deren Entwicklung unterstützend tätig, so dass über diesen Weg die gewonnenen Erkenntnisse direkt weitergegeben werden. Ein Vortrag für die Europäischen Kongress EUROMAT 2007 im September in Nürnberg, dessen Schwerpunkt die materialseitigen Aspekte des Forschungsvorhabens sein werden, wurde bereits eingereicht. Weitere wissenschaftliche Veröffentlichungen in Zeitschriften aus dem Themenbereich Korrosion sind vorgesehen.

Auf Grund der guten Ergebnisse mit den Testbrennern ist eine Leistungserweiterung der Mischeinrichtungen sinnvoll und ohne größeren Entwicklungsaufwand bis zu einer dimensionsabhängigen Obergrenze von ca. 38 kW kurzfristig durchführbar. Sollte die Leistung darüber hinaus erhöht werden, dann müsste das Adapterrohr des Testbrenners von derzeit 90 mm Durchmesser auf mindestens 100 mm Durchmesser vergrößert werden. Das besondere Interesse galt deshalb noch im Rahmen des laufenden Entwicklungsprojektes, eben diesem Ziel, nämlich die Geometrien der getesteten Brenner nahezu analog auf einen größer dimensionierten Drallbrenner zu übertragen, um dadurch die Brennerleistung auf mindestens 70 kW zu erhöhen. Diese Überlegung war der Auslöser für eine Entwicklungsaktivität, die binnen weniger Monate als Resultat einen serienfähigen Drallbrenner mit einem Leistungsbereich von 32 bis 70 kW hervorbrachte. Eine Untersuchung des Drallbrenners durch Gaskonzentrationsmessungen war im zeitlichen und finanziellen Rahmen dieses Forschungsvorhabens nicht mehr unterzubringen.

Tabelle 12: Leistungsdaten der Testbrenner bis 70 kW
Werte ermittelt auf Prüfflammrohr-Ø 300 mm im Umkehrbetrieb
Feuerraumdruck ± 0 hPa

Luftdüsen-öffnung (mm)	Öldüse (USgal/h)	Gebläse- druck (mbar)	Brenner- leistung (kW)	CO ₂ (%)	CO (mg/kWh)	NOx (mg/kWh)
Ø 24	0,85	7-13	32-46	13,5	30	88-90
Ø 27	1,00	7-13	41-56	13,5	9	84-87
Ø 29	1,25	7-13	45-61	13,5	29	88-90
Ø 31	1,25	7-12	53-69	13,5	8-20	80-86



Abbildung 24: Analog zu den Testbrennern entwickelte Mischeinrichtungen für einen Leistungsbereich von 32 bis 70 kW, werden für den Feldversuch vorbereitet

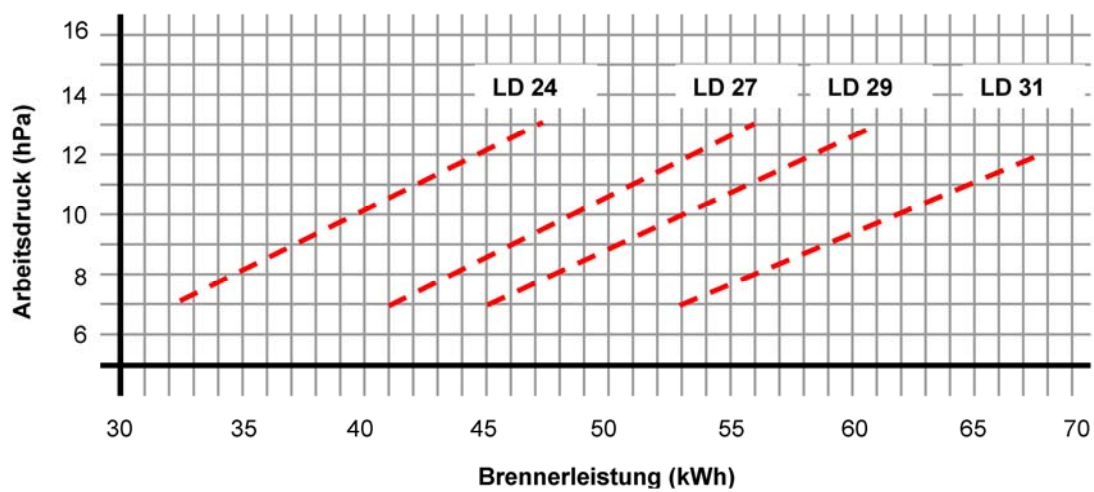


Abbildung 25: Leistungsdiagramm der Testbrenner bis 70 kW

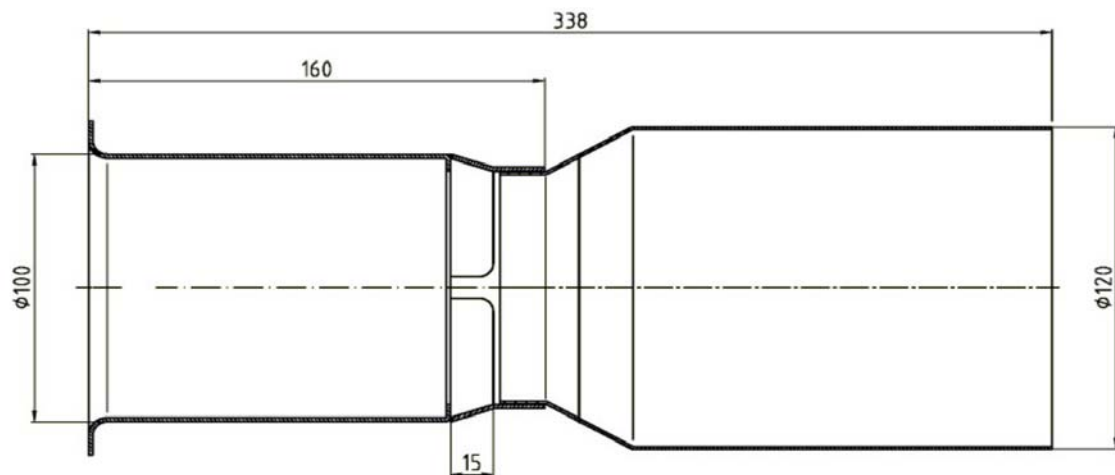


Abbildung 26: Dimensionen der Testmischeinrichtung bis 70 kW

5 Fazit

Für die im Forschungsvorhaben konstruierte Mischeinrichtung MBK für den Leistungsbereich von 14 kW bis 25 kW konnte sowohl die Betriebsstabilität, als auch die Einhaltung der Grenzwerte für die Stickoxid- und Kohlenmonoxid-Emission nachgewiesen werden. Bei der Mischeinrichtung wird das Prinzip der Luftzuführung über ein Drallgitter verwendet, das dem Luftstrom einen Tangentialimpuls verleiht. Die Konzentrationsmessungen der Atmosphäre im Flammenrohr dieser Mischeinrichtung zeigten, dass die Drallflamme geeignet ist das Gefahrenpotential für das Auftreten von Metal-Dusting am Flammenrohr wesentlich zu verringern. In einem Langzeittest von 320 Betriebsstunden wurde bei der MBK F80 kein Metal-Dusting-Angriff an einem unbehandelt eingesetzten Flammenrohr aus Alloy 601 beobachtet.

Das Herzstück der Mischeinrichtung ist ein Mischkopf, der an die Bauformen anderer Hersteller angepasst werden kann. Es wurden zwei Varianten mit gestufter Luftzuführung für höhere Leistungen bis 70 kW konstruiert und gefertigt, die ebenfalls die Emissions-Grenzwerte einhalten und sicher betrieben werden können. Diese Modelle mit gestufter Luftzuführung zeigten, dass auch in diesem Fall eine Verdrallung der Sekundärluft im Hinblick auf niedrige Kohlenwasserstoffkonzentrationen am Flammenrohr vorteilhafter ist als eine axiale Luftzuführung. Insgesamt schwächt die gestufte Luftzuführung aber den bei einstufiger Luftzuführung erreichten positiven Effekt. Die Untersuchungen ergaben außerdem, dass, falls die Freiheit besteht, ein großer Durchmesser für das Flammenrohr gewählt werden sollte.

Als Gegenstand zukünftiger Forschungen kommt die Untersuchung des Einflusses des Rezirkulationsverhältnisses, d.h. des Verhältnisses der Masse der rezirkulierten Rauchgase zur Masse der zugeführten Verbrennungsluft, des Düsentyps und von Einbauten im Bereich der Luftzuführung und der Zündelektroden im Flammenrohr auf das Korrosionspotential in Betracht.

Mit den im Forschungsvorhaben durchgeführten Glühungen bei 900 °C in Luft, einer N₂-H₂-H₂O- oder einer Ar-H₂-H₂O-Atmosphäre konnte eine geschlossene Oxidschicht in der industriell praktikablen Glühzeit von 4 h erzeugt werden. In N₂-H₂-H₂O und Ar-H₂-H₂O wurde ein schnelleres Oxidschichtwachstum beobachtet und die resultierenden Schichten waren homogener als bei der Glühung in Luft. Je nach Trägergas, Stickstoff oder Argon, hatten die Oxidschichten eine andere Morphologie und chemische

Zusammensetzung bezüglich der Minoritätselemente. Die Glühungen der Rezirkulationsaufsätze zeigten, dass die Erzeugung einer gleichmäßigen Oxidschicht auf der Außen- und Innenseite der Rohre möglich und dass eine Deformation bei Rohren, die aus einem einzigen Material bestehen, nicht zu befürchten ist.

Die Korrosionstests an voroxidierten Rezirkulationsaufsätzen in einem Metal-Dusting-Prüfbrenner ergaben für alle drei Glühatmosphären, dass der Korrosionsangriff gegenüber den Beobachtungen beim unbehandelten Werkstoff verzögert einsetzte, jedoch nicht verhindert wurde. Die Voroxidation scheidet daher als Maßnahme zur Lösung des Korrosionsproblems aus.

Die Ergebnisse von am OWI im Auftrag des Instituts für wirtschaftliche Ölheizung e. V. im Jahr 2004 durchgeführten Untersuchungen mit alternativen unbehandelten Werkstoffen haben gezeigt, dass die Werkstoffe Alloy 602 und Alloy 617 resistenter sind als der Werkstoff Alloy 601. Bei Alloy 602 wurde aber noch eine geringe Korrosionsanfälligkeit nachgewiesen. Da die Legierungen Alloy 602 und Alloy 617 wegen ihres hohen Preises (Alloy 602 ist um ca. 40% teurer als Alloy 601) die Materialkosten eines Brenners signifikant erhöhen, besteht weiterhin aus ökonomischer Sicht ein Bedarf an Alternativen. Die Phasenanalysen des vorliegenden Vorhabens haben gezeigt, dass die Oxidschicht bei Alloy 617 anders aufgebaut ist als die der Legierungen Alloy 601 und Alloy 602. Zukünftige Forschungsvorhaben sollten daher beispielsweise den Zusammenhang zwischen der Schutzwirkung einer Oxidschicht gegen Metal-Dusting und den in ihrem Gefüge vorkommenden Phasen untersuchen.

In dem Projekt 624 der Deutsche Wissenschaftliche Gesellschaft für Erdöl, Erdgas und Kohle eV DGMK, das im Jahr 2004 begonnen und im Jahr 2006 beendet wurde, wurde nachgewiesen, dass in einem kritischen Konzentrationsbereich des Schwefels in der Verbrennungsatmosphäre dieser einen begünstigenden Einfluss auf das Metal-Dusting ausübt. Aufgabe zukünftiger Forschungen wäre die Beantwortung der Frage nach der Ursache für diesen Schwefeleffekt.

6 Literaturverzeichnis

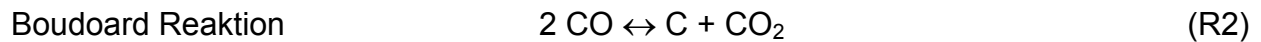
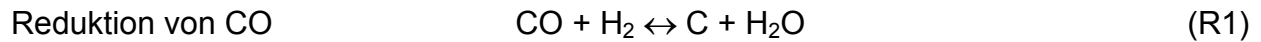
- [Ack03] ACKERMANN, H.; DIARRA, D.; BERGER, G.; LUCKA, K.; KÖHNE, H.; BRANDL, W.; MARGINEAN, G.; MARGINEAN, N.: *Werkstofffragen bei der Einführung von schwefelarmem Heizöl. 4. Aachener Kolloquium – Heizwärme aus Ölverbrennung*, S. 17-24, 2003
- [Ack06] ACKERMANN, H., TENEVA-KOSSEVA, G., LUCKA, K.; KÖHNE, H.: *Beständigkeit metallischer Werkstoffe bei der Hochtemperaturanwendung in oxidierender Verbrennungsatmosphäre*. Gaswärme International. Seiten 342-346, 55 2006
- [Ack07] ACKERMANN^{a,*}, H.; TENEVA-KOSSEVA^a, G.; LUCKA^a, K.; KOEHNE^a, H.; RICHTER^b, S.; MAYER^b, J.: *Thermal and atmospheric stress on flame tubes in modern blue flame oil burners and performance of some Ni-base high temperature wrought alloys*. Corrosion Science, zur Veröffentlichung eingereicht
- [Fuj02] FUJIO, A.; OKADA, H.; TABUCHI, M.; ITAGAKI, T.; KIMURA, K.; YAMAGUCHI, K.; IGARASHI, M., *NIMS efforts in advanced 9-12% Cr*

steels for 650 °C USC boilers. Vortrag 48, 28. MPA Seminar, 10/11 Oktober 2002

- [Gal75] GALA, A.: *Untersuchungen über den Einfluss einer Voroxidation auf die Aufkohlung von hitzebeständigen Cr-Ni-Stählen*. Werkstoffe und Korrosion. Seiten 115-118, 26 1975
- [Gra97] GRABKE, H.J.; DENNERT, R.; WAGEMANN, B.: *The Effect of S, N, and C on the Oxidation of Ni-20%Cr and Fe-20%Cr*. Oxidation of Metals. Seiten 495-506, 47 1997
- [Kof88] KOFSTAD, P.: *High Temperature Corrosion*. Elsevier Applied Science, London, New York, 1988
- [Med05] MEDEIROS, A.: *Methode zur quantitativen Bewertung von Metal Dusting mittels eines modifizierten Stauscheibenbrenners mit Rezirkulationsaufsatz*. IWO-Projekt 2005-2
- [Mik03] Mikkelsen, L.; Linderoth, S.: *High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in O₂-H₂-H₂O atmospheres; microstructure and kinetics*. Materials science and engineering A. Seiten 198-212, A361 2003
- [Ohl91] OHLA, K.; KIM, S.W.; FISCHMEISER, H.; FROMM, E.: *The Effect of Preoxidation on the Sulfidation of Ni-20Cr(2-5)Al Alloys*. Oxidation of Metals. Seiten 379-394, 36 1991
- [Par04] PARK, E.; HÜNING, B.; TORTORELLI, P.E.: *Effect of Heat Treatments on the Oxide Layer of Fe-15at.%Cr Alloy Surface*. Eurocorr 2004, Long term prediction modelling of corrosion, European federation of corrosion EFC event No. 266, 12-16 September 2004, Conference proceedings.
- [Pol90] POLMAN, E.A.; TANSEN, T.; GELLINGS, P.J.: *High-Temperature Corrosion and Mechanical Properties of Protective Scales on Incoloy 800H: The Influence of Preoxidation and Ion Implantation*. Oxidation of Metals. Seiten 135-155, 33 1990
- [Sid89] SIDKY, P.S.; HOCKING, M.G.: *The effect of pre-oxidation and thermal cycling on the corrosion behaviour of Fe-Cr-Al-based alloys in a coal gasifier atmosphere*. Corrosion Science. Seiten 735-765, 29 1989
- [SIF05] ACKERMANN, H., TENEVA-KOSSEVA.: *Untersuchung der Beständigkeit der Oxidschichten auf metallischen Hochtemperaturwerkstoffen für innovative Verbrennungstechnologien*. Abschlussbericht des Forschungsvorhabens Nr. S616 der Stiftung Industrieforschung, Juli 2005
- [She88] SHEYBANY, S.; DOUGLASS, D.L.: *The Effect of Preoxidation on the Corrosion of Some Superalloys in Coal Char*. Oxidation of Metals. Seiten 307-325, 29 1988
- [Ten06] TENEVA-KOSSEVA, G.; ACKERMANN, H.; KÖHNE, H.; SPÄHN, M.; RICHTER, S.; MAYER, J.: *Service conditions and their influence on oxide scale formation on metallic high temperature alloys for application in innovative combustion processes*. Mat. Cor. Seiten 122-127, 57 2006

Anhang A: Kohlenstoffaktivität verschiedener Reaktionen

Über folgende Reaktionen kann Kohlenstoff aus einer Gasatmosphäre abgeschieden werden:



Die Kohlenstoffaktivität dieser Reaktionen (R1) und (R2) wird mit Hilfe der folgenden Gleichungen (G1) bis (G2) berechnet [F. Neumann and U. Wyss, *Härterei Technische Mitteilung*, 1994, **49**, 207]:

$$\log a_C = \log[p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}} / p_{\text{H}_2\text{O}}] + 7100 K / T - 7.496 \quad (\text{G1})$$

$$\log a_C = \log[(p_{\text{CO}_2})^2 / p_{\text{CO}}] + 8817 K / T - 9.017 \quad (\text{G2})$$

Die Kohlenstoffaktivität des Zerfalls der Kohlenwasserstoffe kann aus dem Zerfall des Methan, das von allen Kohlenwasserstoffen thermodynamisch das stabilste ist, nach unten abschätzen aus der Gleichung (G3) [Neumann]

$$\log a_C = \log[p_{\text{CH}_4} / (p_{\text{H}_2})^2] - 4791 K / T + 5.789 \quad (\text{G3})$$

Aus den Gleichungen geht hervor, dass die Kohlenstoffaktivität für die Reaktionen (R1) und (R2) mit steigender Temperatur sinkt, während die der Reaktion (R3) mit steigender Temperatur zunimmt. Aus Laborversuchen ist bekannt, dass Metal-Dusting nur dann auftritt, wenn die Kohlenstoffaktivität sehr viel größer als 1 ist. In Tabelle A1 sind die Kohlenstoffaktivitäten für typische in den Flammenrohren gemessene Konzentrationen berechnet. Es ergibt sich, dass nur für die Reaktion (R3), den Zerfall der Kohlenwasserstoffe, diese Bedingung erfüllt ist. Bei den anderen beiden Reaktionen ist die Kohlenstoffaktivität kleiner als 1, weshalb eine Ausscheidung von festem Kohlenstoff über diese Reaktion theoretisch nicht möglich ist.

Temperatur	Gaskonzentration in Volumen-%					Kohlenstoffaktivität a_c		
	CO ₂	H ₂ O	CO	C _x H _y	H ₂	(R1)	(R2)	(R3)
675 °C	11.7	13.5	3	1	0.4	0.009	0.014	3397
690 °C	11.7	13.5	2.1	1.5	0.4	0.005	0.009	6108
740 °C	11.7	13.5	1.3	0.6	0.4	0.001	0.001	4300

Tabelle A1: Kohlenstoffaktivität berechnet mit den Gleichung (G1), (G2) und (G3) für typische in den Flammenrohren gemessene Gaskonzentrationen

Anhang B: Gaskonzentrationen in den Flammenrohren der Mischeinrichtungen bei stationärem Brennerbetrieb

Die an der Flammenrohrwand gemessenen Gaskonzentrationen bzw. in der Wand des Rohres gemessenen Temperaturen werden im Folgenden in Mantelflächendiagrammen mit Falschfarben wiedergegeben. An der x-Achse der Diagramme ist die Position in Achsenrichtung des Rohres abzulesen. Die Position 0 ist der Ort der Austrittsöffnung der Öldüse. Die y-Achse gibt die Orte auf dem Umfang in Grad an bei Blick in Strömungsrichtung und mit entgegen dem Uhrzeigersinn ansteigendem Winkel. Die Position 0 ist der höchste Punkt auf dem Umfang. Die Winkelposition der Zündelektroden und gegebenenfalls der Zuführung der Sekundärluft ist in den Diagrammen eingezeichnet. Bei den Gasen Sauerstoff O_2 , Kohlenmonoxid CO und Kohlendioxid CO_2 sind die Volumenanteile im trockenen Gas, nach Kondensation des Wasseranteils und der eventuell vorhandener Kohlenwasserstoffdämpfe in einer Kühlfalle, angegeben, bei den Kohlenwasserstoffen der Volumenanteil im feuchten Gas. Die Brennereinstellungen und Verbrennungsbedingungen der einzelnen Messungen sind in Tabelle B1 aufgelistet. Zu den Ergebnissen der in diesem Projekt durchgeführten Messungen werden hier Daten hinzugenommen, die im Projekt 616 unter der Förderung der Stiftung Industrieforschung [SIF05] an der Mischeinrichtung MB800 einem Vorläufer der MBK ermittelt wurden. Sie ergänzen die Daten der MBK, insofern als ein Flammenrohr mit größerem Durchmesser eingesetzt war. Die Vergleichbarkeit wird jedoch eingeschränkt, da im Projekt 616 über ein sehr kleines Brennraumvolumen extrem hohe Temperaturen am Flammenrohr eingestellt waren.

Axialmischeinrichtung mit einstufig axial unverdrallt zugeführter Verbrennungsluft Abbildung B1 bis Abbildung B5

Die Axialmischeinrichtung hatte ein außerordentlich langes Flammenrohr von 284 mm Länge, da nur ab dieser Rohrlänge die Flamme stabilisiert werden konnte. Die Temperaturen des Rohres wurden über fast die gesamte Rohrlänge von 0 mm bis 270 mm gemessen. Die Sondenmessungen wurden in einem Abstand von 10 mm zur Öldüse begonnen und ca. 40 mm vor dem Rohraustritt beendet. Die Messergebnisse zeigen die Diagramme in Abbildungen B1 bis B5. Die Temperatur, Abbildung B1, ist über dem Umfang gleichbleibend und steigt vom Flammenrohereintritt zum –austritt hin stetig an. Die höchste Temperatur stellt sich am Austritt des Flammenrohres ein, dort sollte daher die Flammenwurzel lokalisiert sein. Die Kohlenwasserstoffe konzentrieren sich in einem Streifen zwischen 25 mm und 80 mm und erreichen eine maximalen Anteil von 10200 ppm (1,02 Volumen-%). Die hohen CO_2 -Konzentrationen hinter dem Kohlenwasserstoffpeak bei 90 mm interpretieren wir so, dass die Kohlenwasserstoffe partiell oxidieren und dabei auch Kohlendioxid entsteht. Das Maximum n der Kohlenmonoxidkonzentration bei 60 mm und 60° ist möglicherweise dem Einfluss der Zündelektroden zuzuschreiben.

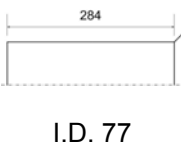
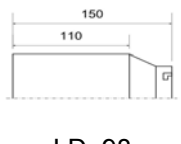
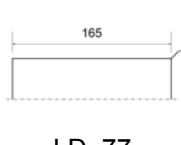
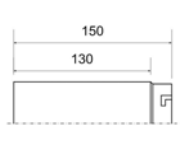
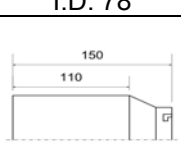
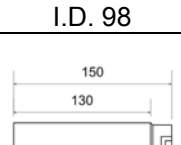
Mischeinrichtung	Flammenrohr mm	Emmissions- werte in Volumen- anteilen	Brenner- leistung kW	Öldüse	Kessel I.D. des Umkehr- einsatzes Abstand Öldüse – Boden Umkehreinsatz mm	Rez.- Spalt mm
Axialmischeinrichtung einstufig axial unverdellt zugeführte Verbrennungsluft	 I.D. 77	CO ₂ : 13,3 % CO: 3 ppm NO _x : 32 ppm	15	80° Vollkegel 0,45 gph	Prüfflammrohr 230 523	1,5
MB800 F100 einstufig verdellt zugeführte Verbrennungsluft	 I.D. 98	CO ₂ : 13,4 % CO: 5 ppm NO _x : 50 ppm	15	80° Vollkegel 0,45 gph	Prüfflammrohr 165 191	3,5
MBK F80 einstufig verdellt zugeführte Verbrennungsluft	 I.D. 77	CO ₂ : 12,9 % CO: 8 ppm NO _x : 50 ppm	16,6	80° Vollkegel 0,45 gph	Heizkessel 1 285 404	1,5
MBK-AS F80 verdellt zugeführte Primärluft, axial unverdellt zugeführte Sekundärluft	 I.D. 78	CO ₂ : 13,2 % CO: 2 ppm NO _x : 41 ppm	25	80° Vollkegel 0,55 gph	Heizkessel 2 230 490	3
MBK-AS F100 verdellt zugeführte Primärluft, axial unverdellt zugeführte Sekundärluft	 I.D. 98	CO ₂ : 13,9 % CO: 4 ppm NO _x : 37 ppm	25	80° Vollkegel 0,55 gph	Heizkessel 2 230 490	3
MBK-VS F80 verdellt zugeführte Primärluft, axial verdellt zugeführte Sekundärluft	 I.D. 78	CO ₂ : 13,5 % CO: 3 ppm NO _x : 44 ppm	25	80° Vollkegel 0,55 gph	Heizkessel 2 230 490	2,5

Tabelle B1: Brenneinstellungen und Verbrennungsbedingungen bei den Messungen der Gaskonzentrationen. Die Messungen an der Mischeinrichtung MBK F100 wurden im Rahmen des SIF-Projektes 616 durchgeführt.

*Mischeinrichtung MB800 F100 mit einstufig verdrallt zugeführter Verbrennungsluft
Abbildung B6 bis Abbildung B10*

Bei dem Flammenrohr F100 mit der Querschnittserweiterung am Rohreintritt wurden die Temperatur und Gaskonzentrationen nur im Teil des Rohres mit dem großen Durchmesser gemessen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, waren die Temperaturen des Flammenrohres durch ein sehr kleines Brennraumvolumen gezielt bis auf etwa 1000 °C angehoben, Abbildung B6. Sie variieren über dem Umfang wenig. Die Kohlenwasserstoffkonzentration, Abbildung B7, hat an einer eng begrenzten Stelle zwischen 40 mm und 80 mm und im Winkelbereich zwischen 190° und 270° ein Maximum von 4280 ppm (0,43 Volumen-%). Die Sauerstoffkonzentration sinkt im Eintrittsbereich des Flammenrohres bis auf Werte unter 0,1 Volumen-%, die mit dem Gasanalysator nicht mehr messbare waren. Die Kohlendioxidkonzentration zeigt, dass eine relativ große Menge an Rauchgasen rezirkuliert wird. Der Rezirkulationsspalt war bei dieser Mischeinrichtung breit und es wurde eine relativ große Menge an Rauchgasen rezirkuliert. Dies spiegelt sich in den hohen Kohlendioxidkonzentrationen im Eintrittsbereich des Flammenrohres wieder.

*Mischeinrichtung MBK F80 mit einstufig verdrallt zugeführter Verbrennungsluft
Abbildung B11 bis Abbildung B15*

Der Bereich, in dem hohe Kohlenwasserstoffkonzentrationen beobachtet wurden, beschränkt sich auf den sehr engen Streifen zwischen 30 und 70 mm und nur auf etwa die Hälfte des Umfangs, Abbildung B12. Die höchste gemessene Kohlenwasserstoffkonzentration beträgt 5590 ppm und ist damit vergleichbar der Konzentration bei der MB800. Aus der Konzentrationsverteilung für Kohlendioxid und Sauerstoff, Abbildung B13 und Abbildung B14, lässt sich ablesen, dass das rezirkulierte Rauchgas schon am Eintritt des Flammenrohres mit Sauerstoff vermischt wird. Am Flammenrohr wurden zwei eng beieinanderliegende Temperaturmaxima im Abstand von 100 mm von der Öldüse beobachtet. Daraus folgt, dass die Flamme durch den Drall der Verbrennungsluft in das Flammenrohr „gezogen“ und komprimiert („aufgewickelt“) wird. Bei einer Flamme besteht immer die Tendenz, sich an einer Seite eines Flammenrohres zu lokalisieren. Daher ist die Temperaturverteilung bei dieser Mischeinrichtung nicht radialsymmetrisch, sondern es treten zwei Temperaturmaxima auf einer Seite des Flammenrohres zwischen 300 und 180 auf.

*Mischeinrichtung MBK-AS mit verdrallter Primärluft und unverdrallter Sekundärluft
MBK F80: Abbildung B16 bis Abbildung B20,
MBK F100: Abbildung B21 bis Abbildung B25*

Die Mischeinrichtung wurde mit zwei Flammenrohren mit verschiedenen inneren Durchmessern betrieben, siehe Tabelle B1. Obwohl die Brennerleistung mit 25 kW um einen Faktor 1,5 höher war als bei den Messungen der Axialmischeinrichtung und der Mischeinrichtung MBK liegen die Temperaturen bei MBK-AS bei beiden Flammenrohren deutlich niedriger. Zwischen Flammenrohreintritt und dem Austritt der Sekundärluftröhrchen befindet sich die Zone mit dem rezirkulierten Rauchgas, das aufgrund des Dralls der Primärluft schon mit etwas Sauerstoff durchmischt wird. Eine hohe Sauerstoffkonzentration wird nur bei zwei der drei Sekundärröhrchen an deren Austritt gemessen. Möglicherweise war der Luftstrom durch das dritte Röhrchen bei 300° gering. Bei dem engeren Flammenrohr F80 ist die Kohlenwasserstoffkonzentration

in einem weiten Bereich zwischen 30 mm und 120 mm sehr hoch. Sie erreicht bei 180° und 35 mm den Extremwert von fast 3 Volumen-%. Die hohen Kohlenwasserstoffanteile korrelieren mit niedrigen Temperaturen am Flammenrohr und hoher Sauerstoffkonzentration verursacht durch die durch das Röhrchen bei 180° einströmende Sekundärluft. Die Sekundärluft verzögert möglicherweise aufgrund ihrer niedrigen Temperatur die Verdampfung der Kohlenwasserstoffe. Zusammen mit der Sekundärluft scheinen die Kohlenwasserstoffe eine kühlende Wirkung auf das Rohr auszuüben. Bei dem Flammenrohr mit dem größeren Durchmesser von 100 mm ergeben sich günstigere weil niedrigere maximale Kohlenwasserstoffkonzentrationen und eine Verkleinerung des kritischen Bereichs.

*Mischeinrichtung MBK-VS mit verdrallter Primärluft und verdrallter Sekundärluft
Abbildung B26 bis Abbildung B30*

Bei dieser Mischeinrichtung werden im Eintrittsbereich des Flammenrohres zwischen 0 mm und 50 mm sehr hohe Sauerstoffkonzentrationen erreicht. Dahinter steigen die Kohlenwasserstoffkonzentrationen auf sehr hohe Werte bis fast 2,5 Volumen-% bei halber Flammenrohrlänge, so dass hier gleich ungünstige Verhältnisse vorliegen, wie bei der Mischeinrichtung MBK-AS mit dem Flammenrohr F80.

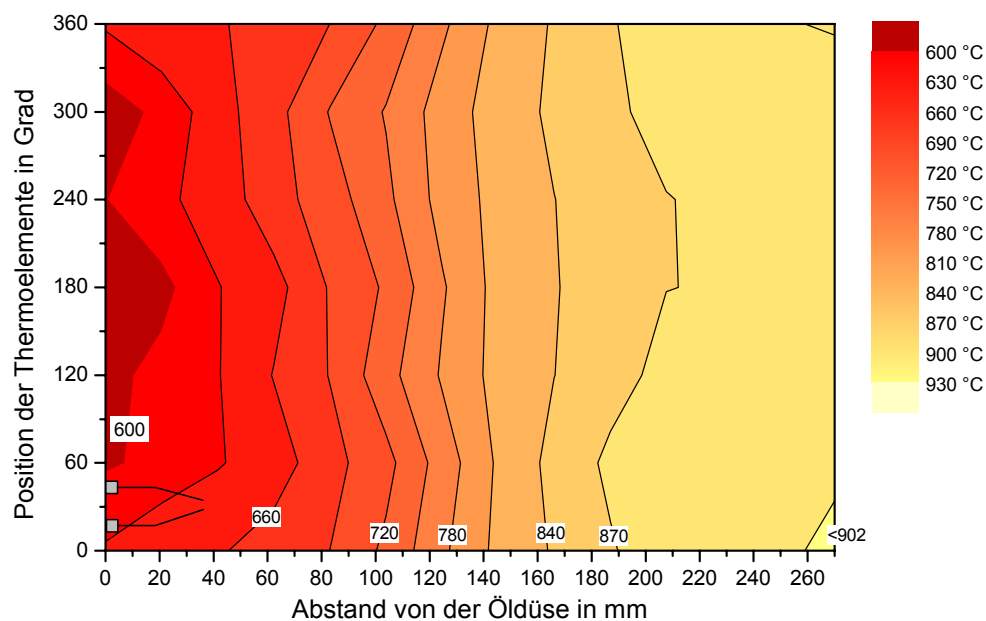


Abbildung B1: Temperatur des Flammenrohres der Axialmischeinrichtung im Stationärbetrieb des Brenners

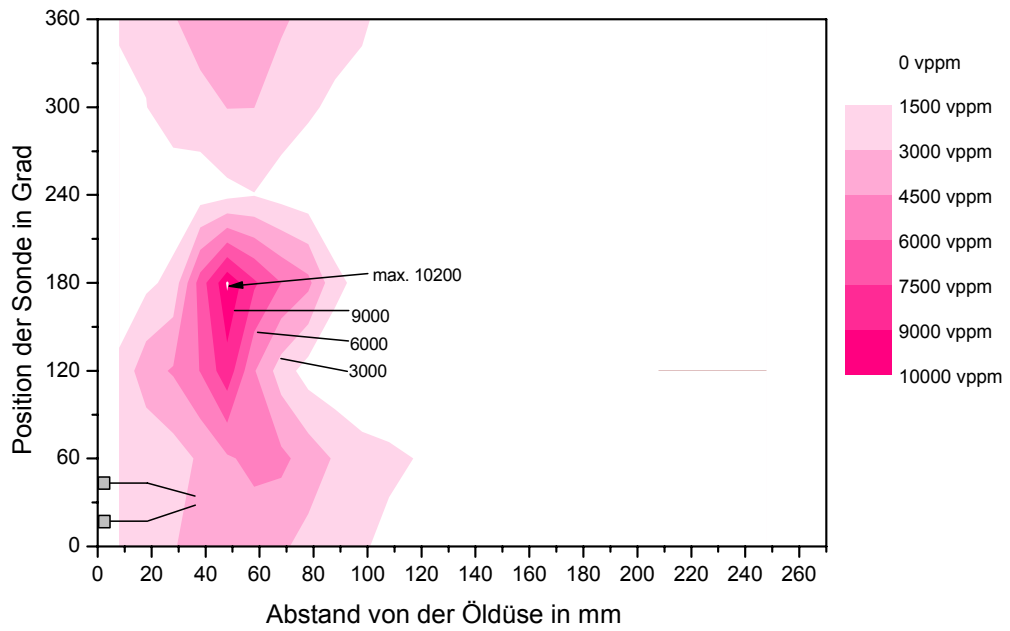


Abbildung B2: Axialmischeinrichtung: Kohlenwasserstoffkonzentration in Propan-äquivalent gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

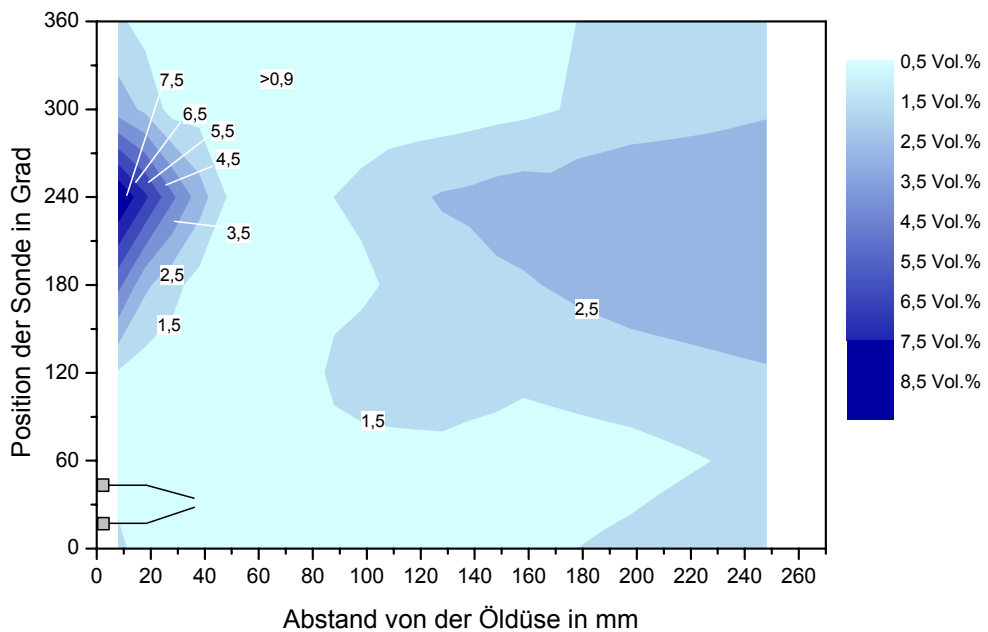


Abbildung B3: Axialmischeinrichtung: Sauerstoffkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

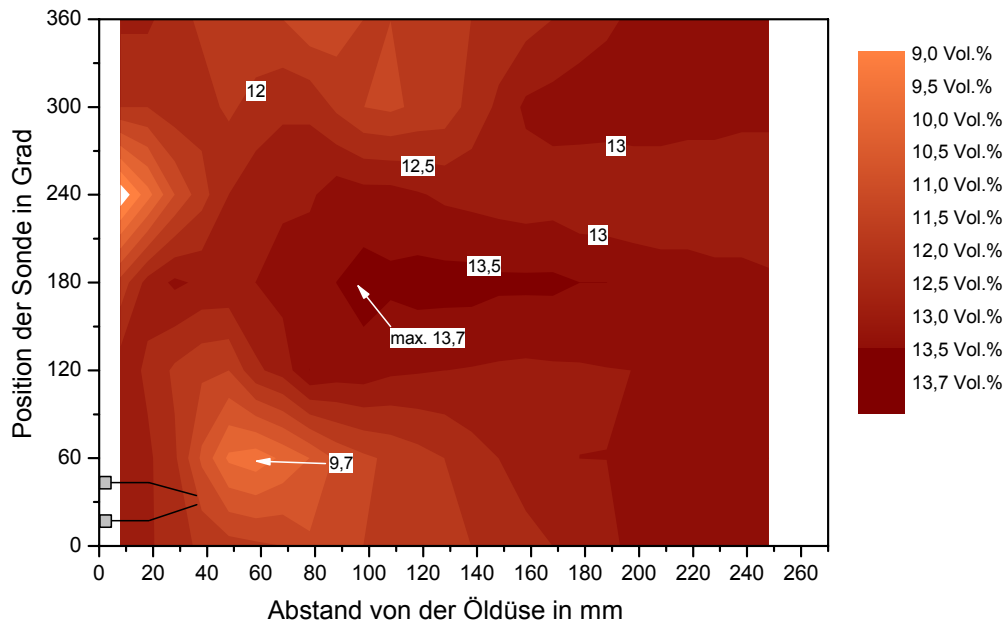


Abbildung B4: Axialmischeinrichtung: Kohlendioxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

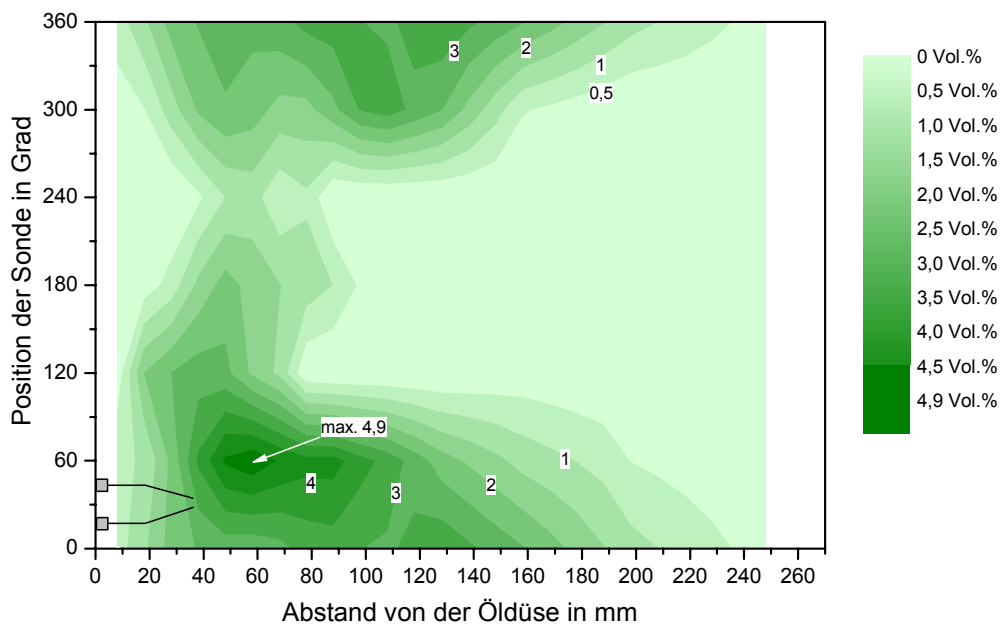


Abbildung B5: Axialmischeinrichtung: Kohlenmonoxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

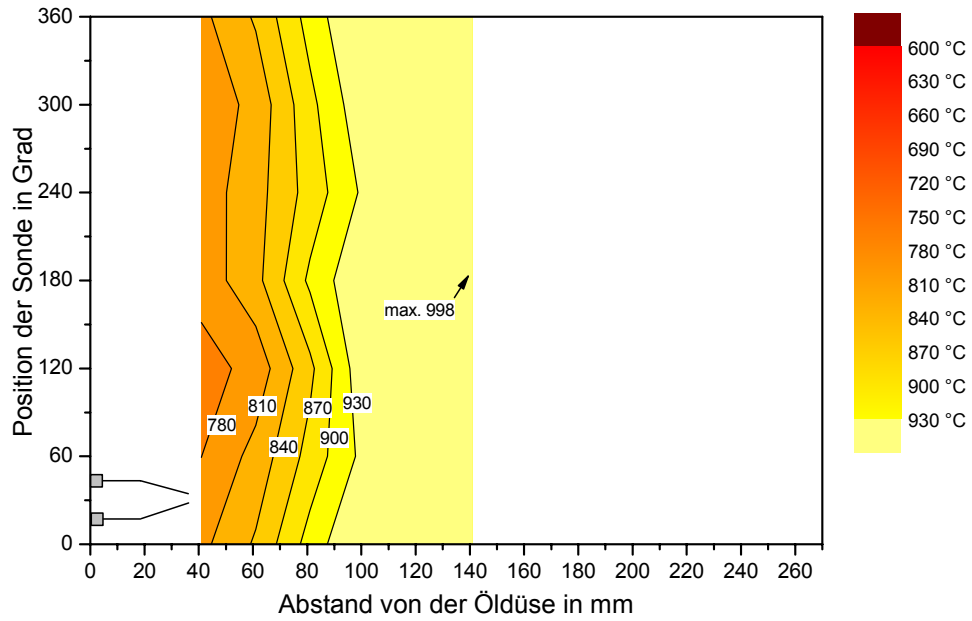


Abbildung B6: Temperatur des Flammenrohres der MB800 F100 im Stationärbetrieb des Brenners

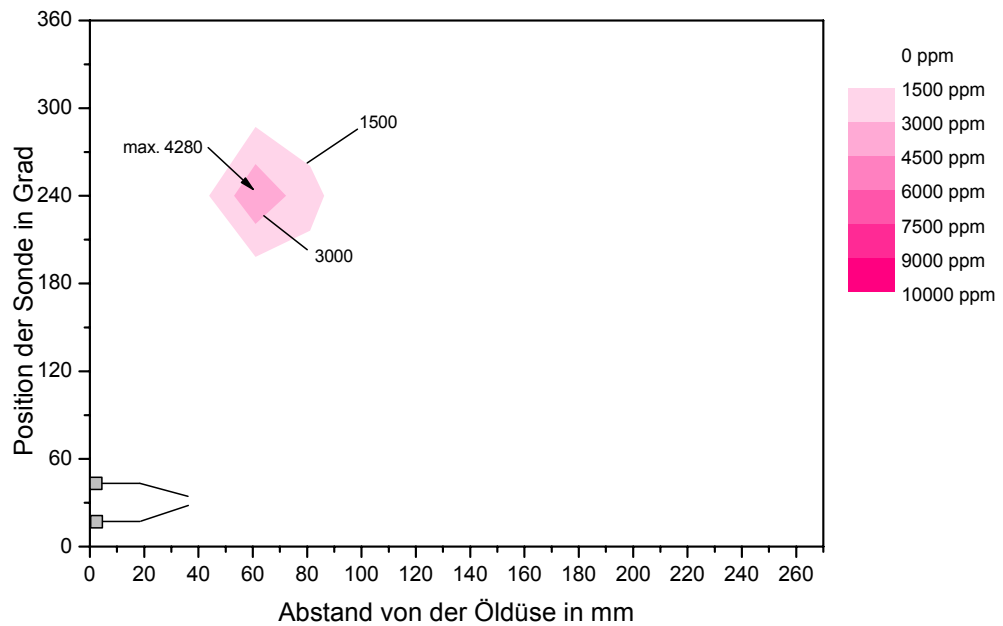


Abbildung B7: Mischeinrichtung MB800 F100: Kohlenwasserstoffkonzentration in Propanäquivalent gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

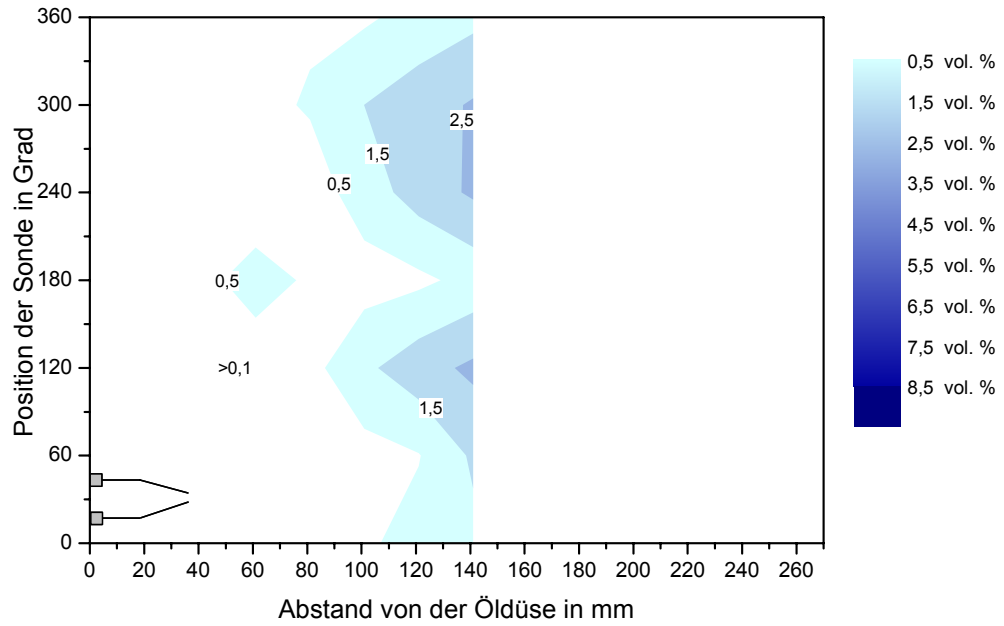


Abbildung B8: Mischeinrichtung MB800 F100: Sauerstoffkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

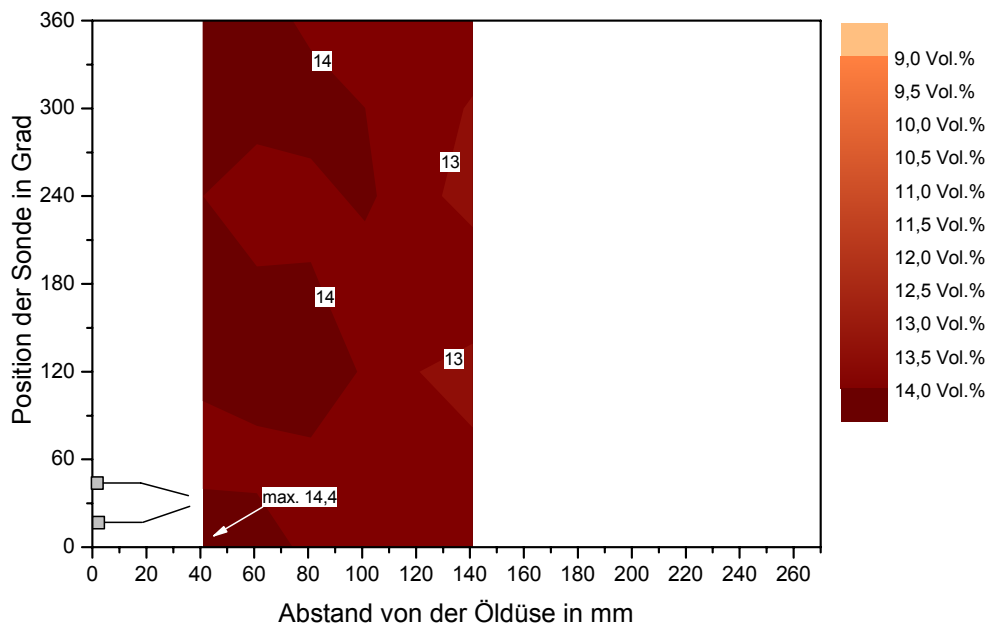


Abbildung B9: Mischeinrichtung MB800 F100: Kohlendioxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

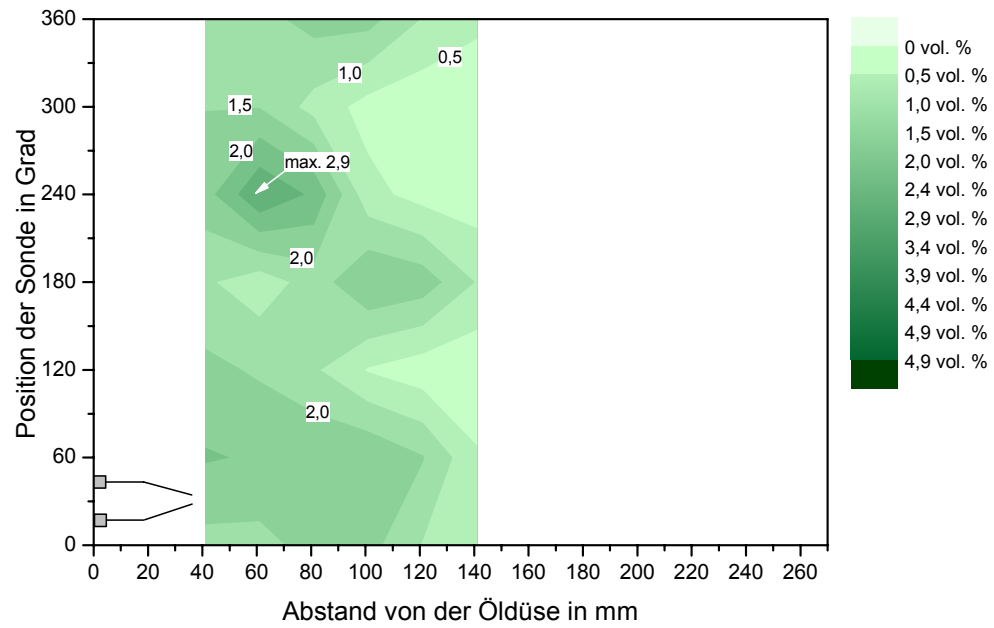


Abbildung B10: Mischeinrichtung MB800 F100: Kohlenmonoxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

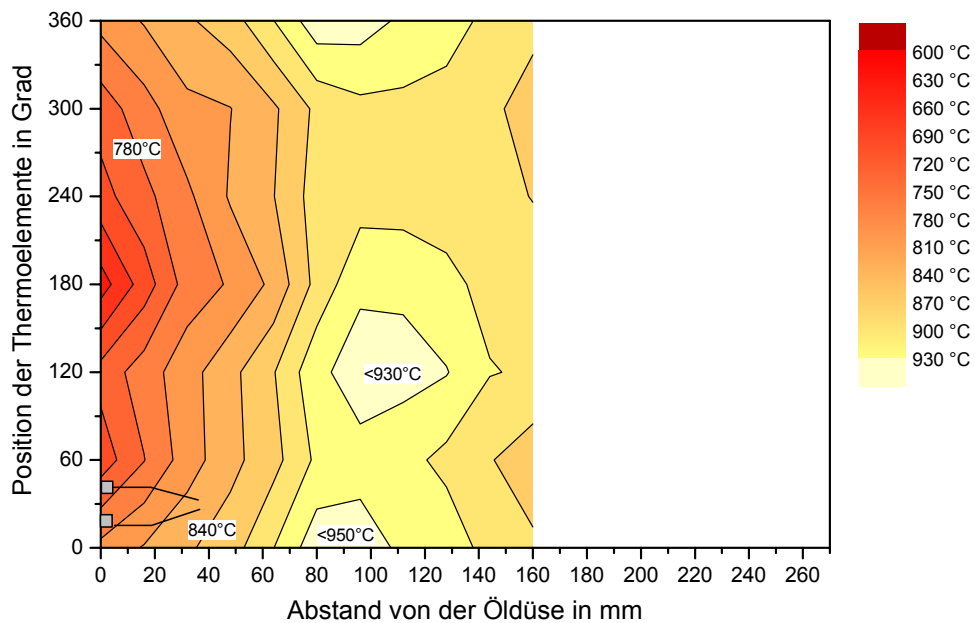


Abbildung B11: Temperatur des Flammenrohres der MBK F80 im Stationärbetrieb des Brenners

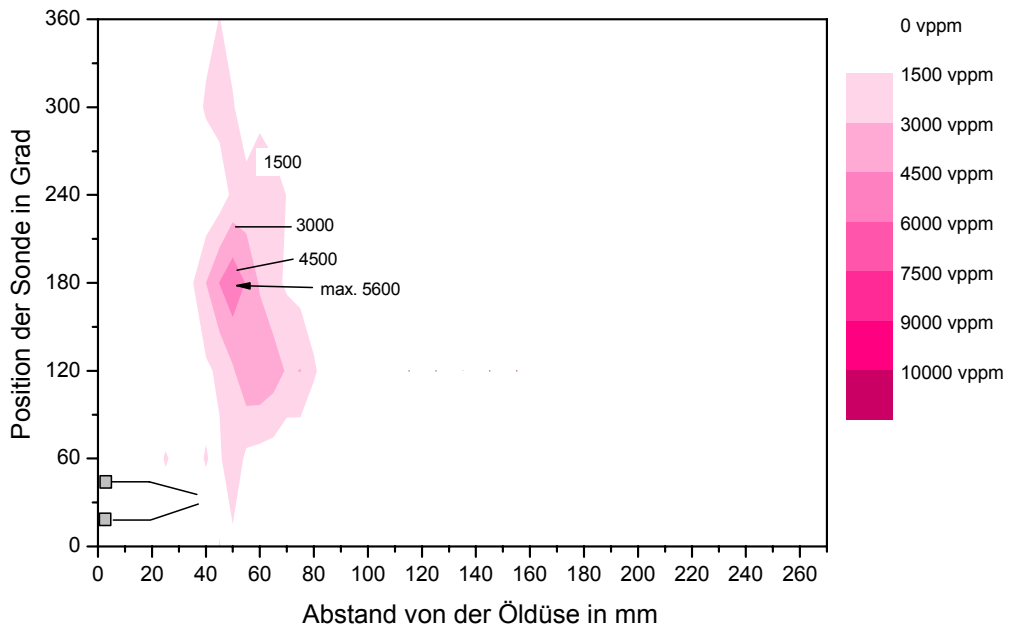


Abbildung B12: Mischeinrichtung MBK F80: Kohlenwasserstoffkonzentration in Propan-äquivalent gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

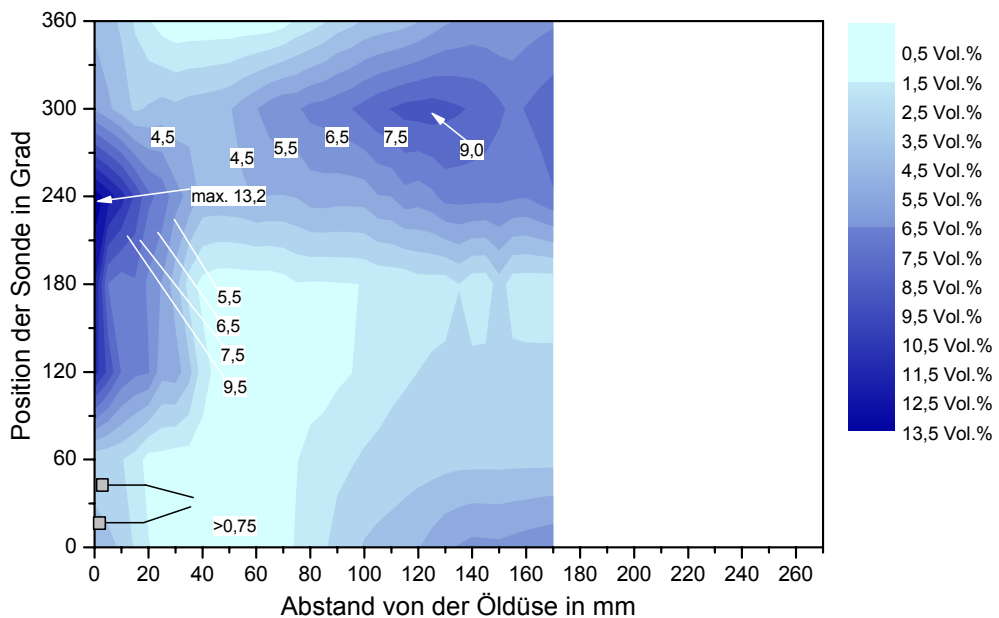


Abbildung B13: Mischeinrichtung MBK F80: Sauerstoffkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

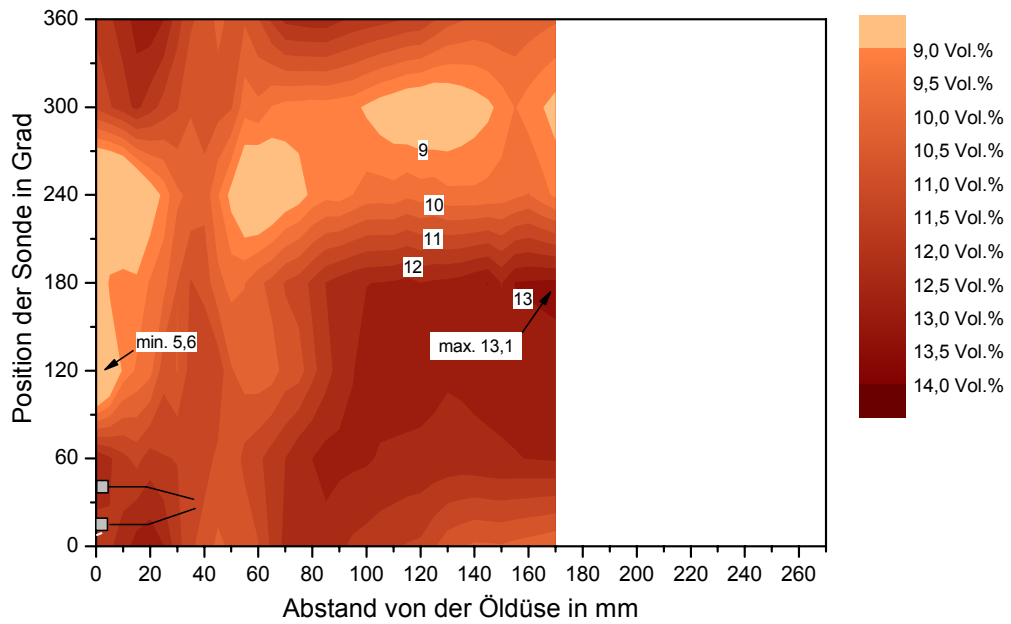


Abbildung B14: Mischeinrichtung MBK F80: Kohlendioxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

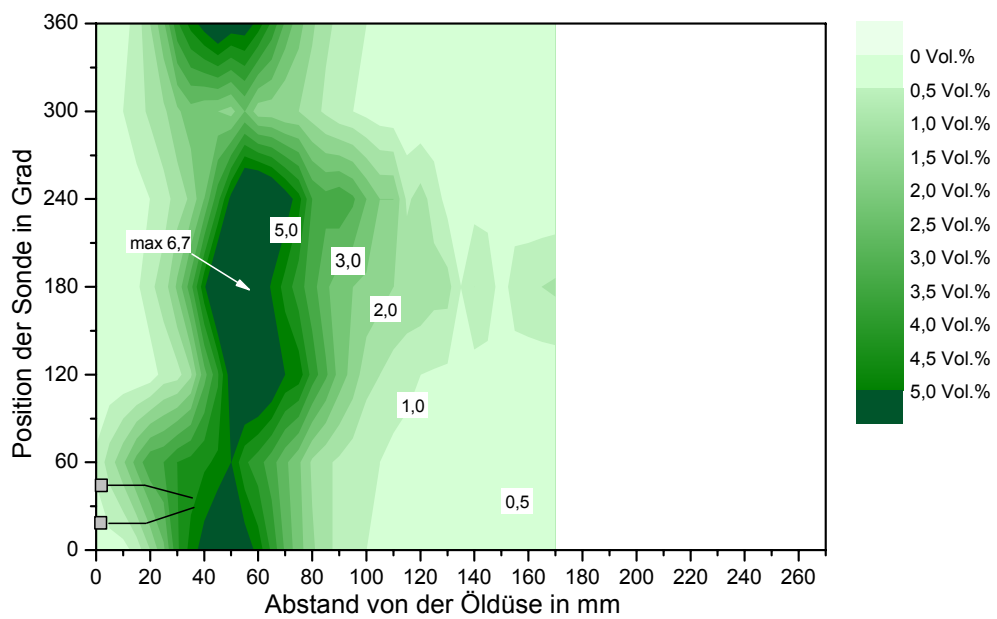


Abbildung B15: Mischeinrichtung MBK F80: Kohlenmonoxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

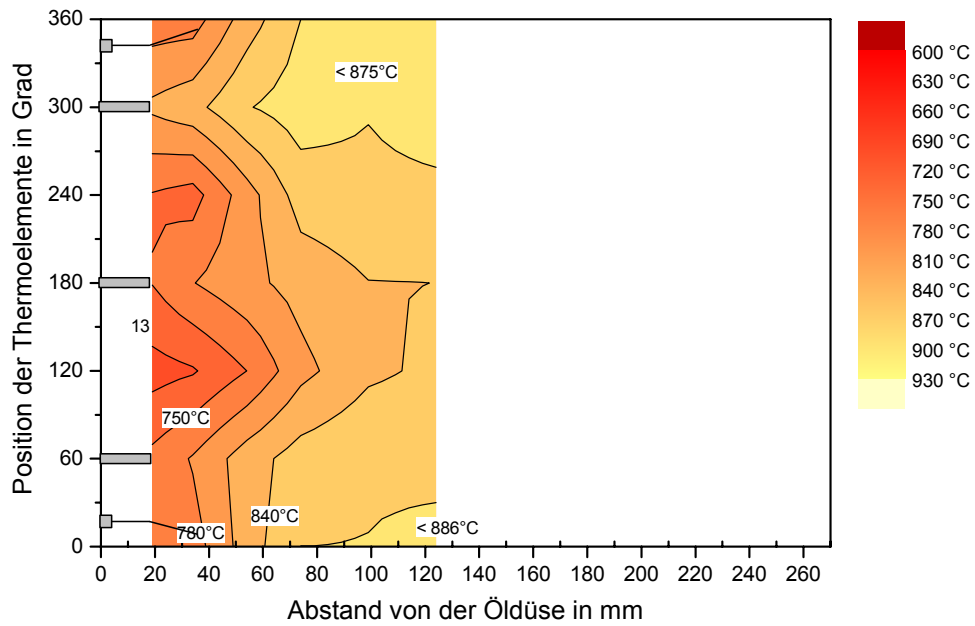


Abbildung B16: Temperatur des Flammenrohres der MBK-AS F80 im Stationärbetrieb des Brenners

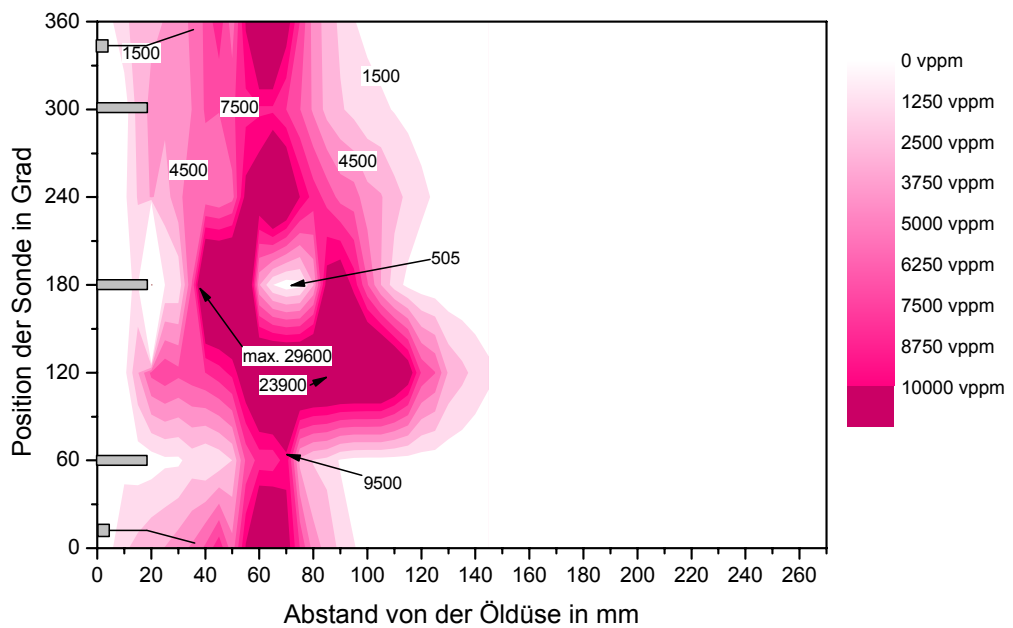


Abbildung B17: Mischeinrichtung MBK-AS F80: Kohlenwasserstoffkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

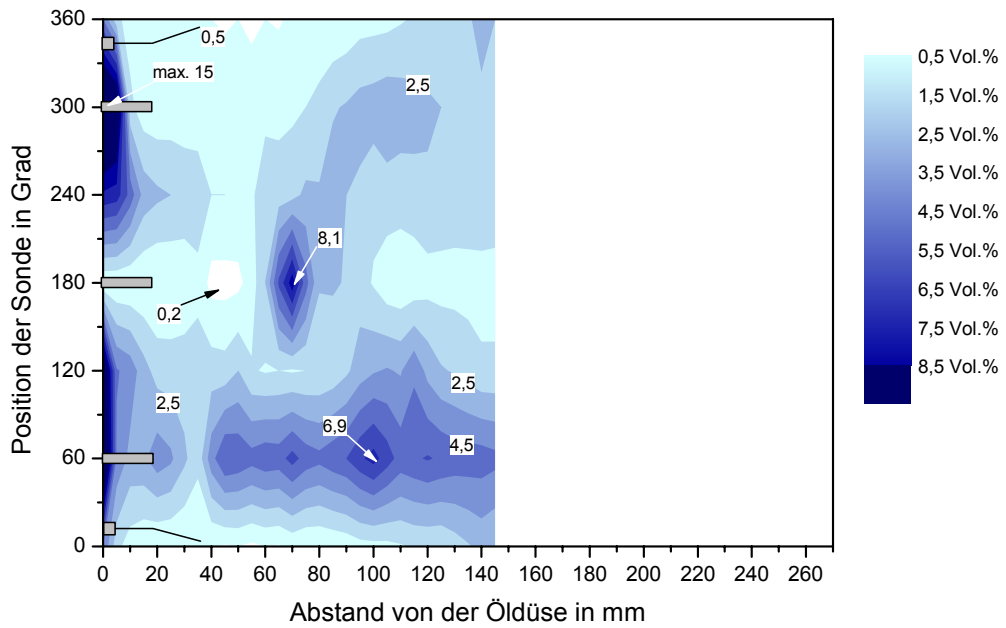


Abbildung B18: Mischeinrichtung MBK-AS F80: Sauerstoffkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

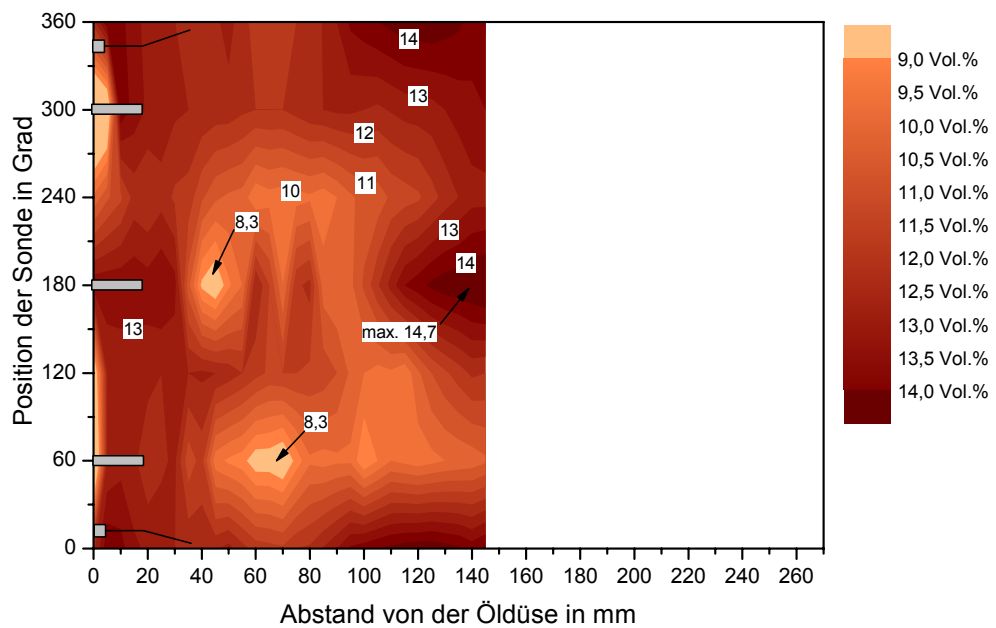


Abbildung B19: Mischeinrichtung MBK-AS F80: Kohlendioxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

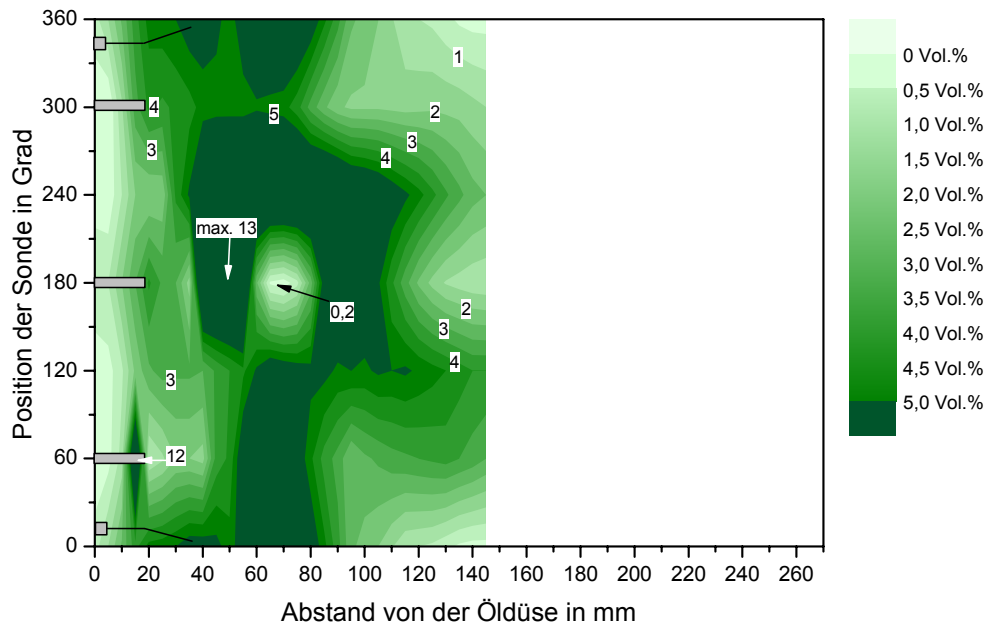


Abbildung B20: Mischeinrichtung MBK-AS F80: Kohlenmonoxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

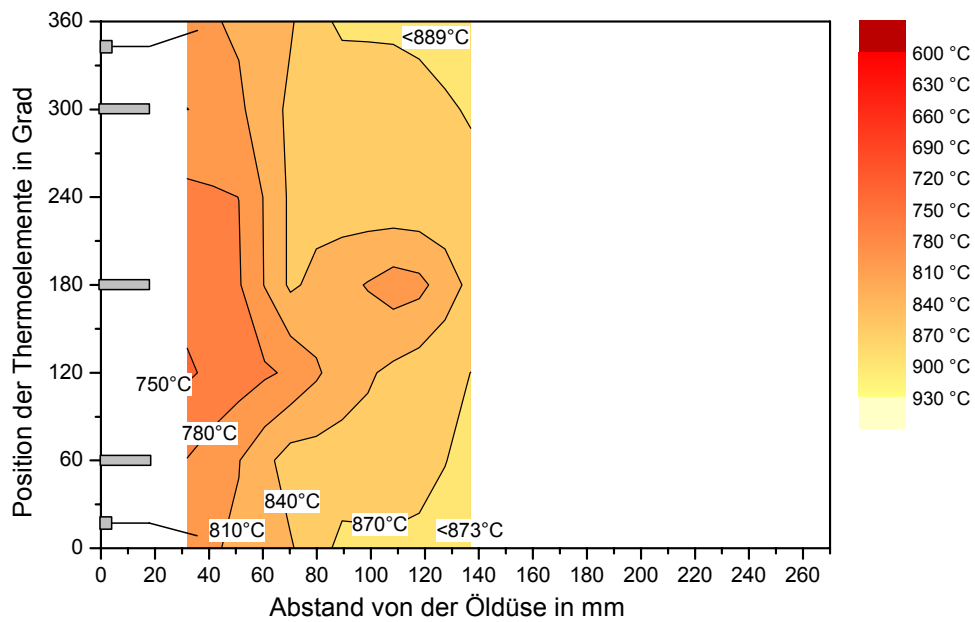


Abbildung B21: Temperatur des Flammenrohres der MBK-AS F100 im Stationärbetrieb des Brenners

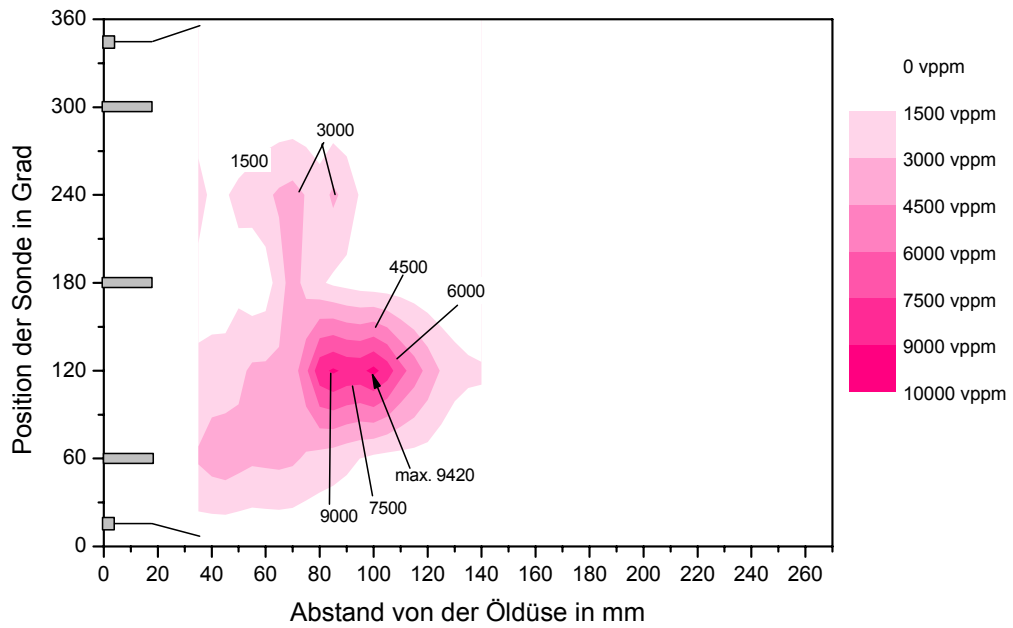


Abbildung B22: Mischeinrichtung MBK-AS F100: Kohlenwasserstoffkonzentration in Propanäquivalent gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

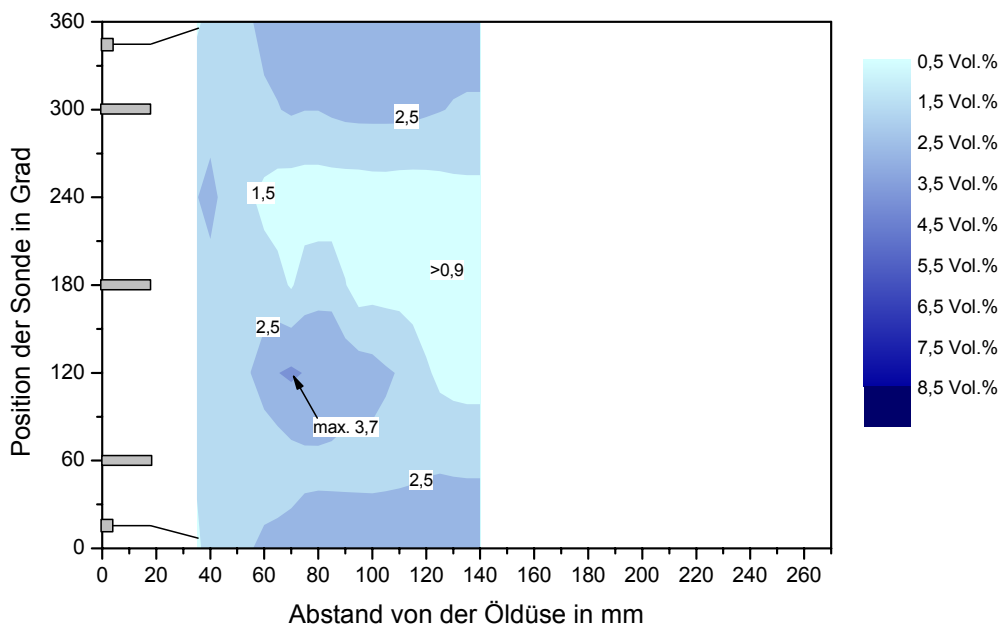


Abbildung B23: Mischeinrichtung MBK-AS F100: Sauerstoffkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

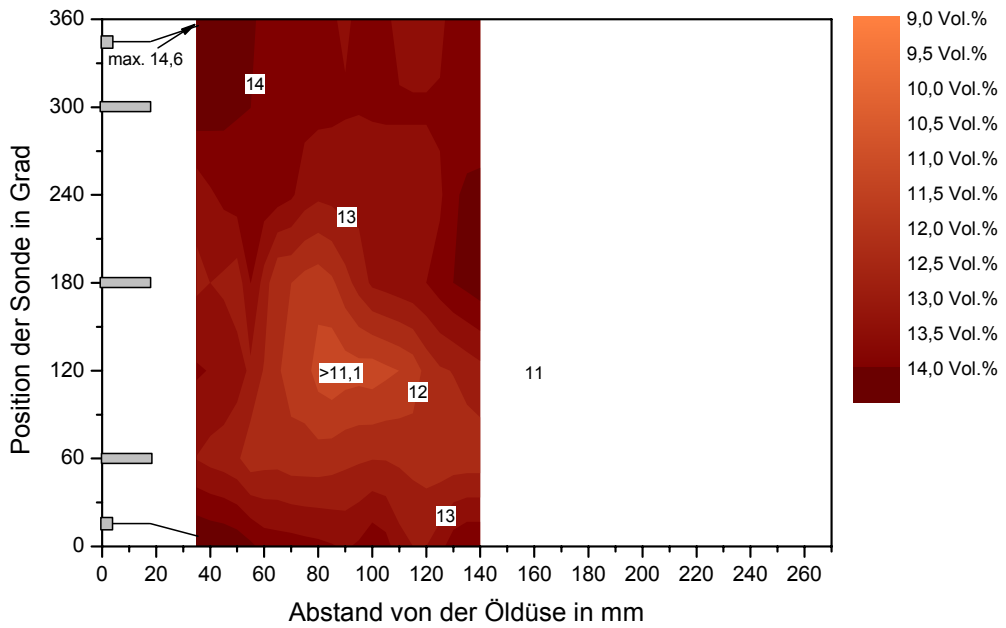


Abbildung B24: Mischeinrichtung MBK-AS F100: Kohlendioxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

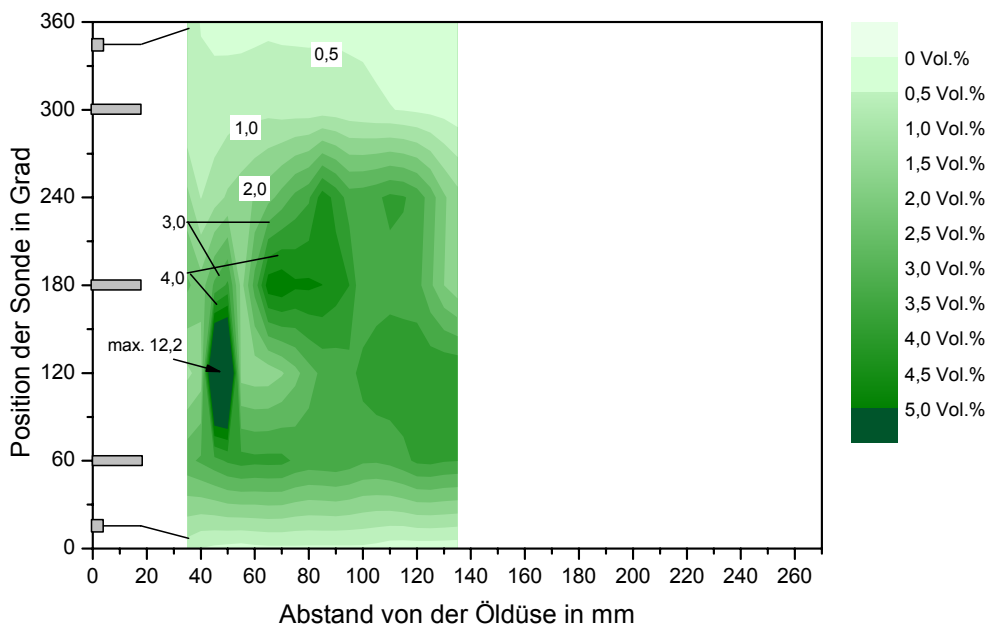


Abbildung B25: Mischeinrichtung MBK-AS F100: Kohlenmonoxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

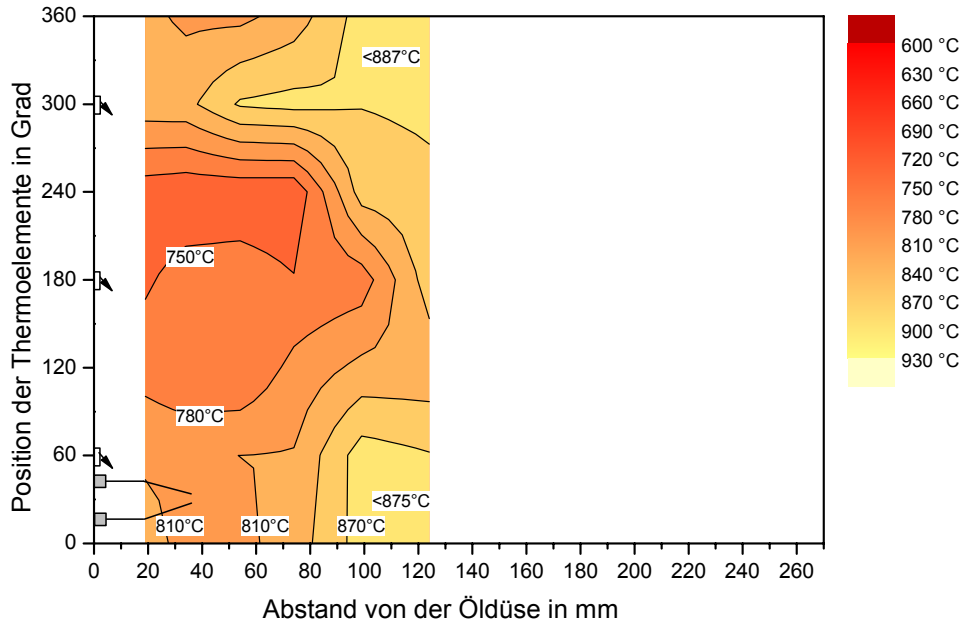


Abbildung B26: Temperatur des Flammenrohres der MBK-VS F80 im Stationärbetrieb des Brenners

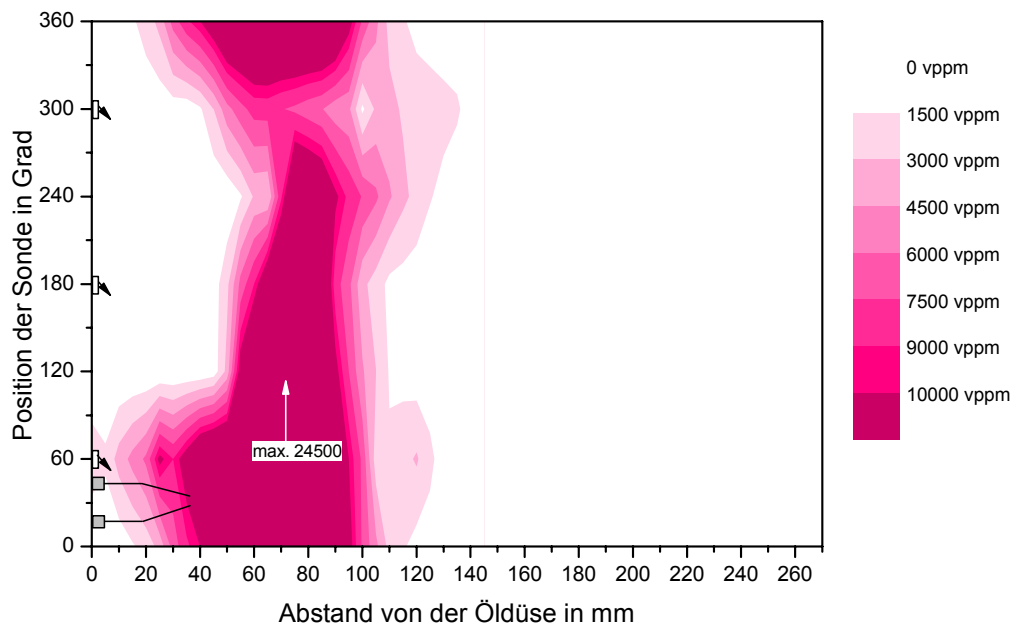


Abbildung B27: Mischeinrichtung MBK-VS F80: Kohlenwasserstoffkonzentration in Propanäquivalent gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

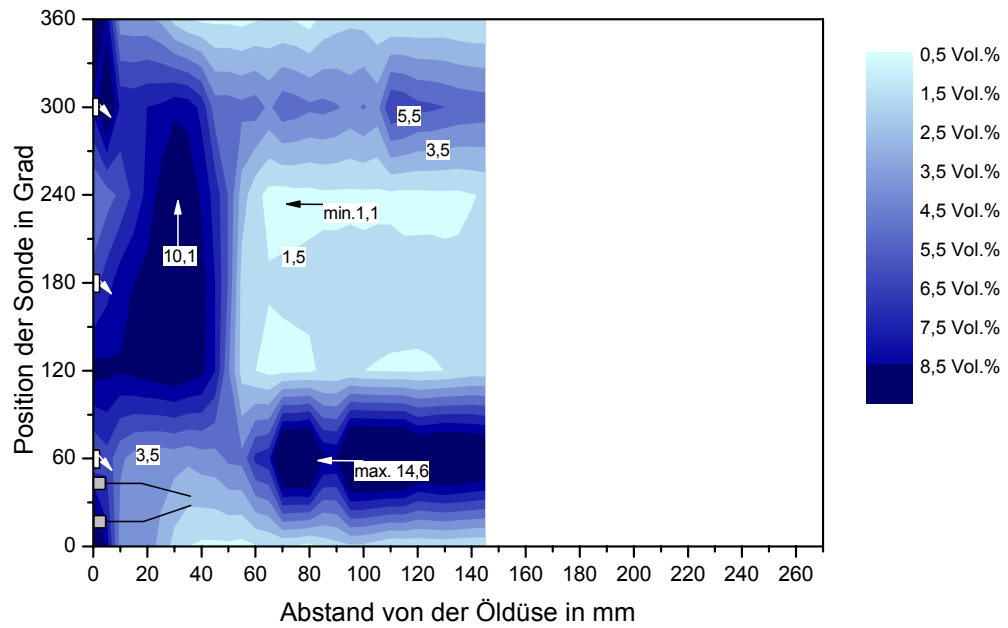


Abbildung B28: Mischeinrichtung MBK-VS F80: Sauerstoffkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

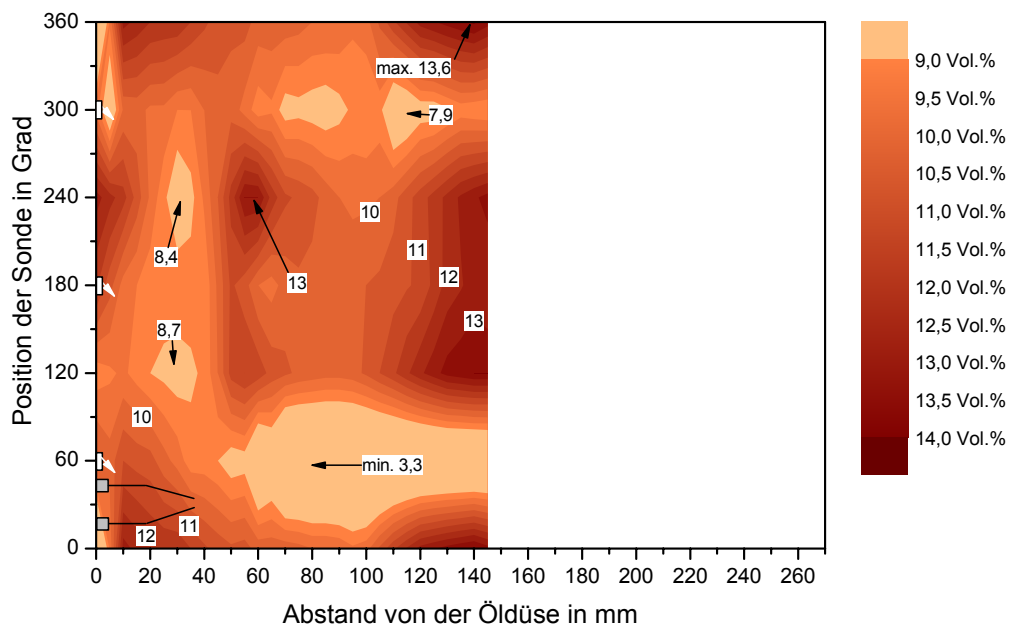


Abbildung B29: Mischeinrichtung MBK-VS F80: Kohlendioxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären Betrieb

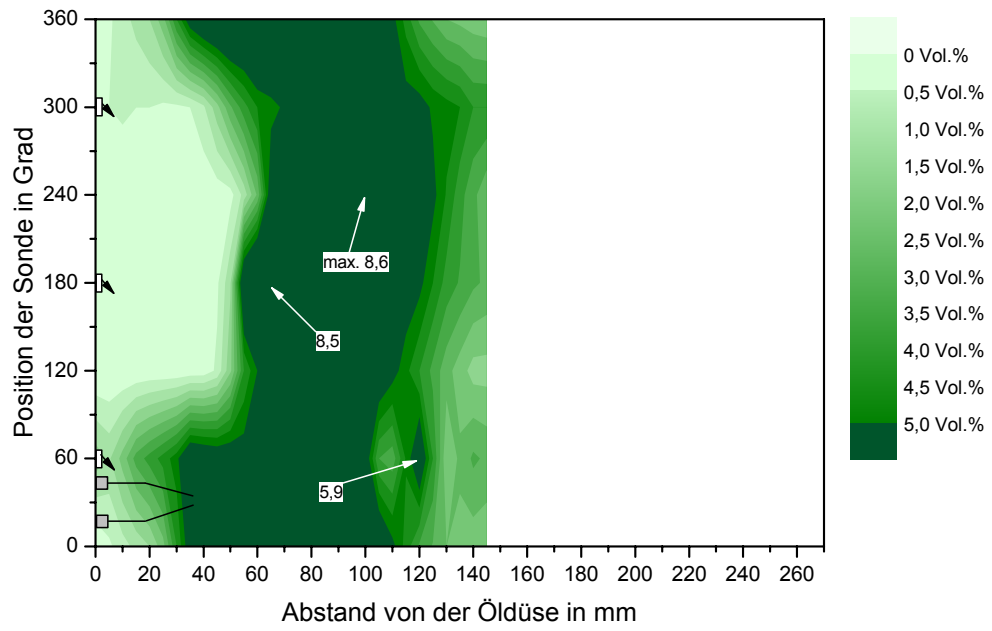


Abbildung B30: Mischeinrichtung MBK-VS F80: Kohlenmonoxidkonzentration gemessen in Wandnähe des Flammenrohres im stationären

Anhang C: Röntgenbeugungsdiagramme der voroxidierten Werkstoffproben

Die folgenden Abbildungen zeigen die Röntgenbeugungsdiagramme der Werkstoffproben, die im Rohrofen voroxidiert wurden. Die Messungen wurden mit der K_{α} -Strahlung des Cu mit der Wellenlänge $0,15418\text{ nm}$ und einem Einfallswinkel von 3° aufgenommen. In den Abbildungen sind unter dem Spektrum der Probe die Lagen der Röntgenbeugungsreflexe der kubisch flächenzentrierten Matrix für einen Gitterparameter von $a=0,3568\text{ nm}$ angegeben. Die Lage der Reflexe von Chromoxid mit den Gitterparametern $a=4,9588\text{ nm}$ und $c=13,5942\text{ nm}$ und von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit den Gitterparametern $a=4,759\text{ nm}$ und $c=12,99\text{ nm}$, sowie des Spinells mit dem Gitterparameter $a=0,837\text{ nm}$ sind ebenfalls in den Diagrammen gezeigt. Die Intensität der Beugungsspektren wurde so normiert, dass die integrierte Intensität des 311-Reflexes der Matrix (bei $2\theta=92^{\circ}$) bei allen Spektren gleichgroß ist.

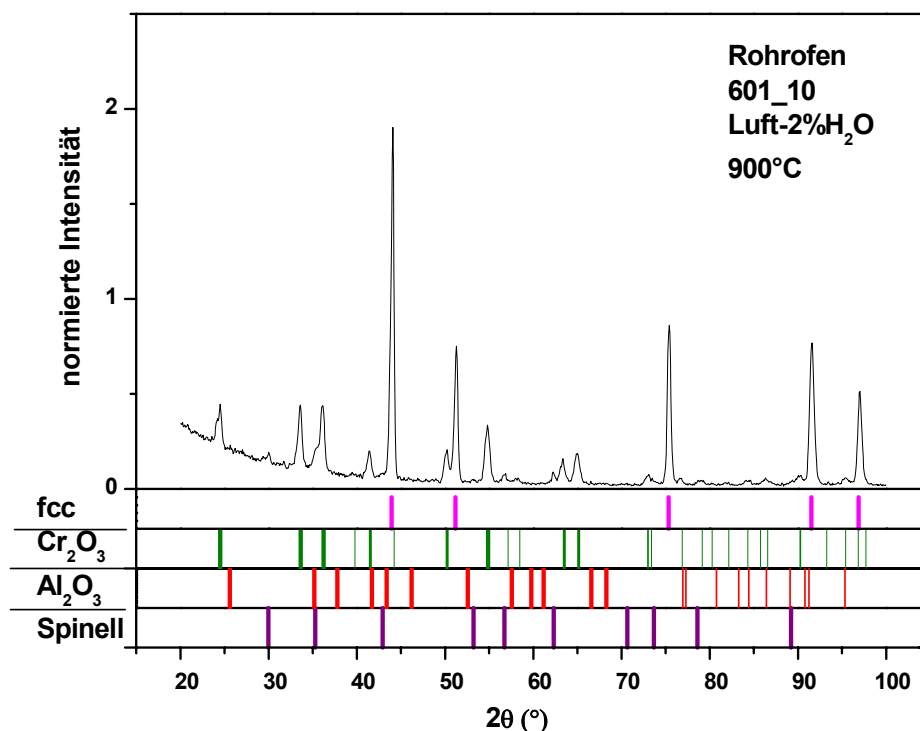


Abbildung C1: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 601 nach der Glühung in Luft bei 900°C für eine Dauer von 4 h

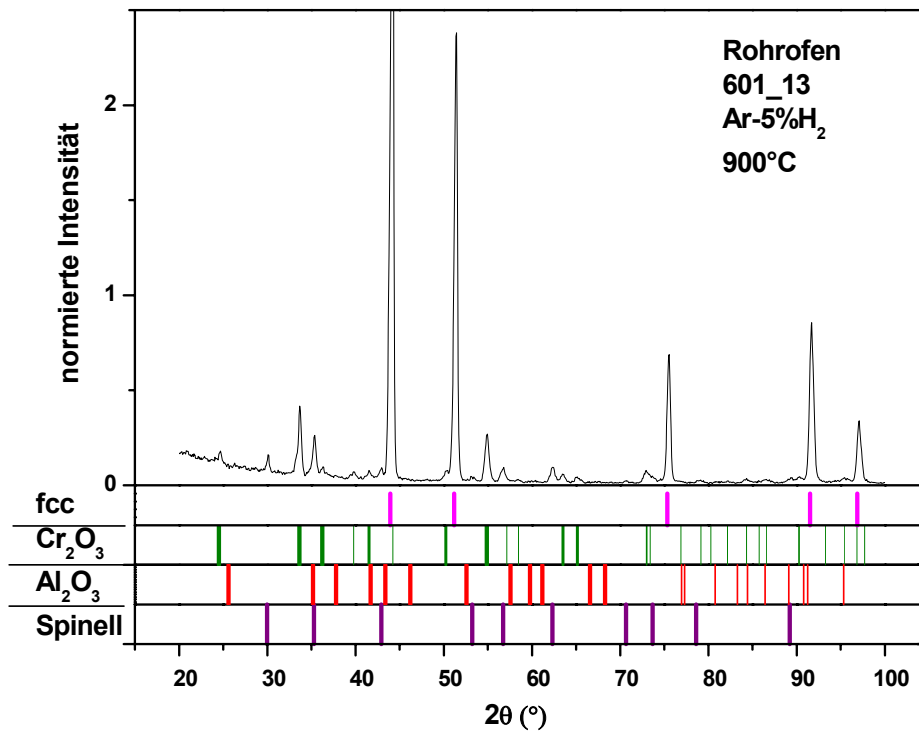


Abbildung C2: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 601 nach der Glühung in Ar-5 % H_2 bei 900 °C für eine Dauer von 4 h

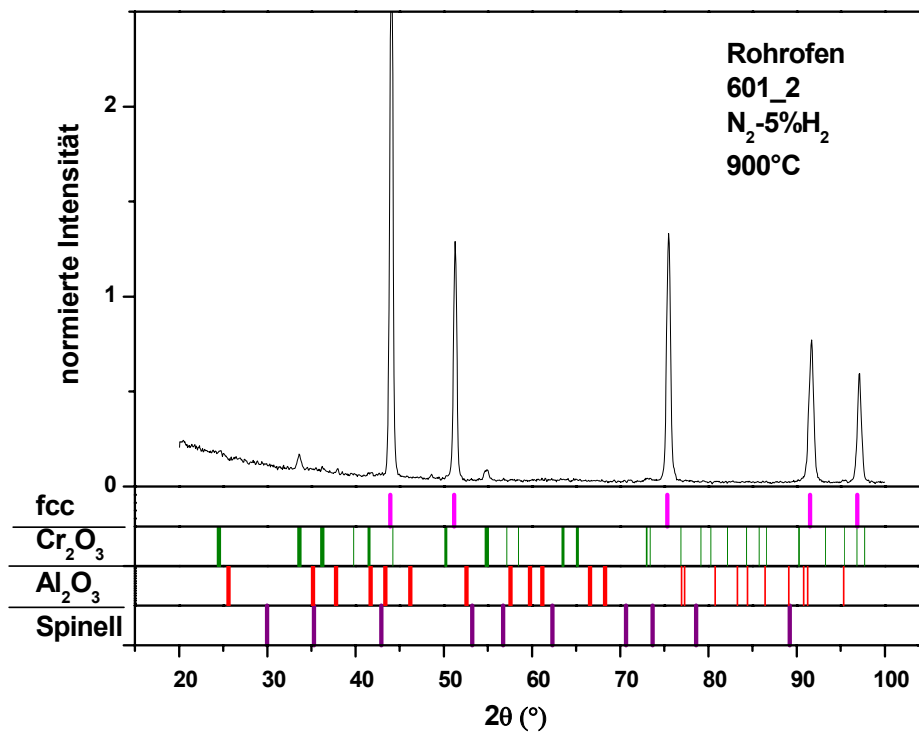


Abbildung C3: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 601 nach der Glühung in N_2 -5 % H_2 bei 900 °C für eine Dauer von 5 h

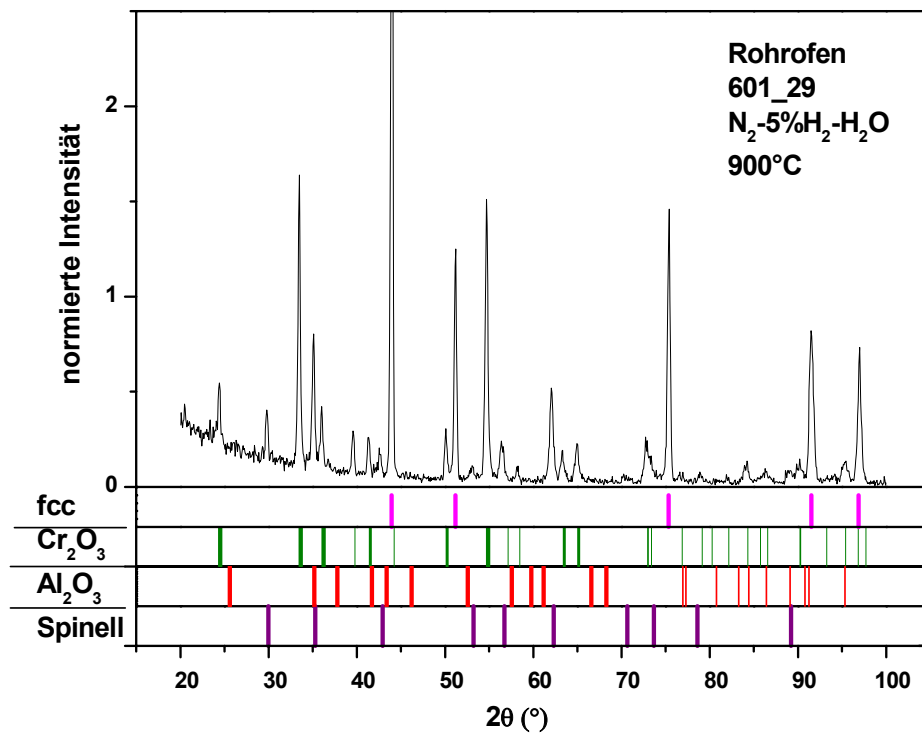


Abbildung C4: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 601 nach der Glühung in N₂-5 % H₂-2 % H₂O bei 900 °C für eine Dauer von 4 h

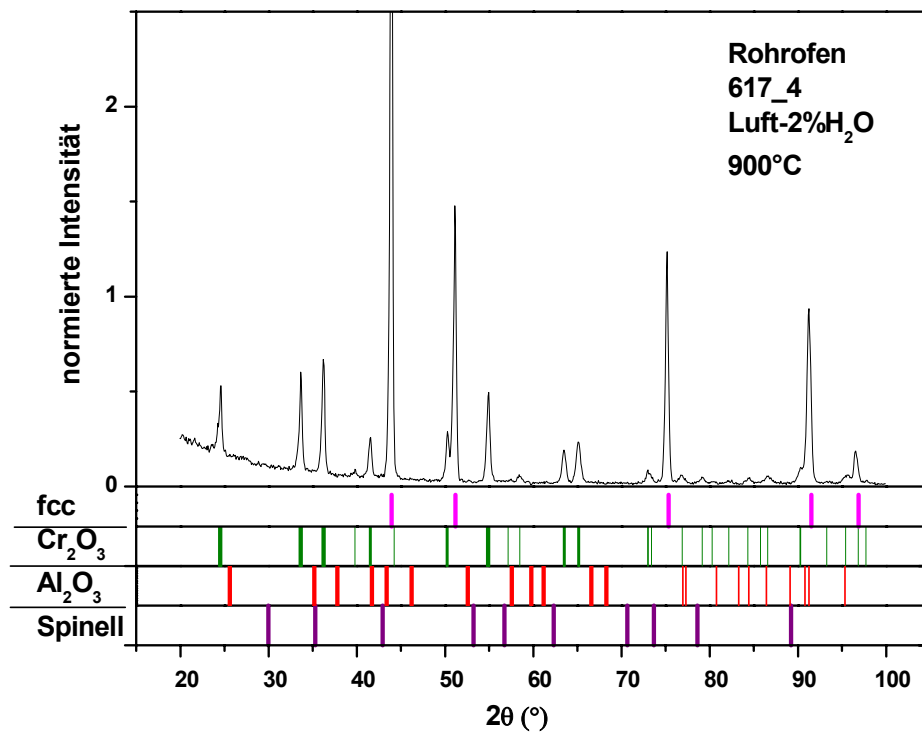


Abbildung C5: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 617 nach der Glühung in Luft bei 900 °C für eine Dauer von 4 h

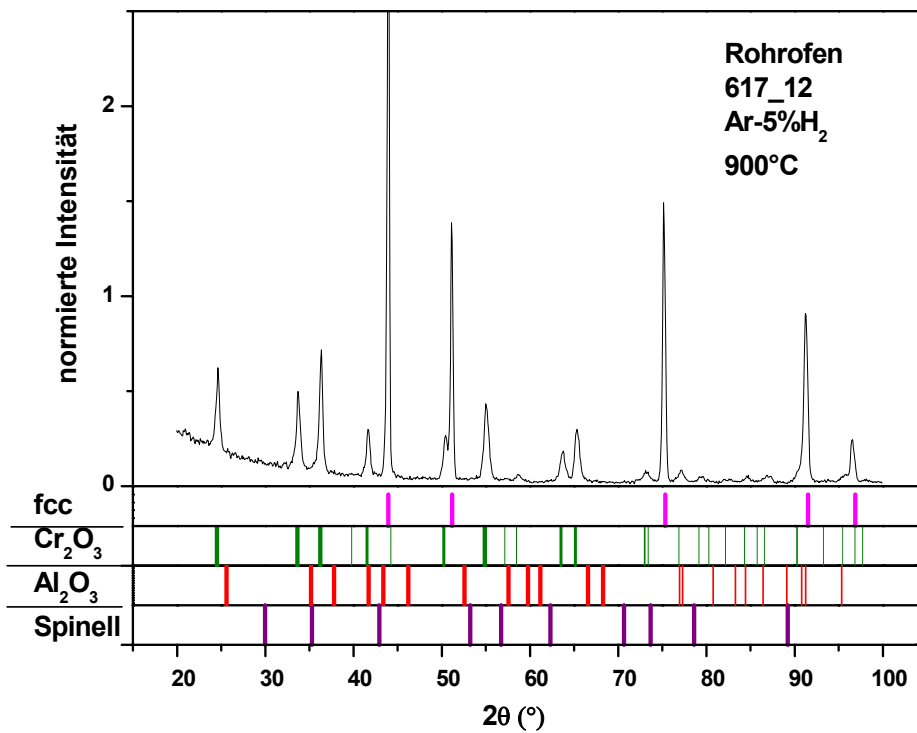


Abbildung C6: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 617 nach der Glühung in Ar-5 % H₂ bei 900 °C für eine Dauer von 4 h

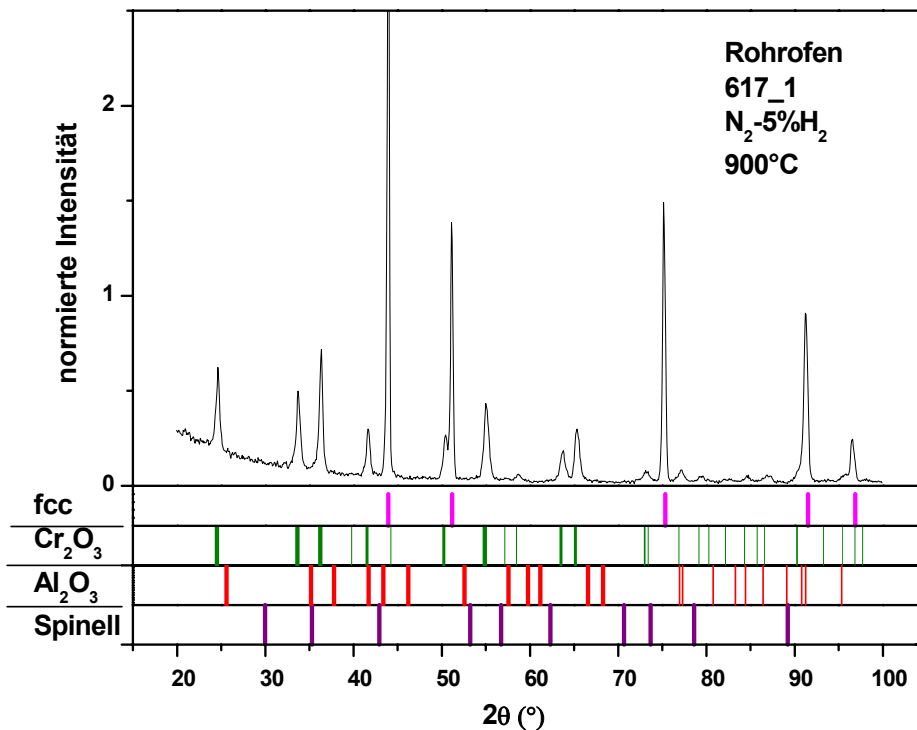


Abbildung C7: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 617 nach der Glühung in N₂-5 % H₂ bei 900 °C für eine Dauer von 5 h

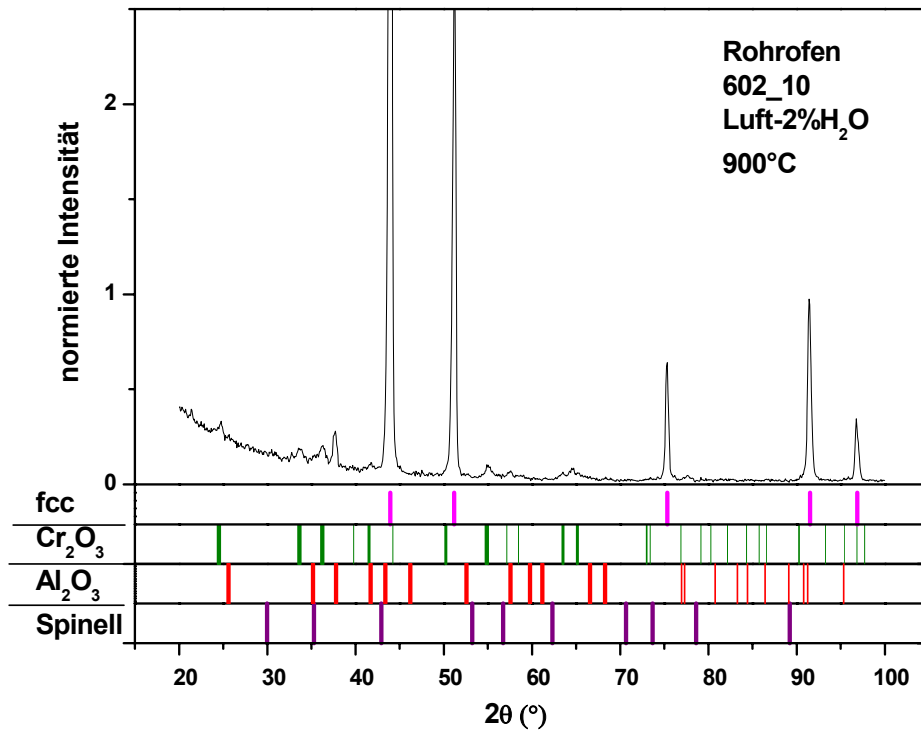


Abbildung C8: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 602 nach der Glühung in Luft bei 900 °C für eine Dauer von 4 h

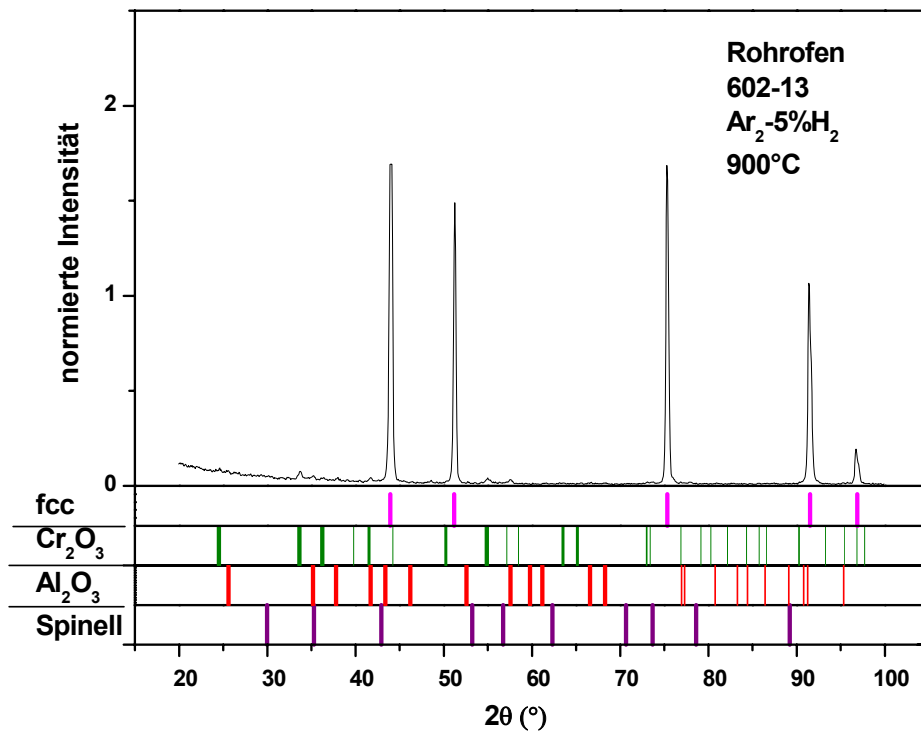


Abbildung C9: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 602 nach der Glühung in Ar -5 % H_2 bei 900 °C für eine Dauer von 4 h

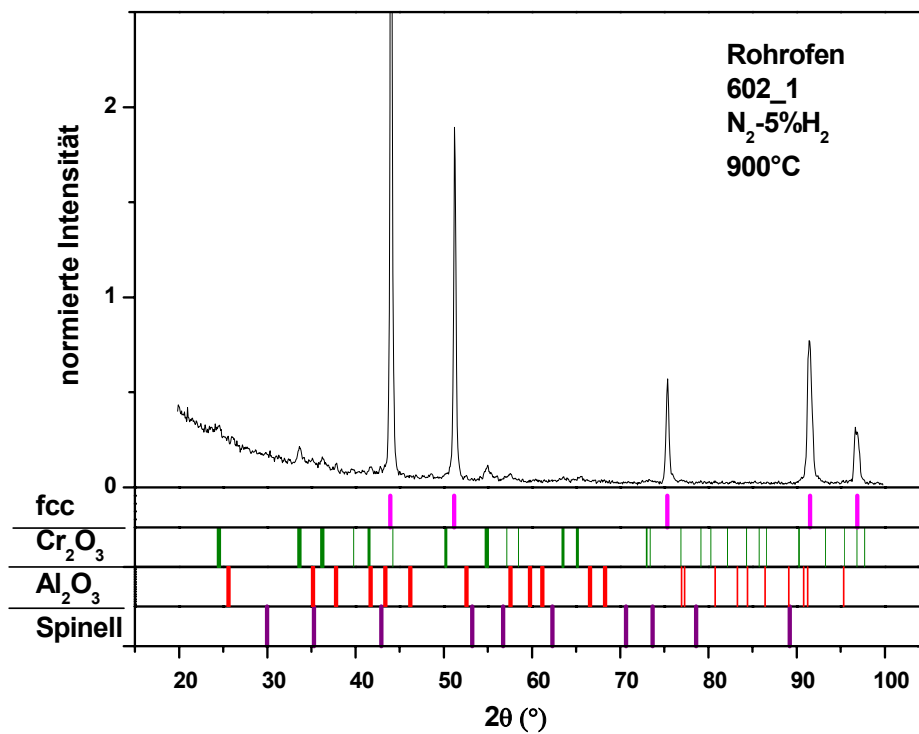


Abbildung C10: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 602 nach der Glühung in N₂-5 % H₂ bei 900 °C für eine Dauer von 5 h

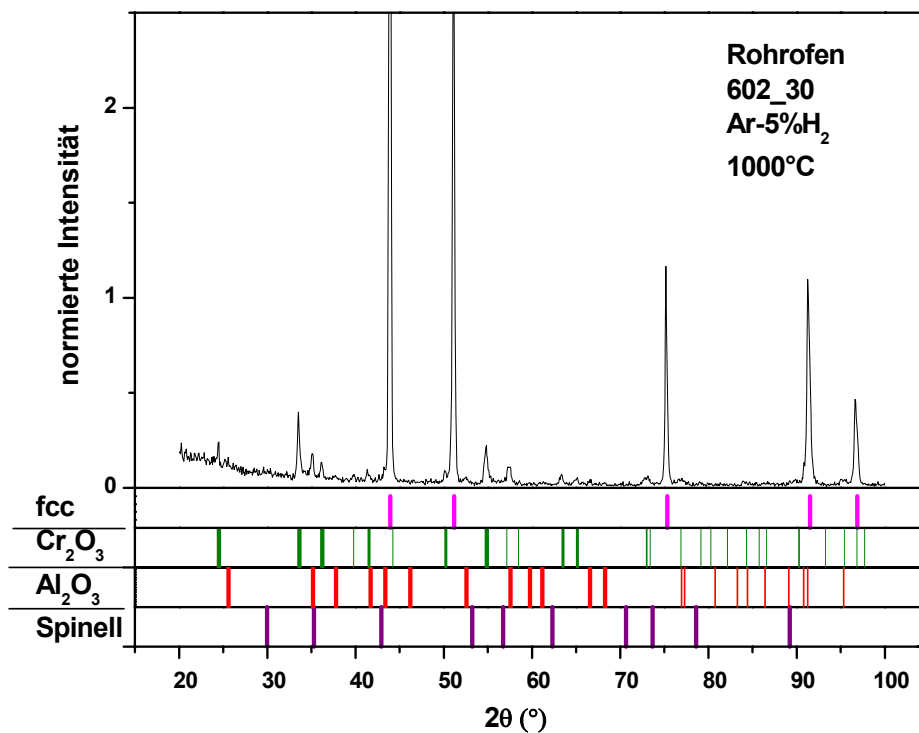


Abbildung C11: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 602 nach der Glühung in Ar-5 % H₂ bei 1000 °C für eine Dauer von 4 h

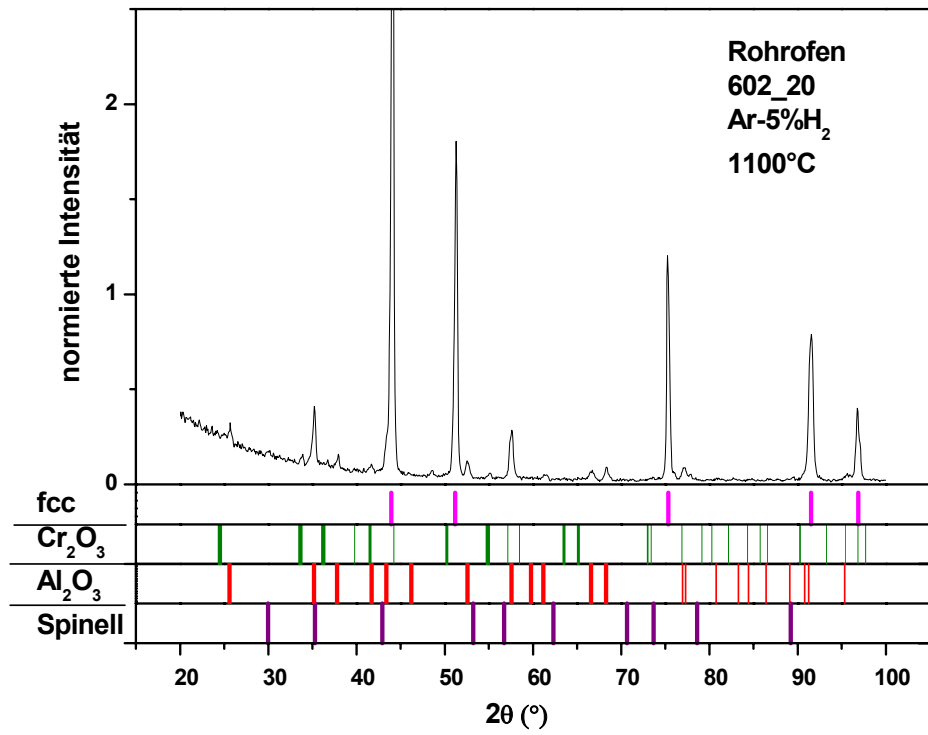


Abbildung C12: Röntgenbeugungsdiagramm der Werkstoffprobe aus Alloy 602 nach der Glühung in Ar-5 % H₂ bei 1100 °C für eine Dauer von 4 h

Anhang D: Untersuchungen von Werkstoffproben aus Alloy 601 nach dem Glühen mit dem Rasterelektronenmikroskop

Von den Werkstoffproben aus Alloy 601 wurden nach den Glühungen in Ar-5 % H₂ und N₂-5 % H₂ im Rohofen Bilder in Draufsicht mit dem Rasterelektronenmikroskop aufgenommen, um die Morphologie der Oxidschicht zu studieren.

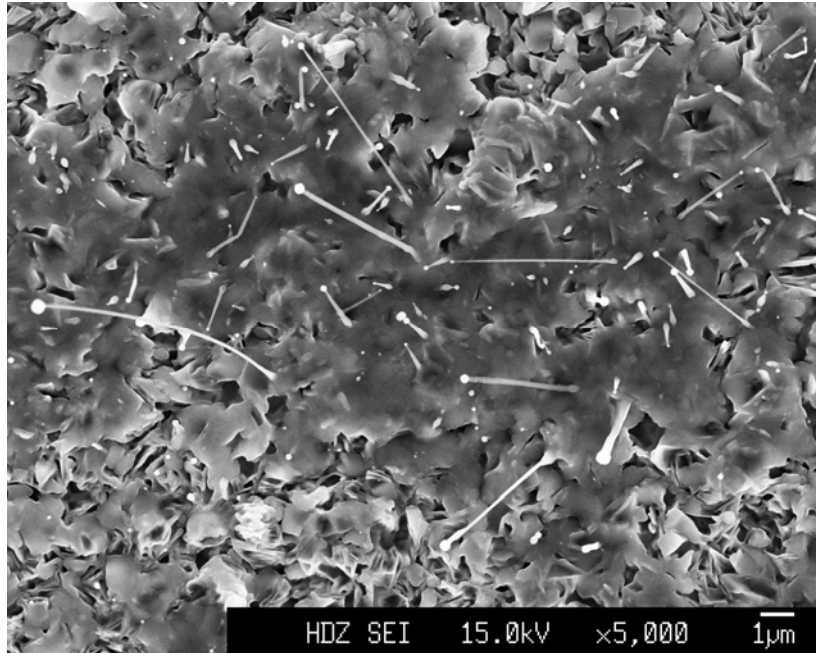


Abbildung D1: REM-Aufnahme in Draufsicht der Werkstoffprobe aus Alloy 601 nach der Glühung in Ar-5 % H₂ bei 900 °C für eine Dauer von 4 h

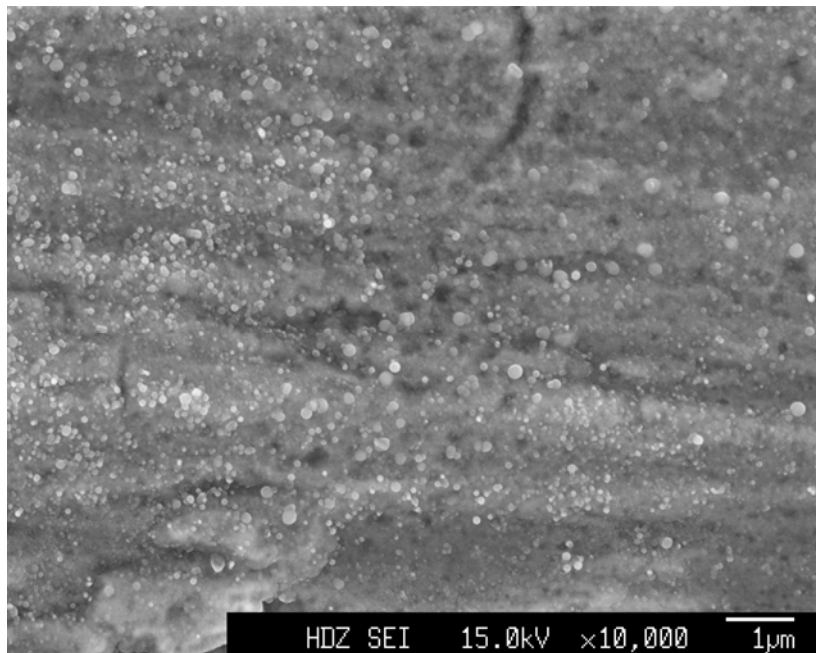


Abbildung D2: REM-Aufnahme in Draufsicht der Werkstoffprobe aus Alloy 601 nach der Glühung in N₂-5 % H₂ bei 900 °C für eine Dauer von 5 h

Anhang E: Rezirkulationsaufsätze für die Metal-Dusting-Tests

Bei den Rezirkulationsaufsätzen handelt es sich um Rohre mit einem Außendurchmesser von 70 mm und 75 mm und einer Länge von 110 mm. Die Rohre wurden bei Meku aus Blechen der Legierung Alloy 601 von zwei verschiedenen Lieferanten gefertigt. Das Material des einen Lieferanten hatte eine matte Oberfläche. Es wird in diesem Bericht mit 601IN bezeichnet. Das Material des anderen Lieferanten (ThyssenKrupp VDM) hatte eine blanke glänzende Oberfläche und wird mit 601NCF bezeichnet. Das unterschiedliche Erscheinungsbild der Oberflächen, das auch aus der Abbildung E1 hervorgeht, ist auf verschiedene thermische Behandlungen nach dem Walzen zurückzuführen. Die Rohre wurden bei der Voroxidation aufrecht auf Gestelle der in Abbildung E2 gezeigten Art gestellt.

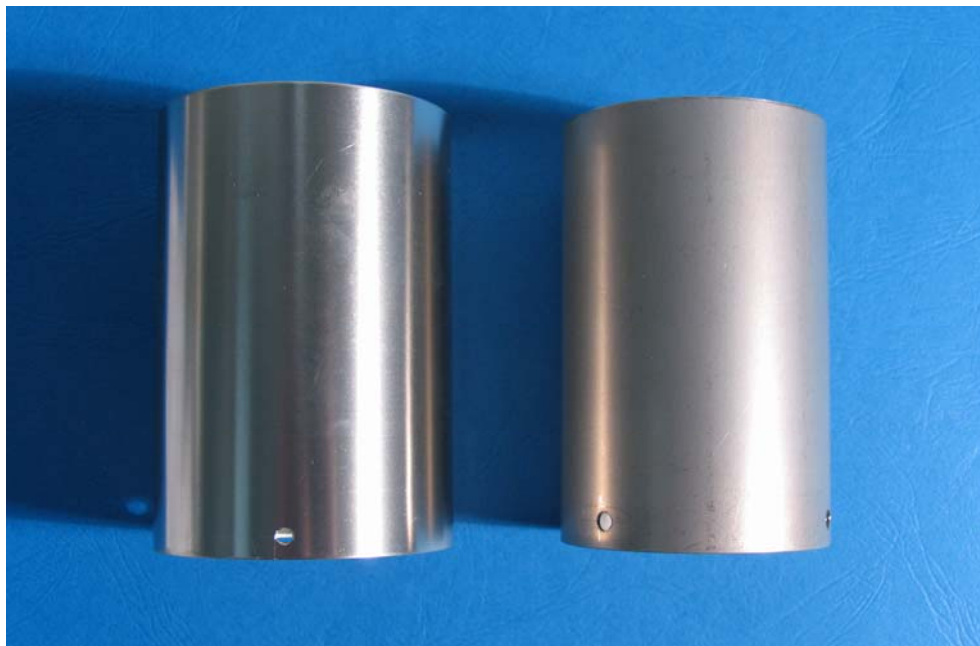


Abbildung E1: Aussehen der Rezirkulationsaufsätze aus den beiden Werkstoffen Alloy 601NCF (links) und Alloy 601IN (rechts)

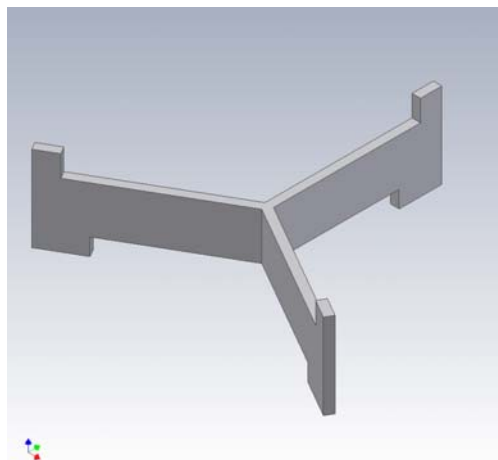


Abbildung E2: Sternförmiges Gestell, auf das die Rohre bei der Glühung gesetzt wurden.

Anhang F: Elementverteilungsbilder und Rasterelektronenmikroskopie der im Glühkasten voroxidierten Proben

Die folgenden Abbildungen zeigen die Elementverteilungsbilder und raster-elektronenmikroskopischen Aufnahmen der voroxidierten Werkstoffstandardproben 601_21, 602-31, 601_22, 601_49 und 601IN_12. Die Bedingungen bei der Voroxidation sind in den Bildunterschriften angegeben. In den Elementverteilungsbildern erscheinen die Bereiche hell, wo ein Signal des analysierten Elements detektiert wird. Das Signals ist umso stärker je höher der lokale Massenanteil des Elementes ist. Für die verschiedenen Elemente wurden unterschiedliche Empfindlichkeiten des Detektors eingestellt. Die Empfindlichkeitsstufe ist in der oberen Zahl an dem Farbbalken in der jeweiligen Aufnahme eines Elementes angegeben. Für Stickstoff, Eisen und Nickel waren die höchsten Empfindlichkeitsstufen eingestellt.

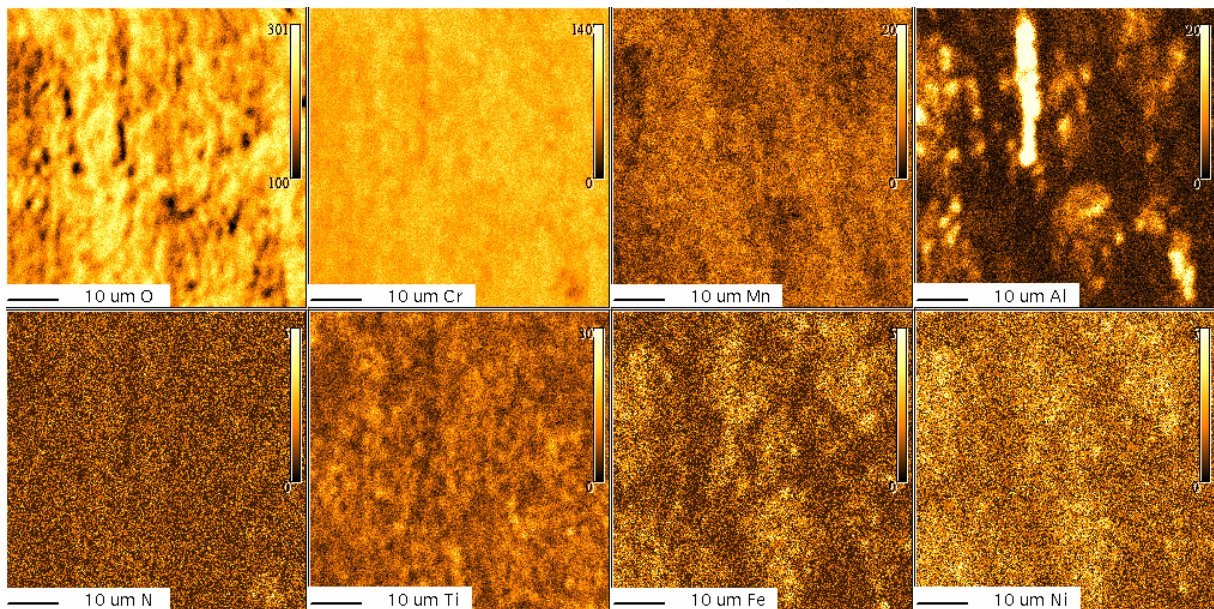


Abbildung F27: Elementverteilungsbilder in Draufsicht der Standardprobe 601_21 aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Kammerofen in Luft bei 900 °C für eine Dauer von 4 h

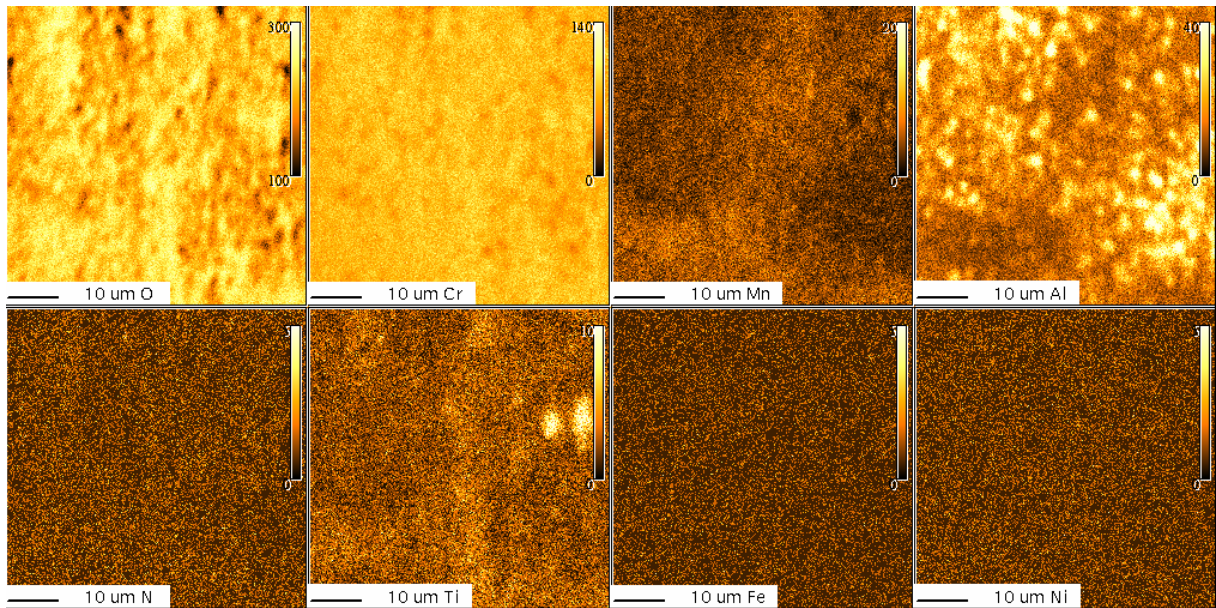


Abbildung F28: Elementverteilungsbilder in Draufsicht der Standardprobe 602_31 aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h mit in Ar – 1,5 %H₂ – 3,5 % H₂O

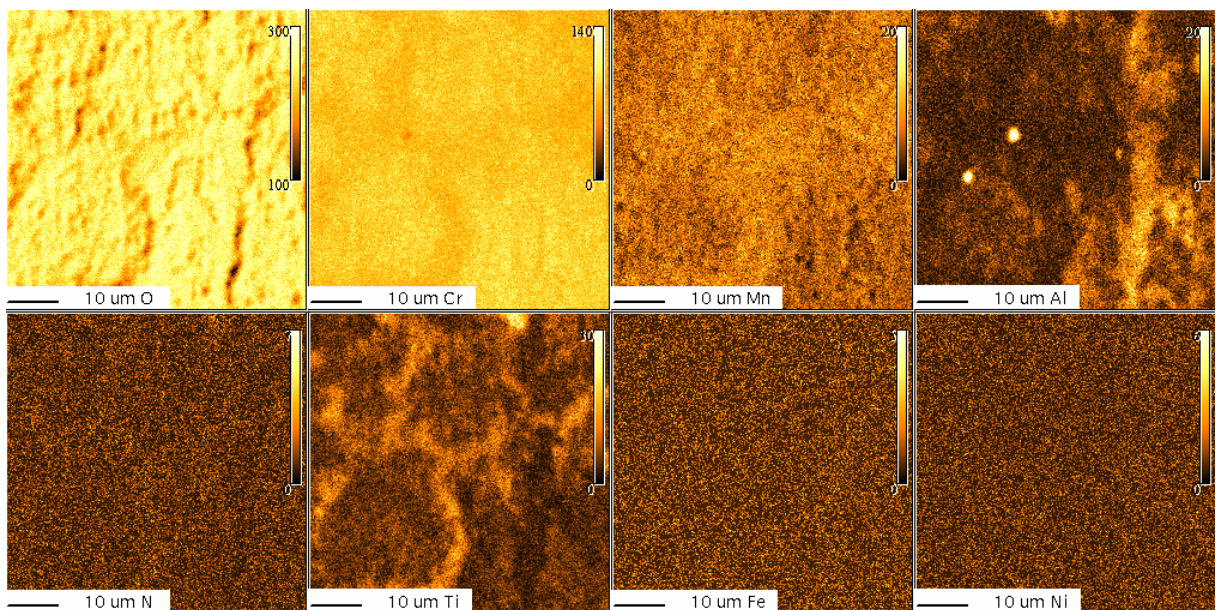


Abbildung F29: Elementverteilungsbilder in Draufsicht der Standardprobe 601_22 aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h in N₂ – 1,5 % H₂ – 3,5 % H₂O

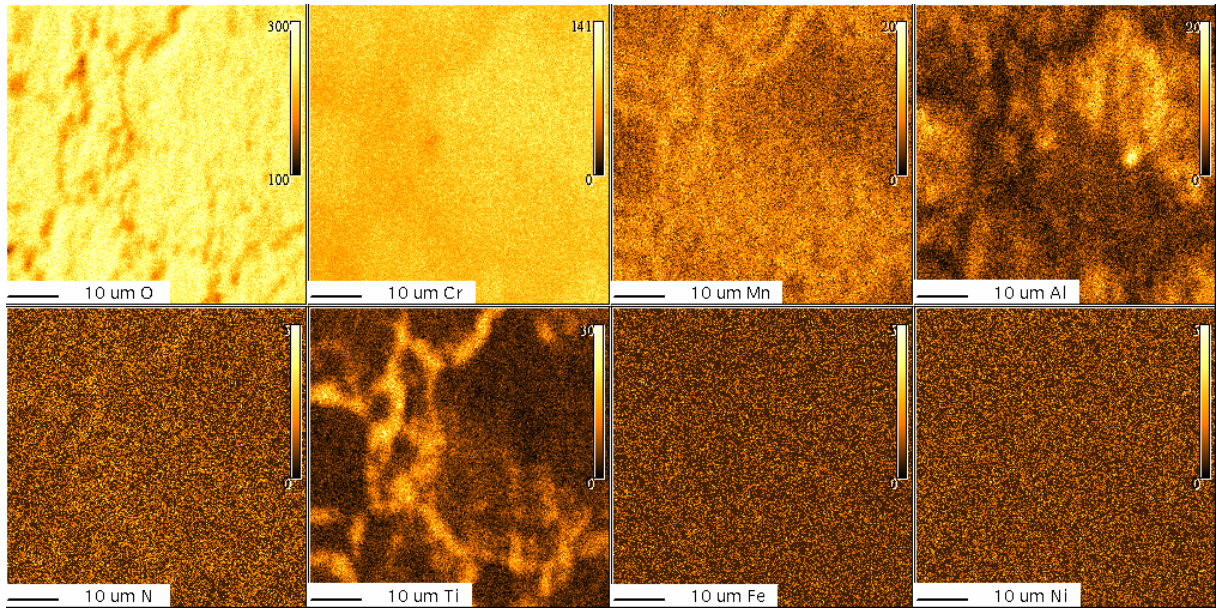


Abbildung F30: Elementverteilungsbilder in Draufsicht der Standardprobe 601_49 aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h in $N_2 - 1\% H_2 - 6\% H_2O$

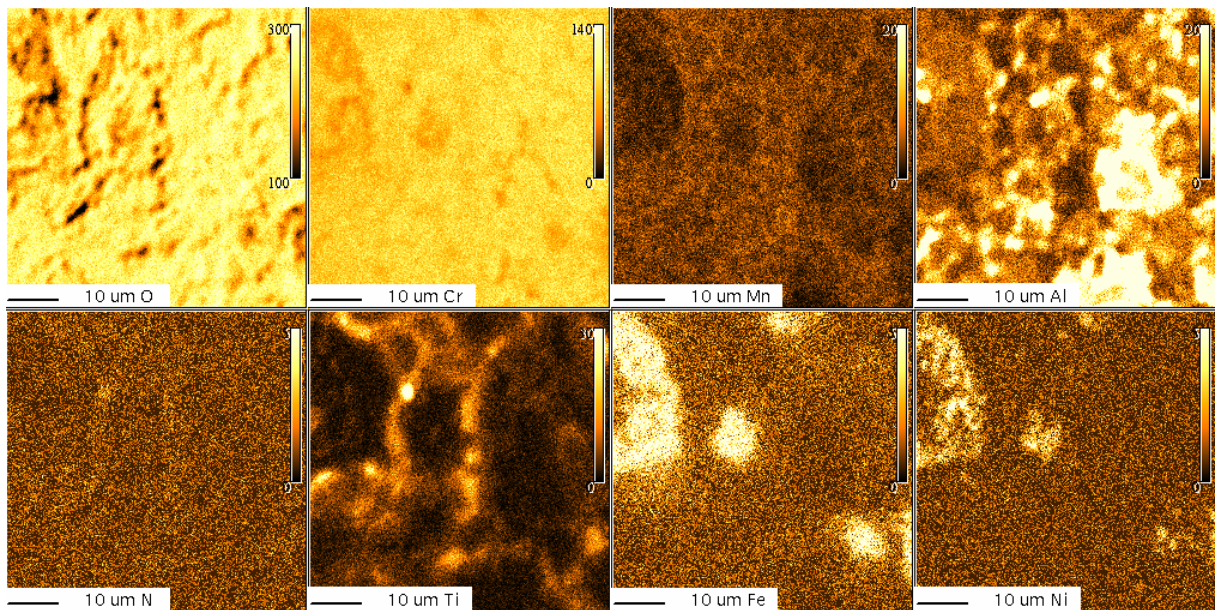


Abbildung F31: Elementverteilungsbilder in Draufsicht der Standardprobe 601IN_12 aus Alloy 601IN nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h in $N_2 - 1\% H_2 - 6\% H_2O$

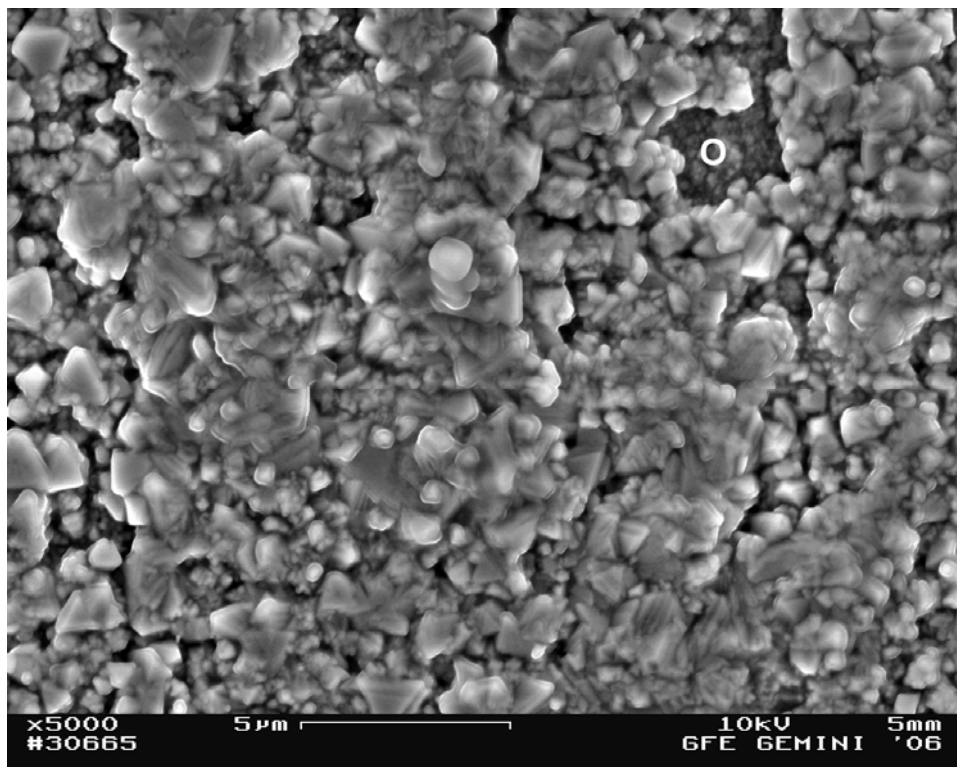
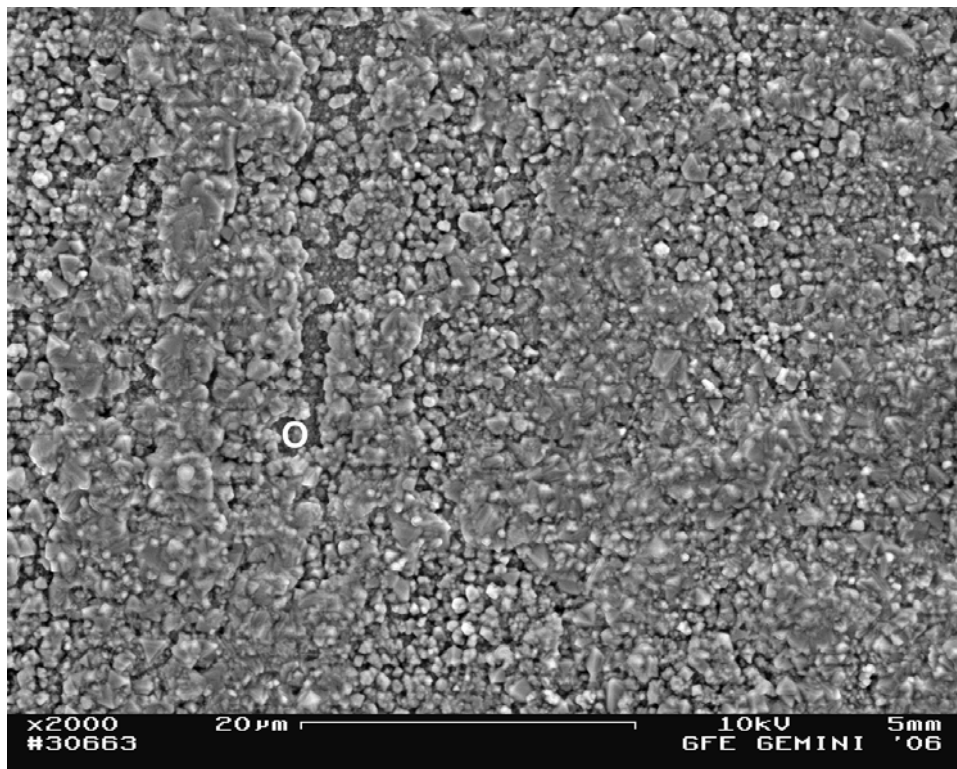


Abbildung F32: REM-Aufnahmen in Draufsicht der Standardprobe 601_21 aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Kammerofen in Luft bei 900 °C für eine Dauer von 4 h

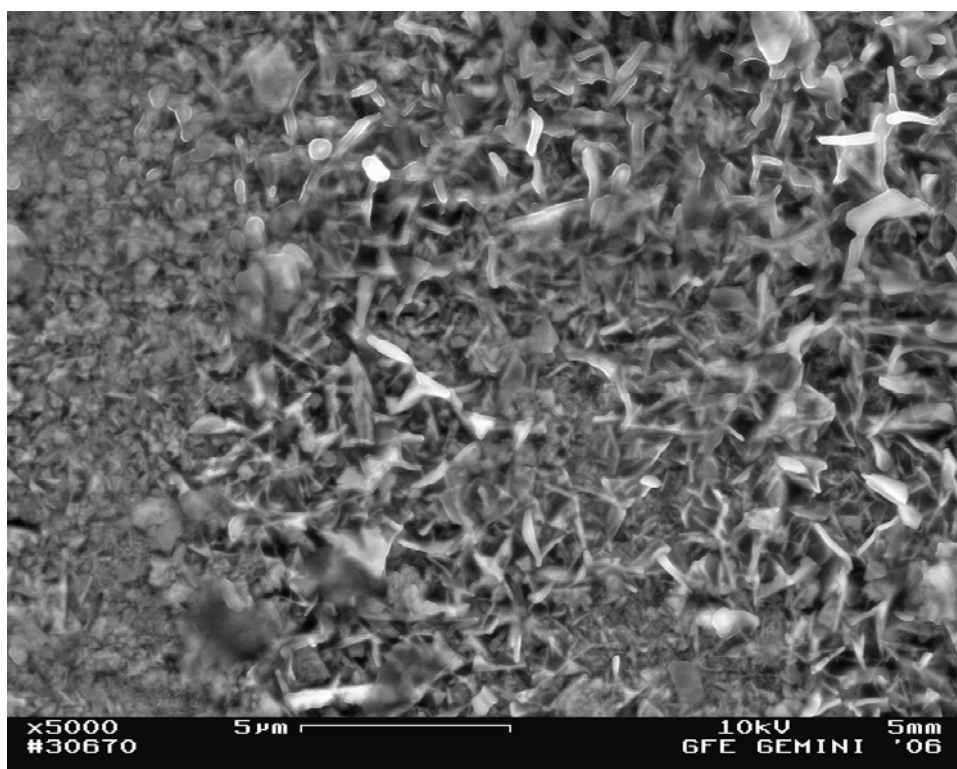
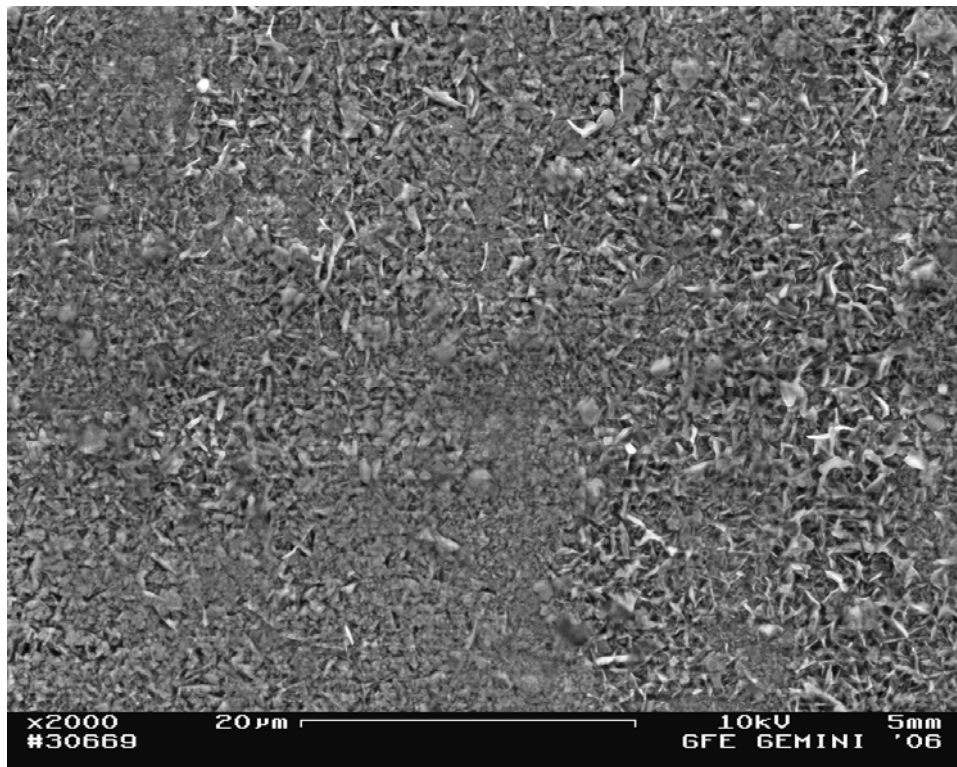


Abbildung F33: REM-Aufnahmen in Draufsicht der Standardprobe 601_31 aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h mit in Ar – 1,5 %H₂ – 3,5 % H₂O

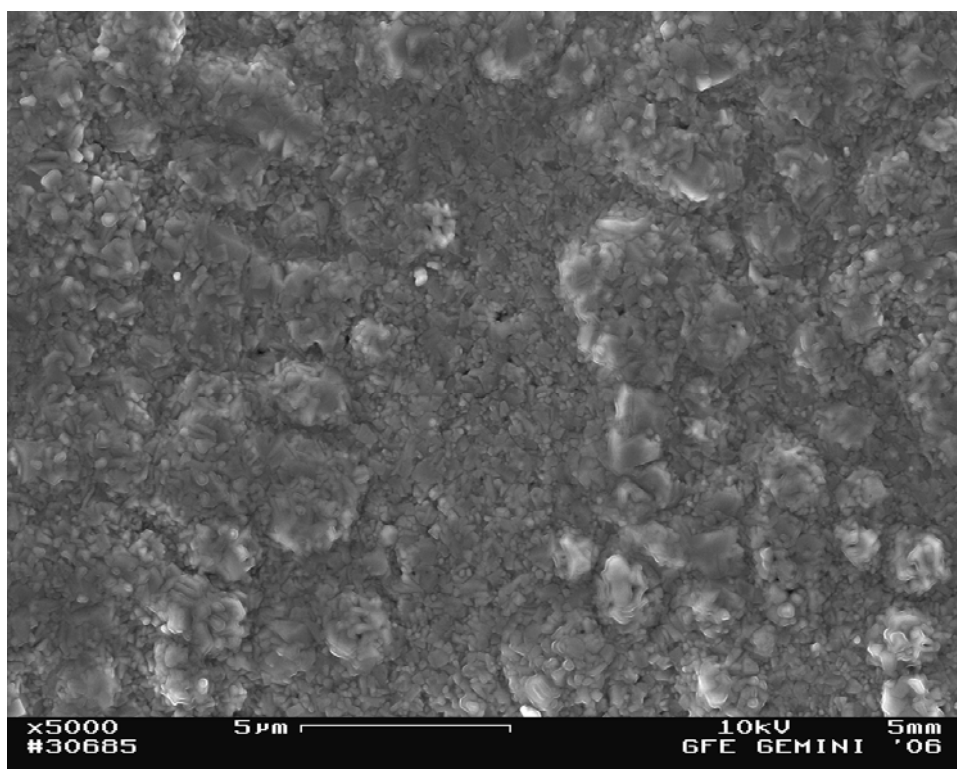
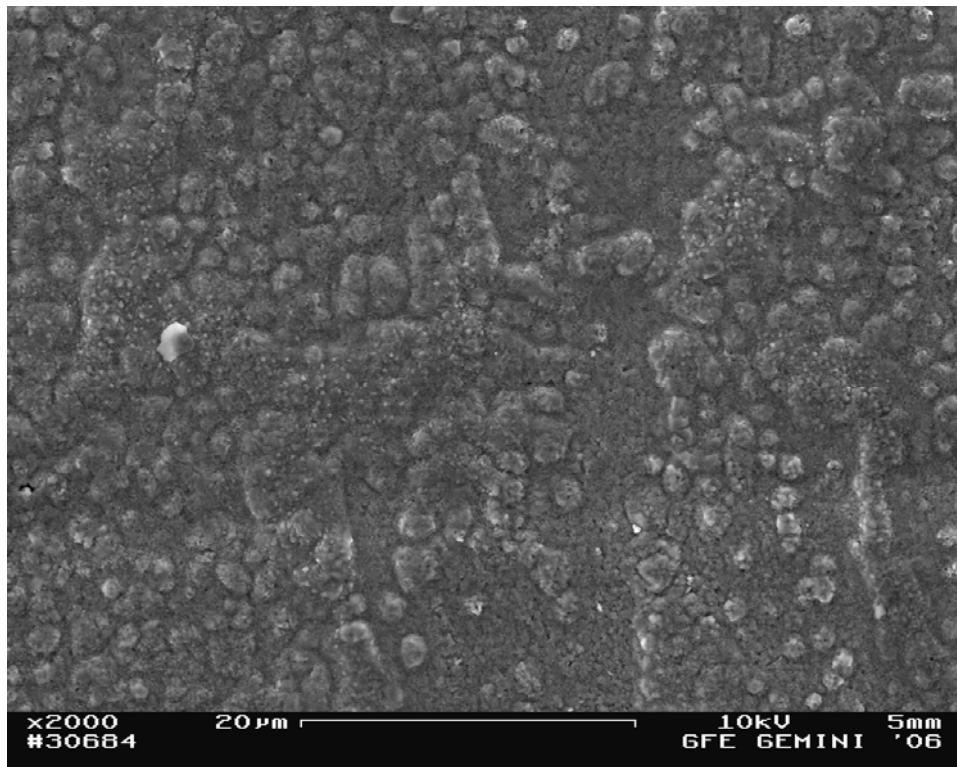


Abbildung F34: REM-Aufnahmen in Draufsicht der Standardprobe 601_22 aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h mit dem Schutzgas $N_2 - 1,5 \% H_2 - 3,5 \% H_2O$

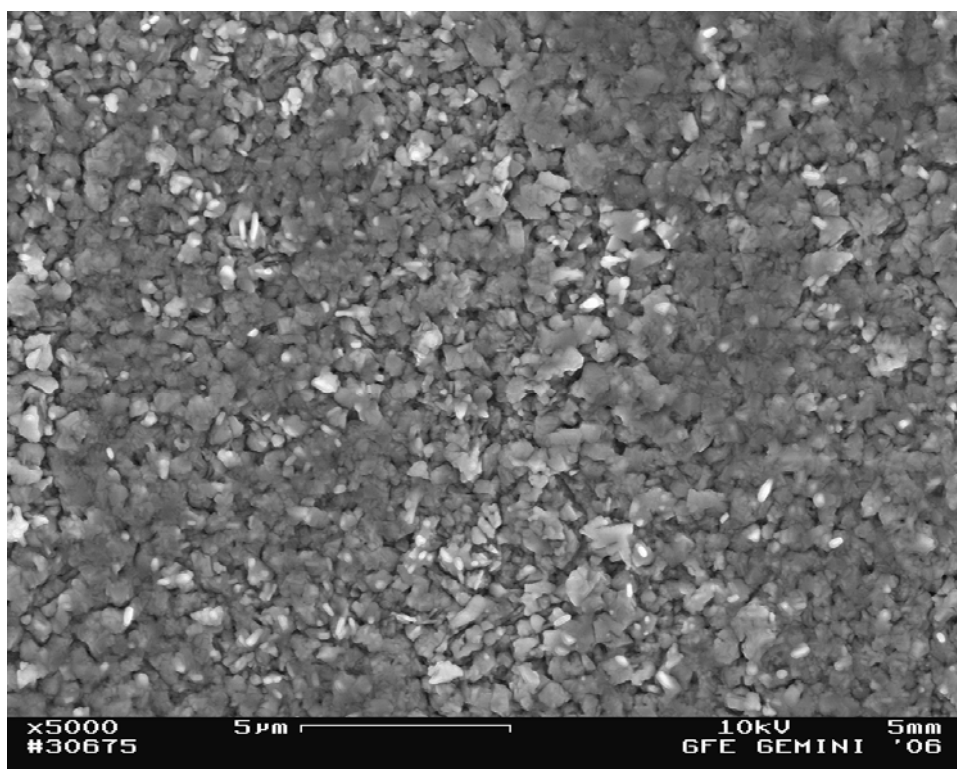
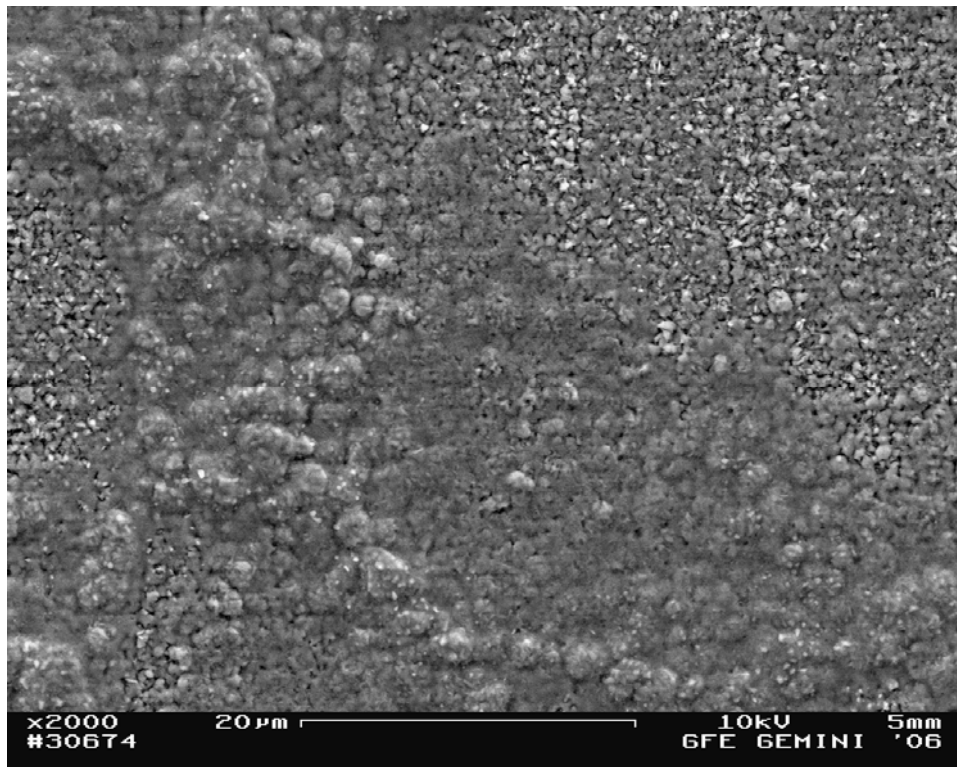


Abbildung F35: REM-Aufnahmen in Draufsicht der Standardprobe 601_49 aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h mit dem Schutzgas $N_2 - 1\% H_2 - 6\% H_2O$

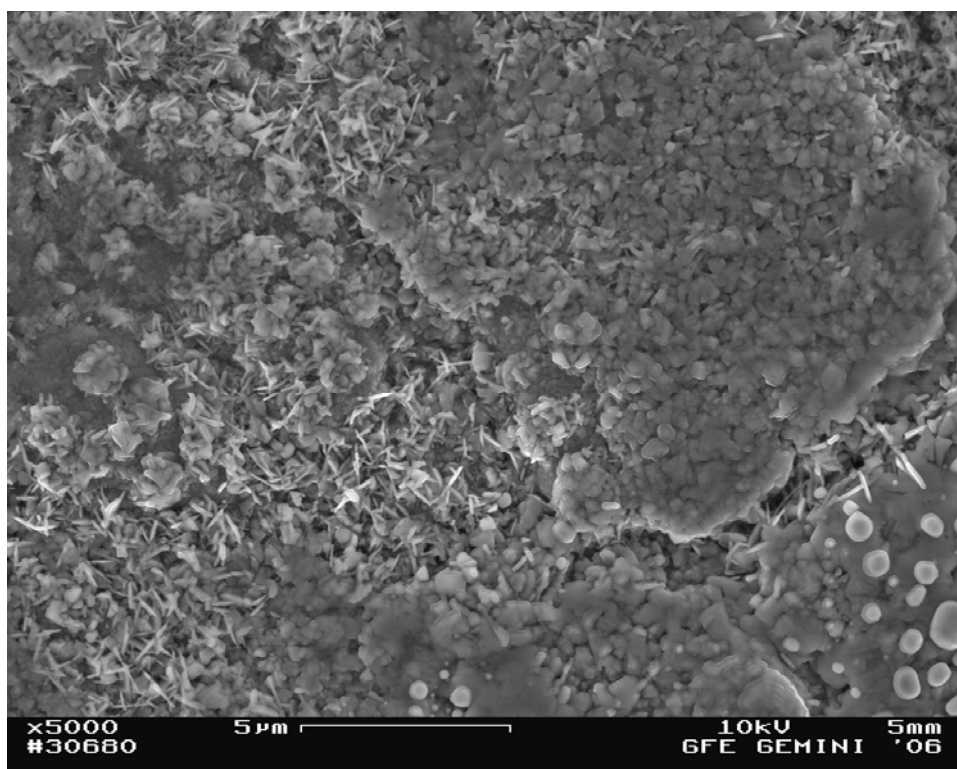


Abbildung F36: REM-Aufnahmen in Draufsicht der Standardprobe 601IN_12 aus Alloy 601IN nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h mit dem Schutzgas $N_2 - 1\% H_2 - 6\% H_2O$

Anhang G: Untersuchung der Oxidschichten mit dem Kalottenschliffverfahren

Der Kalottenschliff dient der Ermittlung der Schichtdicke von Schichten und Mehrschichtsystemen.

Bei der Anfertigung des Kalottenschliffs wurde mit Hilfe eines sich drehenden Rades bei gleichzeitiger Rotation der Probe um eine Achse, die senkrecht zur Probenoberfläche und zur Achse des Rades verläuft, eine kreisförmige Vertiefung in die Probe geschliffen. Über das Rad war ein Poliertuch gezogen. Es wurde eine Diamantschleifpaste verwendet.

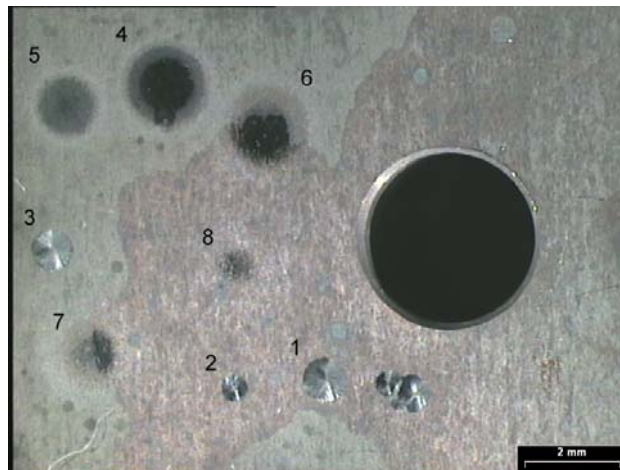


Abbildung G1: Werkstoffprobe mit Kalottenschliffen an verschiedenen Stellen. Die Oxidschicht auf der Probe ist unterschiedlich dick.

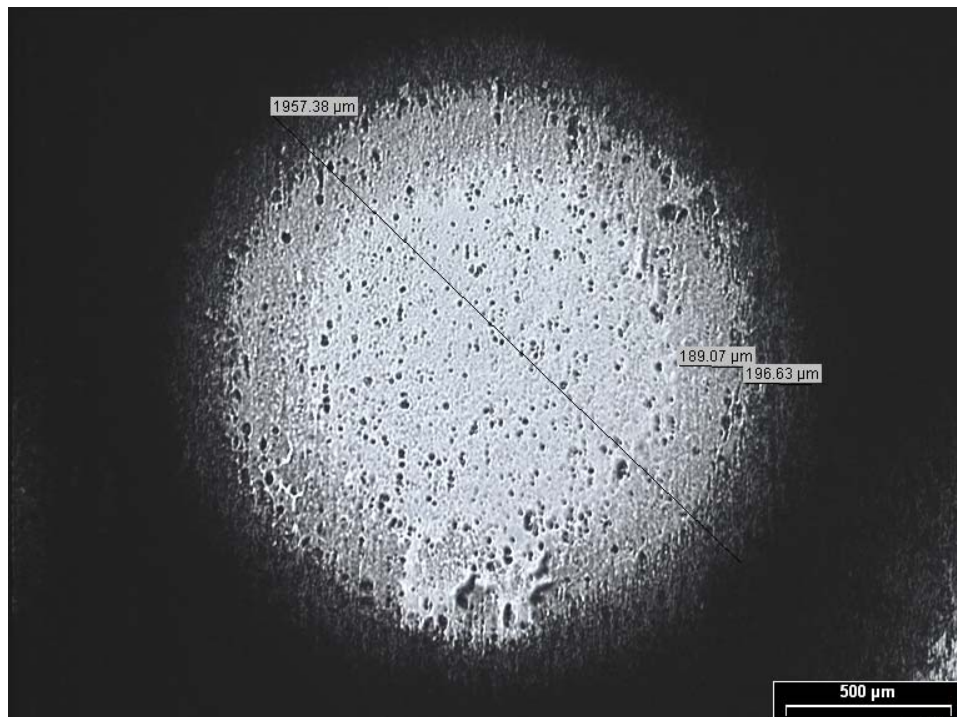


Abbildung G2: Lichtmikroskopische Aufnahme des Kalottenschliffs 4 in Abbildung G1

In den Elementverteilungsbildern der Kalottenschliffe, Abbildung G3 bis G7 kann dort, wo das Substrat freigelegt ist, geprüft werden, ob sich bei den Schutzgasen mit Hauptkomponente Stickstoff durch Aufstickung Aluminiumnitride oder Chromnitride gebildet haben. Dies wäre von Nachteil für die Bildung der Oxidschicht, da das Reservoir der oxidschichtbildenden Elemente Chrom und Aluminium dadurch geschmälert würde. Bei den untersuchten Proben korrespondieren helle Punkte in den Stickstoffverteilungsbildern mit hellen Punkten im entsprechenden Titanverteilungsbild. Daher sind in der Matrix im oberflächennahen Bereich nur Titanitride vorhanden. Die Zahl der Titanitride ist gering. Erfahrungsgemäß existieren Titanitride auch schon im Ausgangszustand der Legierung, so dass nur sehr wenige Nitride bei den Glühungen entstanden sind. Es besteht kein Unterschied in der Häufigkeit der Titanitride nach der Glühung in argonhaltigen oder stickstoffhaltiger Ofenatmosphäre.

Aus den Elementverteilungsbildern kann man grob den Aufbau der Oxidschicht ablesen. An der Grenze Matrix-Oxidschicht hat sich Aluminiumoxid gebildet. Darüber ist Chromoxid entstanden. Bei allen Proben bis auf der in Ar-5 % H₂ geglühten Probe wird Titan im gesamten Bereich der Chromoxidschicht gefunden. Aus Untersuchungen der Oxidation der Legierung in Verbrennungsgasen ist bekannt [Ackermann2006], dass Titanoxid im Chromoxid an der Grenzfläche zur Matrix hin gelöst vorliegt und sich Titanoxid an der Grenzfläche Chromoxidschicht-Gas bildet. Für diesen Fall würde sich in einem Kalottenschliff Elementverteilungsbilder ergeben, wie sie hier beobachtet wurden. In der in Ar-5 % H₂ geglühten Probe ist Titan eindeutig an der Grenze zum inneren Aluminiumoxid konzentriert. Hier existieren keine Titanoxide an der Oxidschichtoberfläche. Mangan wird im oberen Bereich der Chromoxidschicht beobachtet. Es handelt sich um den auch mit der Röntgenbeugung beobachteten Spinell vom Typ MnCr₂O₄.

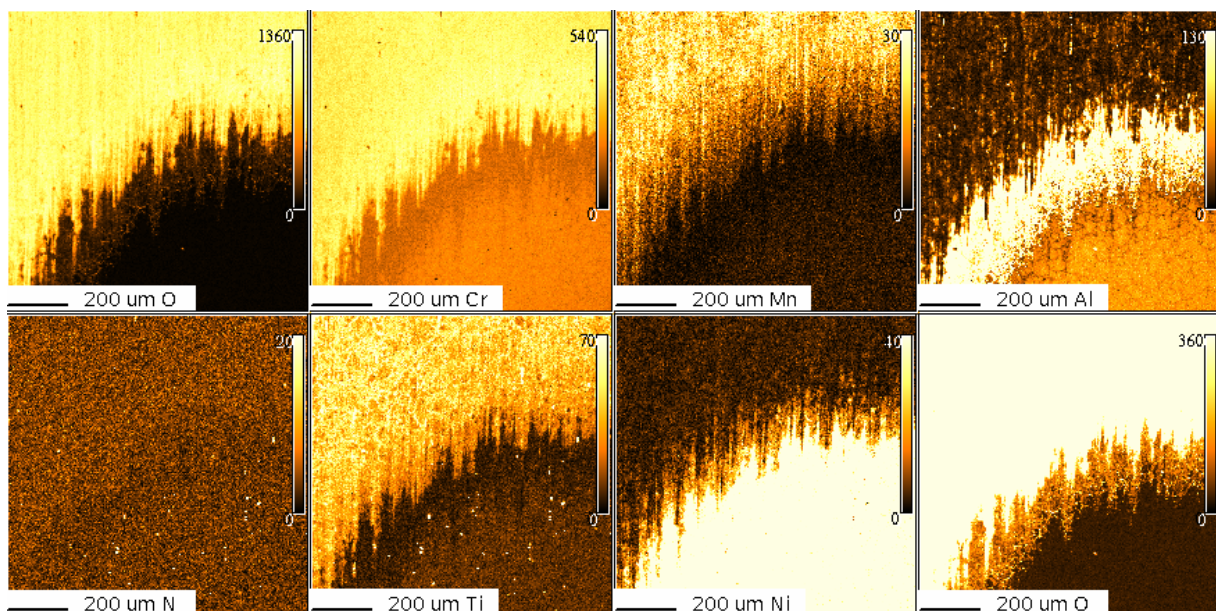


Abbildung G3: Elementverteilungsbilder des Kalottenschliffs der Standardprobe aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Kammerofen in Luft bei 900 °C für eine Dauer von 4 h. Im rechten unteren Viertel des Bildes ist die freigelegte Matrix zu sehen.

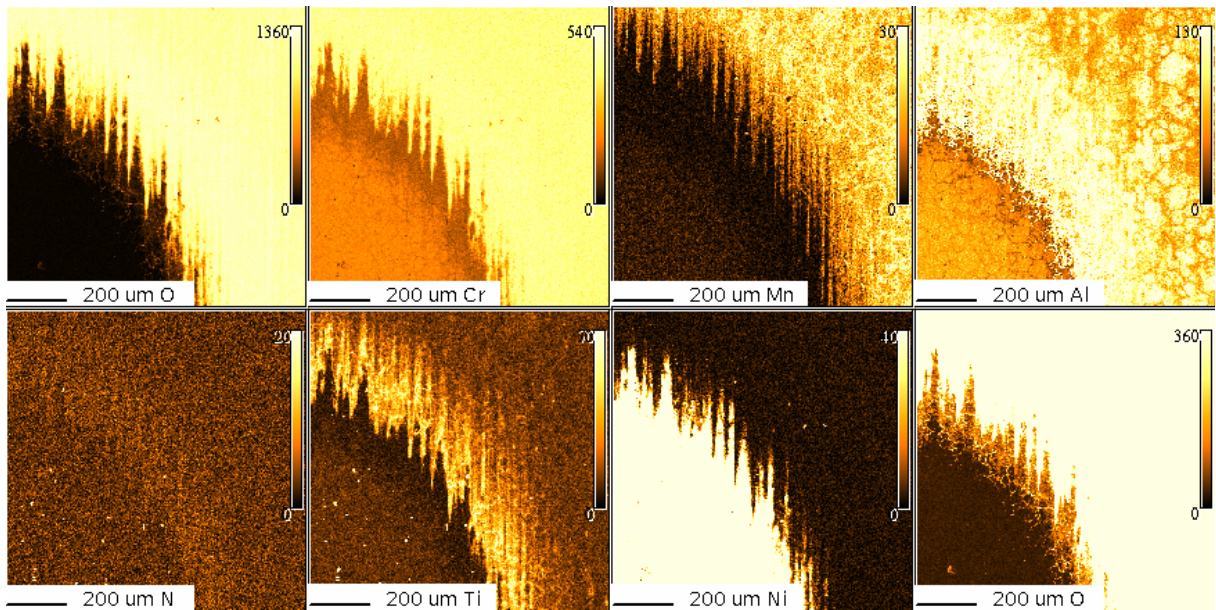


Abbildung G4: Elementverteilungsbilder des Kalottenschliffs der Standardprobe aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h in Ar – 1,5 %H₂ – 3,5 % H₂O. Im linken unteren Viertel des Bildes ist die freigelegte Matrix zu sehen.

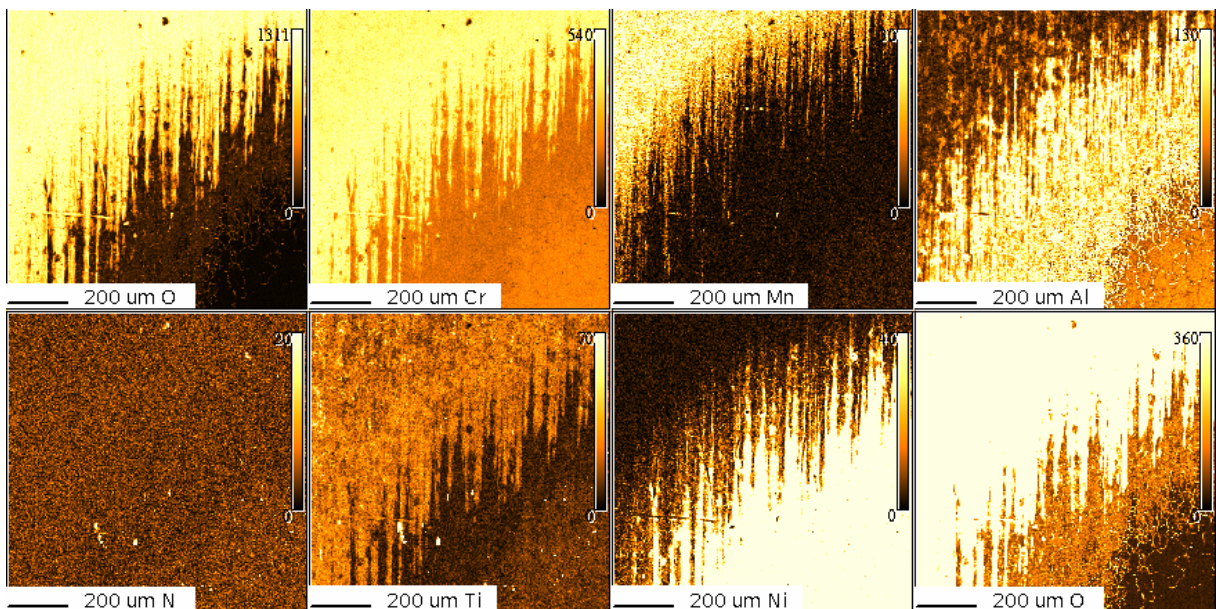


Abbildung G5: Elementverteilungsbilder des Kalottenschliffs der Standardprobe aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h in N₂ – 1,5 % H₂ -3,5 % H₂O. Im rechten unteren Viertel des Bildes ist die freigelegte Matrix zu sehen.

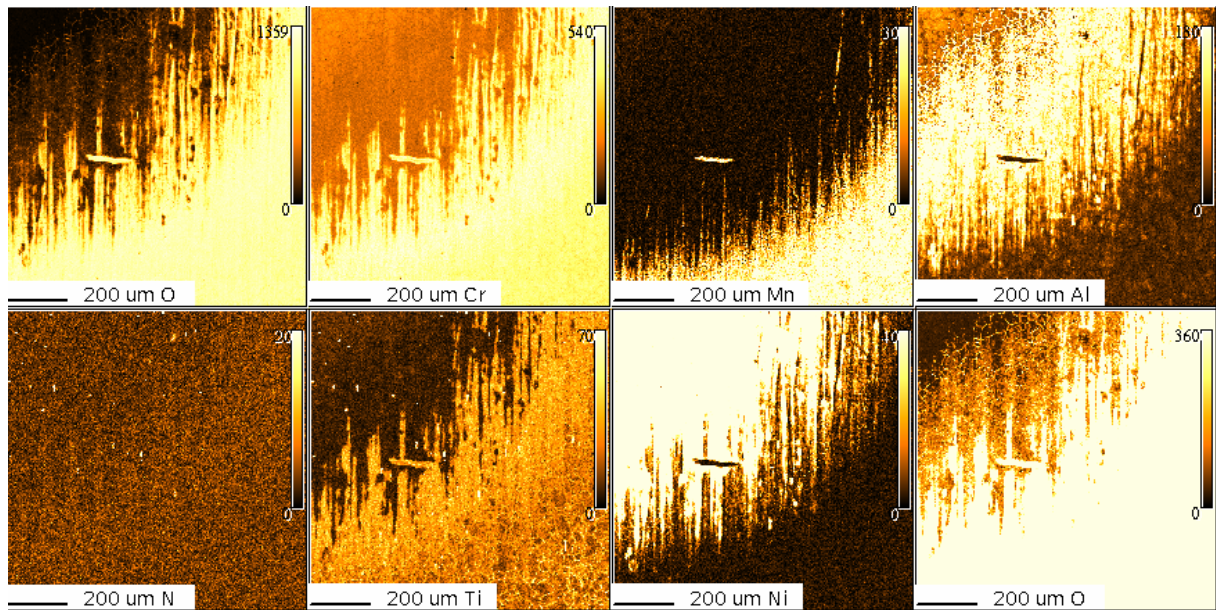


Abbildung G6: Elementverteilungsbilder des Kalottenschliffs der Standardprobe aus Alloy 601NCF nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h in $N_2 - 1 \% H_2 - 6 \% H_2O$. Im linken oberen Viertel des Bildes ist die freigelegte Matrix zu sehen.

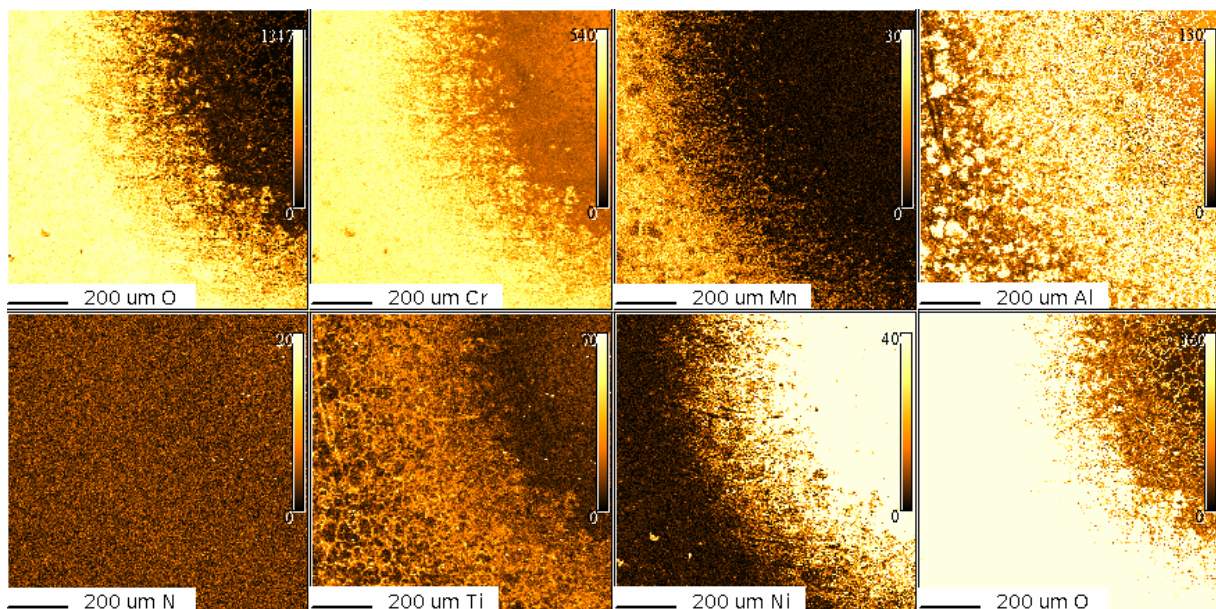


Abbildung G7: Elementverteilungsbilder des Kalottenschliffs der Standardprobe aus Alloy 601IN nach der Voroxidationsglühungen im Glühkasten bei 900 °C für eine Dauer von 4 h in $N_2 - 1 \% H_2 - 6 \% H_2O$. Im rechten oberen Viertel des Bildes ist die freigelegte Matrix zu sehen.

Anhang H: Korrosionsverlauf bei unbehandelten Rezirkulationsaufsätzen

Der Korrosionsverlauf der unbehandelten Rezirkulationsaufsätze P10 aus Alloy 6011N sowie N1 und V701 aus Alloy 601NCF (Außendurchmesser 70 mm, Wandstärke 1mm) und G1 aus Alloy 601NCF (Außendurchmesser 75 mm, Wandstärke 1mm) wird im Folgenden anhand von Digitalkamera- und mit dem Endoskop-Aufnahmen (Vergrößerung ca. 30 x) dokumentiert. Im Anfangsstadium des Metal-Dusting wird bei den Ni-Cr-Legierungen in Atmosphären, in denen auf der Legierung eine Oxidschicht entsteht, ein lokaler Angriff an zunächst wenigen Stellen in Form von Kratern beobachtet. In den Kratern wird der Kohlenstoff mikroskopisch als Fibrillen, makroskopisch in Säulenform abgeschieden. Anzahl, Durchmesser und Tiefe der Metal-Dusting-Krater (metal dusting pits) nehmen mit der Expositionszeit zu. In den Flammenrohren entstehen in der 1 mm dicken Wand Löcher in einem Zeitraum von einigen 100 Stunden. Sobald sich Metal-Dusting-Krater mit Durchmessern von 1/10 mm gebildet haben, kommt die Korrosion in der Regel nicht mehr zum Stillstand. Ein Metal-Dusting-Angriff lag daher sicher vor, wenn bei den in der Prüfeinrichtung durchgeführten Korrosionstests Metal-Dusting Krater visuell beobachtet wurden. In der Prüfeinrichtung entstanden in den Rezirkulationsaufsätzen immer zugleich auch Rußablagerungen in größerer Menge. Bei Überprüfungen wurde stets festgestellt, dass unter diesen Ablagerungen der Werkstoff nicht angegriffen wird.

Die Abbildung H1 links zeigt den auf dem Brennerkopf des Brenners der Prüfeinrichtung montierten Aufsatz mit Durchmesser 70 mm. Zwischen Brennerkopf und Rohr bleibt ein Spalt für die Rezirkulation der Rauchgase.

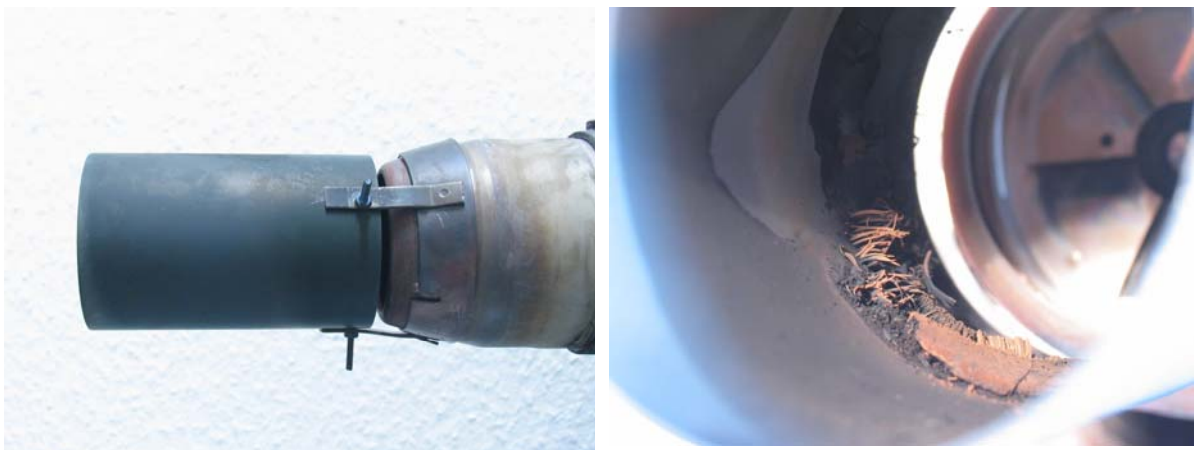


Abbildung H1: links: Rezirkulationsaufsatz montiert auf dem Brennerrohr des Brenners der Metal-Dusting-Prüfeinrichtung

rechts: Aufnahme des noch auf dem Brenner der Prüfeinrichtung montierten Rohraufsatzes P10 (Alloy 6011N) nach dem Versuch von 3 h mit Heizöl T7H in der Prüfeinrichtung. Im Hintergrund ist die Stauscheibe des Brenners zu sehen. Das Rohr ist großflächig durch Metal-Dusting angegriffen.

In Abbildung H1 rechts und in Abbildung H2 ist der Innenbereich des unbehandelten Aufsatzes P10 aus Alloy 601IN nach einer Testzeit von 3 h wiedergegeben. Die Rohrwand ist großflächig und dicht von Kohlenstoffsäulen überzogen. Diese Kohlenstoffsäulen sind in Abbildung H3 in einer Makroaufnahme der Digitalkamera zu sehen. Dort wo sie durch die Gasbewegungen im Rohr abgetragen wurden, werden auf der Rohroberfläche die Metal-Dusting-Krater sichtbar, Abbildung H4.

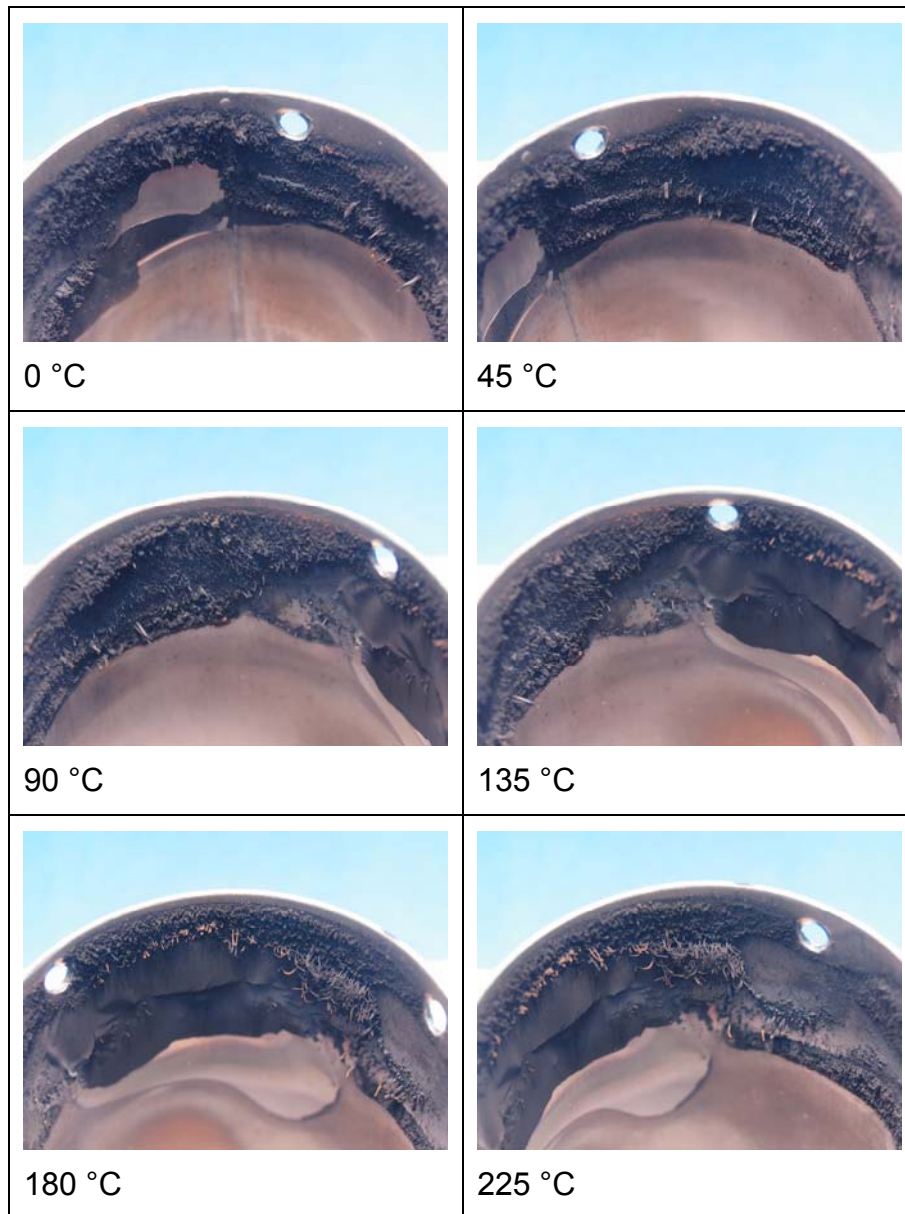


Abbildung H2: P10 (Alloy 601IN) nach dem Versuch von 3 h mit Heizöl T7H: Aufnahmen des korrodierten Innenbereichs am Eintritt des Aufsatzes. Das Rohr wurde zwischen den Aufnahmen um 45 ° um seine Achse gedreht.

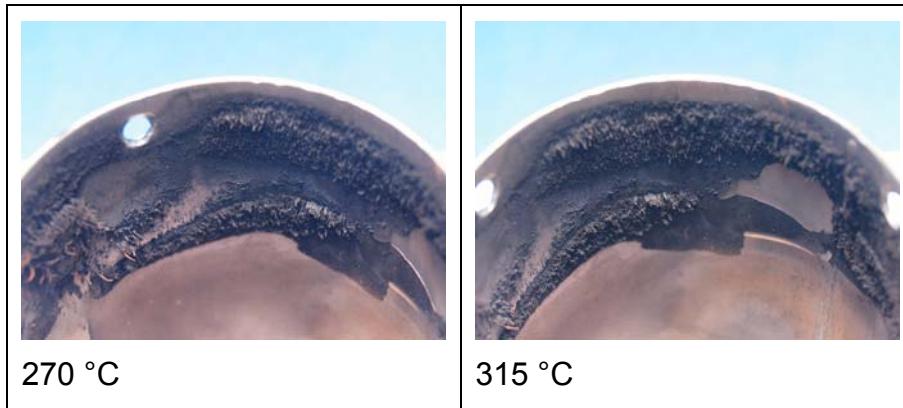


Abbildung H2: Fortsetzung

Bei den Aufsätzen V701 und N1 aus Alloy 601NCF war die angegriffene Fläche wesentlich kleiner als bei P10, siehe Abbildung H5 und H6, und die Kohlenstoffsäulen weniger dicht verteilt, Abbildung H7.

Bei dem Aufsatz G1 aus Alloy 601NCF, der den größeren Außendurchmesser von 75 mm hatte, war das beobachtete Ausmaß des Angriffs etwa vergleichbar dem der beiden kleineren Aufsätze aus demselben Werkstoff. Es entstanden Metal-Dusting-Krater in der Wärmeeinflusszone der Schweißnaht, Abbildung H7, und an einer anderen Stelle, Abbildung H8. Die Abbildungen zeigen deutlich das Wachstum der Krater mit der Versuchszeit.



Abbildung H3: P10 (Alloy 601IN) nach dem Versuch von 3 h mit Heizöl T7H: Makroaufnahme des korrodierten Innenbereichs bei 225 ° mit Kohlenstoffsäulen

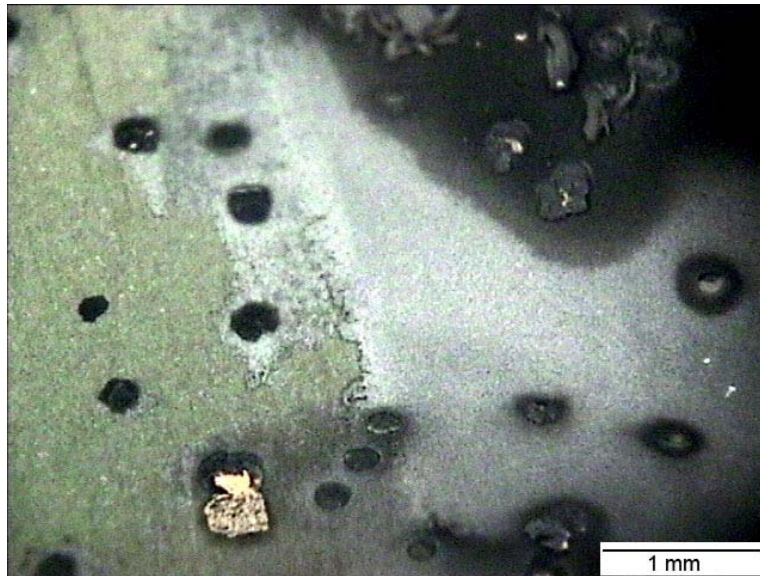


Abbildung H4: P10 (Alloy 601IN) nach dem Versuch von 3 h mit Heizöl T7H: Endoskopaufnahmen des korrodierten Innenbereichs bei 135° mit Metal-Dusting-Kratern. Die Kohlenstoffsäulen sind zum Teil ganz oder teilweise abgefallen.



Abbildung H5: V701 (Alloy 601NCF) nach dem Versuch von 1 h mit Heizöl P11P5: Aufnahmen der korrodierten Stellen Innenbereichs am Eintritt des Aufsatzes. Die Schweißnaht rechts ist hier stark angegriffen.

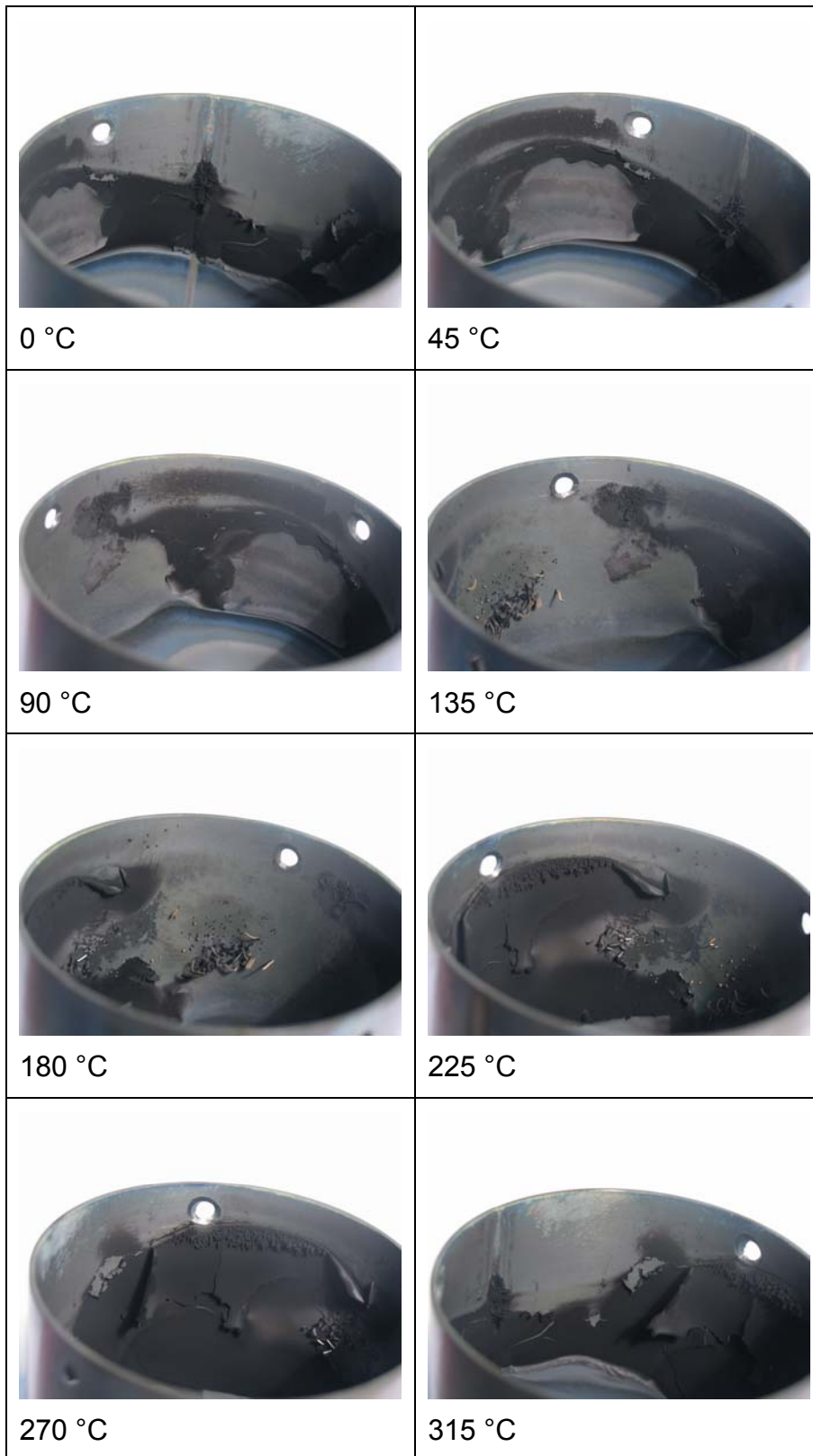


Abbildung H6: Aufsatz N1 (Alloy 601NCF) nach dem Versuch von 4 h mit Heizöl T7H: Aufnahmen des korrodierten Innenbereichs am Eintritt des Aufsatzes. Das Rohr wurde zwischen den Aufnahmen um 45 ° um seine Achse gedreht.

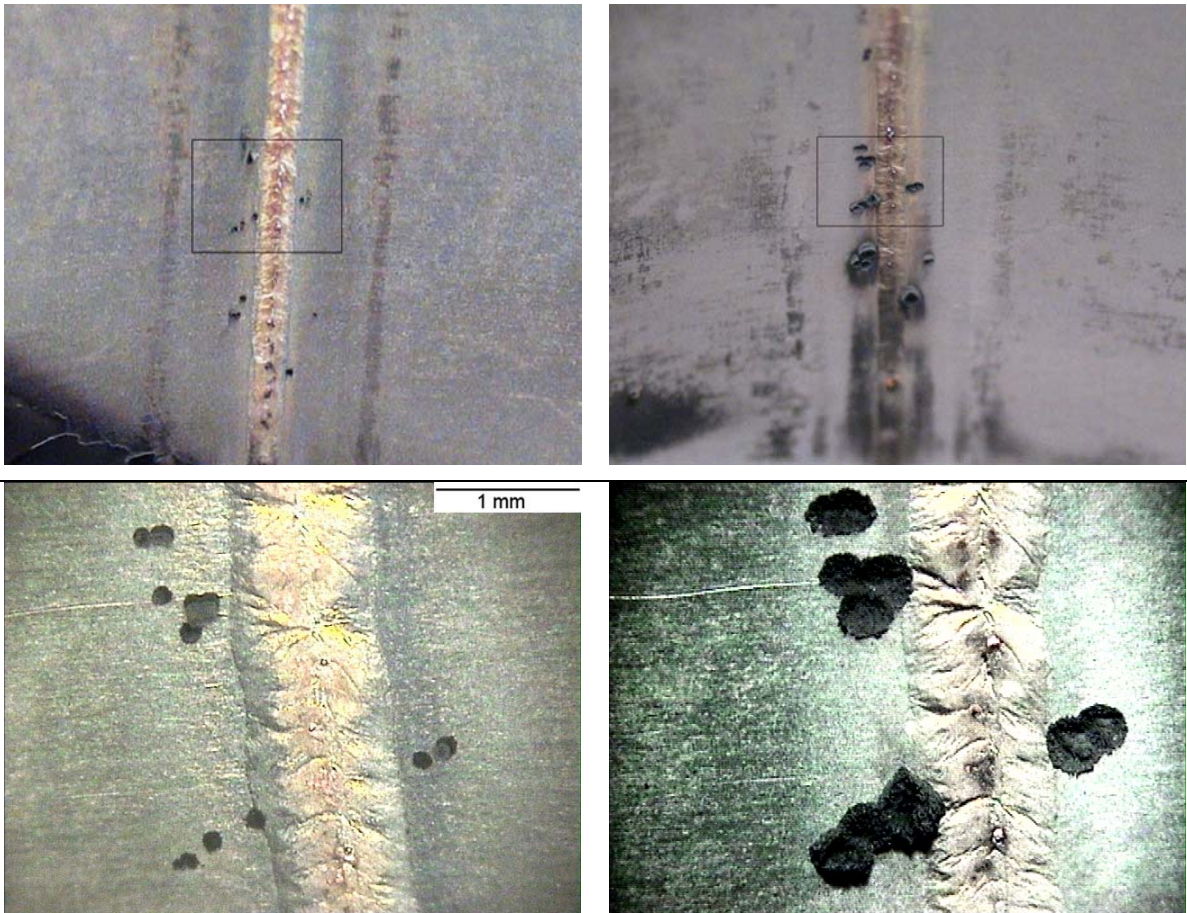


Abbildung H7: Metal-Dusting-Angriff im Bereich der Schweißnaht des Aufsatzes G1 (Alloy 601NCF) nach dem Versuch von 4 h Dauer (links) und 17 h Dauer (rechts) mit Heizöl T7H.
oben: Digitalkamera-Aufnahme, unten: Endoskop-Aufnahme des im Bild darüber mit einem Rechteck gekennzeichneten Bereiches



Abbildung H8: Metal-Dusting-Angriff bei 270° des Aufsatzes G1 (Alloy 601NCF) nach dem Versuch mit Heizöl T7H: nach einer Versuchsdauer von 4 h (links) und 17 h (rechts)

Anhang I: Korrosionsverlauf bei den voroxidierten Rezirkulationsaufsätzen

Im Folgenden sind exemplarisch die an voroxidierten Aufsätzen beobachteten Metal-Dusting-Schäden dokumentiert.

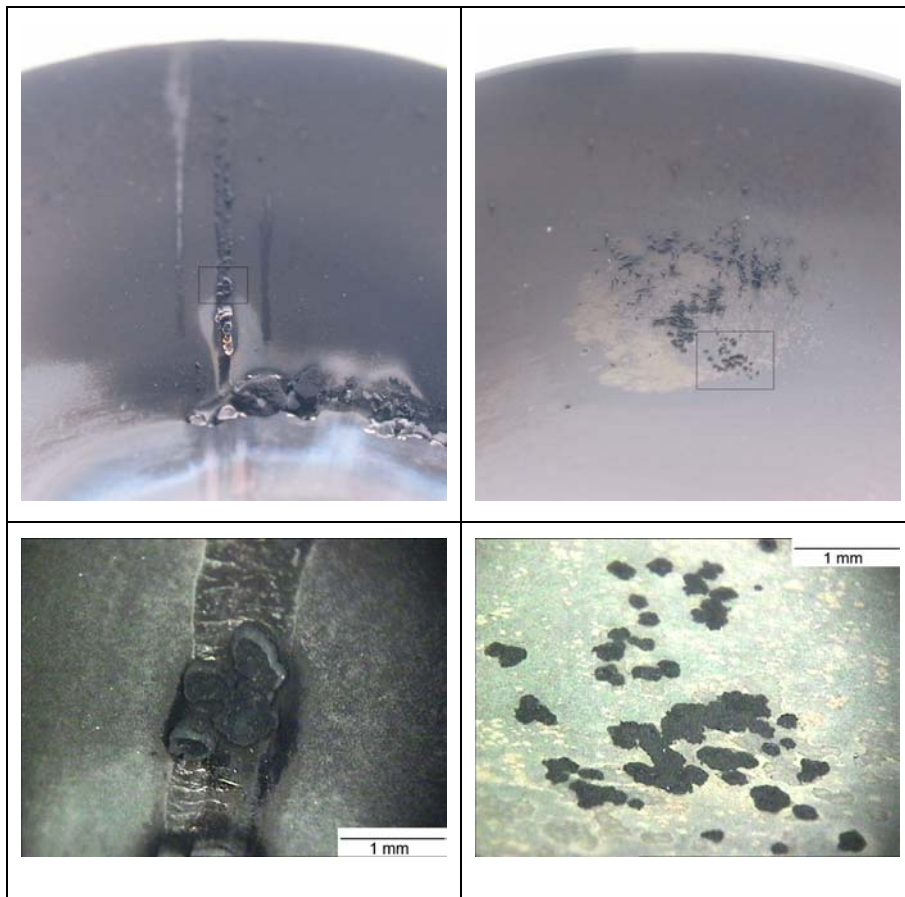


Abbildung I1: In Luft voroxidiertes Aufsatz G4 aus Alloy 601NCF nach dem Versuch von 17 h mit Heizöl T7H

oben: Digitalkamera-Aufnahmen eines korrodierten Bereichs bei 0° (Schweißnaht) (links) und bei 135° (rechts)

unten: Endoskoptaufnahmen der mit einem Rahmen gekennzeichneten Stellen

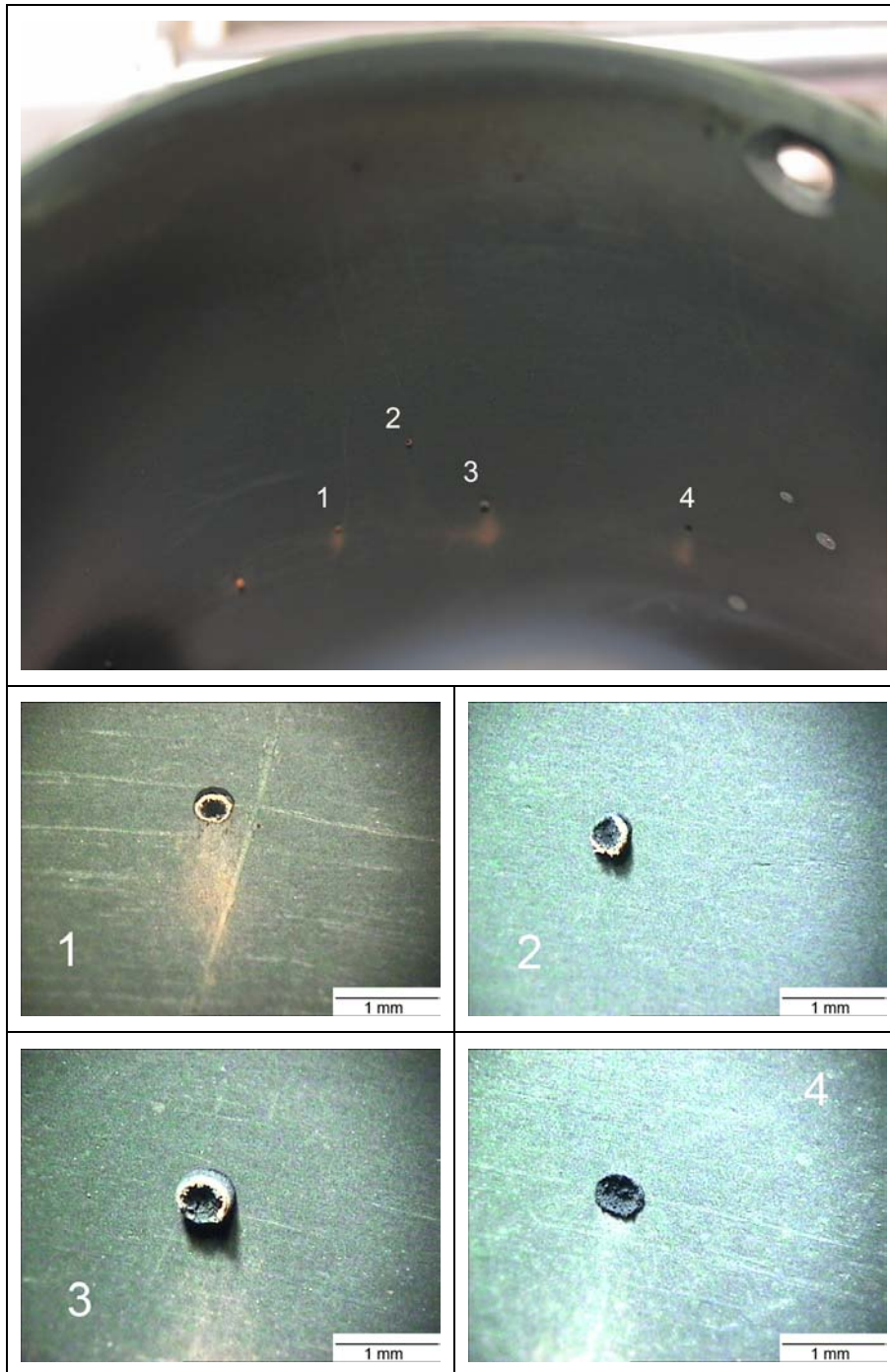


Abbildung I2: In N_2 - H_2O voroxidiertes Aufsatz G2 aus Alloy 601NCF nach dem Versuch von 30 h mit Heizöl T7H.
 oben: Aufnahme des korrodierten Innenbereichs am Rohreintritt bei 225°
 unten: Endoskopieaufnahmen der mit Zahlen gekennzeichneten Stellen.
 In den Metal-Dusting-Kratern 1, 2 und 3 befinden sich noch die Kohlenstoffsäulen, die dicht zusammenstehen und einen mit Kohlenstoff gefüllten Ring bilden. An der Stelle 4 sind die Kohlenstoffsäulen abgefallen und es wird sichtbar, dass eine Vertiefung im Blech entstanden ist.

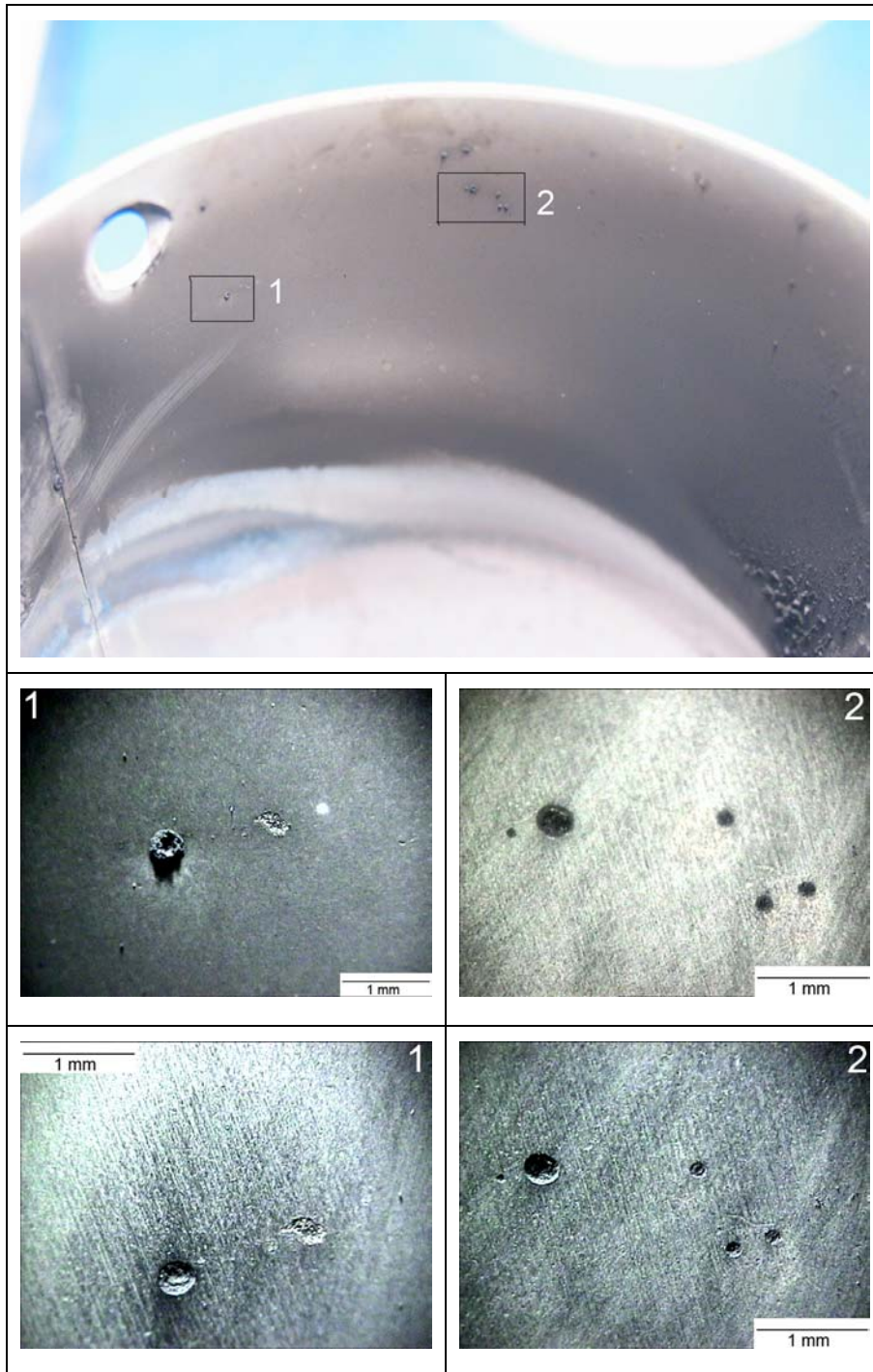


Abbildung I3: In Luft voroxidiertes Aufsatz P1 aus Alloy 6011N nach dem Metal-Dusting-Test von 29 h Dauer. Metal-Dusting-Angriff am Eintritt des Rohres bei 45°
 oben: Digitalkamera-Aufnahme
 mitte: Endoskop-Aufnahme der mit Zahlen gekennzeichneten Bereiche. Die Metal-Dusting-Stellen sind mit Kohlenstoff gefüllt, der beim Metal-Dusting-Prozess abgeschieden wird.
 unten: Endoskop-Aufnahme derselben Stelle nach Entfernen des Kohlenstoffs mit einem Wattestäbchen. Es wird sichtbar, dass Krater im Blech entstanden sind.

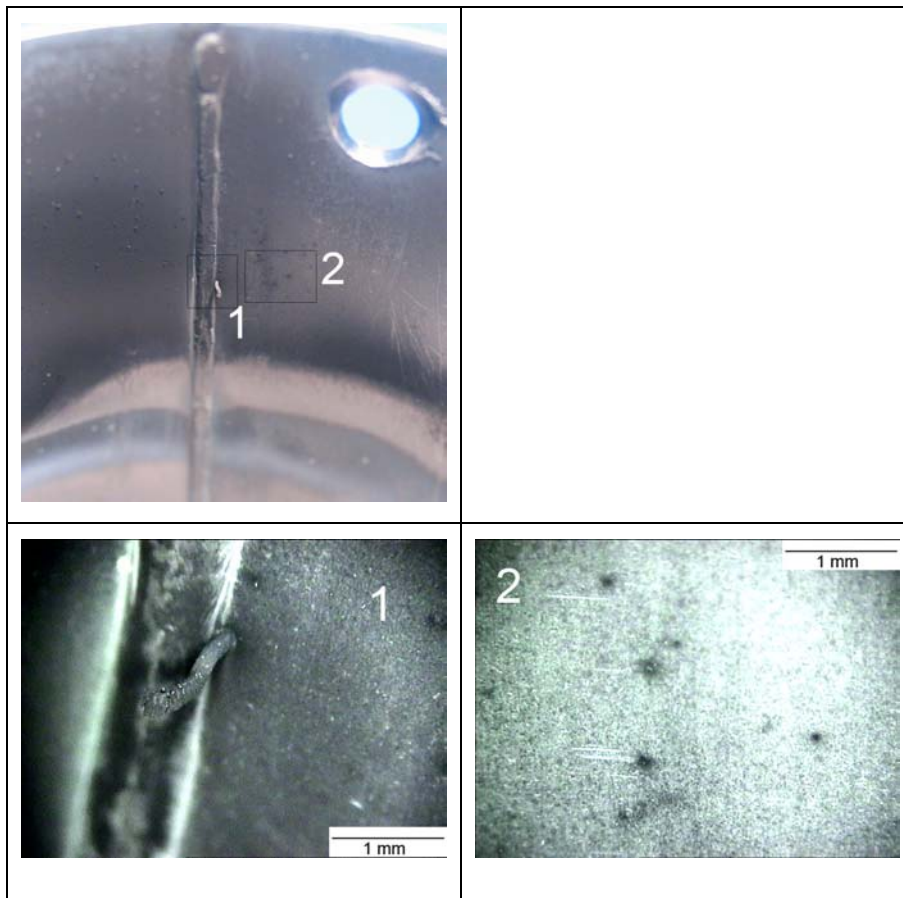


Abbildung I4: In Ar - 1,5 %H₂ - 3,5 % H₂O voroxidierter Aufsatz P7 aus Alloy 6011N nach dem Versuch von 4 h mit Heizöl T7H, Metal-Dusting-Angriff am Eintritt des Rohres im Bereich der Schweißnaht
 oben: Digitalkamera-Aufnahme
 unten: Endoskopaufnahmen der Stellen 1 und 2
 Im Bereich 1 ist eine lange schmale Kohlenstoffsäule auf einem Metal-Dusting-Grübchen und im Bereich 2 mehrere Metal-Dusting-Grübchen im Anfangsstadium zu sehen.

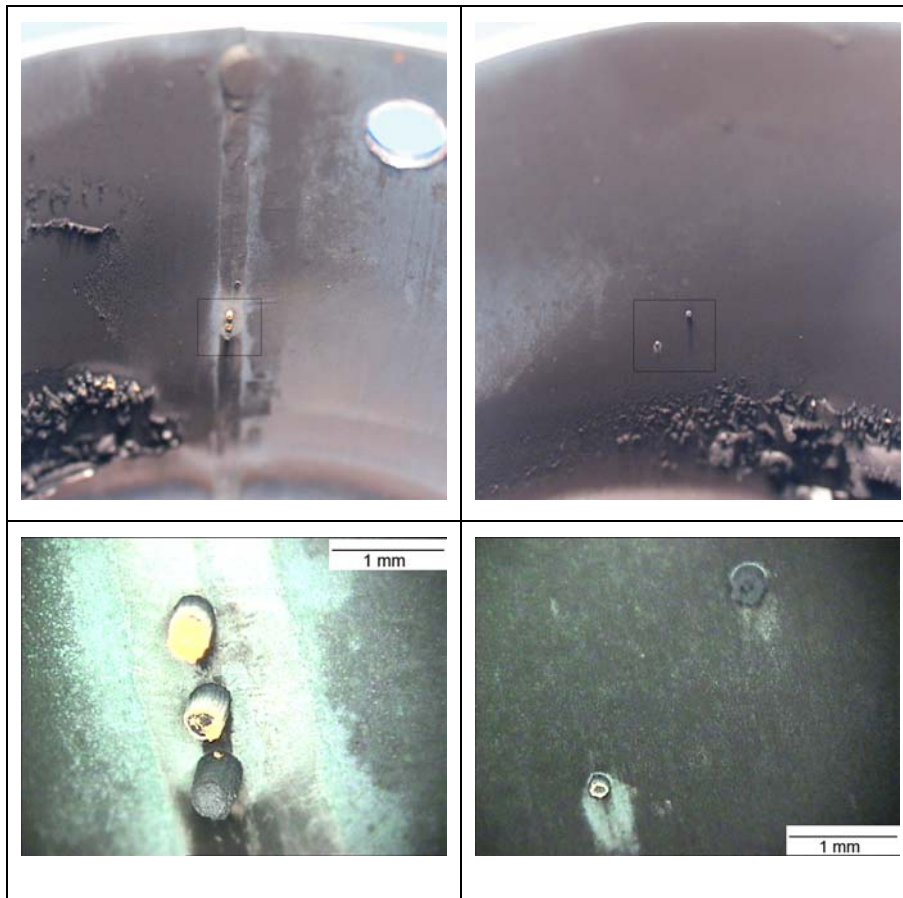


Abbildung I5: In Ar - 1 %H₂ - 6 % H₂O voroxidiertes Aufsatz P4 aus Alloy 601IN nach dem Versuch von 12 h mit Heizöl T7H
 oben: Digitalkamera-Aufnahmen des korrodierten Innenbereichs links: bei 0° (Schweißnaht), rechts: bei 90°
 unten: Endoskopaufnahmen der im Bild darüber mit einem Rahmen gekennzeichneten Stellen

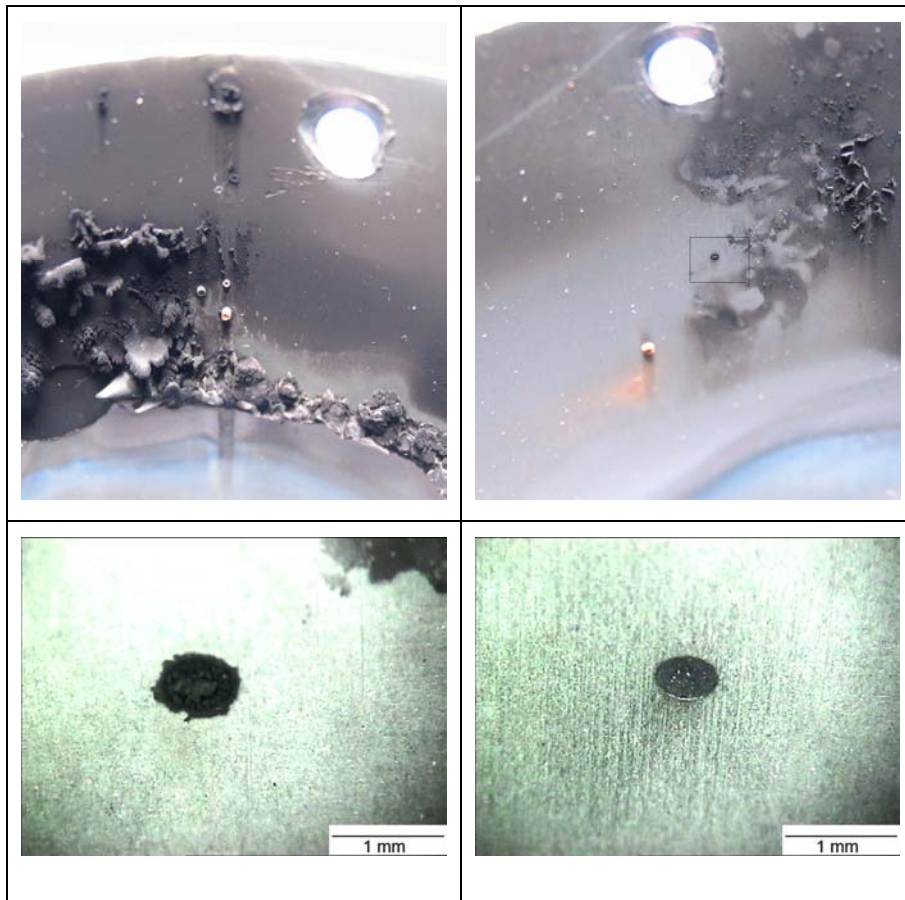


Abbildung I6: In $N_2 - 1,5 \%H_2 - 3,5 \% H_2O$ voroxidiertes Aufsatz P9 aus Alloy 6011N nach dem Versuch von 30 h mit Heizöl T7H
 oben: Digitalkamera-Aufnahmen des korrodierten Innenbereichs links: bei 0° (Schweißnaht), rechts: bei 270°
 unten: Endoskopaufnahmen der im rechten Bild oben mit einem Rahmen gekennzeichneten Stelle, links: gefüllt mit Kohlenstoff, der bei dem Metal-Dusting-Prozess abgeschieden wurde, rechts: Metal-Dusting-Krater nach Entfernen des Kohlenstoffs mit einem Wattestäbchen

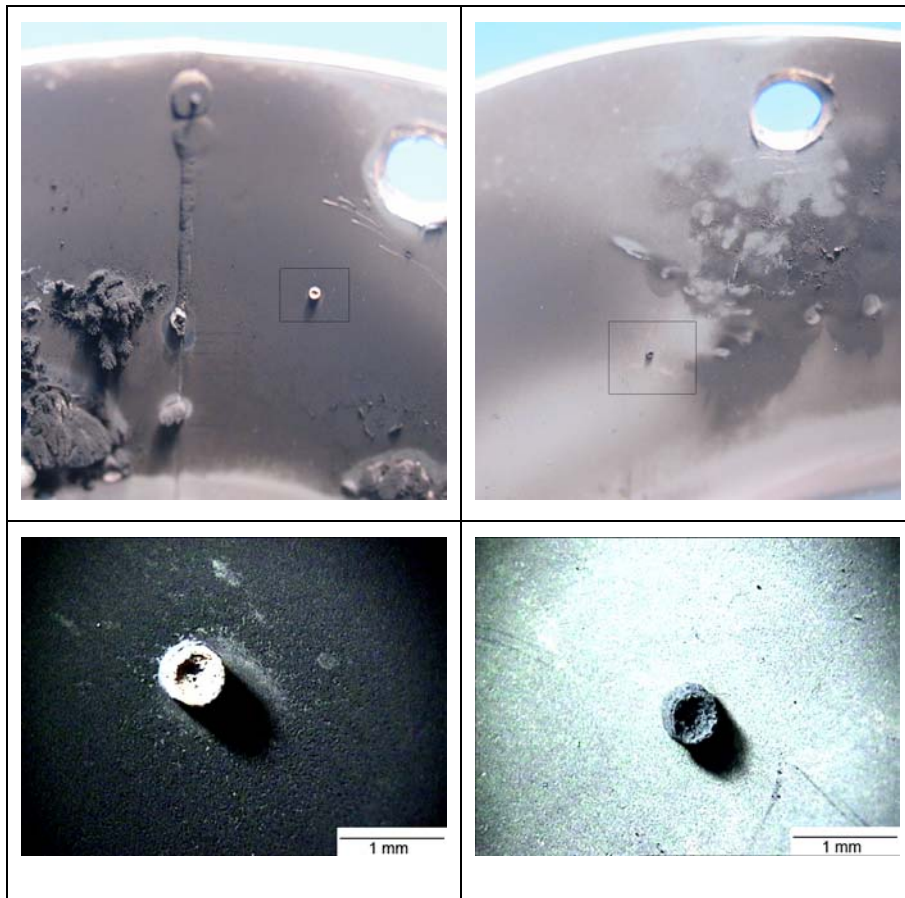


Abbildung I7: In N_2 - 1 % H_2 - 6 % H_2O voroxidiertes Aufsatz P11 aus Alloy 6011N nach dem Versuch von 29 h mit Heizöl T7H
 oben: Digitalkamera-Aufnahmen des korrodierten Innenbereichs links: bei 0° (Schweißnaht), rechts: bei 270°
 unten: Endoskopaufnahmen der im Bild darüber mit einem Rahmen gekennzeichneten Stelle