

# **Oxidschichtbildung und Materialprobleme metallischer Werkstoffe bei Verbrennungsprozessen mit Heizöl EL**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der  
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Diplom-Ingenieur**

**Guergana Ivanova Teneva-Kosseva**

aus Kazanlak, Bulgarien

**Berichter:** Univ.-Prof. Dr.-Ing. Heinrich Köhne  
Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Joachim Mayer

Tag der mündlichen Prüfung: 02. Dezember 2005

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

# Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehr- und Forschungsgebiet für Energie und Umweltprozesstechnik in der Materialtechnik des Instituts für Industrieofenbau und Wärmetechnik im Hüttenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Heinrich Köhne, Leiter des Lehr- und Forschungsgebiets, für die Förderung und Unterstützung dieser Arbeit und seinen fachlichen Rat in zahlreichen wertvollen Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. Joachim Mayer, Leiter des Gemeinschaftslabors für Elektronenmikroskopie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, danke ich herzlich für die Übernahme des Koreferats und für viele fachliche Diskussionen.

Ebenso möchte ich mich sehr bei Frau Dr. Helen Ackermann vom Oel-Wärme-Institut gGmbH bedanken, die mich durch ihren fachlichen Rat und viele konstruktive Vorschläge unterstützte.

Frau Dr. Silvia Richter und Herrn Michael Spähn vom Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie danke ich für die Durchführung und Interpretation der metallographischen Untersuchungen sowie ihre Unterstützung zum Verständnis der Materialvorgänge.

Mein Dank gilt auch allen Mitarbeitern des Lehr- und Forschungsgebiets und des Oel-Wärme-Instituts gGmbH, welche zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Des Weiteren möchte ich mich bei der Stiftung Industrieforschung für die Finanzierung des Gemeinschaftsvorhabens des Lehr- und Forschungsgebiets und des Gemeinschaftslabors für Elektronenmikroskopie „Untersuchung der Beständigkeit der Oxidschichten auf metallischen Hochtemperaturwerkstoffen für innovative Verbrennungstechnologien“ bedanken, wodurch die Entstehung dieser Arbeit ermöglicht wurde. Allen im projektbegleitenden Arbeitskreis beteiligten Unternehmen und ihren Vertretern danke ich für ihr Interesse und die Unterstützung.

Aachen, im Februar 2006

Guergana Ivanova Teneva-Kosseva

# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Verzeichnis der Formelzeichen.....</b>	<b>III</b>
<b>Kurzfassung.....</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>VIII</b>
<b>1 Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen.....</b>	<b>3</b>
2.1 Schädigungsmechanismen der Hochtemperaturkorrosion.....	3
2.1.1 Oxidation.....	3
2.1.1.1 Kinetik der Oxidschichtbildung.....	4
2.1.1.2 Oxidation von Legierungen und Deckschichtwachstum .....	7
2.1.1.3 Zyklische Oxidation und Haftung von Deckschichten .....	9
2.1.2 Aufkohlung .....	10
2.1.2.1 Metal Dusting.....	12
2.1.2.2 Grünfäule (Green rot) .....	12
2.1.3 Aufstickung.....	13
2.1.4 Sulfidierung (Aufschwefelung) .....	14
2.1.5 Heißgaskorrosion .....	16
2.1.5.1 Heißgaskorrosion bei Verbrennungsprozessen.....	16
2.1.5.2 Hochtemperatur-Heißgaskorrosion.....	17
2.2 Verbrennung von Heizöl EL. Brennertechnik .....	18
<b>3 Prüfstands Aufbau und Messtechnik.....</b>	<b>21</b>
3.1 Brennerkonstruktionen und Prüfstands Aufbau .....	21
3.1.1 Prüfstände zum Einsatz von Blaubrennern .....	21
3.1.2 Versuchsstand für die Strahlungsbrennerversuche .....	23
3.2 Eingesetzte metallische Werkstoffe und Probenpräparation .....	25
3.3 Messtechnik .....	28
3.3.1 Temperaturmesstechnik .....	28
3.3.2 Gasmesstechnik.....	28
3.3.2.1 Abgasanalyse .....	28
3.3.2.2 Analyse der Gaszusammensetzung im wandnahen Bereich des Brennerflammenrohres .....	29
3.3.3 Elektronenmikroskopische und metallographische Untersuchungsverfahren und Messtechnik .....	30
3.3.4 Fotoaufnahmen .....	33
3.3.5 Auswertungsalgorithmus zur Bestimmung der mittleren Chromoxidschichtdicke .....	33
<b>4 Untersuchung der Einflussparameter für die Schädigung der Werkstoffe .....</b>	<b>34</b>
4.1 Temperaturverteilung.....	34

4.1.1	Temperatur der porösen Oberfläche des Strahlungsbrenners .....	34
4.1.2	Temperaturprofil am Flammenrohr des Blaubrenners.....	37
4.2	Gaszusammensetzung .....	43
4.2.1	Messung der Gasatmosphäre im wandnahen Bereich des Flammenrohres beim Blaubrenner.....	43
4.2.2	Abgaszusammensetzung .....	44
<b>5</b>	<b>Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen der Legierungen .....</b>	<b>45</b>
5.1	Ergebnisse der Untersuchungen am Flammenrohr des Blaubrenners .....	45
5.1.1	Oberflächenbeschaffenheit und Materialgefüge der Werkstoffe im Ausgangszustand.....	45
5.1.2	Schichtaufbau nach Versuchszeiten bis 500 h .....	48
5.1.3	Untersuchungen bei 980 °C bis 1010 °C (Langzeitversuch bei 1000 °C).....	56
5.1.4	Untersuchungen bei 910 °C bis 980 °C (Langzeitversuch 950 °C).....	71
5.1.5	Ergebnisse der Kurzzeitversuche (50 h) bei einer Spitzentemperatur von 1000 °C am Flammenrohrende .....	80
5.1.5.1	Einfluss der Ölqualität .....	80
5.1.5.2	Einfluss der Nachbelüftungsdauer .....	84
5.1.6	Ergebnisse der Langzeitversuche (bis 3000 h) .....	87
5.1.6.1	Mittlere Chromoxidschichtdicke. Einfluss der Temperatur.....	87
5.2	Ergebnisse der Untersuchung der porösen Strahlungsbrenneroberfläche .....	90
<b>6</b>	<b>Zeitverhalten und Lebensdauer der hochtemperaturfesten Werkstoffe für Brennerflammenrohre.....</b>	<b>93</b>
6.1	Zeitverhalten der hochtemperaturfesten Werkstoffe für Brennerflammenrohre. Schadensbilder .....	93
6.2	Abschätzung der Lebensdauer der hochtemperaturfesten Werkstoffe für Brennerflammen- rohre .....	98
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>104</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>106</b>
<b>9</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>110</b>
9.1	Elementverteilungs-, BSE und SE Bilder der im Blaubrenner untersuchten Werkstoffe..	110
9.1.1	Tabellarische Übersicht .....	110
9.1.2	Alloy 601 .....	113
9.1.3	Alloy 602 .....	121
9.1.4	Alloy 603 .....	134
9.1.5	Alloy 617 .....	147
9.1.6	Alloy 693 .....	151
9.2	Charakteristika der Emissionsmessgeräte und der Brennstoffe in Tabellen.....	164
9.3	Abbildungsverzeichnis.....	164
9.4	Tabellenverzeichnis .....	171

## Verzeichnis der Formelzeichen

### Lateinische Formelzeichen

Symbol	Bedeutung	Einheit
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$a_c$	Kohlenstoffaktivität	-
$G^\circ$	freie Standardenthalpie	$\text{kJ/mol}$
$k$	schichtdickenbezogene Oxidationskonstante	$\text{ms}^{-1}$
$k_c$	massebezogene parabolische Aufkohlungskonstante	$\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$
$k'_c$	schichtdickenbezogene parabolische Aufkohlungskonstante	$\text{m}^2/\text{s}$
$k_l$	massebezogene lineare Oxidationskonstante	$\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$
$k_p$	massebezogene parabolische Oxidationskonstante	$\text{kg}^2\text{m}^{-4}\text{s}^{-1}$
$k'_p$	schichtdickenbezogene parabolische Oxidationskonstante	$\text{m}^2/\text{s}$
$M$	Metall	
$MO$	Metalloxid	
$n$	Exponent	
$P$	Leistung	$\text{kW}$
$Q$	Energie	$\text{J}$
$\dot{q}$	Flächenbelastung	$\text{kW}/\text{m}^2$
$R$	Gaskonstante	$\text{J}/\text{kgK}$
$R$	Radius	$\text{m}$
$s$	Schichtdicke	$\text{m}$
$t$	Zeit	$\text{s}$
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$x$	Aufkohlungstiefe	$\text{m}$

### Griechische Formelzeichen

$\Delta$	Differenz	
$\delta$	Dicke	$\text{m}$
$\varepsilon$	Emissionsgrad	-
$\bar{\varepsilon}_k$	effektiver Emissionsgrad	-
$\vartheta$	Temperatur	$^\circ\text{C}$
$\lambda$	Luftverhältnis	-
$\theta$	Winkel	$^\circ$
$\varphi$	Einstrahlzahl	-

## Symbole

Ø Durchmesser m

## Indizes

c Kohlenstoff  
f Flamme  
g Gas  
k Körper  
l linear  
max Maximum  
p parabolisch  
u Umgebung  
w Wand

## Chemische Formelzeichen

Al Aluminium  
Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> Aluminiumkarbid  
AlN Aluminiumnitrid  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Aluminiumoxid  
Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Aluminiumsulfid  
Au Gold  
BN Bornitrid  
C Kohlenstoff  
Ce Cer  
CeS Cersulfid  
CH<sub>4</sub> Methan  
CO Kohlenmonoxid  
CO<sub>2</sub> Kohlendioxid  
Co Kobalt  
CoO Kobaltoxid  
CoS Cobaltsulfid  
Cr Chrom  
Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> Chromkarbid  
Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> Chromkarbid  
Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> Chromkarbid  
CrN Chromnitrid  
CrN<sub>2</sub> Chromnitrid

---

$\text{Cr}_2\text{O}_3$	Chromoxid
$\text{Cr}_2\text{S}_3$	Chromsulfid
$\text{C}_x\text{H}_y$	Kohlenwasserstoff
Fe	Eisen
$\text{Fe}_3\text{C}$	Eisenkarbid
$\text{Fe}_4\text{N}$	Eisennitrid
FeO	Eisenoxid
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Eisenoxid
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	Eisenoxid
FeS	Eisensulfid
$\text{FeS}_2$	Eisensulfid
H, $\text{H}_2$	Wasserstoff
HCl	Salzsäure
Hf	Hafnium
$\text{H}_2\text{O}$	Wasser
Mn	Mangan
$\text{Mn}_3\text{C}$	Mangankarbid
MnS	Mangansulfid
Mo	Molybdän
$\text{Mo}_2\text{C}$	Molybdänkarbid
$\text{Mo}_2\text{N}$	Molybdännitrid
N	Stickstoff
NaCl	Natriumchlorid
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	Natriumsulfat
Nb	Niob
NbC	Niobkarbid
NO	Stickoxid
$\text{NO}_2$	Stickoxid
$\text{NO}_x$	Stickoxid
Ni	Nickel
NiO	Nickeloxid
NiS	Nickelsulfid
$\text{Ni}_3\text{S}_2$	Nickelsulfid
O, $\text{O}_2$	Sauerstoff
$\text{O}_3$	Ozon
S	Schwefel
$\text{SO}_2$	Schwefeloxid
$\text{SO}_3$	Schwefeloxid
Si	Silizium
SiC	Siliziumkarbid
$\text{Si}_3\text{N}_4$	Siliziumnitrid
$\text{SiO}_2$	Siliziumoxid
Ta	Tantal

TaN	Tantalnitrid
Ti	Titan
TiC	Titankarbid
TiN	Titannitrid
TiO	Titanoxid
Y	Yttrium
Yb	Ytterbium
V	Vanadium
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Vanadiumoxid
VC	Vanadiumkarbid
W	Wolfram
WC	Wolframkarbid
Zr	Zirkonium
ZrC	Zirkoniumkarbid
ZrN	Zirkoniumnitrid
ZrO <sub>2</sub>	Zirkoniumoxid

### Abkürzungen

BSE	back scattered electrons (Rückstreuelektronen)
EL	extra leicht (Heizöl)
HEL	Heizöl extra leicht
NB	Nachbelüftung
SE	secondary electrons (Sekundärelektronen)

## Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Oxidschichtbildung auf metallischen Hochtemperaturwerkstoffen bei Verbrennungsprozessen mit Heizöl EL durchgeführt. Die Ni-Cr-Basislegierungen Alloy 601 (2.4851), 602 (2.4633), 603, 693 und 617 (2.4663) wurden in einem Blaubrenner mit Abgasrezirkulation bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1050 °C für den Einsatz als Brennerflammenrohre untersucht. Weiterhin wurde die Oxidschicht auf einem Gewebe aus Hochtemperaturwerkstoff auf Ni-Cr Basis analysiert. Das Gewebe wurde als Oberfläche eines Strahlungsbrenners bei ca. 685 °C eingesetzt.

Auf allen **in Blaubrennern untersuchten Legierungen** wurde folgender Schichtaufbau beobachtet: eine Chromoxidschicht auf der Werkstoffoberfläche und Aluminiumoxid oder Siliziumoxid (beim Alloy 603) unterhalb der Chromoxidschicht. In der Chromoxidschicht waren Teilchen mit Matrix ähnlicher Zusammensetzung eingeschlossen. Oft befanden diese sich in oberflächennahen Bereichen, wodurch die Gefahr einer lokalen Zerstörung der geschlossenen Chromoxidschicht gegeben war. Aluminiumoxid entstand vorwiegend in einem Abstand von der Oxidschicht-Matrix Grenze und wuchs entlang von Korngrenzen ins Werkstoffinnere. Innerhalb der Versuchszeit von bis zu 3000 h bildete sich keine geschlossene Aluminiumoxidschicht. Mit zunehmender Betriebsdauer wurde eine verstärkte innere Aluminiumoxidation beobachtet.

Im Unterschied zu Aluminiumoxid, bildete Siliziumoxid auf Alloy 603 eine unterbrochene Schicht direkt unter dem Chromoxid. Diese agierte als Diffusionsbarriere für Chrom und bestimmte dadurch das günstige langsamere Wachstum der Chromoxidschicht, verbunden mit einer geringeren Schichtdicke. Zugleich führte der Ausfall der schützenden SiO<sub>2</sub>-Schicht zu katastrophaler Oxidation durch die Bindung des im Werkstoff enthaltenen Molybdäns in Molybdänoxide.

Schädigungen der Werkstoffe wurden nach einer massiven Stickstoffdiffusion und der verstärkten Bildung von Aluminiumnitriden in größeren Bereichen der Werkstoffmatrix beobachtet. Daraus lässt sich ableiten, dass unter aufstickenden Bedingungen ein hoher Aluminiumgehalt die verfrühte Schädigung begünstigen könnte. Generell wurde beobachtet, dass bei niedrigeren Temperaturen, aufgrund der langsameren Kinetik, die Aufstickung später einsetzte.

Aus Kurzversuchen (50 h) mit Alloy 602, 603 und 693 wurde ermittelt, dass sich beim Betrieb mit Standardqualität Heizöl EL (1700 mg/kg S), im Vergleich mit schwefelarmem Heizöl (20 mg/kg S), eine tendenziell dickere und gleichmäßigere Chromoxidschicht bildete. Die Dauer der Nachbelüftung nach Brennerstopp hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Chromoxidschichtdicke.

Das Wachstum der Chromoxidschichtdicke folgte dem Gesetz  $s = k \cdot t^n$  mit einem annähernd parabolischen Verlauf. Abweichungen verbunden mit einer Schichtdickenabnahme entstanden durch Schichtabplatzen.

Die Abschätzung der Lebensdauer der Legierungen erfolgte mit Hilfe von Daten über den zeitlichen Verlauf der Chromverarmung (aufgetragen über der logarithmischen Zeitachse), gemessen an Linienprofilen im Querschliff der Proben.

Auf dem **Drahtgewebe des Strahlungsbrenners** wurde eine dünne geschlossene Chromoxidschicht beobachtet. Es waren keine Anzeichen für eine Schädigung sichtbar. Aufgrund der intakten Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht, der geringeren inneren Korrosionstiefe sowie der Abwesenheit einer signifikanten Chromverarmungszone ist eine lange Lebensdauer des Gewebematerials denkbar.

## Abstract

Scope of the present work was the investigation of the oxide scale formation on metallic high-temperature alloys resulting during reaction with the atmosphere of the combustion of industrial gas oil (IGO). The Ni-Cr-based alloys 601 (2.4851), 602 (2.4633), 603, 693 and 617 (2.4663) were tested at elevated temperatures between 900 °C and 1050 °C in a burner rig equipped with a low-NO<sub>x</sub> recirculation burner by application as material of the burner flame tube. Further on, the oxide scale on a woven wire cloth made of a Ni-Cr-based alloy was analysed. The wire cloth was used as the hot surface of a radiant burner at temperatures of approximately 685 °C for an operation time of 844 h.

All alloys investigated in the **low-NO<sub>x</sub> burner rig** showed following oxide scale structure: a chromium oxide scale at the alloy surface and aluminium or silicon oxide (on alloy 603) beneath. Particles with a composition similar to that of the bulk alloy were found enclosed in the chromium oxide scale. Frequently these particles were located near the oxide-gas boundary indicating an impending local degradation of the chromium oxide scale. Aluminium oxide grew predominantly along grain boundaries in the depth of the bulk. During the test period of up to 3000 h no aluminium oxide scale was found. For longer investigation times accelerated internal oxidation of aluminium was observed.

In contrast to aluminium, silicon formed an albeit noncontinuous scale of silicon oxide directly below the chromium oxide layer. The diffusion of chromium towards the surface was inhibited by the silicon scale, which resulted in a slower kinetic of the chromium oxide growth and consequently a thinner chromium oxide scale. However, as the silicon oxide scale was not protective. Mo-oxides formed in the bulk – Mo being an alloying element of alloy 603 – followed by breakaway oxidation.

In case of the aluminium alloyed material the formation of nitrides in the bulk indicated the breakdown of the oxide scale. Failure of the alloys was related to massive inward nitrogen diffusion and the formation of aluminium nitrides in the bulk. Therefore it is assumed that in nitrogen rich atmospheres high aluminium content is unfavourable due to the strong affinity of aluminium to nitrogen. In general it was observed, that at lower temperatures, as a result of a slower growth kinetic, the nitride formation began later.

Short term tests of 50 hours of alloy 602, alloy 603 and alloy 693 showed, that a thicker and more uniform oxide layer formed when the burner was operated with standard quality IGO (1700 mg/kg S), compared with the oxide scale formed in the case of operation with fuel with reduced sulphur content (20 mg/kg S). Ventilation with air after burner shut down had no significant effect on chromium oxide scale thickness.

The time dependence of the observed growth of the chromium oxide scale was fitted with a power law ( $s = k \cdot t^n$ ). A deviation from the parabolic law has been found indicating an oxide loss due to spallation.

Reasonable estimation of life time was achieved by logarithmic plots of the time dependence of the chromium depletion measured by line scans on cross sections of the samples.

The metallographic investigation of the hot surface of the **radiant burner** showed a thin continuous chromium oxide layer. No indication of damage of the scale, a small depth of internal oxidation and the absence of a significant chromium depletion zone were found. Hence, a long life time of the woven wire cloth can be expected.

# 1 Einleitung

An metallische Hochtemperaturwerkstoffe, welche heutzutage in kleinen oder mittelgroßen Feuerungsanlagen zum Einsatz kommen, werden hohe Anforderungen gestellt. Sie sollen korrosionsbeständig sein und zugleich gute mechanische und thermische Eigenschaften aufweisen, um eine möglichst lange Lebensdauer der metallischen Bauteile zu gewährleisten. Die Legierungen sind sehr komplexen und oft wechselnden Betriebsbedingungen unterworfen. Für eine Vielzahl der Verbrennungsprozesse liegen hohe Betriebstemperaturen zwischen 600 °C und 1000 °C vor. Die Aufheiz- und Abkühlphasen im Start/Stop-Betrieb sind in der Regel kurz und mit steilen Temperaturgradienten verbunden. Die Werkstoffe sind nicht nur der korrosiven Wirkung der Verbrennungsgase, sondern, während der Anfahr- und Abschaltphase, auch plötzlichen Atmosphärenwechseln ausgesetzt. Den erforderlichen Korrosionsschutz der Legierungen kann unter diesen komplexen Bedingungen eine intakte geschlossene Oxidschicht bieten. Diese soll idealerweise nach einem parabolischen Gesetz wachsen und die Legierung vor weiterer Oxidation schützen. Des Weiteren sind eine sehr gute Haftung zum Grundwerkstoff sowie gutes Ausheilvermögen erforderlich, um dem Schichtabplatzen, verursacht durch Spannungen im Werkstoff, entgegenzuwirken. Die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Werkstoffe können durch geeignete Legierungs- und Wärmebehandlungsmaßnahmen verbessert werden [Krupp99]. Reichen diese Maßnahmen nicht aus, resultieren in der Praxis aus der Komplexität der Belastungen unter Betriebsbedingungen vielerlei Materialprobleme, welche oft zum Werkstoffversagen führen. Aus diesem Grund ist es erforderlich den Aufbau, die spezifischen Eigenschaften, die höchste Einsatztemperatur und die Lebensdauer der Legierungen unter den Einsatzbedingungen genau zu kennen. In einer Vielzahl von Literaturquellen werden Untersuchungen der Legierungen unter Laborbedingungen an Luft oder in synthetischen Gasen beschrieben. Jedoch unterscheiden sich die Betriebsbedingungen in einem Brenner oft von den im Labor eingestellten Versuchsbedingungen.

Im Rahmen dieser Arbeit soll eine Auswahl metallischer Hochtemperaturwerkstoffe für den Einsatz als Brennerflammenrohre unter typischen Bedingungen für die Verbrennung von Heizöl EL untersucht werden. Das Flammenrohr ist ein wesentlicher Bestandteil von vielen Brennern und dient als Mischungs- und Verbrennungsraum sowie als Flammenstabilisierungsort. Bei der Mehrheit der heutzutage betriebenen kleinen und mittelgroßen Feuerungsanlagen erreicht die Flammenrohrtemperatur der Brenner Spitzenwerte von 900 °C oder knapp darüber. Durch den andauernden Trend der Brennerentwicklung zur Verkleinerung des Brennraums ist die Voraussetzung für erhöhte Werkstofftemperaturen geschaffen. Daher werden die Werkstoffe in dieser Arbeit bei Temperaturen im Bereich von ca. 1000 °C untersucht. Die Versuche erfolgen an einem teilvormischenden Blaubrenner mit Abgasrezirkulation. Die blauen Flammen sind charakteristisch für eine russfreie Verbrennung. Die Abgasrückführung in das Brennstoff-Luft-Gemisch trägt wesentlich zur Senkung der thermischen Stickoxidemission bei [Buder02]. Zum Einsatz kommen fünf Ni-Cr-Basislegierungen, welche zurzeit Anwendung als Brennerflammenrohre finden oder als Alternativwerkstoffe mit erhöhter Warmfestigkeit oder Einsatztemperatur angeboten werden. Wesentliche Aspekte der Untersuchungen sind die Bestimmung der Einsatzgrenzen der Werkstoffe (maximale Einsatztemperatur), die Charakterisierung der Oxidschicht, sowie die Herstellung des Zusammenhangs zwischen den vorherrschenden atmosphärischen und thermischen Belastungen und dem Aufbau der Oxidschicht. Des Weiteren wird mit Hilfe von experimentell gewonnenen Daten die Lebensdauer der Werkstoffe abgeschätzt. Zu diesem Zweck werden die metallischen Hochtemperaturwerkstoffe in zwei

Brennerprüfständen für Betriebsdauern von bis zu 3000 h untersucht. In regelmäßigen Abständen erfolgt die Entnahme von Werkstoffproben, welche metallographisch analysiert werden. Der Einfluss von Betriebsparametern wie die Dauer der Nachbelüftung nach Brennerstopp und der Schwefelgehalt des Heizöls werden in Kurzversuchen von 50 Betriebsstunden erfasst.

Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse sollen dazu beitragen, den Wissensstand auf dem Gebiet der Oxidschichtbildung unter typischen Verbrennungsbedingungen zu erweitern. Weiterhin sollen zuverlässige Werkstoffdaten geliefert werden, welche vor allem den Brenner- und Kesselherstellern bei der Auswahl der geeigneten Legierungen für den Brenneinsatz zur Verfügung stehen.

Die durchgeführten Arbeiten wurden durch die Stiftung Industrieforschung (SIF) im Rahmen des Forschungsprojektes Nr. S616 „Untersuchung der Beständigkeit der Oxidschichten auf metallischen Hochtemperaturwerkstoffen für innovative Verbrennungstechnologien“ gefördert [Acker05].

## 2 Grundlagen

### 2.1 Schädigungsmechanismen der Hochtemperaturkorrosion

Den Materialproblemen der bei den Verbrennungsprozessen eingesetzten metallischen Werkstoffe liegen zahlreiche Schädigungsmechanismen zugrunde. Die Kombination aus hohen Betriebstemperaturen (600 °C bis 1000 °C), korrosiven und oft wechselnden Atmosphären und den damit verbundenen chemischen Reaktionen sowie hohen mechanischen Belastungen ist verantwortlich für die verschiedenen Arten des Materialangriffs. Aus Sicht der reinen chemischen Reaktionen und Transportvorgänge lassen sich die Schädigungsmechanismen unter dem Begriff Hochtemperaturkorrosion zusammenfassen.

Unter Hochtemperaturkorrosion versteht man alle möglichen Reaktionen zwischen einem Werkstoff und der Umgebungsatmosphäre, welche bei hohen Temperaturen auftreten und bei denen keine wässrigen Elektrolyte vorhanden sind. Man unterscheidet zwischen fünf Grundarten der Hochtemperaturkorrosion:

- Oxidation
- Aufkohlung
- Aufstickung
- Aufschwefelung
- Heißgaskorrosion

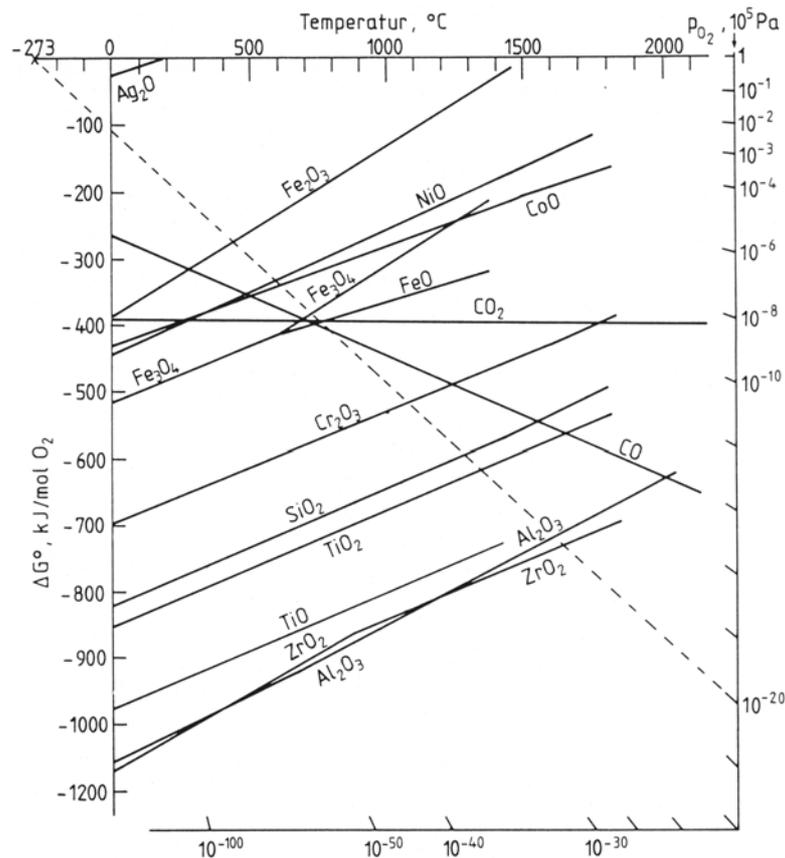
#### 2.1.1 Oxidation

Die Definition der Oxidation als eine Art der Hochtemperaturkorrosion unterscheidet sich von der klassischen in der Chemie benutzten Definition dieses Vorgangs. Im Bereich der Hochtemperaturkorrosion versteht man unter Oxidation jede Reaktion des metallischen Werkstoffes mit Sauerstoff (aus der Atmosphäre), bei welcher Oxide gebildet werden. Die Stabilität einiger Metalloxide ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

Kommt es zur Bildung einer dicken Oxidschicht, die auch mit bloßem Auge sehr gut erkennbar ist, spricht man von *Zunderung*.

Bei Reaktionen, bei denen aus einem Feststoff (Metall) und einem Gas (Sauerstoff) ein festes Reaktionsprodukt gebildet wird (Metalloxid), nimmt die thermodynamische Stabilität mit steigender Temperatur ab.

Bei hohen Temperaturen ist die Oxidation von Kohlenstoff zu Kohlenmonoxid zu beachten. Ist CO gegenüber einem Metalloxid stabiler, besteht die Gefahr der Reduktion des Metalloxids.



**Abbildung 2.1:** Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Oxidationsreaktionen [Bürge01]. Die rechte Achse gibt die Sauerstoffpartialdrücke an. Bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck sind nur Oxide stabil, deren freie Standardenthalpien unterhalb der Linie liegen, welche den absoluten Nullpunkt mit diesem Sauerstoffpartialdruck verbindet.

### 2.1.1.1 Kinetik der Oxidschichtbildung

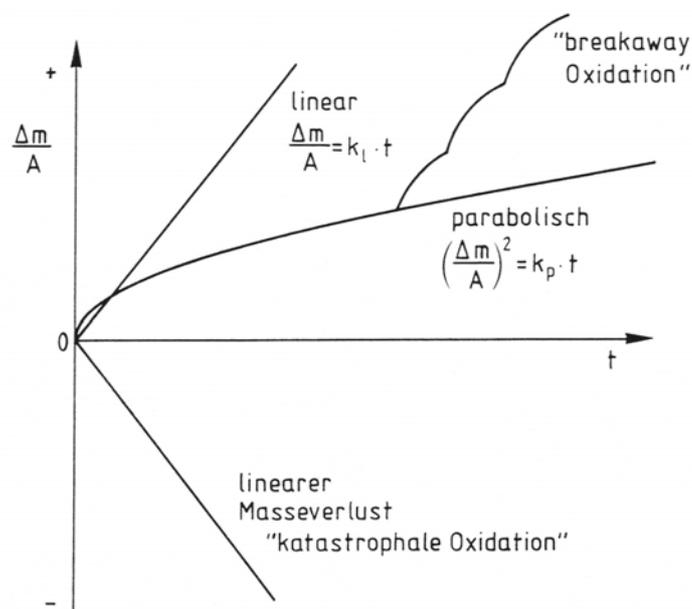
Bei der Oxidation des Metalls bildet sich eine Deckschicht, welche von entscheidender Bedeutung für die Oxidationsbeständigkeit des Werkstoffs ist. Untersuchungen der Kinetik der Oxiddeckschichtbildung werden üblicherweise mit Messungen der Massenänderung des Werkstoffs infolge der Oxidationsreaktion durchgeführt. Man unterscheidet zwischen kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messungen der Massenänderung. Unter isothermen Versuchsbedingungen erfolgt die Messung kontinuierlich mittels einer Thermowaage. Bei der diskontinuierlichen Messung werden die untersuchten Proben dagegen aus dem Versuchsraum herausgenommen, um die Wägung zu vollziehen. Vor allem wenn Oxidschichtuntersuchungen bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, besteht beim Wiegen, aufgrund der großen Temperaturdifferenz zwischen Versuchsraum und Umgebung, die Gefahr des Abplatzens der Oxidschicht.

Die gemessene Massenänderung wird auf die Oberfläche der Ausgangsprobe bezogen und ist von der Versuchszeit abhängig. Fünf verschiedene Verläufe der zeitlichen Massenänderung der Probe infolge der

Oxidationsreaktion sind bekannt. In Abhängigkeit von der Temperatur, dem untersuchten Werkstoff, den Versuchsbedingungen und Atmosphären unterscheidet man zwischen

- logarithmischer Massezunahme
- parabolischer Massezunahme
- linearer Massezunahme
- Masseabnahme
- Durchbruchoxidation (breakaway oxidation).

In Abbildung 2.2 sind schematisch die idealisierten kinetischen Gesetze der Hochtemperaturoxidation dargestellt.



**Abbildung 2.2: Kinetische Gesetze der Hochtemperaturoxidation [Bürge01]**

### *Logarithmische Massezunahme*

Bei einigen Metallen und Legierungen lässt sich die Massenänderung der Probe am besten durch ein logarithmisches Gesetz beschreiben. Dieser Oxidschichtwachstumsmechanismus trifft vorwiegend bei Temperaturen unterhalb 500 °C zu.

### *Parabolische Massezunahme*

Das Oxidschichtwachstum folgt in diesem Fall einem parabolischen Gesetz. Für Legierungen, welche im Hochtemperaturbereich eingesetzt werden, ist das der erwünschte Wachstumsmechanismus der Oxidschicht. Grund dafür ist, dass die Oxidation nach dem parabolischen Gesetz relativ langsam verläuft und die gebildete Oxidschicht den Werkstoff vor weiterer Oxidation schützt, indem sie eine Diffusionsbarriere zwischen dem Werkstoff und der oxidierenden Atmosphäre bildet.

Bezogen auf Massenänderung lautet das parabolische Gesetz:

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = k_p \cdot t \quad (2-1)$$

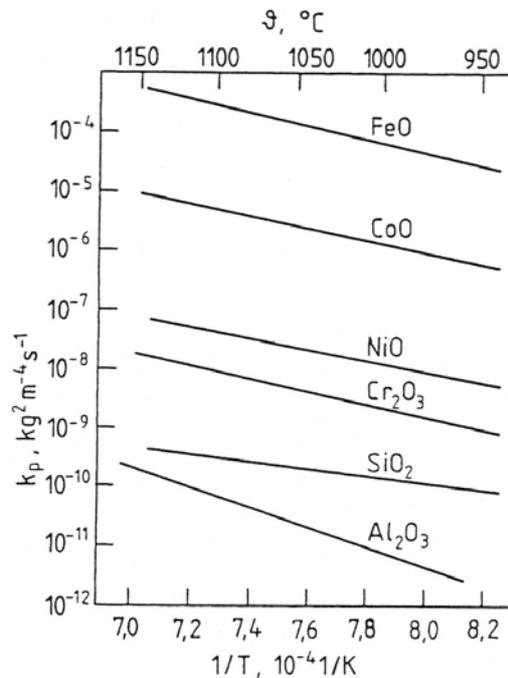
Wenn die Schichtdicke ermittelt wird, nimmt das Gesetz folgende Form an:

$$s^2 = k_p' \cdot t \quad (2-2)$$

Die parabolische Oxidationskonstante  $k_p$  hängt von der Temperatur nach einer Arrhenius-Funktion ab:

$$k_p = k_{p0} \cdot e^{-\frac{Q}{R \cdot T}} \quad (2-3)$$

Für einen langzeitigen Einsatz bei hohen Temperaturen ist daher von entscheidender Bedeutung, dass die Legierungen eine möglichst kleine Oxidationskonstante haben. In Abbildung 2.3 sind die Oxidationskonstanten einiger Oxide mit annähernd parabolischem Verhalten in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.



**Abbildung 2.3:** Abhängigkeit der parabolischen Oxidationskonstante einiger Metalloxide von der Temperatur [Smial87]

Wie aus dem Bild ersichtlich ist, besitzt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen oberhalb  $1000\text{ °C}$  die geringste Oxidationskonstante gefolgt von  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dies bedeutet, dass unter diesen Bedingungen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  die geringste Wachstumsrate der Oxidschicht aufweist. In Richtung  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  steigen die Wachstumsraten an.

### *Lineare Massezunahme*

Eine sehr schnelle nahezu lineare Massezunahme durch Oxidation beobachtet man bei hohen Temperaturen bei den Metallen Ta und Nb. Die lineare Zunahme der Masse ist ein Hinweis dafür, dass die gebildete Oxiddeckschicht nicht dicht ist. Das lineare Wachstumsgesetz lautet:

$$\frac{\Delta m}{A} = k_l \cdot t \quad (2-4)$$

Die lineare Oxidationskonstante  $k_l$  hängt von der Temperatur nach einer Arrhenius-Funktion analog zur Gleichung (2-3) ab.

### *Masseabnahme (Katastrophale Oxidation)*

Eine Masseabnahme bedingt durch Oxidation beobachtet man, abgesehen vom Schichtabplatzen, wenn sich flüssige oder flüchtige Oxide bilden. Diese Masseabnahme bezeichnet man auch als katastrophale Oxidation. Meist folgt sie einem linearen Gesetz. Bei hohen Temperaturen tritt oft Abdampfung der Oxide von Cr, Mo und W auf [Bürge01]. Bei Chrom, welches als Legierungselement für Hochtemperaturwerkstoffe benutzt wird, muss man die Bildung von gasförmigem Oxid beachten. Sie verläuft nach folgender Gleichung:



Technisch relevante Abdampfraten werden bei Temperaturen oberhalb etwa 1000 °C und hohen Sauerstoffpartialdrücken beobachtet. Der Prozess wird unterstützt durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten [Bürge01]. Aluminium, welches auch als Legierungselement in Hochtemperaturwerkstoffen eingesetzt wird, weist, verglichen mit Chrom, vernachlässigbar kleine Abdampfraten auf.

### *Durchbruchoxidation (breakaway oxidation)*

Bei der Durchbruchoxidation verläuft das Oxidschichtwachstum im Anfangsstadium nach dem parabolischen Gesetz. Es kommt jedoch, nach meist kurzer Zeit, zur Zerstörung des gebildeten Oxids und der Sauerstoff reagiert direkt mit dem Metall. Diesen Vorgang bezeichnet man auch als *breakaway oxidation*. Es werden Oxidschichten mit sehr großem Volumina gebildet, welche abplatzen und auf diese Weise Massenverluste hervorrufen. Bei reinem Chrom beobachtet man bei hohen Temperaturen eine periodische Zerstörung und darauf folgende Ausheilung der Oxidschicht.

#### 2.1.1.2 Oxidation von Legierungen und Deckschichtwachstum

Schützende Oxiddeckschichten wachsen nach dem parabolischen Gesetz. Das Modell dazu wurde von C. Wagner entwickelt und geht davon aus, dass sich im Anfangsstadium der Oxidation ein dichter und fehlerfreier Oxidfilm gebildet hat [Wagne56]. Treibende Kraft für das Wachstum ist die freie

Bildungsenthalpie des Oxids. Geschwindigkeitsbestimmend ist die Diffusion durch die gebildete Oxidschicht. Die gerichtete Diffusion findet auf Grund der Sauerstoffkonzentrationsunterschiede an der Metall-Oxid- und der Oxid-Gas-Grenze statt. Das Wagner'sche Modell des Deckschichtwachstums für ein MO-Oxid basiert auf folgenden drei Reaktionen:



In Abhängigkeit davon, ob die Beweglichkeit der Ionen oder der Elektronen geringer ist, sind drei Fälle von parabolischem Wachstum möglich. Wenn die Sauerstoffanionen schneller durch die Oxidschicht wandern als die Metallkationen, wächst die Schicht von innen an der Metall-Oxid-Grenzfläche. Sind die Metallkationen beweglicher als die Sauerstoffanionen, wächst die Oxidschicht von außen an der Grenze zwischen Oxid und Gas. Ist die Beweglichkeit der Elektronen geringer als die der Ionen, kann das Wachstum entweder von innen oder von außen fortsetzen. Bestimmend sind die Diffusionsgeschwindigkeiten beider Ionenarten.

Wenn Legierungen oxidiert werden, bilden sich in den meisten Fällen Deckschichten, welche aus mehreren metallischen Komponenten bestehen.

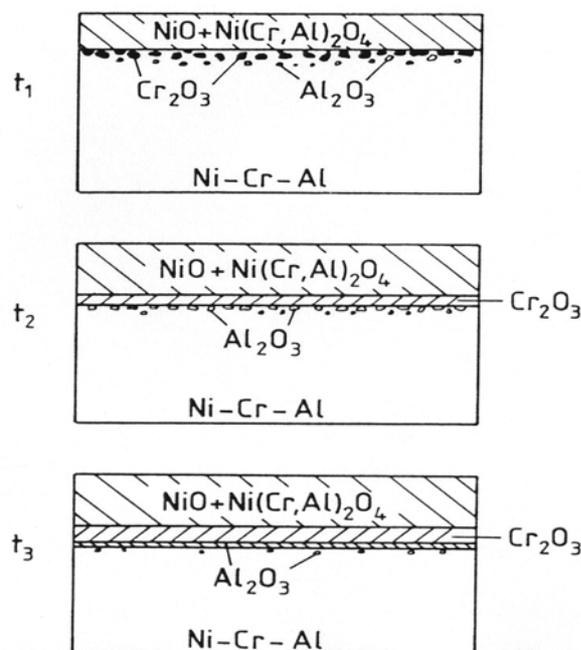


Abbildung 2.4: Anfangsstadium der Oxidation einer Ni-Cr-Al-Legierung (ca. 10 Masse-% Cr, 5 Masse-% Al);

$t_1 < t_2 < t_3$  [Bürge01]

Im Falle der Oxidation einer Ni-Cr-Al-Legierung mit minimal etwa 10 Masse-% Cr und 5 Masse-% Al bei 1000 °C wird auf der Oberfläche zuerst NiO und Ni(Cr,Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Spinell gebildet [Bürge01] (Abbildung 2.4). Unter dieser Schicht wächst vorwiegend Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, weil die hierfür notwendige Sauerstoffaktivität geringer ist, als die für die Bildung von NiO. Auf Grund der langsameren Wachstumsgeschwindigkeit von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> verglichen mit Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und des durch die Bildung des dünnen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Films reduzierten Sauerstoffpartialdrucks, wird nur eine geringe innere Oxidation von Aluminium beobachtet. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann in diesem Fall keine geschlossene Oxidschicht bilden, sondern nur einzelne Oxidteilchen im Inneren des Werkstoffs. Diese so genannte *innere Oxidation* erfolgt nach einem parabolischen Gesetz, welches die Eindringtiefe in Abhängigkeit von der Zeit in einer Form analog zur Gleichung (2-2) beschreibt. Die Abbildung 2.5 zeigt, welche Schichten und Korrosionsprodukte im System Ni-Cr-Al gebildet werden, abhängig von der Zusammensetzung der Legierungselemente bei 1000 °C.

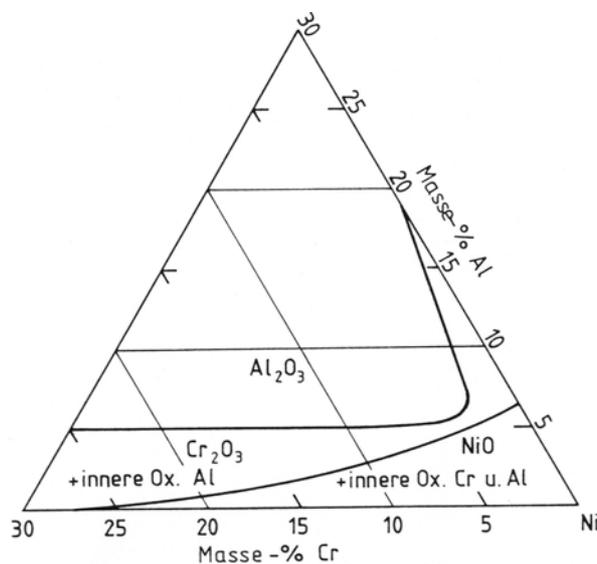


Abbildung 2.5: Oxidationsdiagramm für Ni-Cr-Al-Legierungen bei 1000 °C [Wallw71]

### 2.1.1.3 Zyklische Oxidation und Haftung von Deckschichten

Bei zyklischer Oxidation entspricht die Kinetik des Schichtwachstums im Anfangsstadium einer parabolischen Oxidationskinetik. Das gilt, solange die Deckschicht dicht und fehlerfrei ist und zugleich gute Haftung mit der Legierung aufweist. Nach einiger Zyklenzahl beobachtet man jedoch eine Massenabnahme bedingt durch Schichtabplatzungen. Die wichtigsten Einflussgrößen für diesen Vorgang sind [Bürge01]:

- Temperaturdifferenz und Temperaturgradient
- Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Legierung und der Oxidschicht
- Oxiddicke, Haftung und Verformungsvermögen der Oxidschicht
- Geschwindigkeit der Oxidnachbildung
- Geometrie der Probe

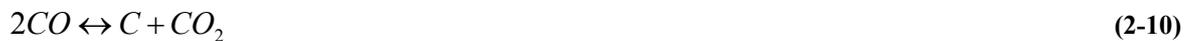
Das Abplatzen der Deckschicht resultiert aus Eigenspannungen und Porenbildung an der Oberfläche zwischen Metall und Oxid. Eigenspannungen können sowohl beim isothermen Wachstum entstehen als auch thermisch bedingt sein. Die Porenbildung wird durch Leerstellen, entstanden bei der Metallionendiffusion, hervorgerufen.

In vielen Fällen ist der Massenverlust bei der zyklischen Oxidation nicht zu stoppen, weil die Ausheilung der Schicht nicht schnell genug stattfindet oder die neu gebildete Schicht nicht dicht ist. Deckschichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besitzen das günstigste zyklische Verhalten, bei nicht so hohen Temperaturen bietet auch  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  einen geeigneten Schutz.

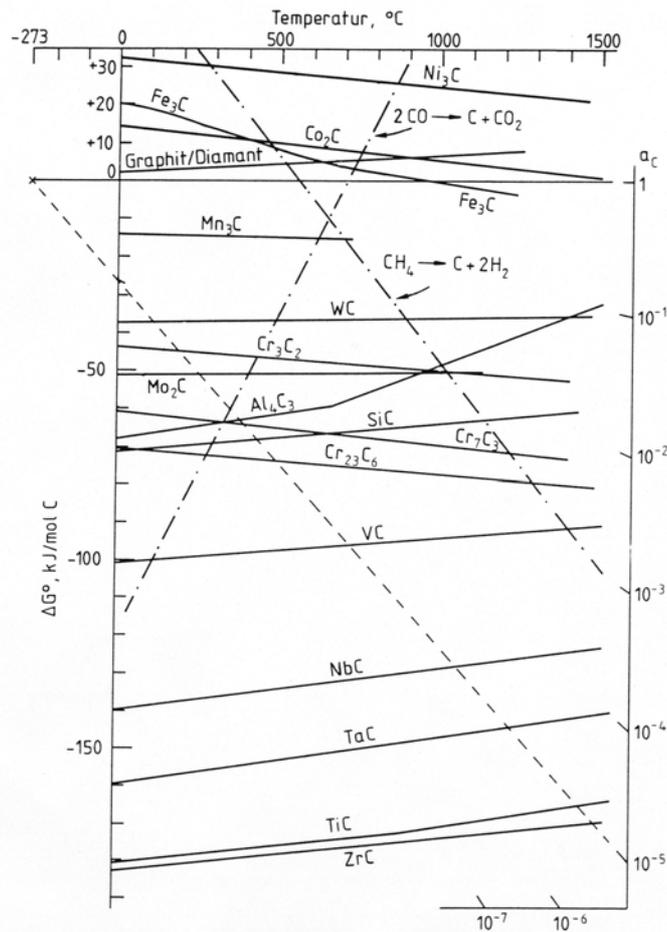
Die Haftung der Deckschichten wird durch die Aktivelemente Sc, Y [Bürge01, Klöwe96], Ce [Bürge01], Yb, Zr [Bürge01] und Hf verbessert. Die Einflüsse der Aktivelemente in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -bildenden Legierungen sind von [Lang89] und [Huntz89] untersucht worden.

### 2.1.2 Aufkohlung

Unter Aufkohlung versteht man die Anreicherung des Werkstoffs mit Kohlenstoff, welche bei zahlreichen Hochtemperaturprozessen stattfindet. Von der großen Anzahl an Reaktionen, bei welchen Kohlenstoff ausgeschieden wird, spielen drei die wichtigste Rolle: der Kohlenwasserstoffzerfall (2-9), die Boudouard-Reaktion (2-10) und die Reaktion des Kohlenmonoxids mit Wasserstoff (2-11). Als Vertreter der Kohlenwasserstoffe bei der Reaktion des Kohlenstoffzerfalls wird hier Methan angenommen.



Die Stabilitäten verschiedener Metallkarbide zeigt Abbildung 2.6. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, kann die thermodynamische Stabilität der Karbide mit der Temperatur sowohl zunehmen als auch abnehmen. Verglichen mit der Oxidations-, Nitrid- und Sulfidreaktionen, bei denen Gase mit festem Stoff reagieren, sind die Änderungen der freien Standardenthalpie mit der Temperatur bei den Karbidreaktionen geringer.



**Abbildung 2.6:** Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Karbidreaktionen [Bürge01]. Die rechte Achse gibt die Kohlenstoffaktivitäten  $a_c$  an. Bei einer bestimmten Kohlenstoffaktivität sind nur Karbide stabil, deren freie Standardenthalpien unterhalb der Linie liegen, welche den absoluten Nullpunkt mit dieser Kohlenstoffaktivität verbindet.

Drei Faktoren beeinflussen die Geschwindigkeit des Aufkohlungsvorganges: die Temperatur, die Löslichkeit vom Kohlenstoff im Werkstoff und die Kohlenstoffdiffusion im Werkstoff. Wenn die Kohlenstoffaktivität kleiner als 1 ist, wird in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck keine oder geringfügige Aufkohlung beobachtet (bei hohem Sauerstoffpartialdruck- etwa  $> 10^{-22}$  bar; wegen der Bildung einer schützenden Oxidschicht) oder der Werkstoff wird stark angegriffen und es bilden sich innere Karbide (bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck, etwa  $< 10^{-22}$  bar) [Klöwe02]. Die Bildung von Karbiden im Inneren des Werkstoffes erfolgt, wenn die Löslichkeitsgrenze für C in der Legierung erreicht wird. In Ni-Cr-Basislegierungen entsteht zuerst  $M_{23}C_6$ , welches mit steigender C-Konzentration zu  $M_7C_3$  umgewandelt wird (M = Cr, Fe, Ni) [Grabk02]. Die dadurch verursachte Massenzunahme erfolgt nach einem parabolischen Gesetz, ähnlich dem parabolischen Oxidationsgesetz. Wird die Aufkohlungstiefe (x) ermittelt, nimmt das Gesetz folgende Form an:

$$x^2 = k'_c \cdot t \tag{2-12}$$

Die Aufkohlungskonstante  $k'_c$  steigt bei Erhöhung der Temperatur exponentiell an und linear mit der Zunahme der Kohlenstoffaktivität [Bürge01]. Für die Ni-Basislegierungen ist bekannt, dass mit steigendem Nickelgehalt die Beständigkeit gegen Aufkohlung verbessert wird [Brill02]. Si-Zugabe wirkt sich positiv auf die Aufkohlungsbeständigkeit durch die Bildung einer schützenden  $\text{SiO}_2$ -Schicht aus [Bürge01, Grabk02]. Dieser Effekt ist nur in bestimmten Temperaturgrenzen nützlich, weil die thermische Stabilität von  $\text{SiO}_2$  mit Zunahme der Temperatur abnimmt. Auch mit Al legierte Werkstoffe zeigen eine verbesserte Aufkohlungsbeständigkeit [Klöwe98].

### 2.1.2.1 Metal Dusting

Metal Dusting ist eine besondere Form der Aufkohlung, welche bei Kohlenstoffaktivitäten  $a_c \geq 1$  auftritt. Sie ist mit einem starken Metallabtrag verbunden und wird meistens im Temperaturbereich zwischen  $500\text{ °C}$  und  $700\text{ °C}$  beobachtet. Bei Nickellegierungen mit niedrigem Chromgehalt führt Metal Dusting zu einem allgemeinen Korrosionsabtrag, während bei den hochlegierten Werkstoffen zuerst ein lokaler Angriff beobachtet wird, welcher zur Lochbildung in Rohrwänden führen kann [Klöwe02]. Der lokale Angriff kennzeichnet sich durch Bildung von Grübchen und Löchern aus, welche in einem „Keimpunkt“ entstehen. Das gebildete Korrosionsprodukt beinhaltet metallische Partikeln (Fe, Ni), graphitischen Kohlenstoff sowie Karbide und Oxide [Grabk02].

Ob die Graphitbildung, die bei Kohlenstoffaktivitäten  $a_c \geq 1$  erfolgt, der Vorgang ist in Folge dessen der Werkstoff bei Metal Dusting zerstört wird, ist Gegenstand von Forschungsprojekten. Bei den Nickel, Nickelbasislegierungen und Stählen mit einem Ni/Fe-Verhältnis größer  $2/3$  sind wegen deren hohen Ni-Gehalt auch sehr hohe Werte der Kohlenstoffaktivität notwendig, um  $(\text{Fe, Ni})_3\text{C}$  zu bilden. Nachdem der Werkstoff mit gelöstem Kohlenstoff übersättigt ist, bilden sich Graphitebenen im Metall, welche nahezu parallel zur Oberfläche verlaufen. Graphit wächst auch an Korngrenzen im Inneren des Werkstoffes und ist nach einigen Autoren für seine Zerstörung verantwortlich [Grabk02].

Bereits gebildete dichte Oxidschichten ohne Defekte (Poren, Risse) können Aufkohlung und Metal Dusting behindern. Die Bildung dieser schützenden Schichten wird durch folgende Bedingungen, die der Werkstoff erfüllen soll, begünstigt:

- hohe Cr- Gehalte
- homogene Struktur
- feinkörniges Gefüge
- oberflächennahe Verformungen (durch Schleifen, Sandstrahlen etc.)

Vor Allem eine geeignete Werkstoffstruktur ermöglicht den schnellen Transport von Cr aus dem Inneren des Werkstoffes (Matrix) zur Oberfläche, wo sich die schützende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht bildet.

### 2.1.2.2 Grünfäule (Green rot)

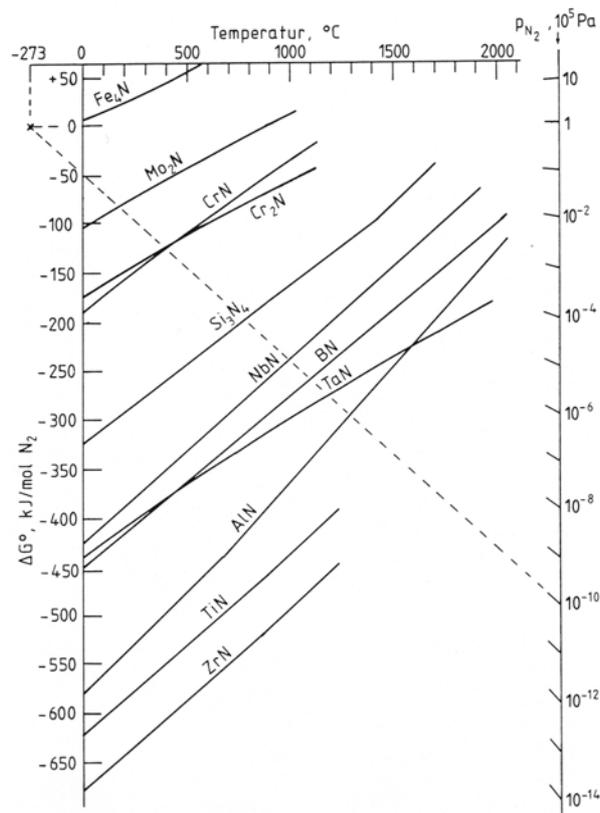
Die *Grünfäule* hat ein ähnliches Erscheinungsbild wie *Metal Dusting* und führt auch zum Metallabtrag. Man beobachtet oft im Randbereich der abgebrochenen Metallfläche eine grüne Verfärbung. Allerdings handelt es sich bei dieser Erscheinung nicht um reine Aufkohlung, sondern um eine Art alternierender Aufkohlung und Oxidation.

Unter aufkohlenden Bedingungen wird vorwiegend Chrom aus den Legierungen in Karbiden gebunden. Dadurch kann sich unter oxidierenden Bedingungen keine schützende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht bilden. Meist ist sie nicht geschlossen und es kommt zur Oxidation der restlichen chemischen Elemente aus der Matrix- Ni und Fe. Ihre Oxidationsgeschwindigkeit ist hoch und sie neigen eher zum Abplatzen als das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dieser Vorgang, der mit erheblichem Metallabtrag verbunden ist, ist insbesondere für Konstruktionsteile, welche abwechselnd unter aufkohlender und oxidierender Atmosphäre arbeiten, von Bedeutung.

### 2.1.3 Aufstickung

In stickstoff-, stickstoff-wasserstoff- oder ammoniakhaltigen Atmosphären werden Reaktionen der metallischen Werkstoffe mit Stickstoff beobachtet, welche als „Aufstickung“ oder „Nitrierung“ bezeichnet werden. Der Stickstoff dringt in den Werkstoff ein und dies kann zur Bildung innerer Nitride führen. Die Diffusion des Stickstoffs wird durch eine fehlende oder nicht dichte Oxideckschicht sowie die Anwesenheit von atomarem Stickstoff ermöglicht. Der atomare Stickstoff ist im Unterschied zum molekularen Stickstoff sehr reaktionsfähig und bildet sich bei Aufspaltreaktionen der Stickstoffmoleküle erst bei hohen Temperaturen [Klöwe02].

Die Stabilität verschiedener Nitride ist in Abbildung 2.7 gezeigt.



**Abbildung 2.7:** Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Nitridreaktionen [Bürge01]. Die rechte Achse gibt die Stickstoffpartialdrücke an. Bei einem bestimmten Stickstoffpartialdruck sind nur Nitride stabil, deren freie Standardenthalpien unterhalb der Linie liegen, welche den absoluten Nullpunkt mit diesem Stickstoffpartialdruck verbindet.

In Abhängigkeit von der Temperatur, der Gas- und Werkstoffzusammensetzung werden Nitriddeckschichten und/oder innere Nitride gebildet. Bei hitzebeständigen Werkstoffen führt die Aufstickung zur Umwandlung von Karbiden vom Typ  $M_{23}C_6$  in Nitride. Die Bildung von  $Cr_2(C, N)$  durch Chromentzug aus dem Werkstoff verursacht des weitern die Verformungen der Werkstoffe auf Grund der geringeren Dichte des Nitrids verglichen mit der Dichte des Werkstoffs [Stein98].

Da die Oxidschicht bildenden Elemente Cr, Al und Si gleichzeitig Nitridbildner sind, besteht in Abwesenheit von Sauerstoff die Gefahr der Umwandlung der bereits gebildeten Oxide in Nitride, was die Oxidationsbeständigkeit der Legierungen drastisch absenkt.

Mit zunehmendem Ni-Gehalt der Legierungen sind sie besser gegen Aufstickung geschützt [Bürge01]. Dies ist auch in der Tabelle 2.1 für Messungen der Kerbschlagzähigkeit an sechs Werkstoffen sichtbar. Die Kerbschlagzähigkeit nimmt nach 1000 h Auslagerung in aufstickender Atmosphäre auf Grund der Bildung innerer Nitride ab. Die besten Ergebnisse erzielen die Werkstoffe mit dem höchsten Ni-Gehalt.

Legierung Alloy	Werkstoffnummer	Ni-Gehalt Masse-%	Kerbschlagzähigkeit vor der Auslagerung $J/cm^2$	Kerbschlagzähigkeit in $J/cm^2$ nach 1000 Stunden Auslagerung bei		
				1000 °C	1100 °C	1200 °C
314	1.4841	20	275	62	5,7	10
800 H	1.4958	31	385	110	3,9	13
DS	1.4862	36	312	81	7,4	54,5
601 H	2.4851	61,6	194	132	29	83
602 CA	2.4633	64	90	66	36	78,5
600 H	2.4816	75,8	345	367	102	238,5

**Tabelle 2.1: Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO-V, vor und nach der Auslagerung in aufstickender Atmosphäre ( $N_2$  in 10 %  $H_2$ ) [Klöwe97, Klöwe02]**

#### 2.1.4 Sulfidierung (Aufschwefelung)

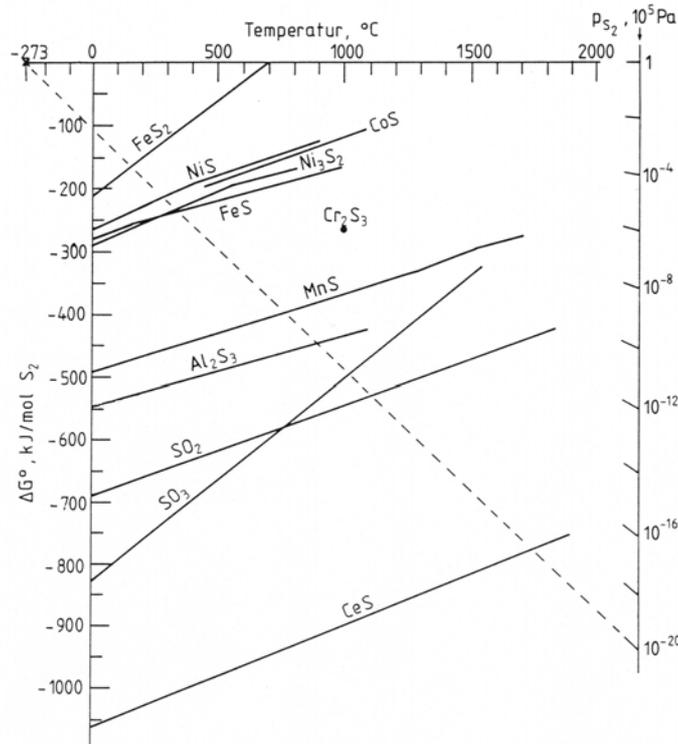
Die Reaktion der Werkstoffe mit Schwefel, auch Sulfidierung genannt, ist im Unterschied zur Aufkohlung und Aufstickung wesentlich gefährlicher, weil in diesem Fall kein vollständiger Schutz durch eine intakte Oxidschicht angeboten werden kann. Weiterhin ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Metallsulfide deutlich höher als die ihrer Oxide, was zu sehr hohen Korrosionsgeschwindigkeiten führt. Aus diesem Grund stellen die Sulfiddeckschichten keine schützenden Schichten dar.

Schwefelhaltige Atmosphären entstehen bei der Verbrennung von flüssigen schwefelhaltigen Brennstoffen mit Sauerstoffüberschuss. Wichtig dabei sind folgende aufgeführten Reaktionen:





Abbildung 2.8 stellt die Stabilität verschiedener Sulfide dar.



**Abbildung 2.8:** Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Sulfidreaktionen [Bürge01]. Die rechte Achse gibt die Schwefelpartialdrücke an. Bei einem bestimmten Schwefelpartialdruck sind nur Sulfide stabil, deren freie Standardenthalpien unterhalb der Linie liegen, welche den absoluten Nullpunkt mit diesem Schwefelpartialdruck verbindet.

Die Kinetik der Sulfidierung kann mit einem parabolischen oder linearen Gesetz beschrieben werden. Katastrophale Sulfidierung wird beobachtet, wenn sich niedrig schmelzende Sulfid/Eutektika gebildet haben oder Sulfide stark abdampfen [Bürge01]. In Tabelle 2.2 sind die Schmelzpunkte einiger Sulfide und Eutektika aufgeführt.

Sulfid	NiS	Al <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CoS	FeS	MnS	CrS	Ni/Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	Co/Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	Fe/FeS
$T_s$ in °C	995	1100	1182	1188	1530	1565	637	877	988

**Tabelle 2.2:** Schmelzpunkte einiger Sulfide (kongruent schmelzend) und Metall/Sulfid-Eutektika [Bürge01]

Vor allem sollen Ni-Cr-Basislegierungen, wenn die Gefahr einer sehr starken Cr-Verarmung besteht, nicht eingesetzt werden, weil in diesem Fall das sehr tief schmelzende Ni/Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>-Eutektikum gebildet werden kann.

In den Legierungen werden bevorzugt die chemischen Elemente sulfidiert, bei denen die höchste Energiefreisetzung stattfindet. In Fe- und Ni-Basislegierungen sind das Cr, Al, Mn, Ti, wenn ihre Aktivität zugleich hoch genug ist. Durch die schnelle Sulfidierung kommt es, ähnlich wie bei der Aufkohlung, zu einer verminderten Oxidationsbeständigkeit. Im Anschluss an eine massive Sulfidbildung im Inneren des Werkstoffes werden die gebildeten Sulfide selektiv oxidiert. Der dabei frei gesetzte Schwefel dringt so immer tiefer in den Grundwerkstoff ein. Dies verursacht zusätzliche Gefügeveränderungen und kann zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften führen [Bürge01].

### 2.1.5 Heißgaskorrosion

Bei dem Begriff Heißgaskorrosion handelt es sich um Hochtemperaturkorrosionsvorgänge, welche in Anwesenheit von Salzschnmelzen ablaufen. Die Salzschnmelzen bewirken eine Beschleunigung des Korrosionsangriffes gegenüber der Oxidation ohne flüssige Substanzen. Man beobachtet die Bildung von äußeren Mischoxidschichten mit einem großen Volumen, welche keine schützende Wirkung haben, und darunter innere Korrosion, meist durch Sulfidbildung gekennzeichnet.

In den industriellen Anwendungen sind die Salzschnmelzen entweder Ausgangsstoffe und Medium für die ablaufenden Reaktionen oder sie entstehen als Produkt dieser Reaktionen. Typisches Beispiel für den zweit genannten Fall sind die bei Verbrennungsprozessen als Produkt der Reaktionen von Luft und Brennstoff entstandenen Salzschnmelzen.

#### 2.1.5.1 Heißgaskorrosion bei Verbrennungsprozessen

Für die Heißgaskorrosion bei den Verbrennungsprozessen spielen Sauerstoff, Schwefel und Natrium eine entscheidende Rolle. Auf Grund der Komplexität der Verbrennungsatmosphären und der Brennstoffzusammensetzung entstehen bei der Verbrennung eine Vielzahl unterschiedlicher Produkte u. a. H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, HCl, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Die Reaktionen bei denen SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> entstehen (Gleichungen (2-13) und (2-14)) sind entscheidend für die Bildung von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welches in der größten Anzahl der industriellen Anwendungen für die Heißgaskorrosion verantwortlich ist. In diesem Fall ist die Rede von Natriumsulfat-induzierter Heißgaskorrosion.

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kann durch folgende Reaktion entstehen:



Das für diese Reaktion notwendige NaCl stammt vorwiegend aus der Luft. Ist seine Menge gering, bildet sich entsprechend Gleichung (2-15) weniger Natriumsulfat, was zur Abschwächung der Heißgaskorrosion führt.

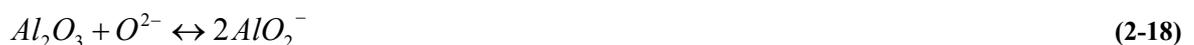
Reines  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  schmilzt bei einem Druck von 1 bar bei  $884\text{ }^\circ\text{C}$ , es können aber auch Salzeutektika gebildet werden, welche deutlich niedrigere Schmelzpunkten aufweisen. Im Temperaturbereich zwischen ca.  $500\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  kondensieren die Salze auf den Brennerteilen und es entsteht ein sehr dünner flüssiger Salzfilm. Besteht nicht bereits eine schützende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht kommt es direkt zu einem starken Korrosionsangriff. Ist eine solche Schicht oder sind mehrere Schutzschichten vorhanden, werden zunächst diese angegriffen und zerstört. In vielen Fällen ist die schützende Schicht nicht durchgehend dicht, weil sie z. B. auf Grund von wechselnden Temperaturbedingungen mit steilen Gradienten oder Wachstumsspannungen teilweise abgeplatzt ist. Weiterhin wird die Oxidschicht unter der Salzschrift durch Aufschlussreaktionen angegriffen d.h. die Oxide werden in die Salzlösung überführt. Je nachdem, ob das Reaktionsprodukt eine Säure bzw. ein Elektronenakzeptor oder eine Base bzw. eine chemische Verbindung darstellt, die Elektronen abgibt, spricht man von saurem und basischem Aufschluss. Das Löslichkeitsgefälle des Oxids in der Salzschrift ist die Treibkraft für die Bildung einer Schicht auf der Oberfläche der Salzlösung, welche aus einzelnen nicht zusammengewachsenen Oxidteilchen besteht und keine schützende Wirkung hat [Bürge01]. Sind bei den Verbrennungsvorgängen Na und S in ausreichender Menge vorhanden, unterscheidet man in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen zwei Arten der Heißgaskorrosion:

- Niedertemperatur-Heißgaskorrosion (Typ II)
- Hochtemperatur-Heißgaskorrosion (Typ I).

Die Niedertemperatur-Heißgaskorrosion tritt bei Temperaturen bis ca.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  auf, während die Hochtemperatur-Heißgaskorrosion im Temperaturbereich zwischen ca.  $800\text{ }^\circ\text{C}$  und  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  beobachtet wird. Da in der vorliegenden Arbeit Werkstoffuntersuchungen unter Verbrennungsbedingungen für Temperaturen oberhalb  $800\text{ }^\circ\text{C}$  bis knapp über  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  diskutiert werden, sind ausschließlich die Vorgänge bei der Hochtemperatur-Heißgaskorrosion vom Typ I von Interesse.

### 2.1.5.2 Hochtemperatur-Heißgaskorrosion

Bei der Hochtemperatur-Heißgaskorrosion beobachtet man von Anfang an einen großflächigen Angriff auf die Hauptdeckschicht. Folgende drei Reaktionen des basischen Aufschlusses sind möglich [Bürge01]:



Die Reaktion (2-16) findet bei niedrigen und (2-17)- bei hohen  $\text{O}_2$ -Partialdrücken statt.

Ein saurer Aufschluss durch Reaktionen mit  $\text{SO}_3$  ist nicht möglich, da der  $\text{SO}_3$ -Partialdruck bei Erhöhung der Temperatur sinkt und die Reaktion des sauren Aufschlusses erst bei hohen  $\text{SO}_3$ -Partialdrücken möglich ist [Bürge01].

Unter Hochtemperatur-Heißgaskorrosionsbedingungen hat  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein breiteres Stabilitätsfeld als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Wird jedoch die schützende Oxidschicht zerstört, tritt innere Korrosion auf. Je nach Art der Salzschnmelzen (Sulfate, Karbonate) werden z.B. Schwefel oder Kohlenstoff ausgeschieden und innere Sulfidierung oder/und Aufkohlung setzen ein.

## 2.2 Verbrennung von Heizöl EL. Brennertechnik

Die Verbrennung flüssiger Brennstoffe (u. a. auch Heizöl EL) in kleinen und mittelgroßen Feuerungsanlagen ist heutzutage an die Einhaltung strenger gesetzlicher Grenzen bezüglich Schadstoffemissionen gebunden. Die Entstehung von Schadstoffen wie Kohlenmonoxid, Stickoxide, Kohlenwasserstoffe und Ruß ist auf eine unvollständige Verbrennung und auf die Oxidation des in der Verbrennungsluft vorhandenen Stickstoffs zurückzuführen. Maßnahmen zur Reduzierung der Schadstoffemissionen werden in der Brennerentwicklung umgesetzt und sind Stand der Technik. Von besonderem Interesse sind die so genannten Primärmaßnahmen, welche die Vermeidung der Entstehung von Schadstoffen zielen. Sie greifen während des Verbrennungsvorganges und sind mit einer Änderung der Prozessführung verbunden. Abbildung 2.9 gibt einen Überblick über Primärmaßnahmen zur Reduzierung der Emission von Stickoxiden.

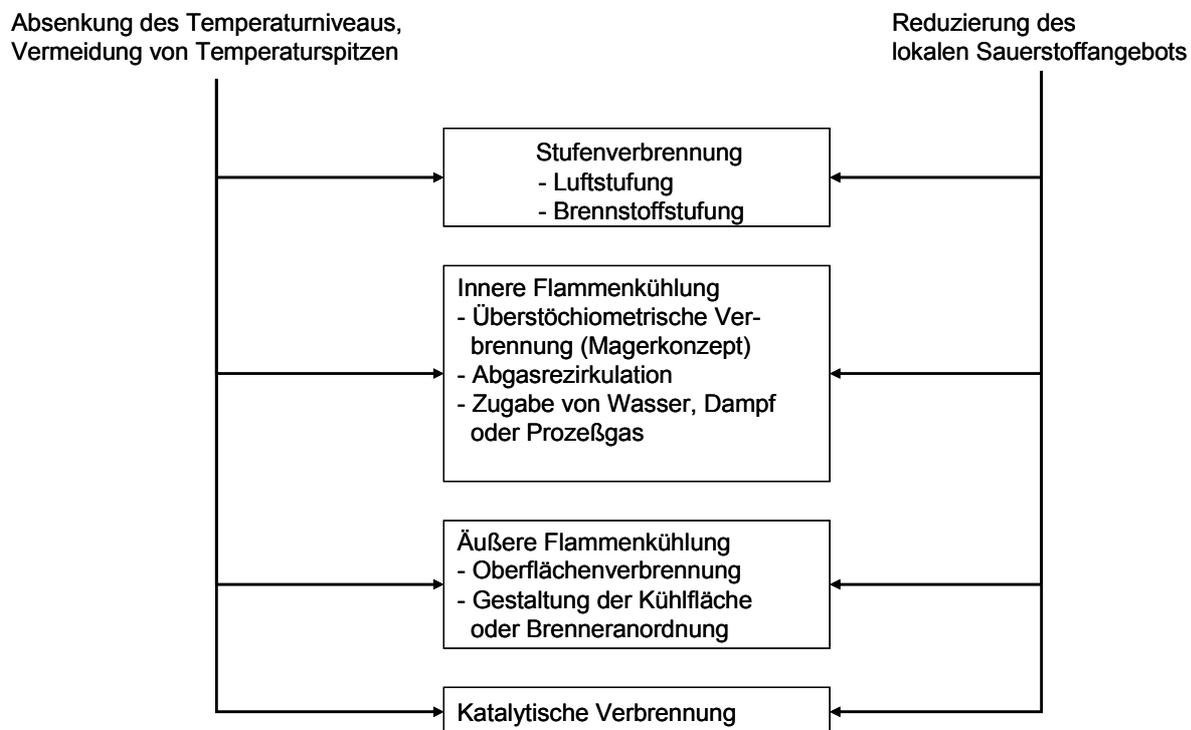


Abbildung 2.9: Primärmaßnahmen zur Reduktion der  $\text{NO}_x$ -Emission [Lucka96]

Weiterhin werden auch Sekundär- und Tertiärmaßnahmen realisiert. Die Sekundärmaßnahmen (nähere Betrachtung in [Kosma92]) sollen die bereits entstandenen Schadstoffe reduzieren oder sie in unschädliche Stoffe umwandeln. Die Tertiärmaßnahmen beeinflussen die Heizölqualität. Diese zwei Maßnahmenarten werden nicht weiter betrachtet, weil sie nicht direkt die Verbrennungstechnik beeinflussen.

Alle in der Abbildung 2.9 aufgelisteten Primärmaßnahmen haben das Ziel das herrschende Temperaturniveau herabzusetzen und Temperaturspitzen zu vermeiden sowie das lokale Sauerstoffangebot zu reduzieren. Aus der Erforschung der Mechanismen der  $\text{NO}_x$ -Bildung ist bekannt, dass diese Maßnahmen zielführend für die Absenkung der Stickoxidemission sind. Von Interesse sind insbesondere die Konzepte der Abgasrezirkulation und der Oberflächenverbrennung, weil sie in den in dieser Arbeit untersuchten Verbrennungssystemen eingesetzt werden.

Durch die Abgasrezirkulation werden inerte Verbrennungsprodukte in die Reaktionszone transportiert. Der hohe Anteil an Inertgas führt zu einer Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks und in Folge dessen zu einer Verlangsamung der Verbrennungsreaktionen. Dadurch können die mittlere Temperatur der Flamme herabgesetzt sowie lokale Spitzentemperaturen (Hot Spots) ausgeglichen werden. Weiterhin ist die geringere Sauerstoffkonzentration hinderlich für den Verlauf einiger  $\text{NO}$ -Bildungsreaktionen [Lucka96]. Allerdings ist bei der Erhöhung der Rezirkulationsströme zum Zweck der Stickoxidreduktion zu beachten, dass zu hohe Rezirkulationsraten zugleich zu einer unvollständigeren Verbrennung verbunden mit der Entstehung von  $\text{CO}$  und Ruß führen können.

Voraussetzung für die Oberflächenverbrennung ist die Stabilisierung der Flamme an einem porösen Material. Bei Verbrennung mit Luftüberschuss können in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Materials und der Zusammensetzung des verbrannten Brennstoff-Luft-Gemisches verschiedene Flammenformen beobachtet werden. Neben der Stabilisierung innerhalb des porösen Materials, ist vor allem die Flammenstabilisierung oberhalb des Materials von Interesse. Bei Materialien mit Löchern bilden sich, bei größeren Abständen und Durchmessern der Löcher, kegelförmige Einzelflammen oder, bei sehr feinporigen Materialien, ein durchgehender Flamment Teppich. Der Flamment Teppich ist als eine etwa 1 mm dicke, schwach blau leuchtende Schicht zu beobachten. Die Leuchterscheinung wird durch Chemolumineszenz von Radikalen bewirkt. Der gebildete Flamment Teppich ist sehr gleichmäßig, was auf eine laminare Verbrennung schließen lässt. Die Flammenstabilisierung ist somit von der Reaktionskinetik abhängig und kann nicht durch strömungstechnische Maßnahmen realisiert werden. Ein großer Anteil der Verbrennungswärme wird an die Oberfläche abgegeben, wodurch die Flamme gekühlt wird. Durch die Absenkung der Flammentemperatur verlaufen die Verbrennungsreaktionen langsamer, was die Stabilisierung der Verbrennung ermöglicht [vonIss03].

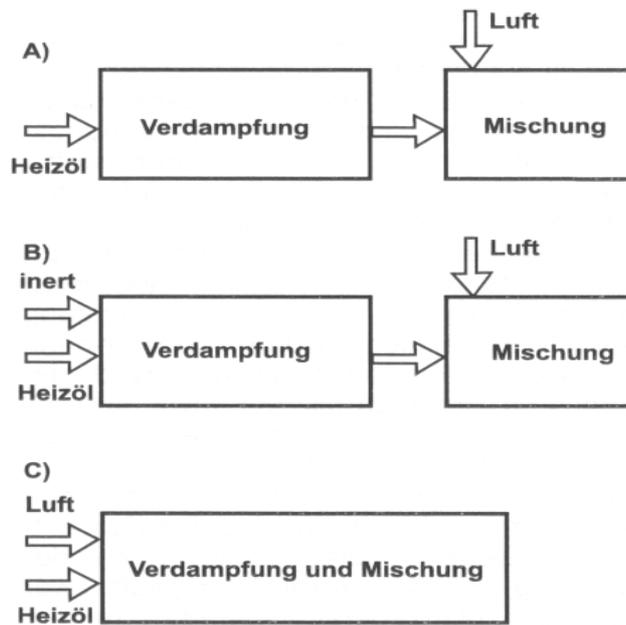
Das Konzept der Oberflächenverbrennung oberhalb eines porösen Materials, welches für gasförmige Brennstoffe Stand der Technik ist, wird auch in Strahlungsbrenner für Heizöl EL umgesetzt [Gitzi99, vonIss03]. Die Betriebsbereiche sowie die Stabilitätsgrenzen dieses Brenners werden in [Gitzi99] und [vonIss00] näher erläutert.

Bei der Verbrennung von Heizöl EL, im Vergleich zu gasförmigen Brennstoffen, besteht die Notwendigkeit der Überführung des Brennstoffs in einen gasförmigen Zustand, um die Mischung mit dem Oxidator (Luft) zu gewährleisten. Die Qualität der Verbrennung wird dadurch beeinflusst, ob eine vollständige Verdampfung des Brennstoffs und Mischung von Öldampf und Luft stattgefunden hat. Inhomogenitäten im Öldampf-Luft Gemisch resultieren in einer verstärkten Schadstoffbildung. In modernen Brenner kann diese durch den Einsatz verschiedener Misch- und Verdampfungstechniken weitgehend vermieden werden. Eine

Übersicht der Brennerentwicklung und der Realisierung bekannter Verdampfungs- und Gemischaufbereitungskonzepte gibt [Gitzi99].

Die vormischenden und teilvormischenden Systeme, bei welchen die ganze Verbrennungsluft oder ein Teil davon vor Eintritt in die Flammenzone mit dem Brennstoff vermischt wird, stellen ein sehr verbreitetes Konzept zur Erzeugung eines homogenen Brennstoff-Luft-Gemisches dar. Sie charakterisieren sich durch eine weitgehende Trennung der Mischungs- und Verdampfungszone von der Verbrennungszone.

Bei der Realisierung der Vormischtechnik für flüssige Brennstoffe sind grundsätzlich drei Varianten möglich: direkte Verdampfung des Brennstoffs, Verdampfung in einem inerten Medium oder Verdampfung in einem Luftstrom. Sie sind schematisch in der Abbildung 2.10 gezeigt.



**Abbildung 2.10: Varianten der Vormischtechnik für flüssige Brennstoffe: A): direkte Verdampfung des Brennstoffs, B): Verdampfung in einem inerten Gasstrom, C) Verdampfung in einem Luftstrom [Lucka00]**

Direkte Verdampfung des Brennstoffs in dem Luftstrom wird bei Blauflammen-Mischsystemen (Blaubrenner) realisiert. Diese Systeme sind speziell für Kleinbrenner entwickelt, bei denen es, aufgrund der kleinen Brennstoff- und Luftmengen, schwieriger ist, die Verbrennung zu stabilisieren. Die wichtigste Charakteristik der Blauflammen ist eine russfreie Verbrennung. Diese wird durch die Rezirkulation von Heizgasen innerhalb eines Brennröhres unterstützt. Die Heizgase erhöhen die Temperatur des Öl-Luft-Gemisches sehr intensiv und ermöglichen dadurch die nahezu vollständige Verdampfung der durch die Öldüse fein zerstäubten Öltröpfchen im gesamten Bereich bis hin zum Brennerrohrende. Bei der daran anschließenden Verbrennung werden die bereits dampfförmigen Kohlenwasserstoffe direkt aufgespaltet, wodurch die Russbildung vermieden wird [Buder01]. Weiterhin wird durch eine Abgasrezirkulation (inerte ausgebrannte Heizgase), wie oben bereits beschrieben, die Absenkung der Stickoxidemission erzielt.

### 3 Prüfstands-aufbau und Messtechnik

#### 3.1 Brennerkonstruktionen und Prüfstands-aufbau

Es wurden Untersuchungen an zwei verschiedenen Brennerkonstruktionen durchgeführt: einem am Lehrgebiet für Energie- und Umweltprozesstechnik in der Materialtechnik entwickelten Strahlungsbrenner und einem Blaubrenner mit Flammenrohr der Firma MEKU. Für die Untersuchung der Beständigkeit der Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen für den Einsatz als Brennerflammenrohre wurden zwei Blaubrennerprüfstände aufgebaut. Am Strahlungsbrennerprüfstand sollte die poröse Gewebeoberfläche des Strahlungsbrenners aus einem Hochtemperaturwerkstoff untersucht werden.

##### 3.1.1 Prüfstände zum Einsatz von Blaubrennern

Die zwei Prüfstände zum Einsatz von Blaubrennern sind identisch aufgebaut. Kernstück des Prüfstands ist der Blaubrenner mit Abgasrezirkulation der Firma MEKU. Der Aufbau des Blaubrenners ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

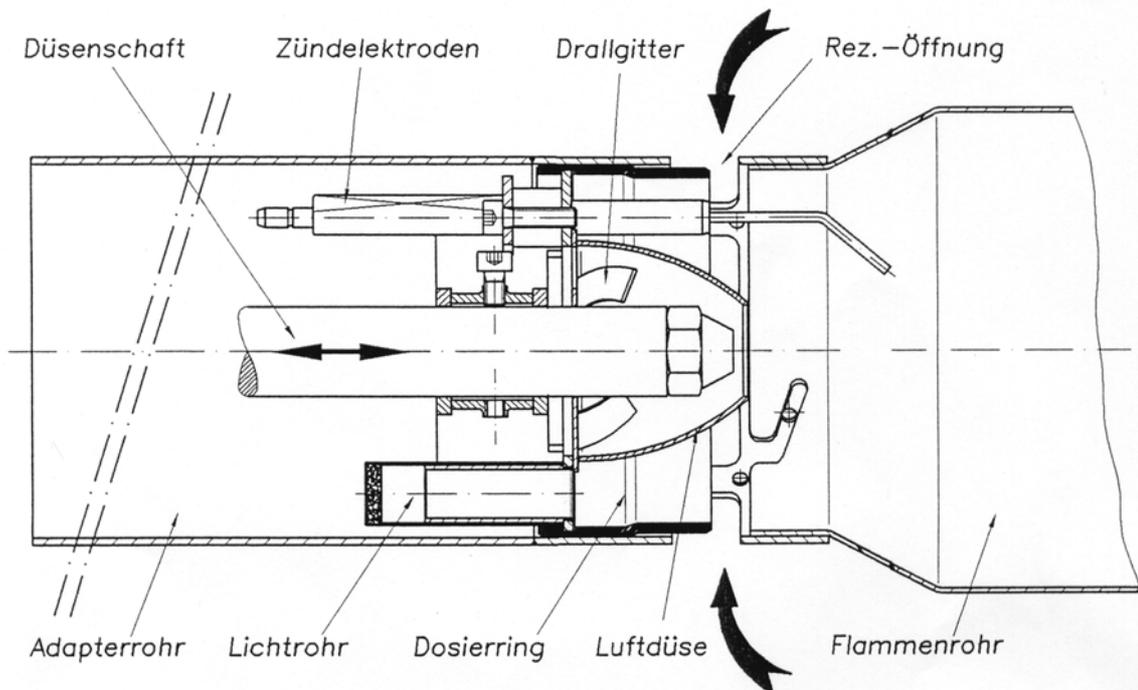


Abbildung 3.1: Blaubrenner mit Abgasrezirkulation der Firma MEKU [MEKU99]

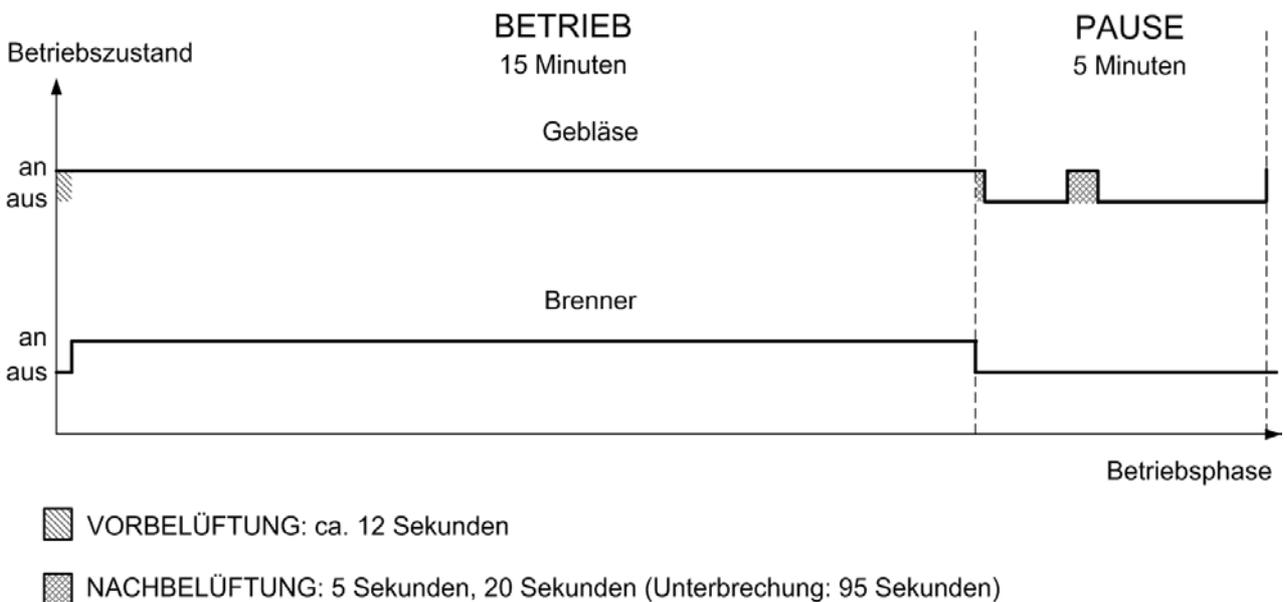
Das flüssige Heizöl wird mittels einer Simplexdüse zerstäubt und in das Flammenrohr des Brenners eingespritzt. Die Charakteristika der eingesetzten Düse sind in Tabelle 3.1 dargestellt.

Sprühkegelform	Sprühwinkel	Durchsatz	Düsentyp
Vollkegel	80°	0.45 gph	LE (Rücklaufdüse)

**Tabelle 3.1: Charakteristika der eingesetzten Simplexöldüse**

Die Verbrennungsluft wird durch eine drallunterstützte Luftdüse zugeführt, welche um die Öldüse angeordnet ist. Durch die verdrehte Luftzufuhr wird die Zerstäubung und Verteilung des Brennstoffs gefördert sowie die Mischung mit der Verbrennungsluft verbessert. Die Zündung erfolgt mittels Zündelektroden. Die Flamme stabilisiert sich und brennt im Flammenrohr. Durch eine Rezirkulationsöffnung im Flammenrohr wird Abgas entlang der Außenseite des Flammenrohres in die Flammenwurzel zurückgeführt und mit der Verbrennungsluft und dem Heizöl vermischt. Der hohe Impuls des heraustretenden Luftstroms verursacht einen Unterdruck, dessen Sogwirkung die Rückführung von Abgas in der Verbrennungszone ermöglicht. Die Abgasrezirkulation bewirkt eine Absenkung der Flammentemperatur und somit die Reduktion der thermisch gebildeten Stickoxide (low NO<sub>x</sub>-Brenner). Das Flammenrohr des Blaubrenners ist aus einem Hochtemperaturwerkstoff angefertigt und hat einen Außendurchmesser von 100 mm bei einer Wandstärke von 1 mm.

Für alle Experimente wurde ein Kohlendioxidgehalt im Abgas während des Brennerbetriebes von  $13,4 \pm 0,2$  Vol. % eingestellt. Der Blaubrenner wurde getaktet betrieben, abwechselnd zwischen fünfzehn Minuten Betrieb und fünf Minuten Pause. Eine Vorbelüftung von ca. zwölf Sekunden vor Brennerstart sowie zwei Nachbelüftungen von fünf und von zwanzig Sekunden nach Brennerstopp sind integriert (Abbildung 3.2).



**Abbildung 3.2: Betriebszyklus des Brenners**

Der Blaubrenner war in einem zylindrischen Prüfflammrohr eingebaut mit einem Innendurchmesser von 225 mm (nach [DINEN267]) und einer Länge von 540 mm. Abbildung 3.3 zeigt schematisch den Prüfstand. Das Prüfflammrohr war wassergekühlt und verfügte über einen Messstutzen zur Abgasentnahme (nach [DINEN267]). Eine am Kamin eingebaute Drosselklappe ermöglichte die Regulierung des Drucks im Brennraum. Durch den eingestellten geringen Überdruck im Brennraum wurde das Eindringen von Falschlufft und somit die Verfälschung der Abgasanalyse verhindert.

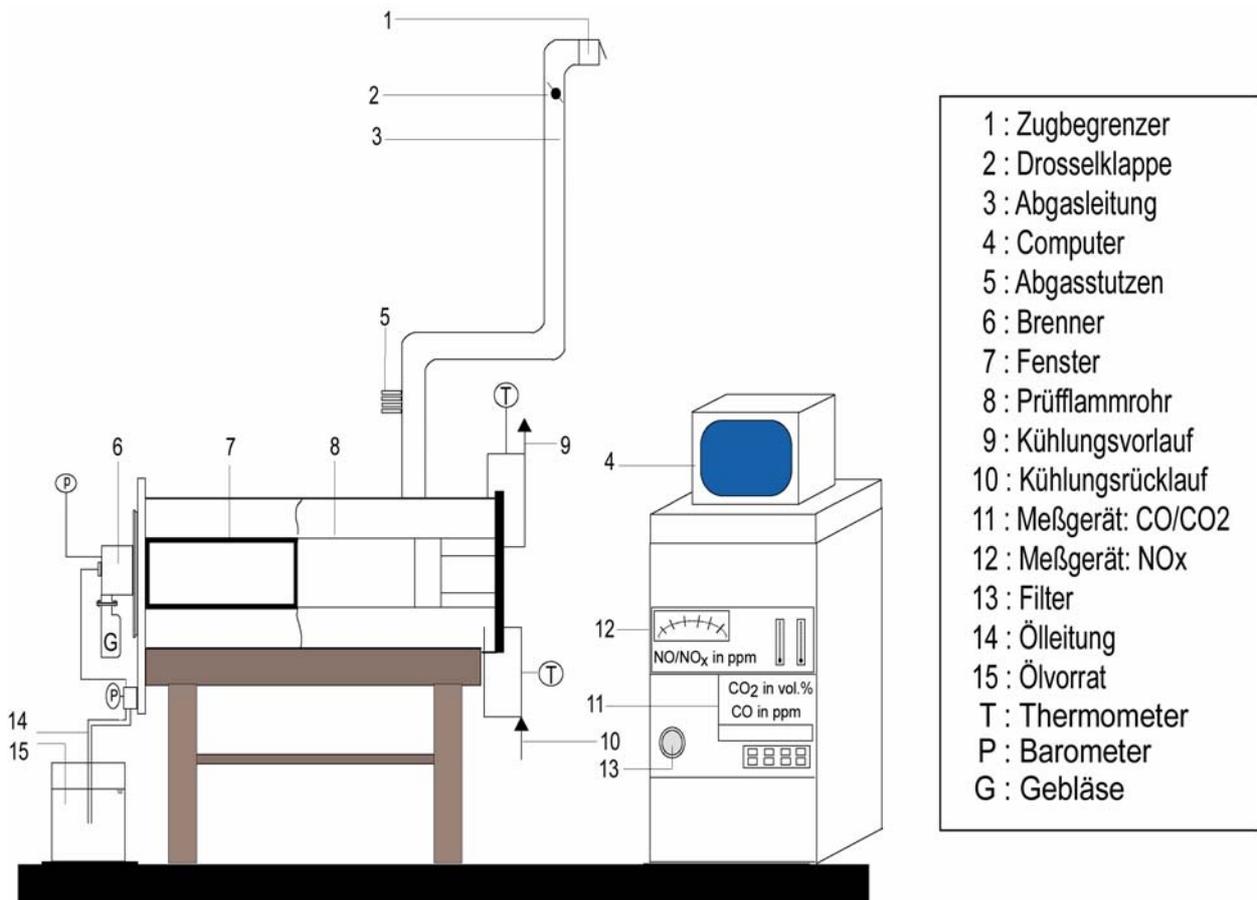


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Blaubrennerprüfstandes

### 3.1.2 Versuchsstand für die Strahlungsbrennerversuche

Der Prüfstand für die Strahlungsbrennerversuche war ähnlich aufgebaut wie der für die Blaubrenner (siehe Abbildung 3.3). Er bestand aus einem zylindrischen wassergekühlten Prüfflammrohr mit einem Innendurchmesser von 275 mm und einer Tiefe von 450 mm, in dem der Brenner eingebaut war. Sichtfenster ermöglichten die Beobachtung des Verbrennungsvorgangs. Mittels einer Drosselklappe wurde ein leichter Überdruck im Prüfflammrohr eingestellt. Dadurch wurde der Einzug von Umgebungsluft in den Brennerraum unterbunden und eine korrekte Emissionsmessung gewährleistet.

Der Strahlungsbrenner hat eine zylindrische Bauform mit einer porösen Oberfläche, an der sich während des Stationärbetriebes die Flamme stabilisiert. Unter der Oberfläche ist ein Startbrenner mit Flammenrohr angeordnet (Abbildung 3.4). Das Heizöl wird mittels einer Simplexdüse zerstäubt und ins Flammenrohr eingedüst. Die Luftzuführung erfolgt durch ein Mehrstrahlssystem (Lochblende) mit sechs konzentrisch zu der zentralen Öldüse angebrachten Bohrungen.

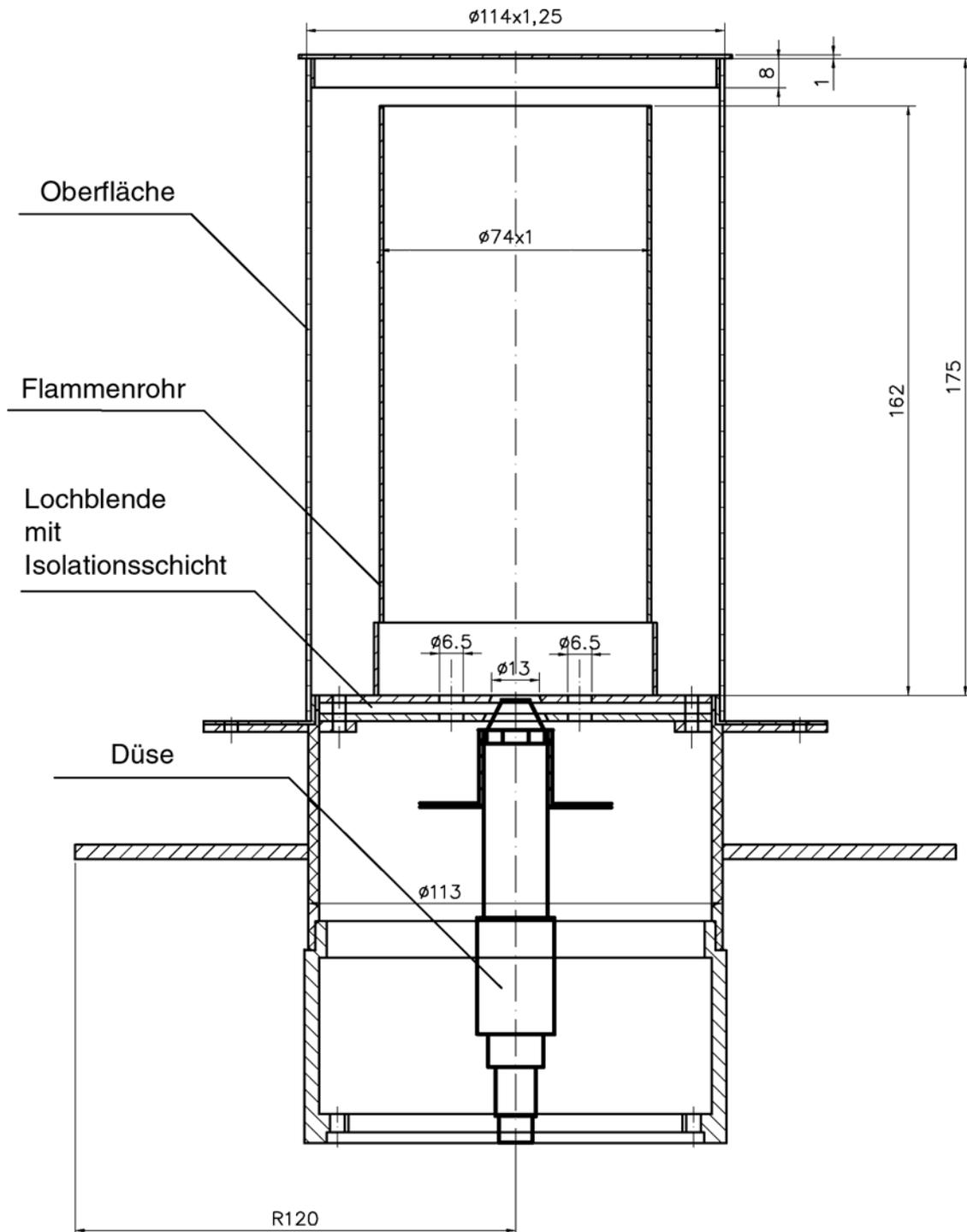


Abbildung 3.4: Das Konzept des Öl-Strahlungsbrenners

Der Brenner hat zwei Betriebszustände: Startbetrieb und Stationärbetrieb. Beim Startbetrieb erfolgt die Zündung des Brennstoff-Luft-Gemisches mittels Zündelektroden. Die Flamme stabilisiert sich und brennt im Flammenrohr. Die Startphase dient der Aufheizung aller Brennerteile unterhalb der Oberfläche und der porösen Oberfläche. Ist die für den Stationärbetrieb notwendige Temperatur erreicht, kann zum Stationärbetrieb umgeschaltet werden. Die Umschaltung erfolgt durch kurze Unterbrechung der Ölzufuhr. Nach erneuter Zugabe von Brennstoff bildet sich mit der Verbrennungsluft ein Gemisch, das aus der Oberfläche ausströmt und oberhalb an dieser zündet. Die Selbstzündung beim Stationärbetrieb wird durch die Wärmekopplung zwischen heißer Oberfläche und Gas ermöglicht. Beim Stationärbetrieb stabilisiert sich die Flamme in unmittelbarer Nähe der porösen Oberfläche. Im Flammenrohr wird die vollständige Verdampfung und Mischung realisiert [Tenev02]. Im Unterschied zum Blaubrenner wird kein Abgas ins Flammenrohr rezirkuliert. Durch die räumliche Trennung der Gemischaufbereitung (im Flammenrohr) und der Verbrennung (über der porösen Oberfläche) während des Stationärbetriebes ist gewährleistet, dass zuerst ein sehr homogenes Öldampf-Luft-Gemisch entsteht, welches anschließend aus der Oberfläche herausströmt und verbrannt wird.

Der Strahlungsbrenner wurde intermittierend betrieben mit Zyklen bestehend aus sechs Minuten Betrieb und vier Minuten Pause mit einer Vorbelüftungszeit von zehn Sekunden und fünf Sekunden Nachbelüftung nach Brennerstopp. Die Brennerleistung betrug 14 kW bei einem mittleren Luftverhältnis von 1,4.

### 3.2 Eingesetzte metallische Werkstoffe und Probenpräparation

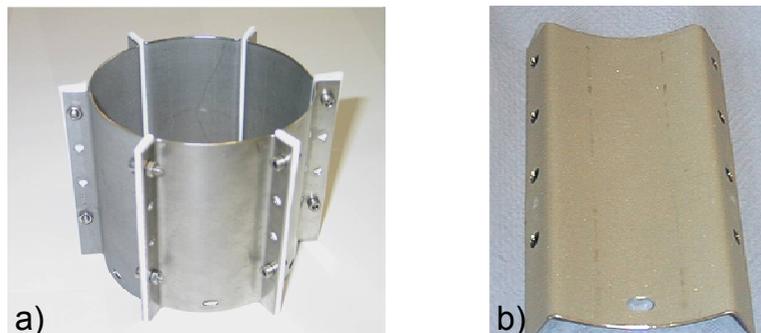
Am Blaubrennerprüfstand wurden fünf Ni-Cr-Basislegierungen untersucht. Der Cr-Gehalt der Werkstoffe liegt zwischen 21 Massen % und 29 Massen %. Alloy 601, 602, 617 und 693 sind mit Aluminium legiert, während Alloy 603 mit Silizium legiert ist. Die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe und ihre maximale Einsatztemperatur an Luft ist der Tabelle 3.2 zu entnehmen. Die gute Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit aller fünf Legierungen beruht auf die Bildung einer Chromoxidschicht ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Aluminium- und Siliziumoxid sind thermisch und korrosionsbeständiger als  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Sie entstehen unter der Chromoxidschicht und bilden im Idealfall eine zweite geschlossene Schicht. Allerdings sind der Zulegierung mit Aluminium und Silizium Grenzen gesetzt, da sich die Verformbarkeit der Legierungen mit zunehmenden Massenanteilen dieser Elemente verschlechtert.

Alloy 601 wird zurzeit serienmäßig als Werkstoff für Brennerflammenrohre eingesetzt. Alloy 602 wird als Alternative mit höherer Warmfestigkeit und höherer Einsatztemperatur angeboten. Nickel- und Aluminiumgehalt sind gegenüber Alloy 601 erhöht. Der Zusatz von Yttrium und Zirkon beeinflusst positiv das Oxidationsverhalten von Alloy 602. Beim Alloy 617 tragen der hohe Molybdän- und Kobaltgehalt zu einer verbesserten Warmfestigkeit bei. Das Aluminium hat in diesen Werkstoffen einen positiven Einfluss auf die Bildung und Stabilität der Deckschicht aus Chromoxid. Alloy 693 zeichnet sich durch einen sehr hohen Aluminiumgehalt aus. Dadurch wird die Bildung einer schützenden Schicht aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  angestrebt. Bei Versuche in  $\text{CO-H}_2$ -Gemischen bei 600 °C zeichnete sich diese Legierung, im Vergleich mit anderen Ni-Basislegierungen, durch die höchste Beständigkeit gegen Aufkohlung [Baker05] aus. Alloy 603 ist mit Silizium legiert mit dem Ziel der Erhöhung der Hochtemperaturbeständigkeit des Werkstoffs durch die Bildung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht. Der Molybdän-Zusatz dient der Erhöhung der Festigkeit.

Werkstoff	Chemische Zusammensetzung in Masse-%					Maximale Anwendungstemperatur in Luft
	Ni	Cr	Al	Fe	Andere	
Alloy 601 2.4851	58-63	21,8	1,2	13,9	Si = 0,2 Ti = 0,36 Mn = 0,55 Rest	1180 °C [Krupp95]
Alloy 602 CA 2.4633	62,6	25,1	2,29	9,25	Ti = 0,15 Zr = 0,08 Y = 0,08 Mn = 0,08 Rest	1200 °C [Krupp00]
Alloy 603 XL	< 73,48	21,97	<0,01	0,08	Si = 1,39 Mo = 3,06 Mn < 0,01 Rest	1250 °C [Speci02]
Alloy 617 2.4663	48–59,6	22,1	0,96	0,95	Co = 12,4 Mo = 8,5 bis 10 Ti = 0,3 Rest	1100 °C [Krupp03]
Alloy 693	61,6	29,1	3,36	4,56	Nb = 0,7 Ti = 0,41 Mn = 0,2 Rest	1200 °C [Speci02a]

**Tabelle 3.2: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe**

Um gleichzeitige Untersuchungen der verschiedenen Werkstoffe im Blaubrenner zu ermöglichen, wurde das Flammenrohr des Brenners aus sechs Werkstoffsegmenten zusammgebaut. Die Segmente wurden aus verschiedenen Werkstoffen auf folgender Weise angefertigt: Blechstreifen aus jedem Werkstoff wurden gerundet und zu Rohren längsnaht geschweißt. Die Rohre wurden in vier Teile parallel zur Schweißnaht getrennt. Jedes Teilstück wurde am linken und rechten Rand in einer Breite von ca. fünf Millimeter in Längsrichtung gebogen (Abbildung 3.5 b). Diese Fläche diente zur Befestigung der Werkstoffsegmente beim Zusammenbau des Flammenrohres. Das zusammengesetzte Flammenrohr hatte identische Abmessungen mit dem Originalflammenrohr des Blaubrenners (Außendurchmesser 100 mm; Wandstärke 1 mm). In Abbildung 3.5 sind das zusammengebaute Flammenrohr und ein Werkstoffsegment dargestellt.



**Abbildung 3.5: Zusammengebautes Flammenrohr (a) und ein Werkstoffsegment (b)**

Alle untersuchten Werkstoffsegmente wurden im vom Hersteller gelieferten Zustand (siehe Tabelle 3.3) nach einer Reinigung von dreißig Sekunden im Aceton in Betrieb genommen.

Werkstoff	Alloy 601	Alloy 602 CA	Alloy 603 XL	Alloy 617	Alloy 693
Behandlung	kaltgewalzt, geglüht, blank $\delta = 1 \text{ mm}$	kaltgewalzt, geglüht, blank $\delta = 1 \text{ mm}$	kaltgewalzt, gebeizt, geglüht, blank $\delta = 1,1 \text{ mm}$	kaltgewalzt, geglüht, blank $\delta = 1 \text{ mm}$	geglüht, mechanisch entzündert $\delta = 1 \text{ mm}$

Tabelle 3.3: Werkstoffbehandlung

Die Gewebeoberfläche des Strahlungsbrenners ist aus einem Hochtemperaturwerkstoff auf Nickel-Basis angefertigt [Tenev03]. Das Gewebemuster ist in Abbildung 3.6 gezeigt.



Abbildung 3.6: Poröse Brenneroberfläche aus hochwarmfestem Material

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, ist das Gewebe relativ grobmaschig. Der Drahtdurchmesser beträgt 0,45 mm und der Abstand zwischen den Drähten 0,56 mm bei einer Gewebedicke von ca. 0,945 mm. In Tabelle 3.4 sind einige Ergebnisse der chemischen Analyse des Materials dargestellt.

Chemisches Element	Ni	Cr	Fe	Al	Si	Andere
Masse-%	< 63,87	24,2	9,45	2,21	0,03	0,13 Ti 0,11 Mn Rest

Tabelle 3.4: Chemische Zusammensetzung des Materials für die poröse Oberfläche des Strahlungsbrenners

### 3.3 Messtechnik

#### 3.3.1 Temperaturmesstechnik

Die Temperatur der untersuchten Werkstoffe wurde in verschiedenen tangentialen und axialen Positionen mittels gemantelten Ni-Cr/Ni-Thermoelementen gemessen. Die Thermoelemente haben einen Durchmesser von 1 mm und werden bei Temperaturen bis zu 1100 °C eingesetzt. Die Ni-Cr/Ni-Thermoelemente sind in der Toleranzklasse 2 (Toleranz  $\pm 0,00759$  oder  $\pm 2,5$  °C) für den Temperaturbereich zwischen - 40 °C und + 1200 °C einsetzbar. Für Temperaturen zwischen 1000 °C und 1200 °C liegt die Grenzabweichung für Klasse 2 bei  $\pm 7,5$  K bzw.  $\pm 9$  K [Weber96].

#### 3.3.2 Gasmesstechnik

##### 3.3.2.1 Abgasanalyse

Die Abgasanalyse beinhaltet die Messung der Konzentration von Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Stickoxide. Einige charakteristische Parameter der entsprechenden Messgeräte sind in der Tabelle 9.6 im Anhang zusammengefasst. Sie weisen grundsätzlich eine Messgenauigkeit  $\leq 1$  % vom Endwert auf.

Abgas vom Brennerraum wird mittels eines bereits beschriebenen Messstutzens (siehe Kapitel 3.1.1) entnommen und zur Analyse zu den angeschlossenen Messgeräten weitergeleitet. Um konstante Bedingungen für die Analyse zu gewährleisten, wird das Abgas vor der Zuführung zu den Messgeräten aufbereitet. Ein Kühler mit einem eingebauten Thermostaten gewährleistet die Einhaltung einer konstanten Abgastemperatur von  $5$  °C  $\pm 1$ K. Auf diese Weise wird ein nahezu konstanter Wasserdampfgehalt im Abgas erzielt, welcher die Voraussetzung für eine genaue Abgaskonzentrationsmessung ist. Das bei der Kühlung anfallende Kondensat wird in einem Abscheider getrennt und in der Kondensflasche des Kühlers gesammelt. Vor dem Eingang in die Messgeräte wird das getrocknete Abgas durch einen Feinstaubfilter geleitet.

##### **CO/CO<sub>2</sub>-Messung**

Die Messung der CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentration beruht auf dem Prinzip der nicht dispersiven Infrarot Absorption. Es wird die vom Messgas verursachte Absorption von Infrarotstrahlung gemessen und das Absorptionsband analysiert. Die Wellenlänge des Absorptionsbandes gibt Auskunft über die Gasart und die Amplitude über die Konzentration des Gases. Die Querempfindlichkeit der CO-Messung gegenüber CO<sub>2</sub> wird durch eine Querrechnung korrigiert.

##### **NO<sub>x</sub>-Messung**

Der verwendete NO<sub>x</sub>-Analysator ermöglicht die Messung der volumenbezogenen NO- oder NO<sub>x</sub>-Konzentration. In dieser Arbeit wird die Abgaskonzentration aller Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen als

NO<sub>x</sub> gemessen. Als Messprinzip wird das Chemolumineszenzverfahren angewendet. Es findet folgende chemische Reaktion statt



\*: angeregt

Bei dieser Reaktion befinden sich etwa 10 % der NO<sub>2</sub>-Moleküle für eine kurze Zeit in einem elektrisch angeregten Zustand. Bei der Rückkehr zum normalen nicht angeregten Zustand werden Photonen frei. Die Photonenstrahlung wird in einer Photovervielfältigeröhre gemessen und dabei wird ein Gleichstrom erzeugt, welcher ein Maß für die Konzentration der Stickoxide ist.

Vor der Messung durchläuft die Probe den Konverter, in dem das in ihr enthaltene NO<sub>2</sub> zu NO reduziert wird, um im Anschluss die Reaktion (3-1) zu ermöglichen.

### 3.3.2.2 Analyse der Gaszusammensetzung im wandnahen Bereich des Brennerflammenrohres

Die Gaszusammensetzung im wandnahen Bereich des Brennerflammenrohres wurde mittels einer zylindrischen Messgassonde aus dem Werkstoff 1.4301 (V2A) mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einer Wandstärke von 1 mm gemessen. Um Messungen in verschiedenen axialen und tangentialen Positionen zu ermöglichen, wurde die Messgassonde mit Hilfe einer Verschiebevorrichtung verfahren. Es wurden die Konzentration folgender Gase gemessen: CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> (Kohlenwasserstoffe). Die Messung der Konzentration von CO und CO<sub>2</sub> beruht auf dem bereits beschriebenen Prinzip der Infrarot Absorption (siehe Kapitel 3.3.2.1). Die Messung der Konzentration von Sauerstoff und Kohlenwasserstoffe wird nachfolgend kurz beschrieben. Einige Messgerätdaten sind in der Tabelle 9.7 im Anhang aufgeführt.

#### **O<sub>2</sub>-Messung**

Das stark ausgeprägte paramagnetische Verhalten des Sauerstoffs stellt die Grundlage der Sauerstoffkonzentrationsmessung dar. Kernstück der Messzelle ist eine mit Stickstoff gefüllte Glashantel, welche drehbar in einem inhomogenen Magnetfeld befestigt ist. Bedingt durch ihre diamagnetischen Eigenschaften, strebt die Glashantel aus dem Magnetfeld heraus und erzeugt ein Drehmoment, dessen Stärke vom Messgas abhängig ist. Die Differenz der Ströme, die notwendig sind, um das Drehmoment im Falle von Nullgas (beinhaltet kein Sauerstoff) und Messgas (mit Sauerstoffanteil) zu kompensieren, ist dem Sauerstoffpartialdruck des Messgases proportional [Maiha93].

#### **C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>-Messung**

Das Messprinzip zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration ist die Flammenionisationsdetektion (FID). Hierzu werden die Kohlenwasserstoffe in einer Wasserstoffflamme verbrannt und die dabei entstandenen Ionen mit einem hochempfindlichen Stromverstärker zur Anzeige gebracht.

Die Messung wird dadurch ermöglicht, dass die reine Wasserstoffflamme eine sehr kleine Grundionisation hat, bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in einer Wasserstoffflamme im ppm-Bereich dagegen Ionisationsströme entstehen, welche um eine Zehnerpotenz größer sind [FR97].

### 3.3.3 Elektronenmikroskopische und metallographische Untersuchungsverfahren und Messtechnik

Die elektronenmikroskopischen und metallographischen Untersuchungen der Werkstoffe tragen zum Verständnis der Oxidschichtbildung und des Korrosionsmechanismus bei. Mit verschiedenen Methoden der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) werden qualitative und quantitative Untersuchungen der Werkstoffproben durchgeführt. Im Folgenden wird das Prinzip der Elektronenstrahlmikroanalyse erläutert, sowie die angewendeten Methoden dargestellt.

#### Elektronenmikroskopische Messverfahren

Beim Beschuss einer Probe mit einem Elektronenstrahl wird das Austreten von Elektronen aus der Probenoberfläche auf der Eintrittsseite des Primärstrahls beobachtet. Diese Elektronen unterteilt man in Rückstreuerelektronen (umgelenkte d.h. rückgestreute primäre Elektronen) und Sekundärelektronen (durch Ionisation erzeugte Elektronen). Die physikalische Grundlage der Elektronenstrahlmikroanalyse stellen die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Probenatomen dar. Diese Wechselwirkungen führen einerseits zur Anregung und Ionisation der Atome und andererseits zu einer Änderung der Parameter der in den Werkstoff eintretenden Elektronen. Die mit der Anregung und Ionisation der Probenatome verbundene elektromagnetische Strahlung, die Sekundärelektronenstrahlung, sowie die Energie- und Bahnänderung der Primärelektronen ergeben Möglichkeiten für analytische Aussagen über den untersuchten Werkstoff [Brümm77].

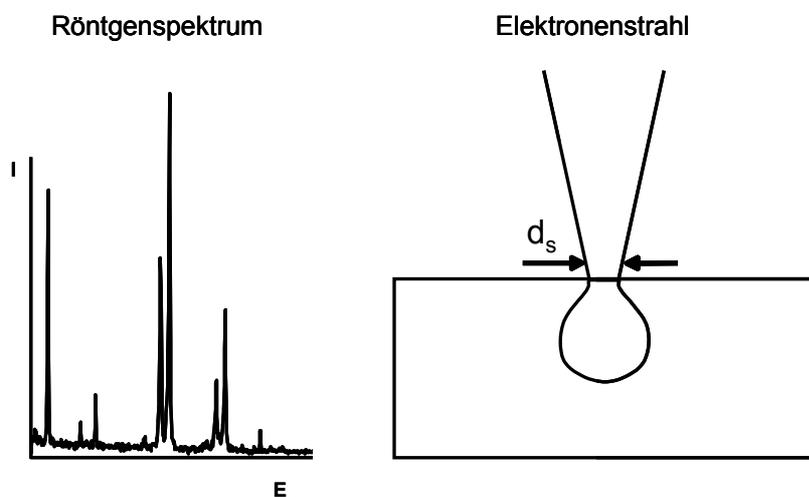


Abbildung 3.7: Anregung eines Festkörpers mit einem Elektronenstrahl

Die Größe des von den Elektronen überstrichenen Volumens hängt einerseits von der Primärenergie der Elektronen ab, andererseits aber von der Zusammensetzung des bestrahlten Materials. Der Einfluss des Probenmaterials drückt sich in einer starken Abnahme der Anregungstiefe und der lateralen Ausdehnung mit zunehmender Ordnungszahl der Probe aus. Den umgekehrten Einfluss hat die Energie der Primärelektronen. Mit zunehmender Energie nehmen die maximale Reichweite der Elektronen und die laterale Ausdehnung des Anregungsvolumens sehr stark zu.

Durch die Wechselwirkung der Primärelektronen mit der Oberfläche entstehen folgende Streuungseffekte:

- Elastische Streuung
- Inelastische Streuung

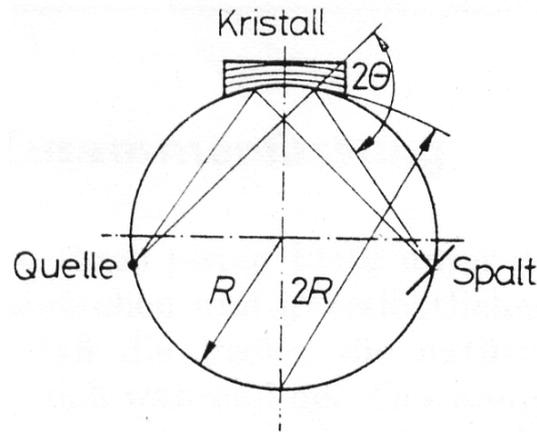
Als elastische Streuung wird die Streuung der Elektronen an den Atomkernen bezeichnet. Bei Streuungen mit Winkel größer als  $90^\circ$ , verlässt ein Teil der Primärelektronen die Probenoberfläche als Rückstreuielektronen. Die Streuwahrscheinlichkeit ändert sich proportional zum Quadrat der Ordnungszahl der streuenden Atome d. h., dass Primärelektronen in Materialien mit hoher Ordnungszahl viel häufiger und stärker gestreut werden, als in solchen mit niedriger Ordnungszahl. Dieser Effekt wird benutzt, um in Rückstreuielektronenbilder (BSE-Bilder) Materialkontraste darzustellen.

Die inelastische Streuung ist im Wesentlichen die Streuung der Primärelektronen mit den Hüllenelektronen der Atome, wobei die ersten Energieverluste erleiden und abgebremst werden.

Das beim Beschuss einer Probe mit Primärelektronen entstehende Röntgenspektrum besteht aus zwei Anteilen:

- kontinuierliche oder Bremsstrahlung (Abbremsung der negativ geladenen Elektronen an den positiv geladenen Atomkernen), welche kaum Information über der untersuchten Oberfläche bringt
- charakteristische Röntgenstrahlung.

Beim Elektronenübergang von einer gefüllten höheren Elektronenschale auf einen freien Elektronenzustand in einer niedrigen Schale wird Energie frei, die in Form von Röntgenquanten abgegeben und als charakteristische Röntgenstrahlung bezeichnet wird. Die qualitative Elementanalyse ist verbunden mit der Bestimmung der Wellenlängen der Röntgenlinien bzw. ihrer Quantenenergien. Dazu wird die Röntgenstrahlung spektral zerlegt, indem die Röntgenstrahlen an Einkristallen gebeugt werden (wellenlängendispersives Röntgenspektrometer). Die Linien eines Röntgenspektrums werden zeitlich nacheinander registriert, wobei eine hohe spektrale Auflösung erreicht wird [Brümm80] (Abbildung 3.8). Für die qualitative Analyse eignen sich die so genannten Elementverteilungsbilder, bei denen der Elektronenstrahl punkt- und zeilenweise ein Teil der Oberfläche abrastert. Die Farbstufenskala der Bilder gibt in guter Näherung den Bereich zwischen minimalen und maximalen Gehalt eines chemischen Elements wieder.



**Abbildung 3.8: Röntgenstrahlbeugung an Einkristall im Spektrometer [Brümm80]**

Die quantitative chemische Analyse mittels primär angeregter Röntgenspektren wird über die Intensitätsmessung der Röntgenlinien vorgenommen. Der Massenanteil eines Elementes kann direkt aus einem Vergleich der Linienintensität beim untersuchten Werkstoff und einem geeigneten Standard erhalten werden [Brümm80]. Hierfür eignen sich Linienanalysen (Linescans) entlang einer Strecke im Querschliff. Der Elektronenstrahl bleibt auf einer festen Stelle fokussiert stehen, während die Probeführe in kleinen Schritten verfahren wird. Nach jedem Schritt werden die charakteristischen Röntgenintensitäten gemessen. Zusätzliche Informationen zur chemischen Charakterisierung der Phasen bieten Punktanalysen. Die Phasen können durch Rückstreuungsbilder lokalisiert und dokumentiert werden.

### **Elektronenmikroskopische Untersuchungen und metallographische Probenpräparation**

Die metallographische Probenpräparation sowie die elektronenmikroskopischen Untersuchungen der Proben wurden am Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE) der RWTH Aachen durchgeführt. Für die Analysen wurden Proben mit den Abmessungen 10 x 15 mm und 10 x 10 mm benutzt, welche mittels Laserschneiden aus den Werkstoffsegmenten durchgetrennt wurden. Um Kontamination der Oberfläche durch Spritzen beim Ausschneiden zu vermeiden, wurde eine kontinuierliche Gasspülung während des Schneidvorgangs eingesetzt. Die Proben wurden ähnlich wie Proben aus Stahl metallographisch aufbereitet. Für nähere Untersuchungen wird eine dünne Goldschicht und anschließend in einem Elektrolytbad eine Nickelschicht aufgetragen. Die Vernickelung dient dem Abstützen der Oxidschicht beim Einbetten der Probe, um die nötige Kantenschärfe im Randbereich der Oxidschicht zu gewährleisten. Gold wird eingesetzt, um die Haftung der Nickelschicht auf der Oberfläche zu ermöglichen. Es wurden Analysen sowohl entlang der Probenoberfläche als auch im Querschliff der Probe durchgeführt.

Die Untersuchungen werden mittels einer Elektronensonde (Camebax SX50), ausgerüstet mit vier wellenlängendispersiven Spektrometern, durchgeführt. Für die Erzeugung der Elementverteilungsbilder sind eine Einschussenergie von 15 keV und einen Strahlstrom von 20 nA eingestellt. Unter diesen Bedingungen hat der Elektronenstrahl auf der Oberfläche einen Durchmesser von 0,5  $\mu\text{m}$ . Es wird eine Fläche von 60 x 60  $\mu\text{m}^2$  bzw. 512 x 512  $\mu\text{m}^2$  abgerastert und die für die chemischen Elemente spezifischen

Röntgenintensitäten werden für jeden Pixel im Bild detektiert. Das Bild besteht aus 256 x 256 Pixel und die Messzeit pro Pixel beträgt 50 ms. Von den abgerasterten Regionen werden Rückstreuielektronenbilder (BSE) und Sekundärelektronenbilder (SE) aufgenommen.

Die Linescan Messungen erfolgen bei einer Strahlenergie von 15 keV und einem Strahlstrom von 20 nA. Die Messzeit pro Punkt beträgt 10 Sekunden. Für die Kalibrierung werden folgenden Standards verwendet: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für O K $\alpha$ , reine Elemente für die anderen Linien. Für die Umrechnung der kalibrierten Röntgenintensitäten in Massenanteile wird ein Matrixkorrekturverfahren von Pouchou and Pichoir (PAP-Modell [Heinr91]) angewendet.

Um die Kornstruktur der Werkstoffe sichtbar zu machen werden die Proben geätzt. Bei der Ätzung handelt es sich um eine Makroätzung zur Korngrößenbestimmung von Ni-Basislegierungen Nr. NiM1 nach Petzow [Petzo76].

### **Lichtmikroskopische Bilder**

Lichtmikroskopische Bilder im Querschliff der Proben werden benutzt, um die Tiefe der inneren Korrosion zu bestimmen. Weiterhin wird die Gefügestruktur der Legierungen mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen der geätzten Proben dokumentiert.

#### **3.3.4 Fotoaufnahmen**

Nach Einsatz im Brenner wird der Zustand der Werkstoffsegmente und des zusammengebauten Flammenrohres mit Fotos dokumentiert. Für die Aufnahmen wird die Kamera PowerShot G5 von Canon benutzt.

#### **3.3.5 Auswertungsalgorithmus zur Bestimmung der mittleren Chromoxidschichtdicke**

Die Bestimmung der mittleren Schichtdicke des Chromoxids erfolgt aus den BSE Bildern der metallographisch untersuchten Werkstoffe mit Hilfe eines Auswertungsalgorithmus in Matlab. Durch den Materialkontrast lässt sich das Chromoxid in den BSE Bildern von anderen Verbindungen und der Werkstoffmatrix unterscheiden. Durch Identifizierung der für die Chromoxidschicht charakteristischen Farbwerte, können die Bereiche des Chromoxids ermittelt und ihre Fläche berechnet werden. Hierfür wird für jedes Bild die Häufigkeitsverteilung der Farben betrachtet. Basierend darauf wird ein Farbintervall, welches das Chromoxid darstellt, vom Anwender bestimmt. Aus der Pixelanzahl im BSE Bild der Farbwerte innerhalb dieses Intervalls lässt sich, unter Berücksichtigung der Bildbreite, eine mittlere Chromoxidschichtdicke berechnen. Geringe Fehler bei der Bestimmung der Schichtdicke werden durch die Anwesenheit innerer Chromoxide, welche nicht Teil der Chromoxidschicht sind, hervorgerufen.

## 4 Untersuchung der Einflussparameter für die Schädigung der Werkstoffe

Die Schädigung der Werkstoffe in den durchgeführten Oxidationsversuchen wurde durch die herrschenden Versuchsbedingungen beeinflusst. Während des Betriebes erfahren die Werkstoffe extreme thermische und atmosphärische Belastungen. Die kurzen Betriebsphasen gefolgt von einer Pause führen zu raschen Änderungen der Temperatur und der Gaszusammensetzung mit steilen Gradienten. Im Folgenden werden die atmosphärischen und thermischen Bedingungen beschrieben, welche bei den Oxidationsversuchen vorherrschten.

### 4.1 Temperaturverteilung

#### 4.1.1 Temperatur der porösen Oberfläche des Strahlungsbrenners

Auf Grund der Bildung eines dünnen gleichmäßigen Flammenteppichs bei der stationären Verbrennung kann davon ausgegangen werden, dass für die metallische Oberfläche des Strahlungsbrenners in axialer und tangentialer Richtung eine einheitliche Werkstofftemperatur herrscht. Diese hängt von der Flächenbelastung (die auf die Fläche bezogene Brennerleistung), dem Luftverhältnis und den Strahlungseigenschaften des Materials ab und wurde in [vonIss03] für einen Strahlungsbrenner mit einem Außendurchmesser der Oberfläche von 115 mm und einer Länge von 175 mm berechnet (Abbildung 4.1).

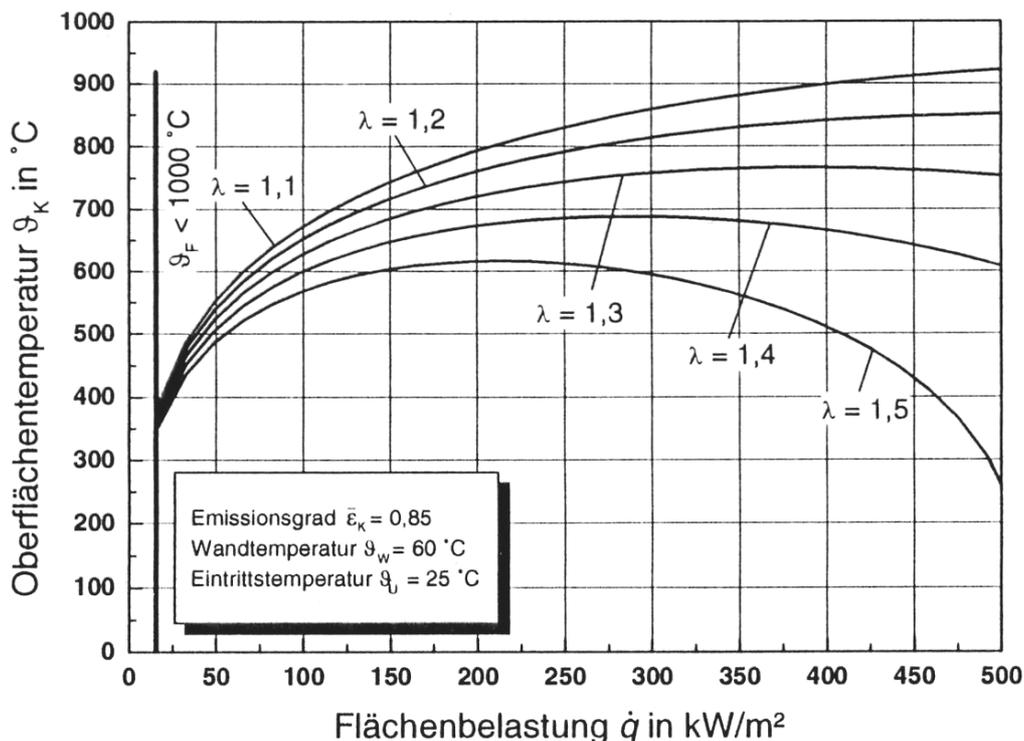


Abbildung 4.1: Abhängigkeit der Oberflächentemperatur des Strahlungsbrenners von der Flächenbelastung für verschiedene Luftverhältnisse [vonIss03]

Bei den Berechnungen wurde der Emissionsgrad des Oberflächenmaterials berücksichtigt. Auf Grund der Porosität des Materials sind große Unterschiede zwischen dem effektiven Emissionsgrad ( $\bar{\epsilon}_k$ ) der Oberfläche und dem Emissionsgrad des Oberflächenmaterials ( $\epsilon$ ) möglich. Die Brenneroberfläche des untersuchten Strahlungsbrenners wurde aus einer Ni-Cr-Basislegierung gefertigt (siehe Tabelle 3.4). In Tabelle 4.1 ist der Emissionsgrad für gewalzte Proben einer Ni-Cr-Legierung in Abhängigkeit von der Temperatur und der Wärmebehandlung dargestellt. Erkennbar ist, dass der Emissionsgrad mit steigender Temperatur und längerer Wärmebehandlungsdauer zunimmt.

Wärmebehandlung in Luft	Temperatur			
	537,8 °C	648,9 °C	760 °C	871,1 °C
keine	0,19	0,24	0,33	
15 min bei 815,5 °C	0,32	0,37	0,42	
30 min bei 815,5 °C	0,37	0,44	0,48	
3,75 h bei 815,5 °C	0,46	0,51	0,56	
15 min bei 982,2 °C	0,5	0,55	0,57	0,6
1,75 h bei 982,2 °C	0,57	0,59	0,63	0,65
15 min bei 1148,9 °C	0,85	0,86	0,86	0,87

Tabelle 4.1: Emissionsgrad der Gesamtstrahlung einer Ni-Cr-Legierung [Gubar60]

Für eine offene zylindrische Bohrung ist der Emissionsgrad abhängig von dem Verhältnis zwischen der Tiefe der Bohrung und ihrem Durchmesser. Mit Hilfe dieses Verhältnisses kann die Einstrahlzahl  $\varphi$  der Poreinnenfläche auf die Porenöffnung bestimmt werden und somit der effektive Emissionsgrad ermittelt werden (Abbildung 4.2).

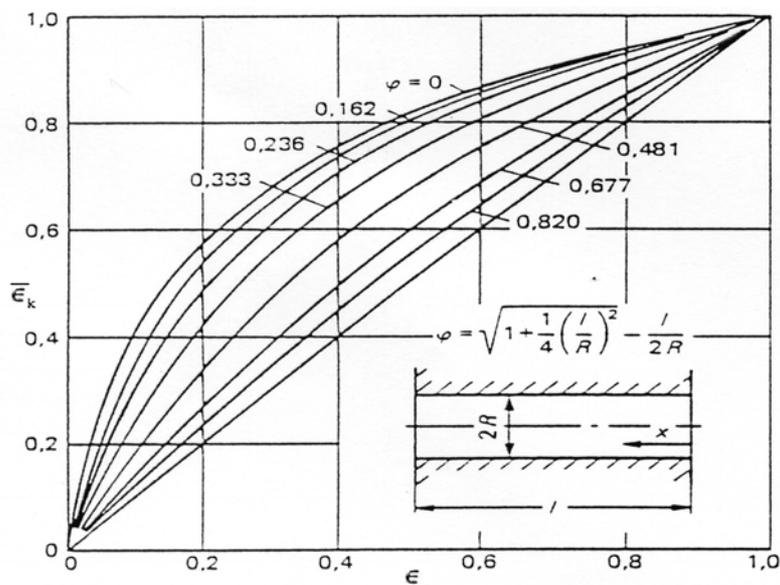


Abbildung 4.2: Effektiver Emissionsgrad für eine offene Bohrung [Kast65]

Die verwendete poröse Oberfläche hatte eine Dicke von 0,945 mm und die Maschenweite betrug 0,56 mm, was umgerechnet auf eine zylindrische Bohrung einem Tiefen zu Durchmesser Verhältnis von 1,69 entsprach. Bei einem Emissionsgrad  $\varepsilon = 0,59$  wurde aus der Abbildung 4.2 ein effektiver Emissionsgrad  $\bar{\varepsilon}_k = 0,82$  ermittelt.

Die Abschätzung der Oberflächentemperatur für den untersuchten Strahlungsbrenner erfolgte mit Hilfe der in der Abbildung 4.1 dargestellten berechneten Abhängigkeit der Oberflächentemperatur von der Flächenbelastung und dem Luftverhältnis. Wie in der Abbildung 4.3 gezeigt wird, stimmen die berechneten Temperaturen gut mit experimentellen Messdaten überein. Für die Bedingungen, unter denen der Strahlungsbrenner in der vorliegenden Arbeit untersucht wurde (Flächenbelastung von  $220 \text{ kW/m}^2$  und mittleres Luftverhältnis von 1,4), kann aus der Abbildung 4.1 eine Oberflächentemperatur von ca.  $675 \text{ °C}$  abgelesen werden. Es soll darauf hingewiesen werden, dass die, für die Berechnungen der in der Abbildung 4.1 dargestellten Kurven, eingesetzten Kesselwandtemperatur von  $60 \text{ °C}$  und Eintrittstemperatur von  $25 \text{ °C}$  für die aktuelle Brenneruntersuchung identisch waren. Der effektive Emissionsgrad der Oberfläche war, wie oben bereits gezeigt wurde, niedriger als der für die dargestellten Berechnungen benutzte Wert von 0,85.

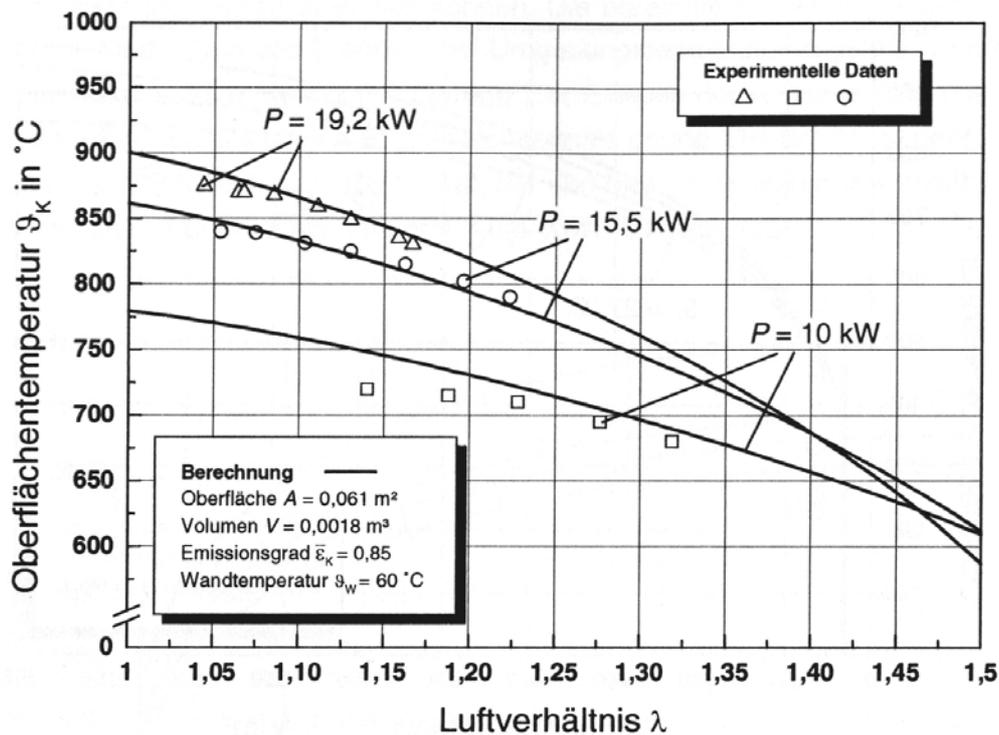


Abbildung 4.3: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Oberflächentemperatur für verschiedene Leistungen und Luftverhältnisse [vonIss03]

Abbildung 4.4 zeigt den Einfluss unterschiedlicher effektiver Emissionsgrade des Oberflächenmaterials auf die Oberflächentemperatur. Wie daraus ersichtlich ist, bewirken kleinere effektive Emissionsgrade eine Erhöhung der Oberflächentemperatur. Dem zu Folge wird die aus der Abbildung 4.1 ermittelte

Oberflächentemperatur von 675 °C um ca. 10 K nach oben korrigiert werden. Somit ergibt sich eine Oberflächentemperatur von ca. 685 °C.

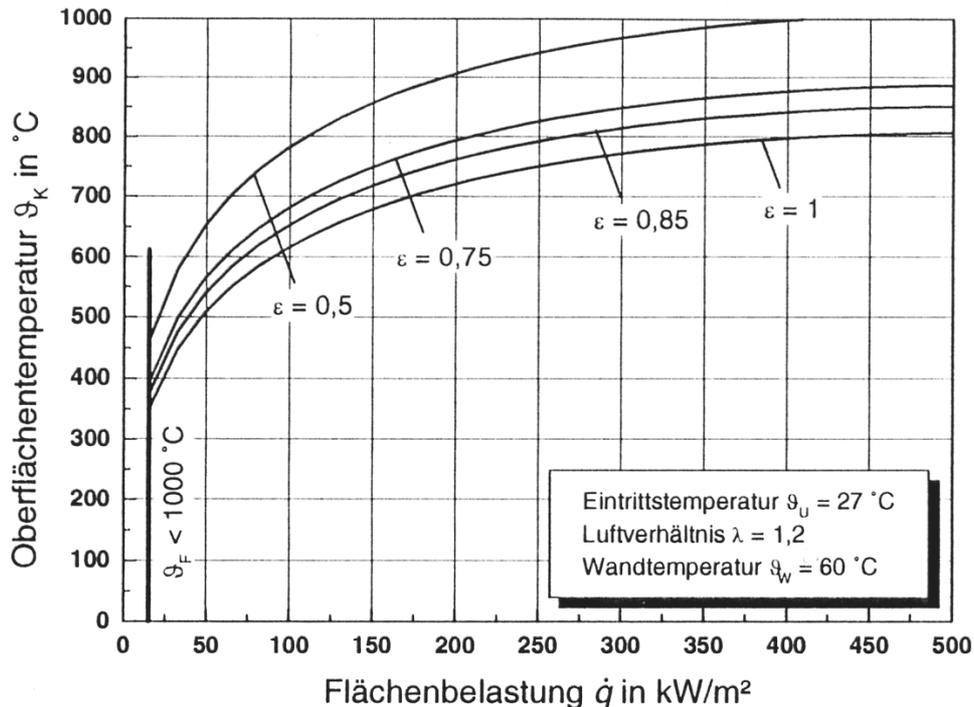


Abbildung 4.4: Die Oberflächentemperatur in Abhängigkeit von der Flächenbelastung für verschiedene effektive Emissionsgrade der porösen Oberfläche [vonIss03]

#### 4.1.2 Temperaturprofil am Flammenrohr des Blaubrenners

Das Temperaturprofil am Flammenrohr des Blaubrenners wurde mittels Messungen der Werkstofftemperatur in axialer und tangentialer Richtung ermittelt. Die Messungen erfolgten am Originalflammenrohr des Brenners. Über der Flammenrohrlänge wurden zwei Messreihen mit jeweils sechs Thermoelementen (A1-A6 und B1-B6) in einem Winkel von 60 ° zueinander positioniert (Abbildung 4.5). Die Thermoelemente vom Typ K (Ni-Cr/Ni) wurden in speziell angefertigten Schlitten im Werkstoff angebracht und mittels eines punktgeschweißten Metallstreifens fixiert. Der Abstand zwischen den Thermoelementen in axialer Richtung betrug zwanzig Millimeter und das letzte Thermoelement war zehn Millimeter vom Flammenrohrende positioniert. Die Temperaturmessung in tangentialer Richtung erfolgte durch Aufstecken des Flammenrohres in drei um 120 ° versetzte Positionen.

Es wurden Untersuchungen bei Spitzentemperaturen von 950 °C, 1000 °C und 1050 °C durchgeführt. Um so hohe Temperaturen am untersuchten Flammenrohr einstellen zu können, wurde der Brenner in einer heißen Brennkammer betrieben. Ein zylindrischer Umkehrtopf mit dem Innendurchmesser von 165 mm und einer Länge von 100 mm wurde im Prüfflammrohr positioniert und über das Brennerflammenrohr geschoben. Die Flammenrohrtemperatur hängt vom Abstand zwischen dem Umkehrtopfboden und dem Flammenrohrende ab. Über der Flammenrohrlänge stellte sich ein Temperaturgefälle ein mit einem Maximum am Flammenrohrende. Die Messungen ergaben, dass die Temperatur in tangentialer Richtung,

d.h. über den Umfang des Flammenrohres, variiert. Dies liegt darin begründet, dass sich in der Realität keine radialsymmetrische Flamme ausbildet.

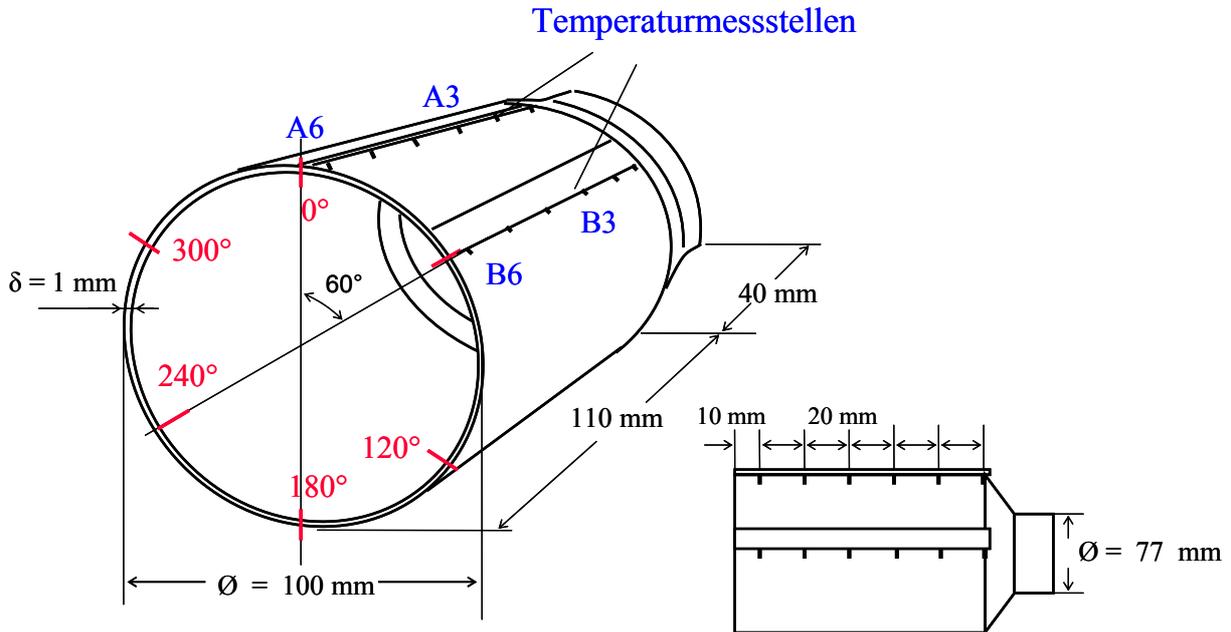


Abbildung 4.5: Temperaturmessstellen am Brennerflammenrohr

In Abbildung 4.6 sind die gemessenen Temperaturverläufe über der Flammenrohrlänge und in tangentialer Richtung für die zwei Brennerprüfstände bei einer eingestellten Spitztemperatur von 1000 °C (am Flammenrohrende) dargestellt.

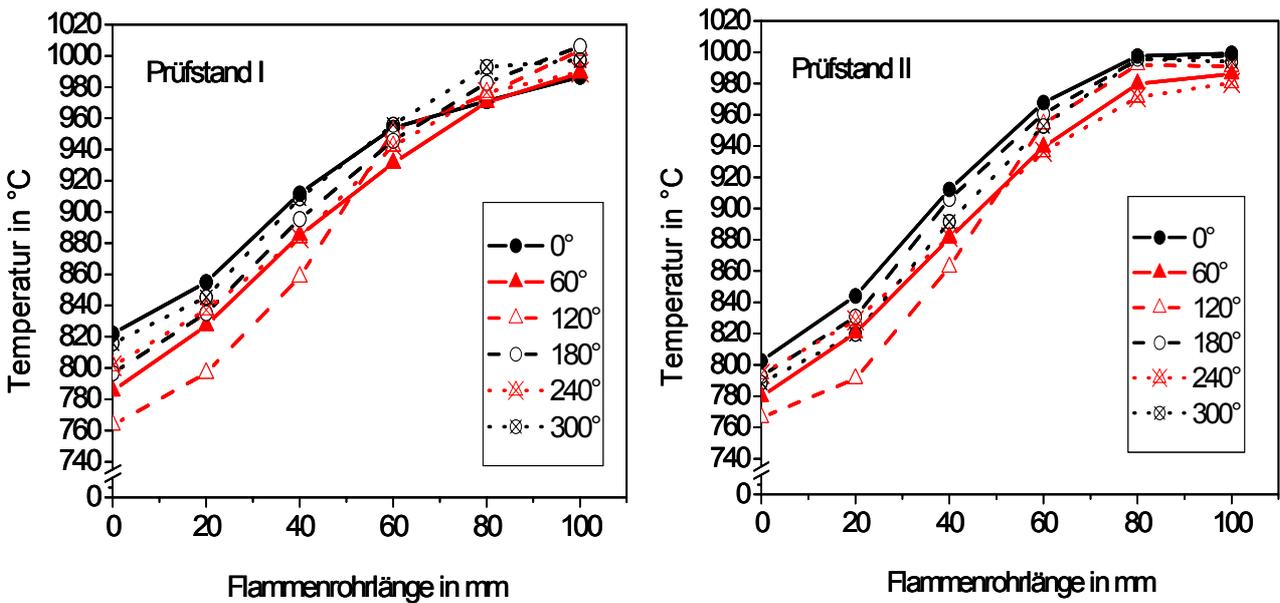
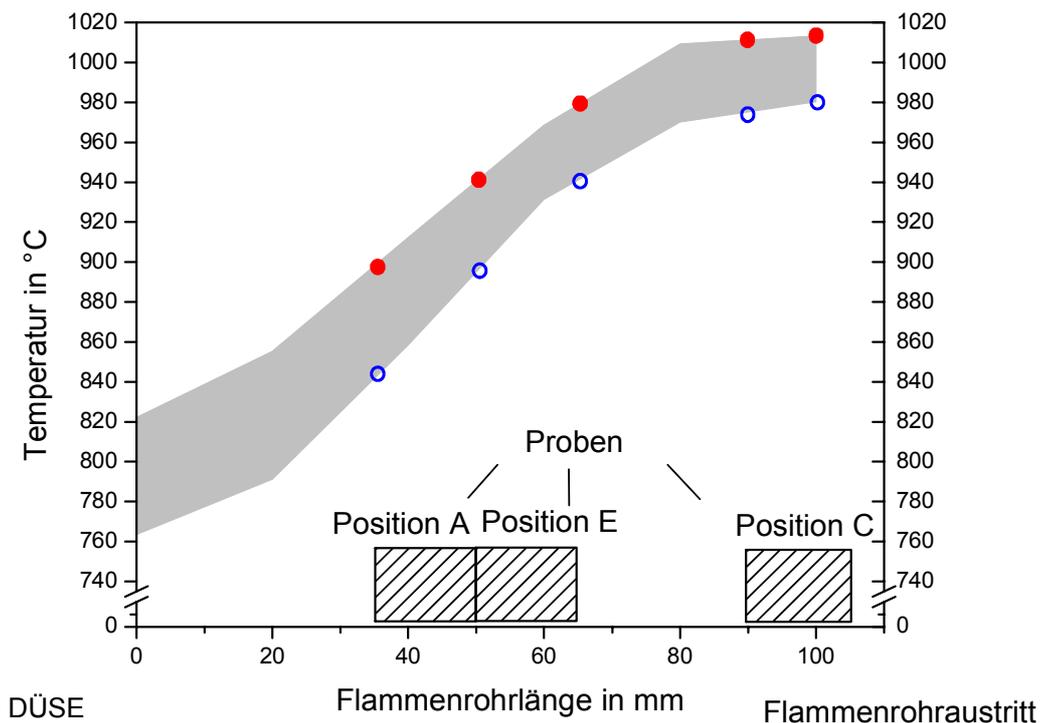


Abbildung 4.6: Temperaturverteilung in axialer und tangentialer Richtung bei Spitztemperatur von 1000 °C für Prüfstand I und Prüfstand II

Diese Temperaturverläufe wurden vor Beginn der Korrosionsversuche mit der Spitzentemperatur von 1000 °C aufgenommen und durch mehrfache Messungen validiert. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, betrug die Temperaturdifferenz in tangentialer Richtung zwischen 30 K (am Flammenrohraustritt) und 60 K (auf der Düsenseite des Flammenrohres). Bei der Hälfte der Flammenrohlänge war die Temperatur ca. 80 K niedriger als die maximale Temperatur am Flammenrohrende.

Für die metallographischen Untersuchungen wurden Werkstoffproben aus Flammenrohrbereichen entnommen, welche während des Betriebes unterschiedlichen Temperaturen ausgesetzt waren (Position A, C und E in Abbildung 4.7). Die in der Abbildung 4.7 dargestellte Fläche repräsentiert die Spreizung aller in tangentialer Richtung gemessenen Temperaturen aufgetragen über der Flammenrohlänge.



**Abbildung 4.7: Positionen der metallographisch untersuchten Werkstoffbereiche unterschiedlicher Temperatur aus den Versuchen bei Spitzentemperatur 1000 °C am Flammenrohrende. Die vollen Symbole präsentieren die maximalen und die hohlen die minimalen Temperaturen.**

Um eine Temperatur von 1050 °C am Flammenrohrende einstellen zu können, wurde die Brennerleistung erhöht. Der Verlauf der Werkstofftemperatur in axialer und tangentialer Richtung unter diesen Bedingungen ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Zwischen den verschiedenen tangentialen Positionen wurden Temperaturdifferenzen von bis zu 40 K detektiert. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, war die Temperaturänderung in axialer Richtung zwischen den Positionen 80 mm und 100 mm klein, was auf ein annähernd homogenes Temperaturniveau mit einem lokalen Maximum in diesem Bereich deutet.

Bei diesem Versuch wurde eine Werkstoffprobe aus dem Bereich der Hälfte der Flammenrohlänge (ca. 1000 °C) entnommen und metallographisch analysiert.

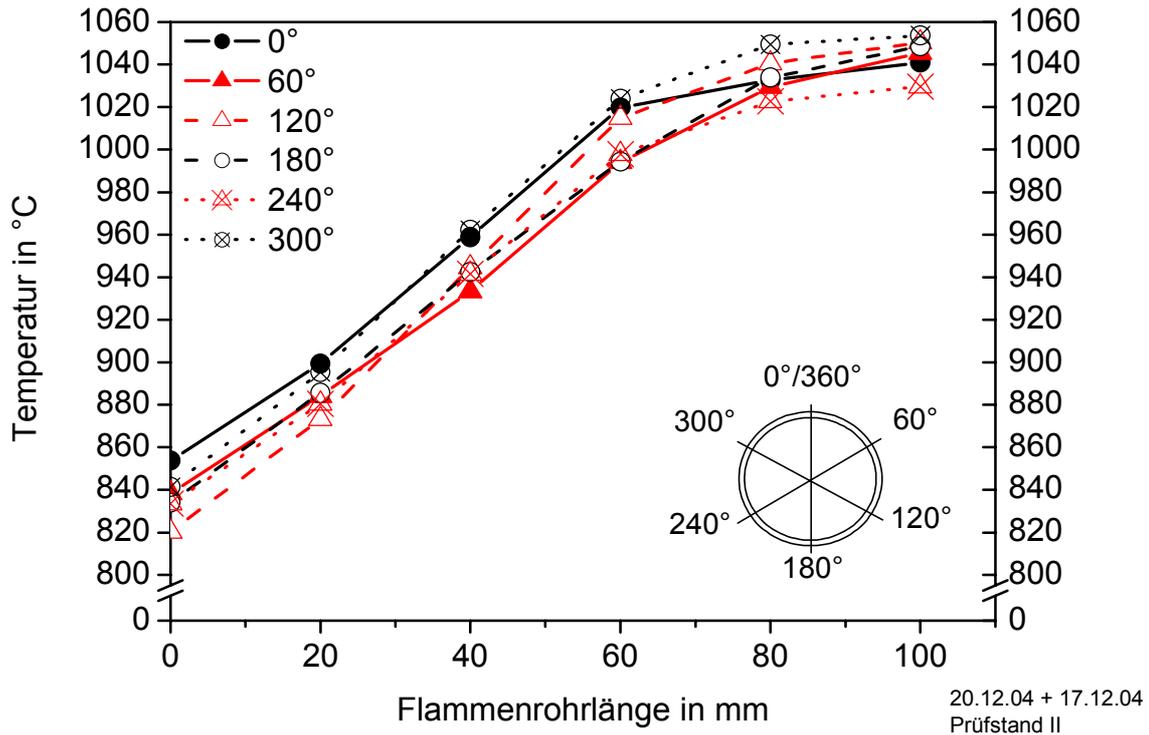
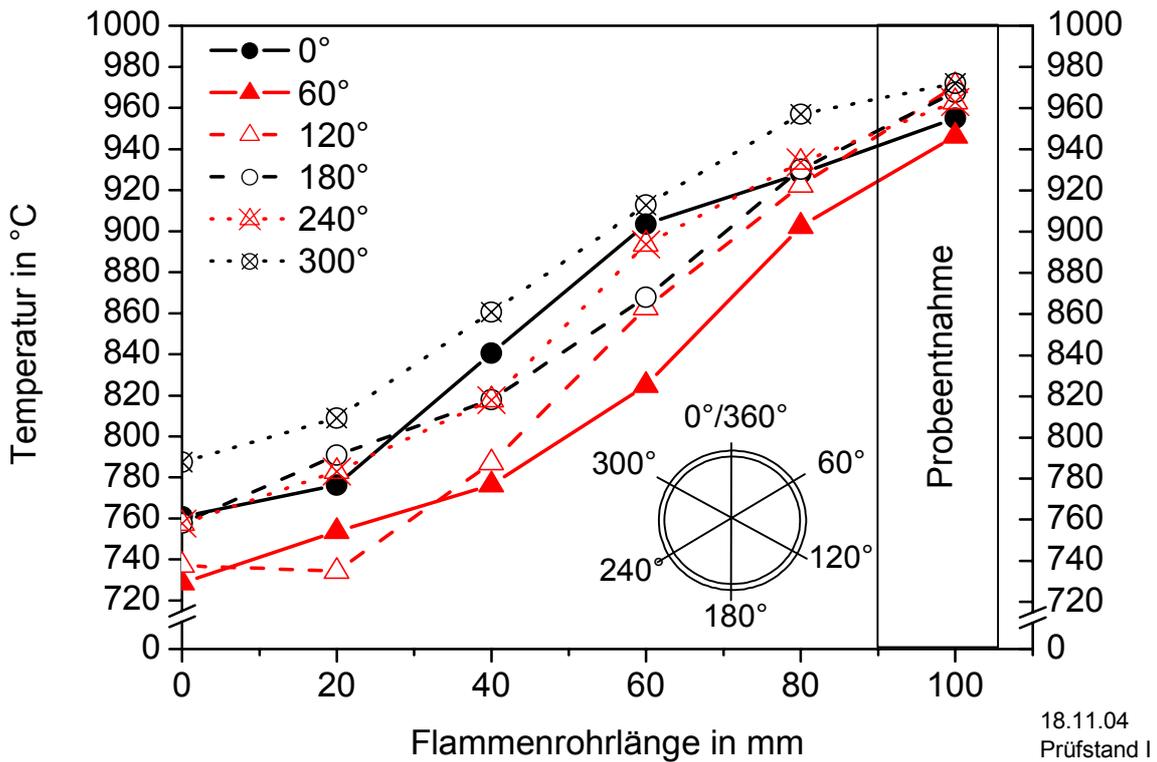


Abbildung 4.8: Temperaturverteilung in radialer und axialer Richtung bei  $\vartheta_{\max} = 1050\text{ °C}$

Ausgehend von den Versuchsbedingungen bei einer Spitzentemperatur von  $1000\text{ °C}$ , wurde die Einstellung einer maximalen Temperatur von  $950\text{ °C}$  am Flammenrohr Austritt durch Vergrößerung des Abstandes zwischen Flammenrohrende und Umkehrtopfboden vorgenommen. Die gemessenen Temperaturverläufe sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Über dem Flammenrohrumfang wurden Temperaturspreizungen bis  $60\text{ K}$  festgestellt. In Richtung Flammenrohr Austritt reduzieren sich die Temperaturdifferenzen auf ca.  $30\text{ K}$ .

Der Vergleich zwischen den Temperaturverläufen bei den Spitzentemperaturen  $950\text{ °C}$  und  $1000\text{ °C}$  zeigt, dass bei der niedrigeren Temperatur von  $950\text{ °C}$  der Temperaturanstieg bis zum Flammenrohrende steil ist. Im Unterschied dazu bildet sich bei der Spitzentemperatur von  $1050\text{ °C}$  am Flammenrohrende ein Temperaturmaximum aus und die Temperaturdifferenzen in tangentialer Richtung sind geringer.

Bei dem Versuch mit einer Spitzentemperatur von  $950\text{ °C}$  wurden Werkstoffproben für die metallographische Untersuchung aus dem Bereich des Flammenrohrendes entnommen. In der Abbildung 4.9 ist dieser Bereich mit einem Rechteck angedeutet.



18.11.04  
Prüfstand I

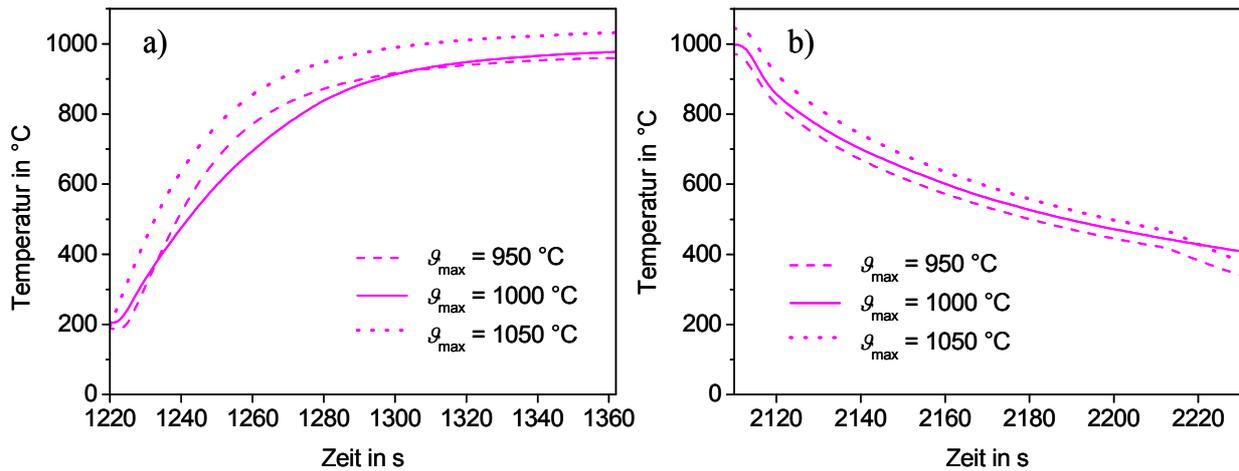
Abbildung 4.9: Temperaturverteilung in radialer und axialer Richtung bei  $\vartheta_{max} = 950\text{ °C}$

Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Versuchsreihen und der Temperaturen der untersuchten Werkstoffproben. Alle im Folgenden in dieser Arbeit angegebenen Temperaturen beziehen sich auf die in der Tabelle 4.2 aufgeführten Bezugstemperaturen, die den entsprechenden Temperaturbereichen zugeordnet wurden.

		Versuch mit Spitzentemperatur		
		950 °C	1000 °C	1050 °C
Flammenrohrende (Position C)	Temperaturbereich	945 °C ± 25 K	995 °C ± 15 K	-
	Bezugstemperatur	<b>950 °C</b>	<b>1000 °C</b>	-
Halbe Flammenrohrlänge (Position E)	Temperaturbereich	-	945 °C ± 35 K	1005 °C ± 15 K
	Bezugstemperatur	-	<b>950 °C</b>	<b>1000 °C</b>
Flammenrohranfang (Position A)	Temperaturbereich	-	900 °C ± 40 K	-
	Bezugstemperatur	-	<b>900 °C</b>	-

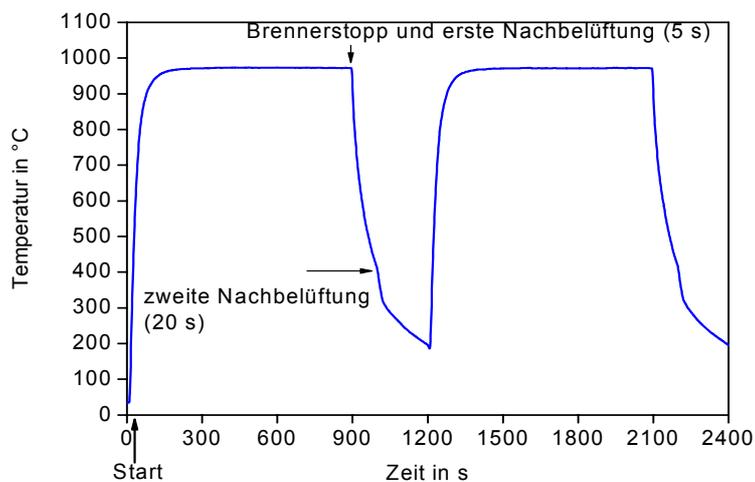
Tabelle 4.2: Übersicht der Temperaturen der metallographisch analysierten Proben

Abbildung 4.10 zeigt drei typische Aufheiz- und Abkühlkurven bei Spitzentemperaturen von 950 °C, 1000 °C und 1050 °C. Während der Aufheizphase beim Brennerstart stieg die Temperatur von 200 °C auf einen Nominalwert von 1000 °C im Mittel innerhalb von drei Minuten. Ähnliche Zeiten ergaben sich für die Aufheizung auf 950 °C und 1050 °C. Die Schwankungen in der Aufheizdauer, hervorgerufen durch unterschiedliche Strömungsverhältnisse und Temperaturdifferenzen in tangentialer Richtung, können in Bezug auf die Dauer der Versuche vernachlässigt werden. Beim Brennerstopp fiel die Werkstofftemperatur nach einer Minute in der Regel unter 600 °C ab.



**Abbildung 4.10: Typische Aufheiz- und Abkühlkurven am Flammenrohrende bei Spitzentemperaturen von 950 °C, 1000 °C und 1050 °C**

In der Abbildung 4.11 ist der Verlauf der Temperatur am Flammenrohrende für zwei Start/Stopp Zyklen des Brenners gezeigt.



**Abbildung 4.11: Temperaturverlauf am Flammenrohrende für zwei Start/Stopp Zyklen des Blaubrenners. Der erste Start ist ein Kaltstart.**

## 4.2 Gaszusammensetzung

Es wurden Messungen der Gasatmosphäre auf der Innenseite des Blaubrennerflammenrohres und Messungen der Abgaszusammensetzung des Blaubrenners und des Strahlungsbrenners durchgeführt. Wie im vorherigen Kapitel bereits erwähnt wurde, finden im Flammenrohr des Blaubrenners gleichzeitig die Mischung des Öldampfes mit der Verbrennungsluft und die Verbrennung dieses Gemisches statt. Bei einem inhomogenen Mischvorgang sind lokale Unterschiede der Gaszusammensetzung möglich, welche die Korrosion auf der Innenseite des Flammenrohres beeinflussen. Aus diesem Grund wurden Messungen der Gasatmosphäre an der Innenseite des Flammenrohres durchgeführt. Bedingt durch die Abgasrezirkulation ist die Außenseite des Flammenrohres dem Abgas nach vollständiger Verbrennung ausgesetzt. Beim Strahlungsbrenner dagegen ist die Verbrennung räumlich von der Verdampfungs- und Mischungszone getrennt. Beim Ausströmen aus der porösen Brenneroberfläche, oberhalb welcher die Verbrennung stattfindet, ist das Öldampf-Luft-Gemisch weitgehend homogen. Es findet keine Rezirkulation von außen in das Flammenrohr statt. Ausgehend von einem homogenen Gemisch, welches in dem dünnen Flammentepich über der Oberfläche verbrannt wird, wurde keine Messung der Gasatmosphäre in der Nähe der Oberfläche vorgenommen.

### 4.2.1 Messung der Gasatmosphäre im wandnahen Bereich des Flammenrohres beim Blaubrenner

Mittels einer Rohrsonde aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 2 mm wurde die Gaszusammensetzung auf der Innenseite des Flammenrohres während des Betriebes in axialer und tangentialer Richtung gemessen. Eine Verschiebevorrichtung ermöglichte die Messungen in Abständen von 20 mm entlang des Flammenrohres. Über den Flammenrohrumfang wurde, ähnlich wie bei den Temperaturmessungen, in einem Winkel von 60 ° in sechs tangentialen Positionen gemessen. Es wurde die Konzentration von Sauerstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und von Kohlenwasserstoffen, umgerechnet in Propanäquivalenten, bestimmt (Abbildung 4.12).

Die Messungen der Gasatmosphäre im Flammenrohr haben gezeigt, dass diese örtlich stark variierte. Für Axialpositionen zwischen 0 mm und 40 mm lag die gemessene Sauerstoffkonzentration bei 60 ° und 240 ° in tangentialer Richtung unterhalb der Nachweisgrenze des Analysators von 0,0125 Vol. % Sauerstoff.

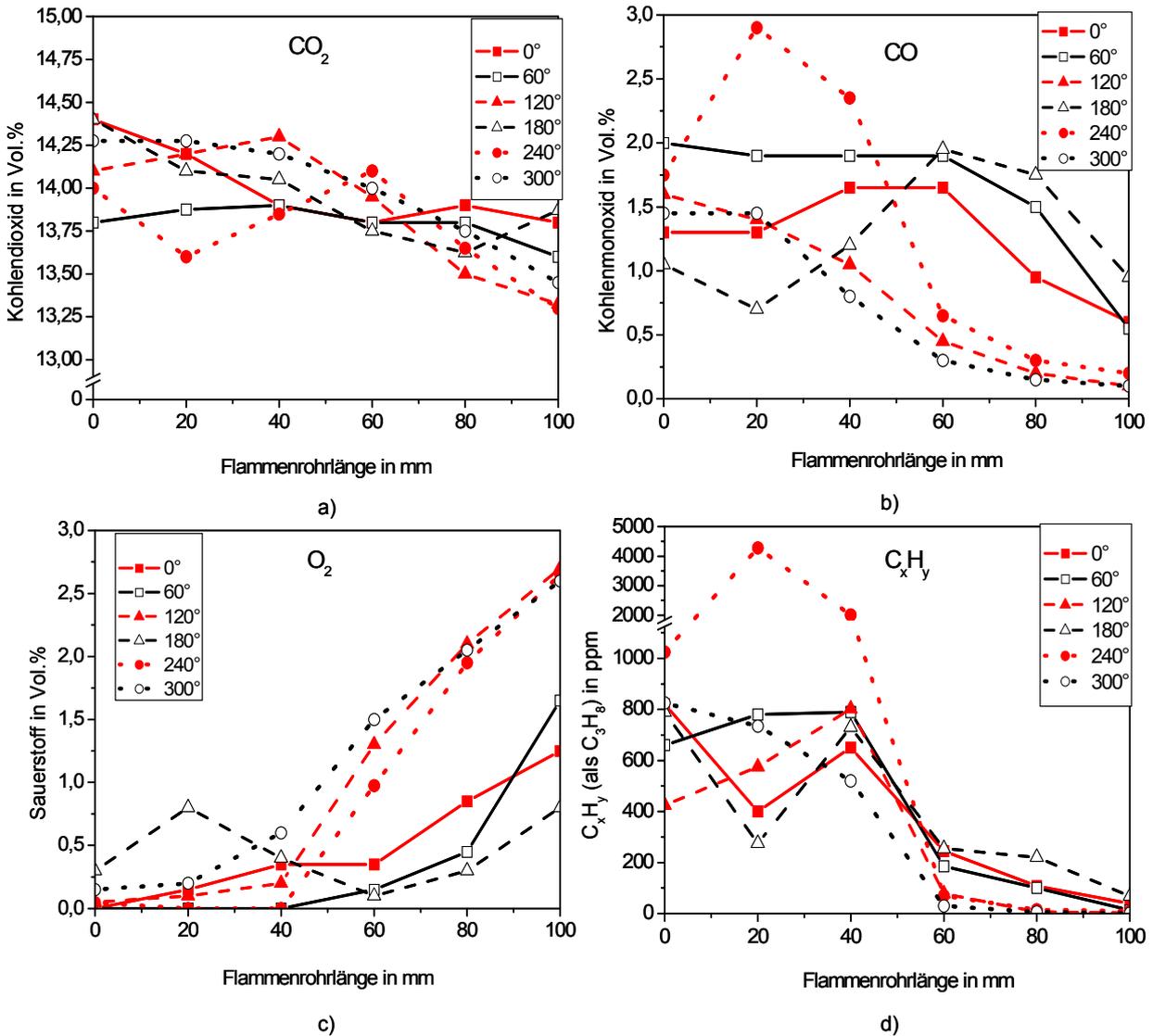


Abbildung 4.12: Gemessene Gaszusammensetzung in tangentialer und axialer Richtung bei  $\vartheta_{\max} = 1000\text{ °C}$ : a)  $\text{CO}_2$ , b)  $\text{CO}$ , c)  $\text{O}_2$ , d) Kohlenwasserstoffe in Propanäquivalent

#### 4.2.2 Abgaszusammensetzung

Der Strahlungsbrenner wurde bei einem mittleren Luftverhältnis  $\lambda = 1,4$  betrieben. Die typische trockene Abgaszusammensetzung enthielt zwischen 10,5 Vol. % und 12 Vol. %  $\text{CO}_2$ , 3 Vol. %  $\text{O}_2$  maximal 30 ppm  $\text{NO}_x$  und bis zu 50 ppm  $\text{CO}$ . Im trockenen Abgas des Blaubrenners wurden  $13,4 \pm 0,2$  Vol. %  $\text{CO}_2$ , 3 Vol. %  $\text{O}_2$ , zwischen 50 ppm und 70 ppm  $\text{NO}_x$  und maximal 5 ppm  $\text{CO}$  gemessen. Die wichtigsten Charakteristiken der benutzten Heizöle sind in der Tabelle 9.8 und Tabelle 9.9 im Anhang aufgeführt.

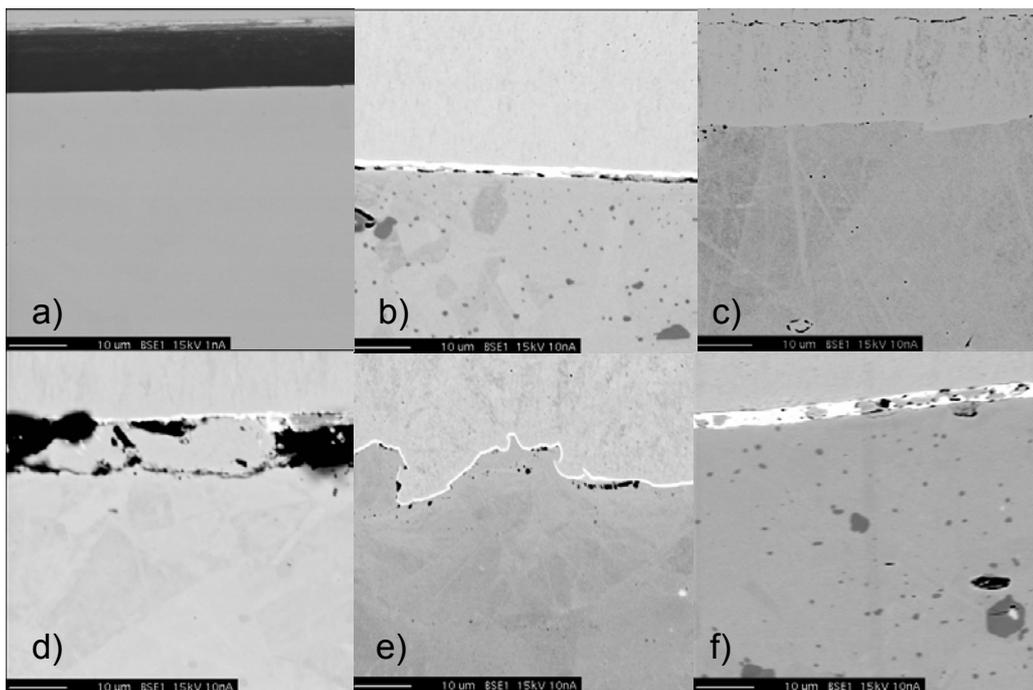
## 5 Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen der Legierungen

Die metallographischen Untersuchungen der Werkstoffe lieferten wichtige Informationen für die Charakterisierung der Oxidschicht und ermöglichten Aussagen über den Einfluss verschiedener Parameter auf ihre Struktur und Wachstumskinetik. Es wurden Untersuchungen im Querschliff und entlang der Probenoberflächen durchgeführt.

### 5.1 Ergebnisse der Untersuchungen am Flammenrohr des Blaubrenners

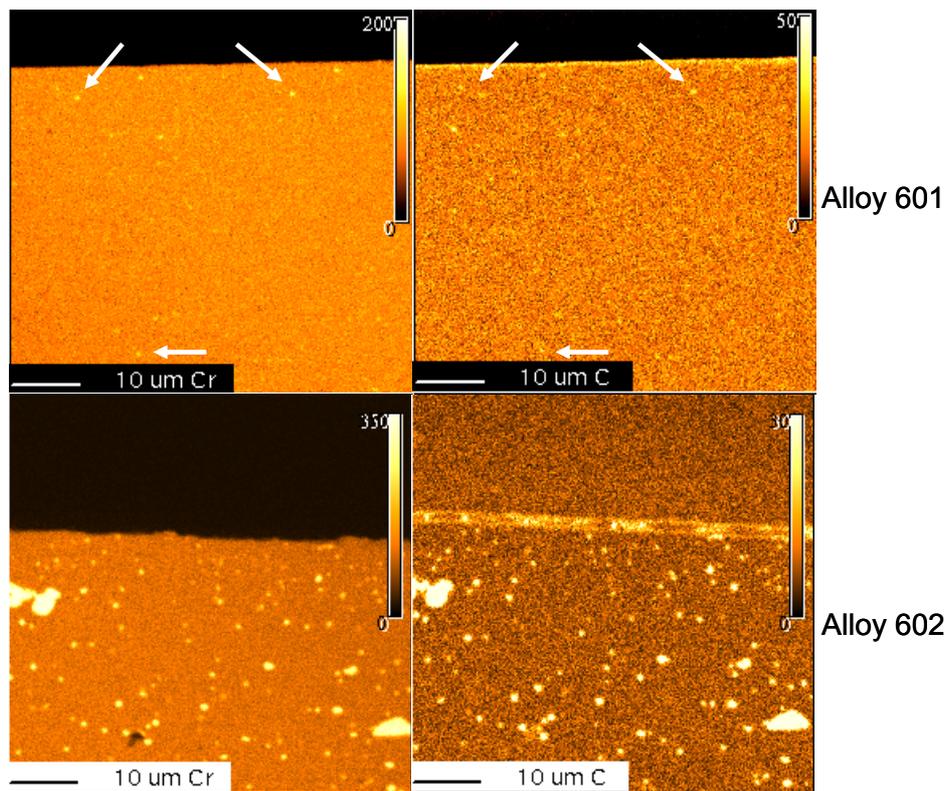
#### 5.1.1 Oberflächenbeschaffenheit und Materialgefüge der Werkstoffe im Ausgangszustand

Die BSE-Bilder der Werkstoffe Alloy 601, 602, 603 und 617 im Ausgangszustand nach dem Rollen sind in der Abbildung 5.1 a) bis d) gezeigt. Daraus ist ersichtlich, dass die Oberfläche dieser Werkstoffe glatt war. Im Unterschied dazu wurden auf Alloy 693 glatte und raue Bereiche vorgefunden (Abbildung 5.1 e), f)).



**Abbildung 5.1:** BSE Bilder der Werkstoffe im Anfangszustand: a) Alloy 601, b) Alloy 602, c) Alloy 603, d) Alloy 617, e) und f) Alloy 693. Abbildungen a) bis e): Bilder der Stellen für die Elementverteilungsmessungen, Abbildung f): Bild der Stelle für Linienprofilmessung. Bei Alloy 601 und Alloy 617 war zwischen Werkstoff und Einbettmasse ein Spalt entstanden, der sich bei Alloy 617 mit Partikeln der Einbettmasse füllte. Auf der Oberfläche der Werkstoffe ist eine dünne Goldschicht erkennbar (im Bild hell erscheinend), welche bei der Probenpräparation aufgetragen wurde.

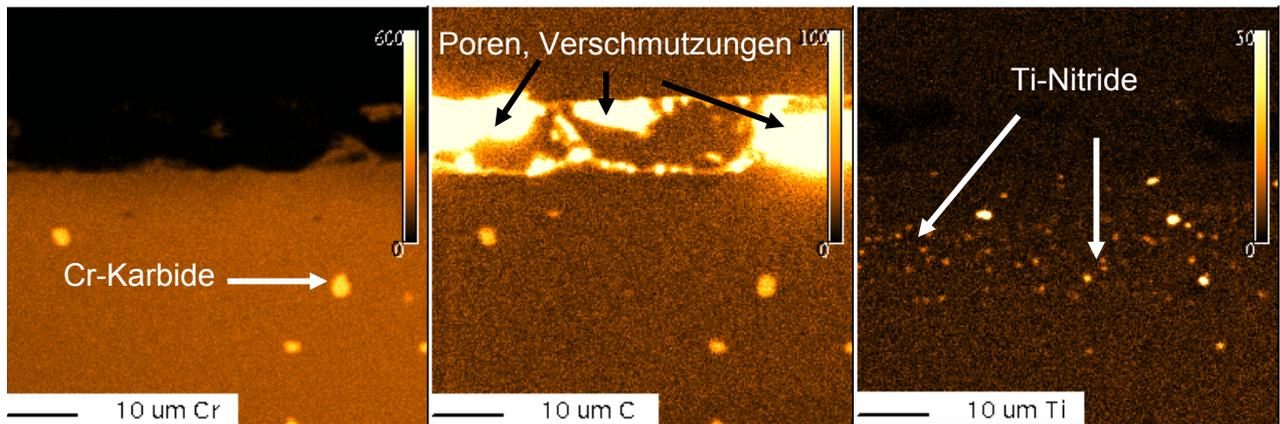
Im BSE Bild für Alloy 601 erscheint die Werkstoffmatrix nahezu frei von Ausscheidungen. Die Elementverteilungsbilder für Cr und C zeigten jedoch die Anwesenheit sehr feiner Chromkarbide (Abbildung 5.2). Auch beim Alloy 602 (Abbildung 5.1 b)) wurde beim Betrachten der Elementverteilungsbilder (Abbildung 5.2) deutlich, dass es sich bei den kleinen globularen Ausscheidungen um Chromkarbide handelte. Dagegen war die Bestimmung der qualitativen Zusammensetzung der wenigen, im BSE Bild von Alloy 603 (Abbildung 5.1 c)) sichtbaren Ausscheidungen, nicht möglich.



**Abbildung 5.2:** Verteilung der chemischen Elemente Cr und C für Alloy 601 und Alloy 602 im Ausgangszustand

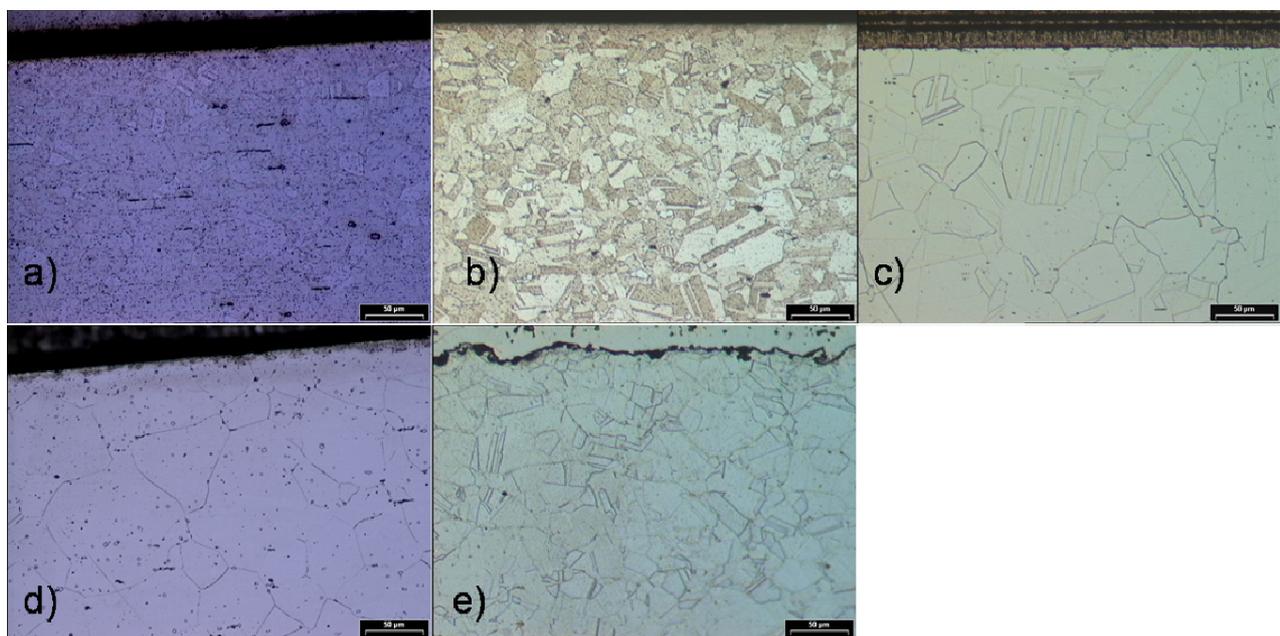
Aus den Verteilungsbildern der Elemente Cr, C und Ti für Alloy 617 (Abbildung 5.3) im Ausgangszustand wurde ersichtlich, dass in der Werkstoffmatrix dieser Legierung Chromkarbide sowie feine Titanitridausscheidungen präsent waren.

Weiterhin wurden globulare Ausscheidungen im BSE Bild der Linienprofilmesstelle von Alloy 693 (Abbildung 5.1 f)) sichtbar. Da das Linienprofil abseits der Ausscheidungen verlief, konnten sie nicht identifiziert werden. Auf Grund der ähnlichen qualitativen Zusammensetzung von Alloy 602 und Alloy 693 wurde davon ausgegangen, dass es sich hierbei auch um Chromkarbide handelt. Die erwähnten Ausscheidungen wurden im Elementverteilungsbild nicht beobachtet (Abbildung 5.1 e)).



**Abbildung 5.3:** Verteilungsbilder der Elemente Cr, C und Ti im Querschliff von Alloy 617 im Ausgangszustand

Die Ätzbilder in der Abbildung 5.4 zeigen das Gefüge und die Korngröße der Werkstoffe im Ausgangszustand. Bei Alloy 601 und Alloy 602 wurde im Vergleich der Werkstoffe die feinste Kornstruktur nachgewiesen. Etwas gröber war die Kornstruktur von Alloy 693. Bei Alloy 603 und Alloy 617 wurden die größten Körner beobachtet.



**Abbildung 5.4:** Ätzbilder der Werkstoffe im Rohzustand: a) Alloy 601, b) Alloy 602, c) Alloy 603, d) Alloy 617, e) Alloy 693

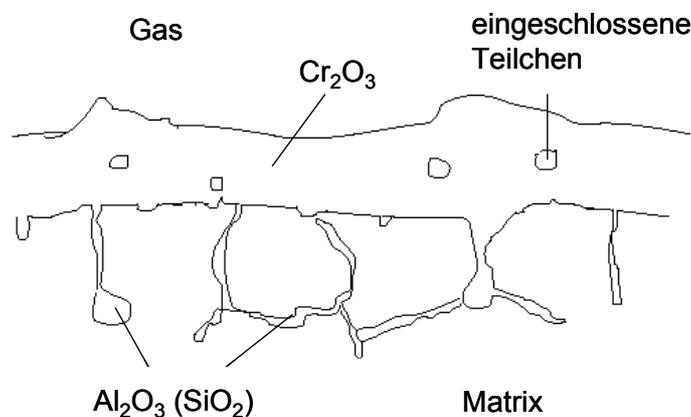
### 5.1.2 Schichtaufbau nach Versuchszeiten bis 500 h

Für die Untersuchungen des Schichtaufbaus wurden Proben der Werkstoffe Alloy 602, 603 und 693 nach 50 Betriebsstunden und der Werkstoffe Alloy 601 und 617 nach 500 Betriebsstunden entnommen. Sie stammten aus den Bereichen A, E und C des Flammenrohres und entsprachen folgenden in der Tabelle 5.1 aufgeführten Temperaturen:

	Alloy 601	Alloy 602	Alloy 603	Alloy 693	Alloy 617
900 °C		50 h	50 h	50 h	
950 °C	500 h				500 h
1000 °C	500 h	50 h	50 h	50 h	

**Tabelle 5.1:** Betriebszeiten und Temperaturen der Werkstoffproben zur Untersuchung des Schichtaufbaus. Die Probe Alloy 617 (grau hinterlegt) stammt aus einem Versuch mit Spitztemperatur 950 °C am Flammenrohrende, alle anderen Proben aus Versuchen bei Spitztemperatur 1000 °C am Flammenrohrende.

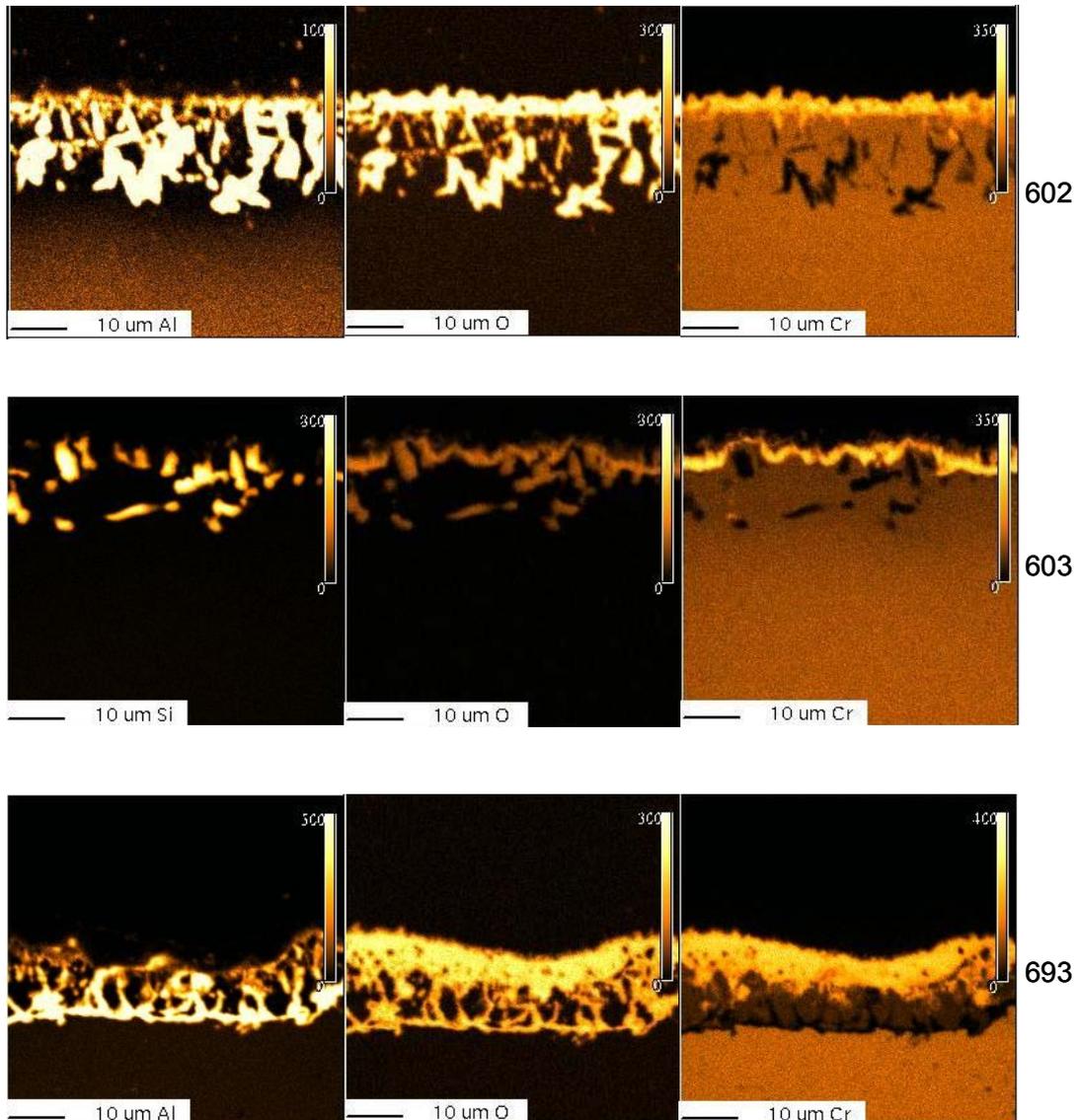
Die Versuche wurden mit Standardqualität Heizöl El (1700 mg/kg S) und einem Betriebszyklus entsprechend der Abbildung 3.2 durchgeführt. In der Abbildung 5.5 ist der typische Schichtaufbau schematisch dargestellt.



**Abbildung 5.5:** Schematischer Schichtaufbau

Es bildete sich eine äußere Schicht aus  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und darunter eine Zone mit Ausscheidungen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (auf Alloy 601, 602, 617 und Alloy 693) oder  $\text{SiO}_2$  (Alloy 603). Bei allen Werkstoffen wurden in der Chromoxidschicht eingeschlossene Teilchen beobachtet, welche an Chrom verarmt und zugleich reich an Nickel und Eisen waren. Anhand von Linienprofilen wurde ihre typische Zusammensetzung von ca. 8 Masse-% Cr, 13 Masse-% Fe und 78 Masse-% Ni bestimmt. Die Welligkeit der Werkstoffoberfläche war gering. Vereinzelt wurden Vertiefungen/Ausbeulungen mit einer Tiefe/Höhe  $< 50 \mu\text{m}$  beobachtet.

Der Aufbau von Alloy 602, 603 und 693 nach 50 Stunden bei 1000 °C ist in Abbildung 5.6 und Abbildung 5.7 a) bis c) dargestellt. Die dünnste Chromoxidschicht bildete sich auf Alloy 603 gefolgt von Alloy 602 und Alloy 693. Weiterhin wurde festgestellt, dass die Chromoxidschicht auf Alloy 603 nicht geschlossen war. Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 zeigen den Schichtaufbau von Alloy 601 und 617 nach 500 Betriebsstunden bei 1000 °C bzw. 950 °C.



**Abbildung 5.6:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Cr, Al, Si und O für die Werkstoffe Alloy 602, Alloy 603 und Alloy 693 nach 50 Stunden bei 1000 °C

Aluminiumoxid wuchs durch selektive Oxidation entlang von Korngrenzen in einer Zone unterhalb der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht in den Werkstoffen Alloy 601, 602 und 617. Es wurde beobachtet, dass sich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tendenziell in einem Abstand von der Chromoxidschicht bildete. Auch bei Alloy 693 wuchs Aluminiumoxid bei 1000 °C entlang von Korngrenzen. Die unter der Chromoxidschicht liegenden Körner mit einer Größe von ca. 8 µm waren von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  umschlossen. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Ausscheidungen bildeten eine überwiegend parallel zur Oberfläche gerichtete Schicht in einer Tiefe von ca. 10 µm unter der

Chromoxidschicht (siehe Abbildung 5.7 c)) und wirkten als Sperrschicht für Chromdiffusion aus der Werkstoffmatrix. Bei der fortlaufenden Oxidation wurde demzufolge Chrom aus den eingebetteten Körnern entzogen und in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  gebunden.

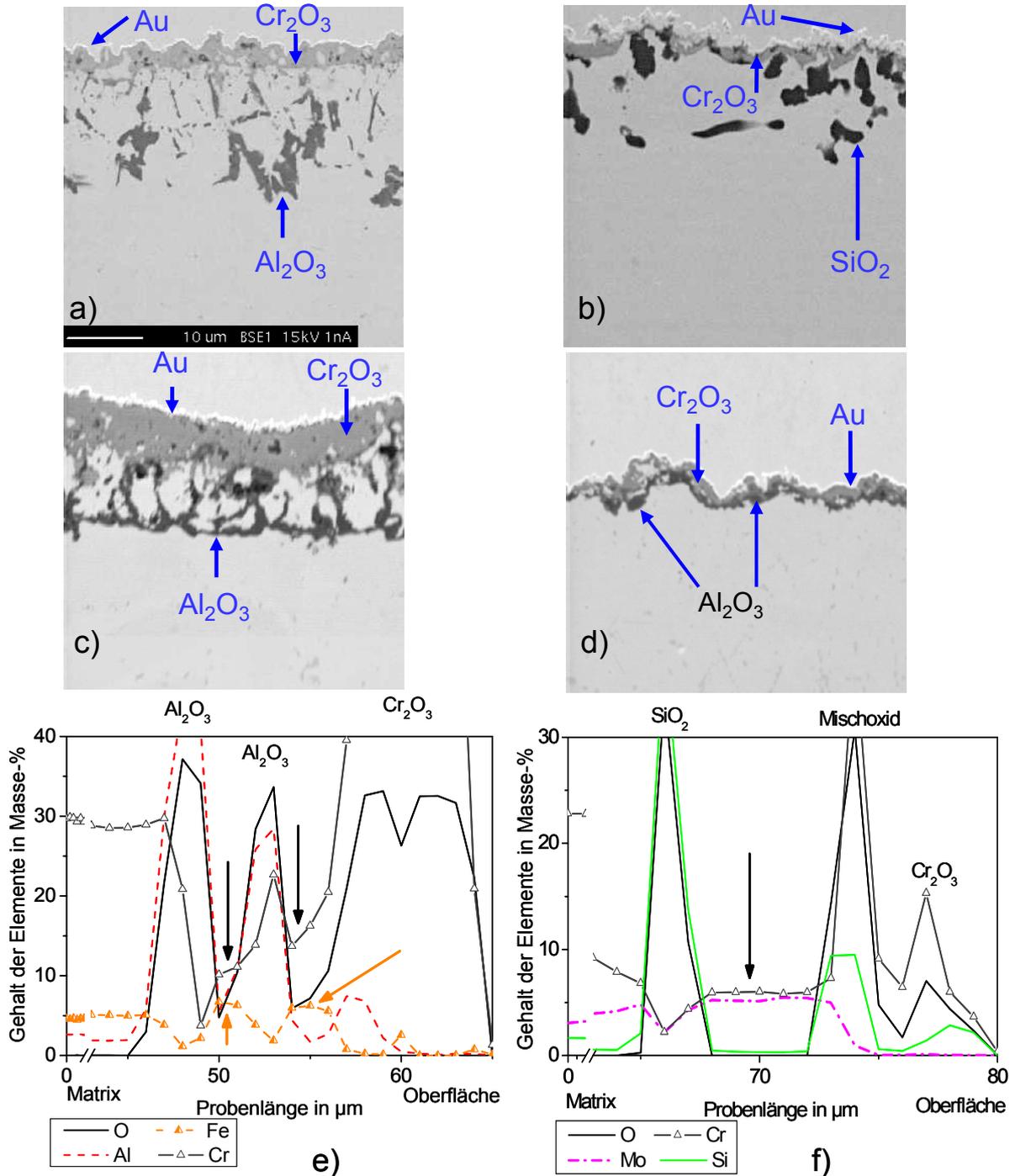
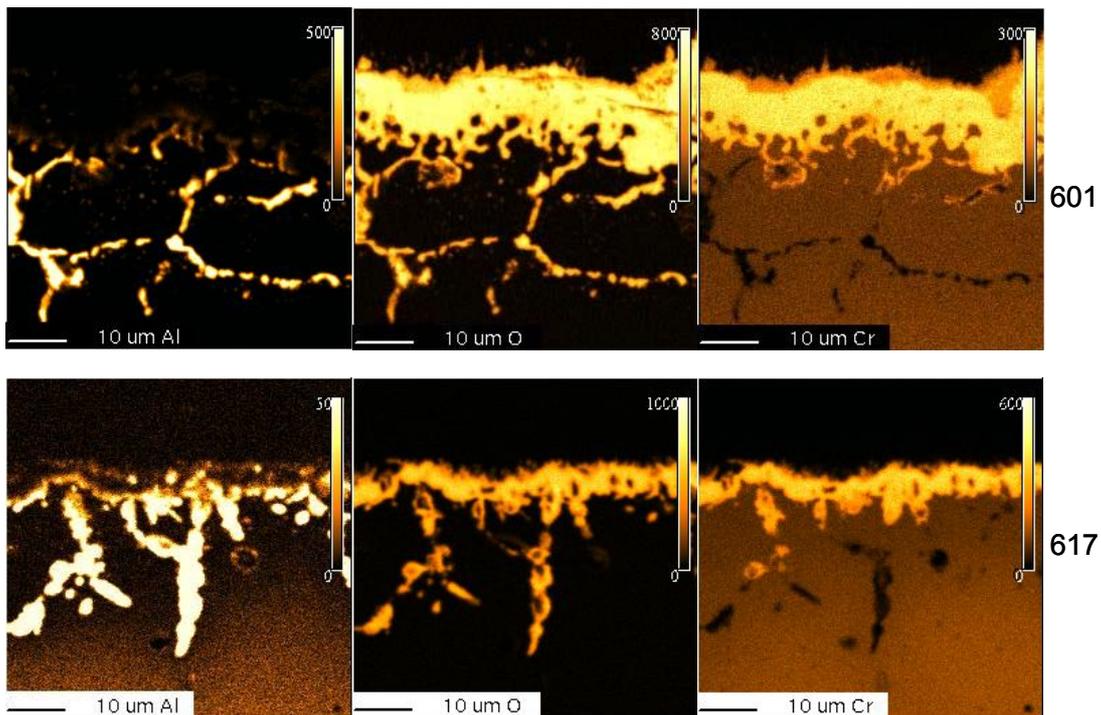


Abbildung 5.7: BSE Bilder der Werkstoffe a) Alloy 602, b) Alloy 603, c) Alloy 693 bei 1000 °C und d) Alloy 693 bei 900 °C sowie Linienprofile der Werkstoffe e) Alloy 693 und f) Alloy 603 bei 1000 °C nach 50 Stunden im Betrieb

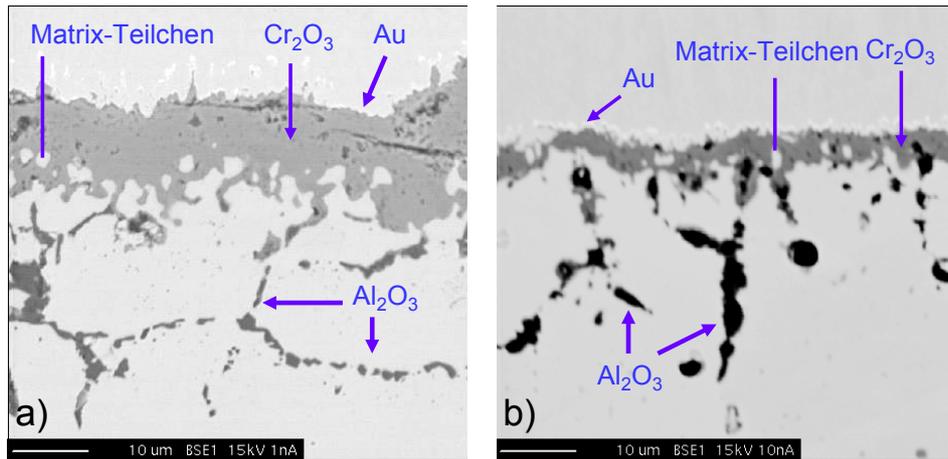
Die Cr-Verarmung der Körner ist im Elementverteilungsbild des Cr zu sehen. Die Linienprofile der chemischen Elemente (Abbildung 5.7 e)) zeigten, dass die von Aluminiumoxid umschlossenen Körner nur ca. 10 Masse-% bis 15 Masse-% Cr enthielten und einen höheren Eisengehalt (ca. 6 Masse-% Fe) als in der Werkstoffmatrix aufwiesen (siehe Abbildung 5.10 b)). Bei einer Temperatur von 900 °C wurden auf Alloy 693 Regionen mit der oben beschriebenen Aluminiumoxidverteilung beobachtet neben solchen, wo eine fast geschlossene Aluminiumoxidschicht direkt unter der Chromoxidschicht gebildet war (Abbildung 5.7 d)). Weiterhin zeigt der Vergleich der BSE Bilder in Abbildung 5.7 c) und Abbildung 5.7 d) den Einfluss der Temperatur auf das Wachstum der Oxidschicht auf Alloy 693: bei niedrigeren Temperaturen bildete sich eine dünnere Oxidschicht. Diese Tendenz wurde bei allen Legierungen beobachtet. Auf den Temperatureinfluss wird später detailliert eingegangen.

Auf Alloy 603 bildete sich eine stellenweise unterbrochene  $\text{SiO}_2$ -Schicht unterhalb der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht. Des Weiteren wurden Stellen mit innerer Oxidation von Silizium entlang von Korngrenzen beobachtet. In manchen Bereichen der Werkstoffproben wuchs  $\text{SiO}_2$ , ähnlich wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf Alloy 693, um die Matrixkörner ohne sie jedoch vollständig zu umschließen (Abbildung 5.7 b)). Obwohl die parallel zur Oberfläche gewachsenen Siliziumoxide keine Schicht bildeten, stellten sie, ähnlich wie beim Alloy 693, eine Sperrschicht für die Chromdiffusion zur Oberfläche dar. Im Linienprofilbild (Abbildung 5.7 f)) ist die daraus resultierende Chromverarmung der von Siliziumoxid umgebenen Matrixkörner deutlich zu erkennen.



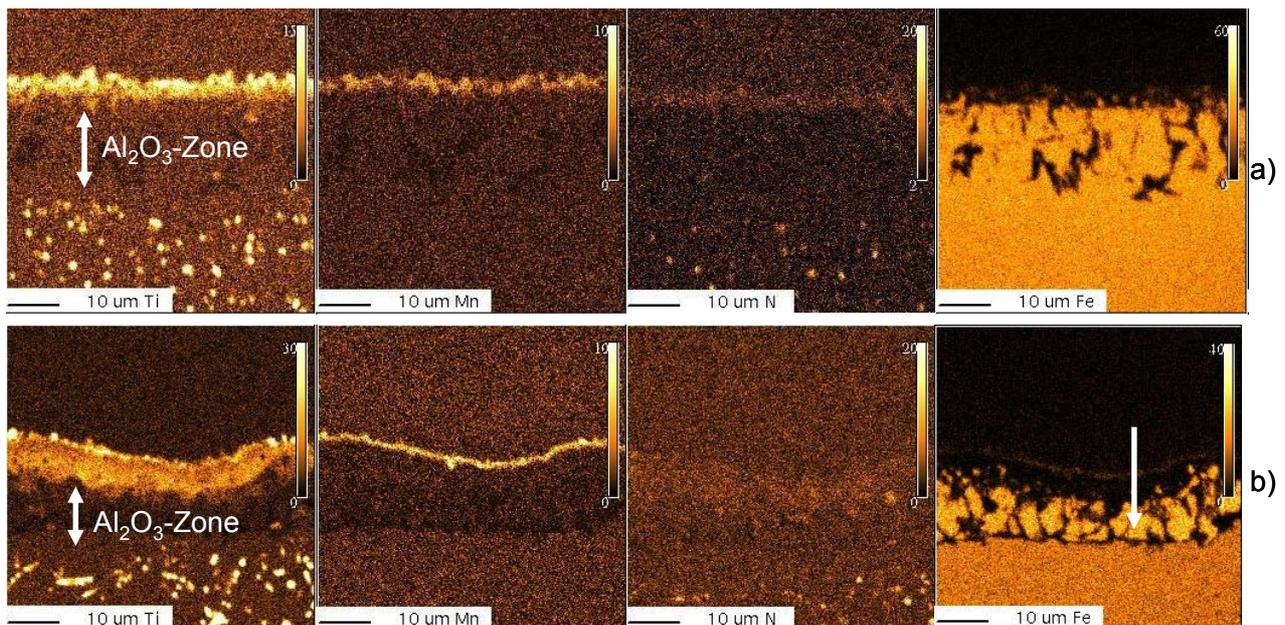
**Abbildung 5.8:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Cr, Al und O nach 500 h für Alloy 601 bei 1000 °C und Alloy 617 bei 950 °C

Auf Grund des vorliegenden Sauerstoffgradienten in der Werkstoffmatrix wurde beobachtet, dass sich in größeren Tiefen vorwiegend Aluminiumoxid gebildet hat, während Siliziumoxid in Bereichen näher zur Oberfläche entstand, da Silizium bei einem höherem Sauerstoffpartialdruck als Aluminium oxidiert.



**Abbildung 5.9:** BSE Bilder des Schichtaufbaus nach 500 Stunden für a) Alloy 601 bei 1000 °C, b) Alloy 617 bei 950 °C

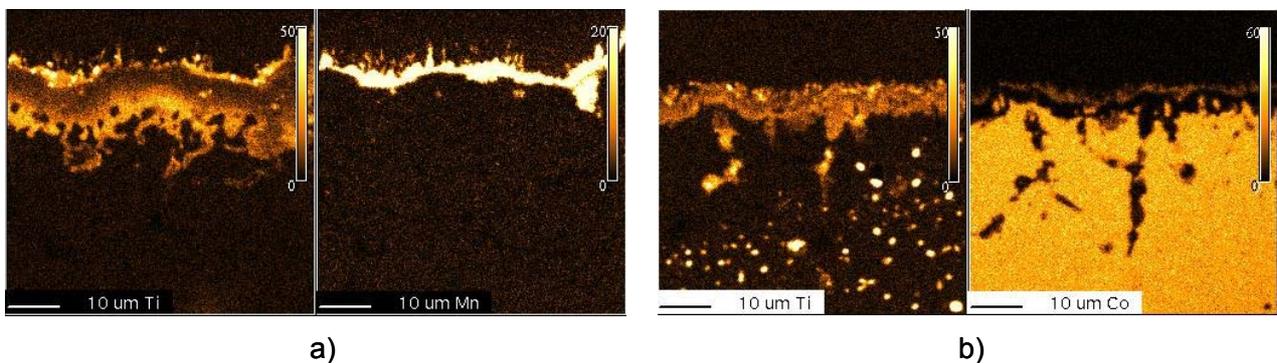
Bei Alloy 601, 602 und 693 wurden Mangan-Anreicherungen auf der Oberfläche beobachtet (Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 a)). Mangan kann durch die Chromoxidschicht diffundieren und auf der Oberfläche zwischen Oxidschicht und Gas  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ -Spinell bilden. Dieser Spinell hat, verglichen mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , eine weniger schützende Wirkung und neigt verstärkt zum Abplatzen [Li03]. Die Bildung dieses Spinells wurde nach 1000 Betriebsstunden auf der Oberfläche anderer Werkstoffe z.B. Edelstahl 310 oxidiert in Sauerstoff bei 1000 °C beobachtet [Stott89]. Anreicherung von Mangan auf der äußeren Chromoxidschichtoberfläche wurde auch nach 300 Stunden bei 600 °C unter Metal Dusting Bedingungen auf der Oberfläche von SS304 [Mülle01] und auf Edelstahl 310 nach 168 Stunden bei 600 °C in einer Atmosphäre aus  $\text{O}_2$  und 40 %  $\text{H}_2\text{O}$  beobachtet [Astem02].



**Abbildung 5.10:** Verteilung der chemischen Elemente Mn, Ti, N und Fe für die Werkstoffe a) Alloy 602 und b) Alloy 693 nach 50 Stunden bei 1000 °C

Mangan wurde beim Alloy 617 aufgrund seines niedrigen Gehaltes von maximal 0,2 Masse-% nicht analysiert.

Titan wurde in verschiedenen Tiefenzonen in den Werkstoffen Alloy 601, 602, 617 und 693 beobachtet (Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11). Eine Zone befand sich direkt auf der Oberfläche an der Grenze Oxid-Gas, wo sich eine dünne Titanschicht bildete. Beim Alloy 693 war Titan auf der Oberfläche zwischen Oxidschicht und Gas teilweise in Form von Titanoxiden gebunden. Weiterhin war Titan in der Chromoxidschicht verteilt oder reicherte sich an der Grenzfläche Chromoxidschicht-Matrix an. In einer weiteren Zone unterhalb der Aluminiumoxide wurden globulare Titanitride beobachtet. Diese bilden sich auf Grund der schnellen Diffusion des Stickstoffs aus der Gasatmosphäre in der Werkstoffmatrix. Bei dem Titantransport Richtung Oberfläche werden sie aufgelöst und es kommt zu einer Titananreicherung über der Chromoxidschicht.



**Abbildung 5.11: Verteilung der chemischen Elemente Ti, Mn und Co nach 500 Betriebsstunden für a) Alloy 601 bei 1000 °C und b) Alloy 617 bei 950 °C**

Im Elementverteilungsbild für Titan bei Alloy 601 waren keine globularen Titanitride sichtbar. Das Bild zeigt einen Ausschnitt der Probenfläche bis zu einer Tiefe von 50 µm unter der Oberfläche, in dem Aluminiumoxide vorlagen (siehe Abbildung 5.9 a)). Da globulare Titanausscheidungen bei den anderen Legierungen unterhalb der Aluminiumoxidzone präsent waren, wurde davon ausgegangen, dass sie bei Alloy 601 tiefer in der Werkstoffmatrix zu finden sind. Im Linienprofilbild der chemischen Elemente (Abbildung 5.12) wurden sie in einem Abstand von ca. 60 µm unter der Oberfläche nachgewiesen. Des Weiteren zeigte dieses Bild, dass der Eisengehalt in einer ca. 60 µm dicken Zone direkt unter der Chromoxidschicht kontinuierlich anstieg. Zugleich wurde Chrom in dieser Zone verbraucht. Weiterhin ist im BSE Bild von Alloy 601 zu erkennen, dass Aluminiumoxid entlang von Korngrenzen gewachsen ist und ein offenes Netz um die Körner gebildet hat. Es wurde davon ausgegangen, dass es sich hierbei um ein ähnliches Verhalten handelt, welches bereits für Alloy 693 und 603 beschrieben wurde, bei denen Matrixkörner von Aluminium- bzw. Siliziumoxid umschlossen wurden und an Chrom verarmten.

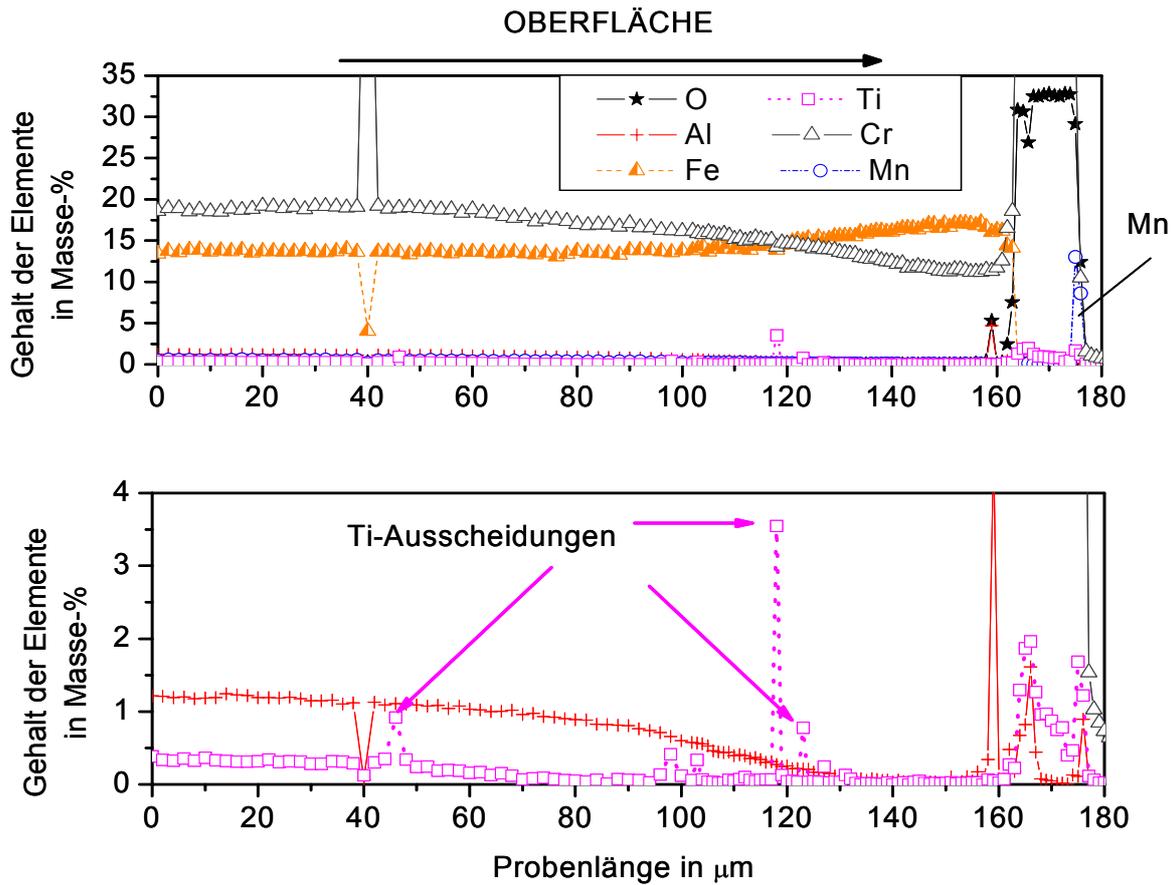
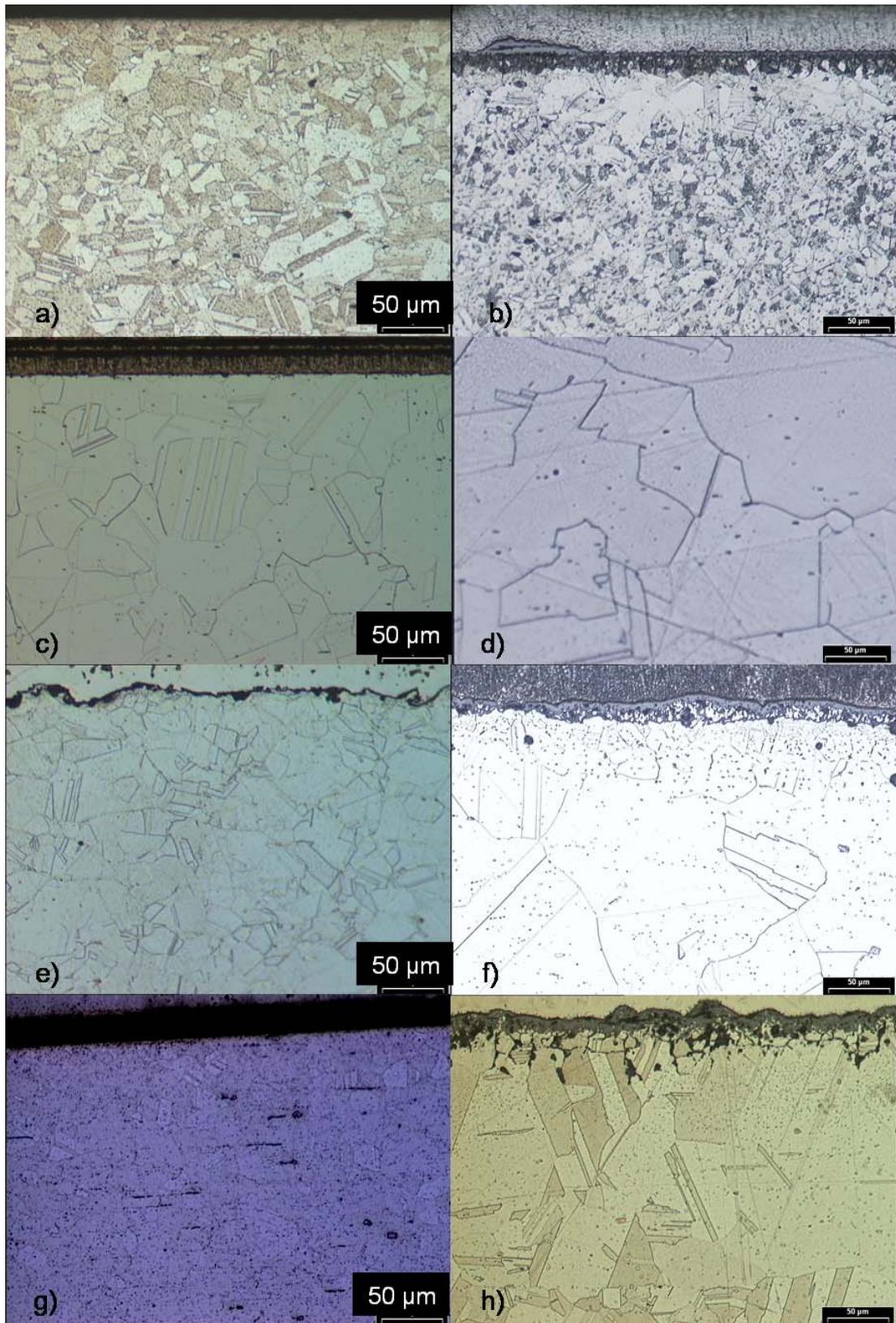


Abbildung 5.12: Linienprofil (Linescan) der chemischen Elemente im Querschliff von Alloy 601 nach 500 h bei 1000 °C

In der Abbildung 5.13 sind Querschliffe der geätzten Werkstoffproben Alloy 601, 602, 603 und 693 im Ausgangszustand und nach bis zu 500 Stunden Betriebsdauer gezeigt. Beim Alloy 602 wurde nach 50 Betriebsstunden keine Änderung der Korngröße festgestellt. Nach 50 Betriebsstunden waren feine Cr- und Ti-haltigen Ausscheidungen vorhanden. Chromkarbide waren bereits im Ausgangszustand im Gefüge nachgewiesen. Nach 50 h im Betrieb wurden beim Alloy 603 Partikel nachgewiesen, welche reich an Molybdän und Silizium waren. Da die im Ausgangszustand im Gefüge sichtbaren Ausscheidungen nicht analysiert wurden, konnte nicht festgestellt werden, ob es sich bei den nach 50 h beobachteten Ausscheidungen um neu gebildete oder in der Matrix bereits vorhandene Ausscheidungen handelte. Des Weiteren zeigen die Bilder auch andere Partikel, deren Zusammensetzung nicht untersucht wurde. Beim Alloy 603 wurden nach 50 h zum Teil größere Körner beobachtet, als im Ausgangszustand. Auf den Korngrenzen von Alloy 693 wurden nach 50 Betriebsstunden (Abbildung 5.13 f) die bereits im Ausgangszustand vorhandene Chromkarbide zusammen mit Titanitride beobachtet. Die Letzten waren auch in den Körnern verteilt. Weiterhin wurden nach 50 h Al-haltige Ausscheidungen nachgewiesen. Beim Alloy 693 waren nach 50 Betriebsstunden, vor allem in einem Abstand von ca. 50 µm unter der Oberfläche, größere Körner beobachtet, als im Ausgangszustand. Auch die Probe Alloy 601 hatte im Ausgangszustand feinere Kornstruktur, als diese nach 500 h.

Für Alloy 617 lagen keine Daten aus Ätzungen im Querschliff der Probe nach 500 h vor. Daher konnten keine Aussagen über die Art der Ausscheidungen und die Korngröße getroffen werden.



**Abbildung 5.13:** Bilder der geätzten Werkstoffe: Alloy 602 (a) und b)); Alloy 603 (c) und d)); Alloy 693 (e) und f)); Alloy 601 (g) und h)). Die linke Spalte (Bilder a), c), e), g)) zeigt die Werkstoffe im Rohzustand und die rechte Spalte nach 50 h (Bilder b), d), f)) und nach 500 h (Bild h)) bei 1000 °C.

### 5.1.3 Untersuchungen bei 980 °C bis 1010 °C (Langzeitversuch bei 1000 °C)

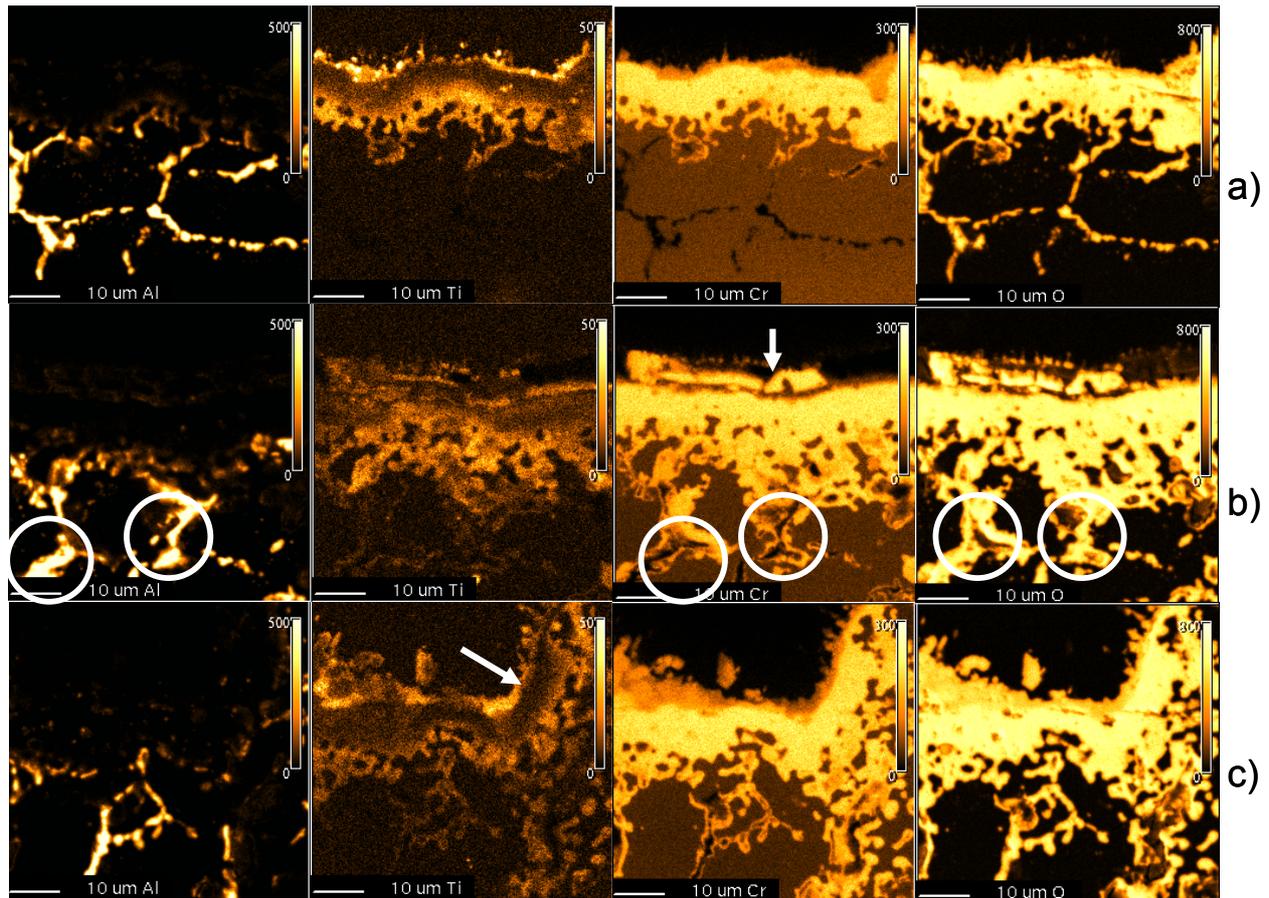
Die Werkstoffe wurden bei einer Spitztemperatur von 1000 °C (am Flammenrohrende) für verschiedene Betriebsdauern untersucht. Diese sind in Tabelle 5.2 dargestellt. Die tatsächliche Temperatur, der metallographisch untersuchten Proben lag zwischen 980 °C und 1010 °C (Abbildung 4.7, Tabelle 4.2, Position C).

Werkstoff	Alloy 601	Alloy 602	Alloy 603	Alloy 693	Alloy 617
Untersuchungsdauer, h		50	50	50	
	500	500	500	500	
	1000	1000	1000	1000	1170
	2000	2000	2000	2000	
		3000			

**Tabelle 5.2: Untersuchungsdauer der Werkstoffe bei einer Spitztemperatur von 1000 °C**

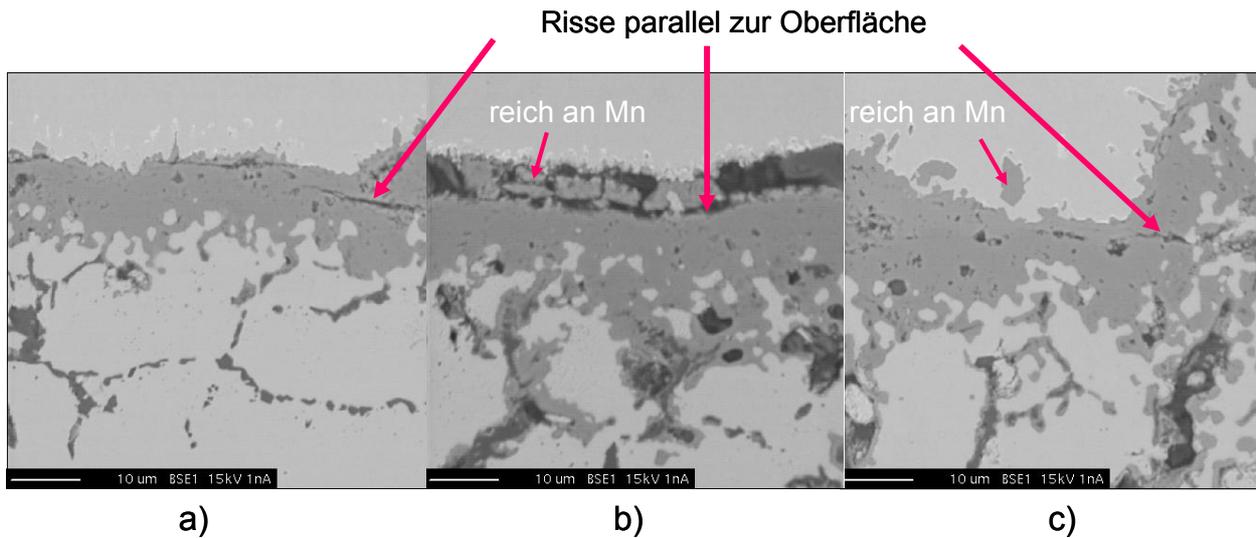
#### Alloy 601

Wie bereits im Kapitel 5.1.2 beschrieben wurde, bildete sich auf Alloy 601 nach 500 Betriebsstunden bei 1000 °C eine homogene etwa 10 µm dicke Chromoxidschicht, unter welcher Aluminiumoxid entlang von Korngrenzen ins Werkstoffinnere wuchs (Abbildung 5.14 a). Nach 1000 Stunden (Abbildung 5.14 b)) hatte die Dicke der Chromoxidschicht zugenommen. Schichtabplatzen setzte in diesem Zeitraum ein. Abgelöste Teile der Oxidschicht, wie im Bild mit dem Feil angedeutet, wurden sichtbar. Das Chromoxid löste sich nicht an der Grenze zwischen Oxidschicht und Matrix, sondern mitten in der Chromoxidschicht ab. Bereits nach 500 Betriebsstunden wurden parallel zur Oberfläche verlaufende Risse in der Chromoxidschicht beobachtet (Abbildung 5.15), welche einen möglichen Grund für die Ablösung von Teilen aus der Schicht waren. Nach 1000 h wuchs Chromoxid tiefer in die Werkstoffmatrix und umschloss dabei die gebildeten Aluminiumoxide. In Abbildung 5.14 b) sind diese Gebiete eingekreist.



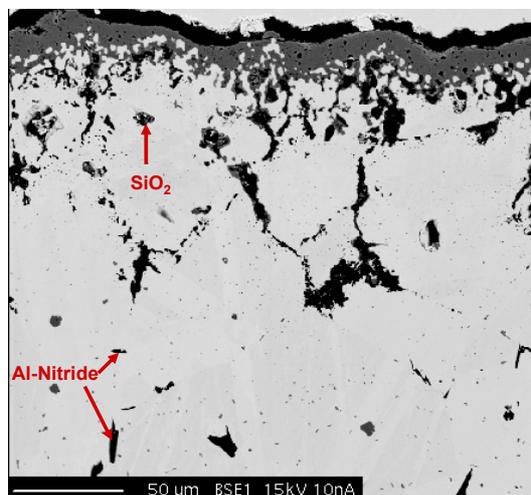
**Abbildung 5.14: Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 601 bei 1000 °C: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden**

Das in der Abbildung 5.16 gezeigte BSE Bild nach 1000 Betriebsstunden stellt einen größeren Probenausschnitt dar. Bei der Analyse ausgewählter Phasen wurden eine globulare  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidung im Bereich der Aluminiumoxidzone sowie mehrere Al-Nitridnadeln tiefer in der Werkstoffmatrix quantitativ nachgewiesen.



**Abbildung 5.15:** BSE Bilder von Alloy 601 nach a) 500 h, b) 1000 h, c) 2000 h bei 1000 °C

In der Abbildung 5.14 c) fällt die Welligkeit der Oberfläche des Werkstoffs nach 2000 Stunden auf (im Bild mit dem Pfeil angedeutet). Die Aufwellungen entstehen möglicherweise als Ergebnis der stellenweise abgeplatzten Oxidschicht. Eine andere Ursache hierfür kann in der massiven inneren Oxidation liegen, in Folge derer Druckspannungen entstehen und Teile der Matrix zur Oberfläche gedrückt werden, wobei diese stark aufgewölbt wird.



**Abbildung 5.16:** BSE Bild von Alloy 601 nach 1000 Stunden bei 1000 °C

Mit zunehmender Zeit wurde keine signifikante Änderung der Größe der in der Chromoxidschicht eingeschlossenen globularen Teilchen mit qualitativer Matrixzusammensetzung beobachtet.

Die Titan- und Manganverteilung in der Legierung war so wie bereits im Kapitel 5.1.2 für 500 Betriebsstunden beschrieben und änderte sich mit der Zeit nicht. Beim Mangan wurde beobachtet, dass die Dicke des Mangananreicherungsgebietes im Laufe der Zeit zugenommen hat. Nach 2000 Stunden haben

sich Mangan angereicherte Teilchen von der Oberfläche abgelöst (Abbildung 5.15 c)). Das Linienprofil der chemischen Elemente in der Abbildung 5.17 zeigt die Verarmungszonen der Legierungselemente Cr und Al nach 2000 Betriebsstunden.

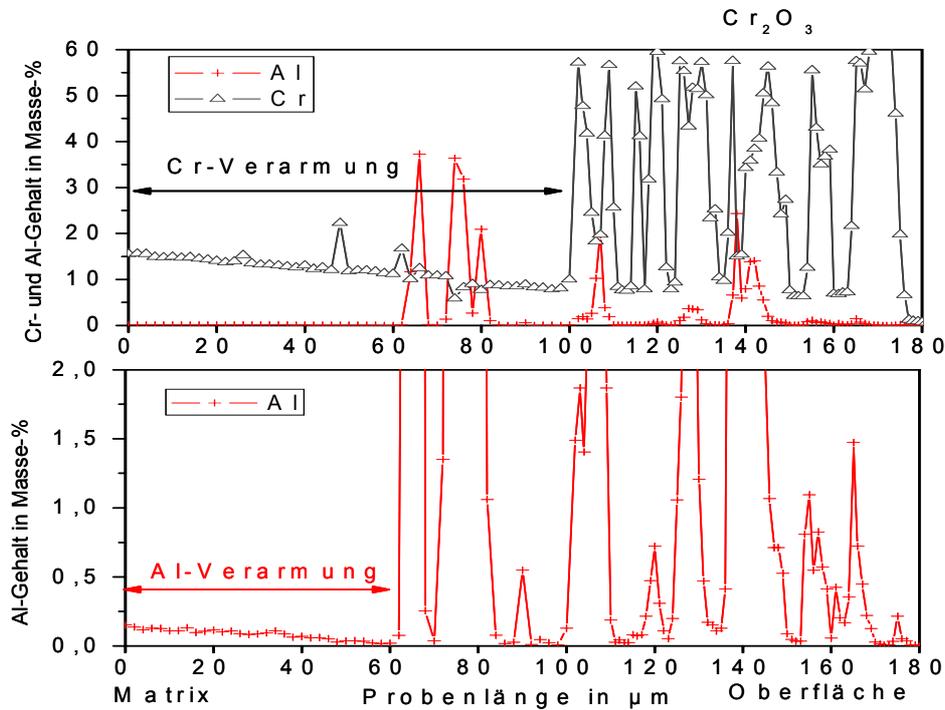


Abbildung 5.17: Linienprofil der chemischen Elemente im Querschliff des Alloys 601 nach 2000 Stunden

In der Abbildung 5.18 ist der Querschliff der geätzten Probe Alloy 601 nach 2000 Betriebsstunden dargestellt. Aus dem Bild ist eine Tiefe des Korrosionsangriffs im Werkstoff von ca. 400 µm abzulesen. Unter der Oxidationszone mit den in die Werkstoffmatrix hineinwachsenden Aluminiumoxiden wurde eine ca. 250 µm dicke aufgestickte Zone beobachtet.

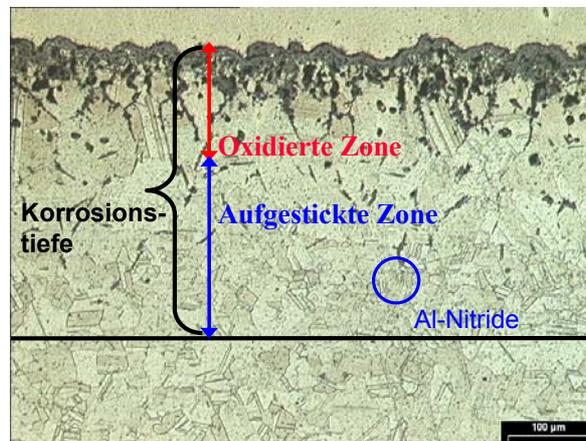


Abbildung 5.18: Tiefe des Korrosionsangriffs auf Alloy 601 nach 2000 Betriebsstunden

Charakteristisch für sie war die Bildung lanzettenförmiger Aluminiumnitride. Durch die innere Oxidation findet eine Volumenänderung der Werkstoffmatrix statt, welche einen möglichen Grund für die beobachtete Welligkeit der Oberfläche darstellt.

### **Alloy 602**

In Abbildung 5.19 ist die Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 602 nach verschiedenen Betriebszeiten dargestellt. Nach 500 Stunden (Abbildung 5.19 a)) wurde auf Alloy 602 eine dünnere Chromoxidschicht beobachtet als auf Alloy 601 nach der gleichen Betriebsdauer. Ab 1000 Betriebsstunden bildete das Chrom tiefer in der Matrix innere Oxide in direkter Nachbarschaft zu Aluminiumoxiden. Weiterhin trat bei Alloy 602, verglichen mit Alloy 601, eine tiefer reichende innere Aluminiumoxidation auf, welche sich mit der Zeit verstärkte. Mittels Phasenanalyse wurden bereits nach 1000 Stunden einzelne Aluminiumnitride identifiziert.

In der Chromoxidschicht waren Teilchen mit ähnlicher Zusammensetzung wie die Werkstoffmatrix eingebettet. Bis einschließlich 2000 Betriebsstunden traten sie, verglichen mit ihrer Position in Alloy 601, vermehrt in Bereichen näher zur Oberfläche des Werkstoffes auf. Die Querschliffbilder nach 2000 Betriebsstunden (Abbildung 5.19 c) und Abbildung 5.20 c)) zeigen größere eingebettete Teilchen als bei den anderen Betriebszeiten. Es wurde beobachtet, dass sich in der Oxidationszone ein Phasengleichgewicht zwischen Matrix, Chromoxid und Aluminiumoxid einstellte. Dieses Gleichgewicht war vorgegeben durch das Erreichen einer festen Matrixzusammensetzung in diesem Bereich. In der Abbildung 5.21 ist dieses Gleichgewicht anhand des Linienprofils der chemischen Elemente nach 1000 Betriebsstunden deutlich zu erkennen. Die Matrixteilchen, welche von Aluminiumoxid umschlossen oder in der Chromoxidschicht eingebettet waren, wiesen eine nahezu konstante Chrom- und Eisenkonzentration auf.

Mit zunehmender Betriebsdauer wurde ein kontinuierlicher Anstieg der Chromoxidschichtdicke beobachtet. Eine Ausnahme zeigt das BSE Bild nach 2000 h: die beobachtete Chromoxidschicht ist dünner als diese nach 1000 h. Bei diesem Bild könnte es sich um ein lokales Phänomen handeln. Ein anderer Grund für diese Erscheinung kann ein teilweises Abplatzen der Chromoxidschicht sein. In diesem Fall ist zu erwarten, dass sich die in der Chromoxidschicht eingebetteten Matrixteilchen näher zur Oberfläche befinden werden und die beobachtete Chromoxidschicht ähnlich wie in der Abbildung 5.19 c) gezeigt aussehen kann.

Im untersuchten Zeitrahmen bis 3000 Stunden wurden Titananreicherungen, ähnlich wie nach 50 Stunden, über der Chromoxidschicht beobachtet. In dem Elementverteilungsbild nach 500 Betriebsstunden (Abbildung 5.19) wurden auch globulare Titanitride unterhalb der Aluminiumoxidzone sichtbar. Sie bildeten sich in der Aluminium freien Zone und wurden daher mit dem Voranschreiten der inneren Aluminiumoxidation ab 1000 Betriebsstunden in den oberflächennahen Bereichen nicht beobachtet.

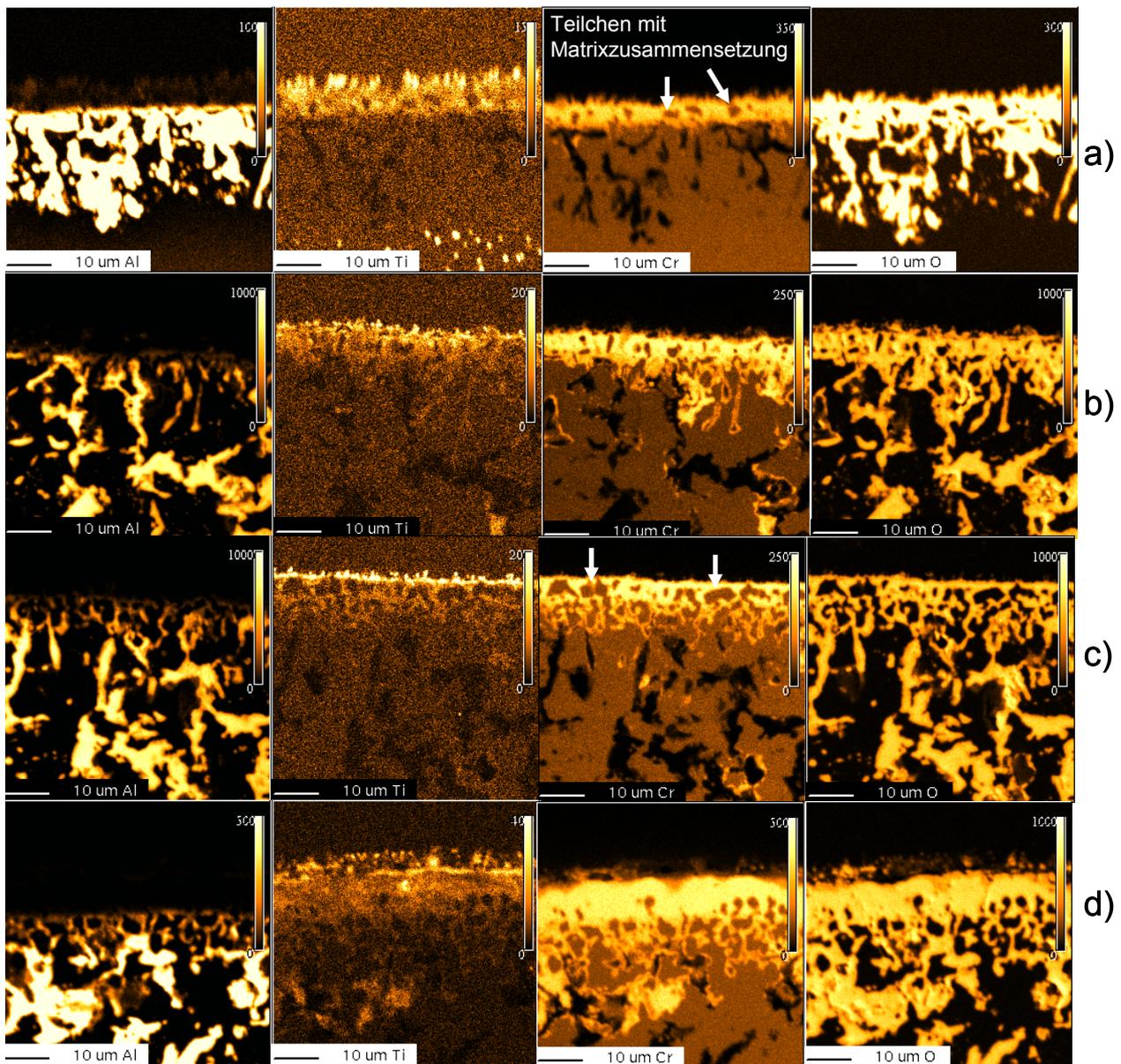


Abbildung 5.19: Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 602 bei 1000 °C: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden, d) nach 3000 Stunden

Bis einschließlich 3000 Stunden zeigte sich keine Aufwellung der Oberfläche verursacht durch Schichtabplatzen.

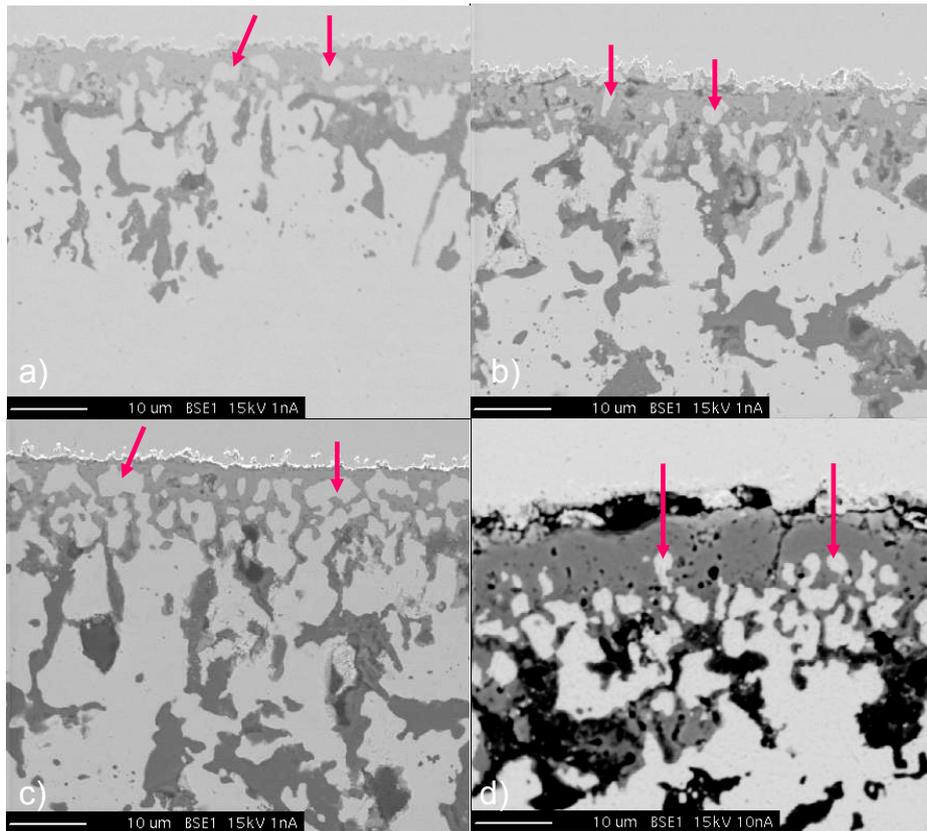


Abbildung 5.20: BSE Bilder von Alloy 602 nach a) 500 h, b) 1000 h, c) 2000 h, d) 3000 h bei 1000 °C

In Abbildung 5.22 ist das quantitative Linienprofil der chemischen Elemente an der Grenze Oxidschicht/Gasatmosphäre für Alloy 602 nach 3000 Betriebsstunden dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass sich an der Oxidoberfläche Titan, sowie Mangan und Eisen anreicherten. Das Eisen bildete teilweise Eisenoxide.

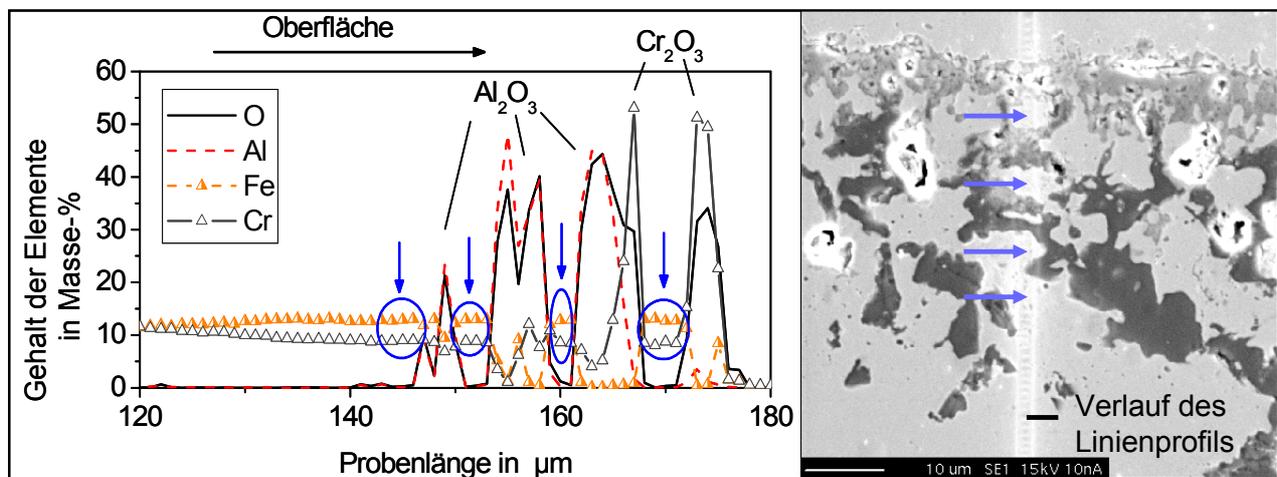


Abbildung 5.21: Linienprofil der chemischen Elemente (links) und SE Bild des Messbereiches (rechts) im Querschliff von Alloy 602 nach 1000 h bei 1000 °C

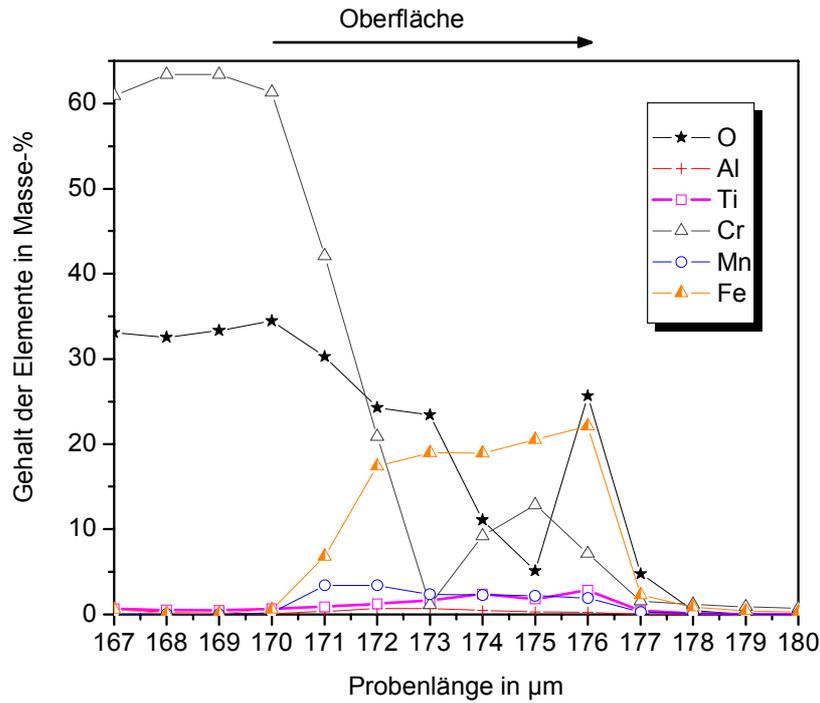


Abbildung 5.22: Linienprofil im Querschliff von Alloy 602 nach 3000 Betriebsstunden

Die im Ausgangszustand der Legierung nachgewiesenen globularen Chromcarbide (Abbildung 5.2) waren nach 3000 Betriebsstunden noch im Gefüge vorhanden (Abbildung 5.23 a)). Weiterhin wurden nach dieser Zeit unterhalb der Aluminiumoxidzone einzelne Aluminiumnitride beobachtet. In der Abbildung 5.23 b) ist ein Lichtmikroskopisches Bild des gesamten Querschnitts der Werkstoffprobe nach 3000 Betriebsstunden gezeigt.

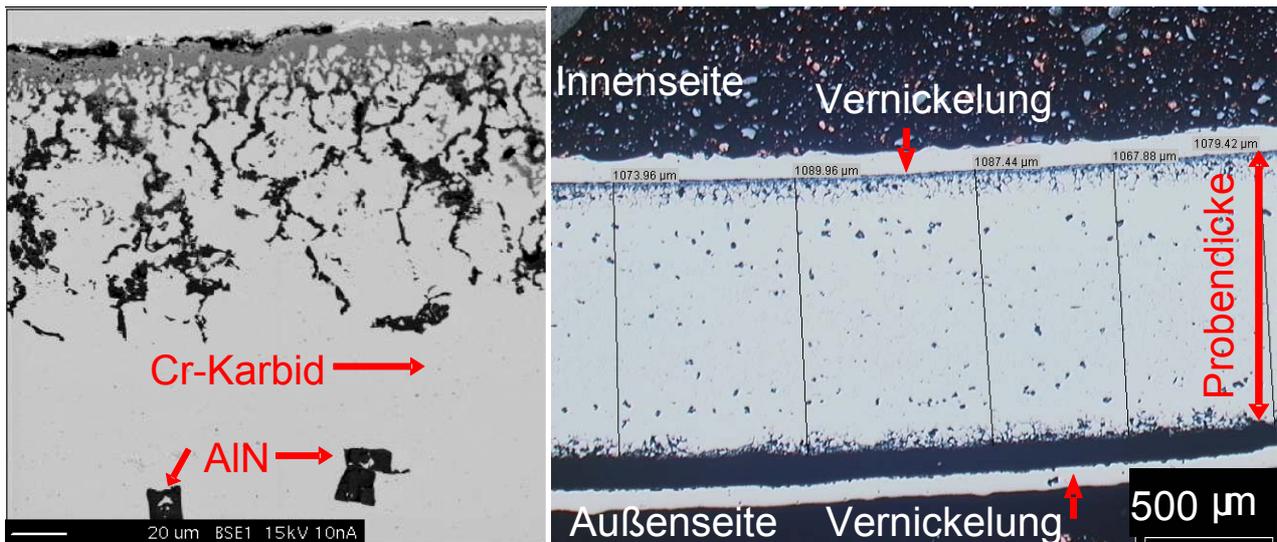
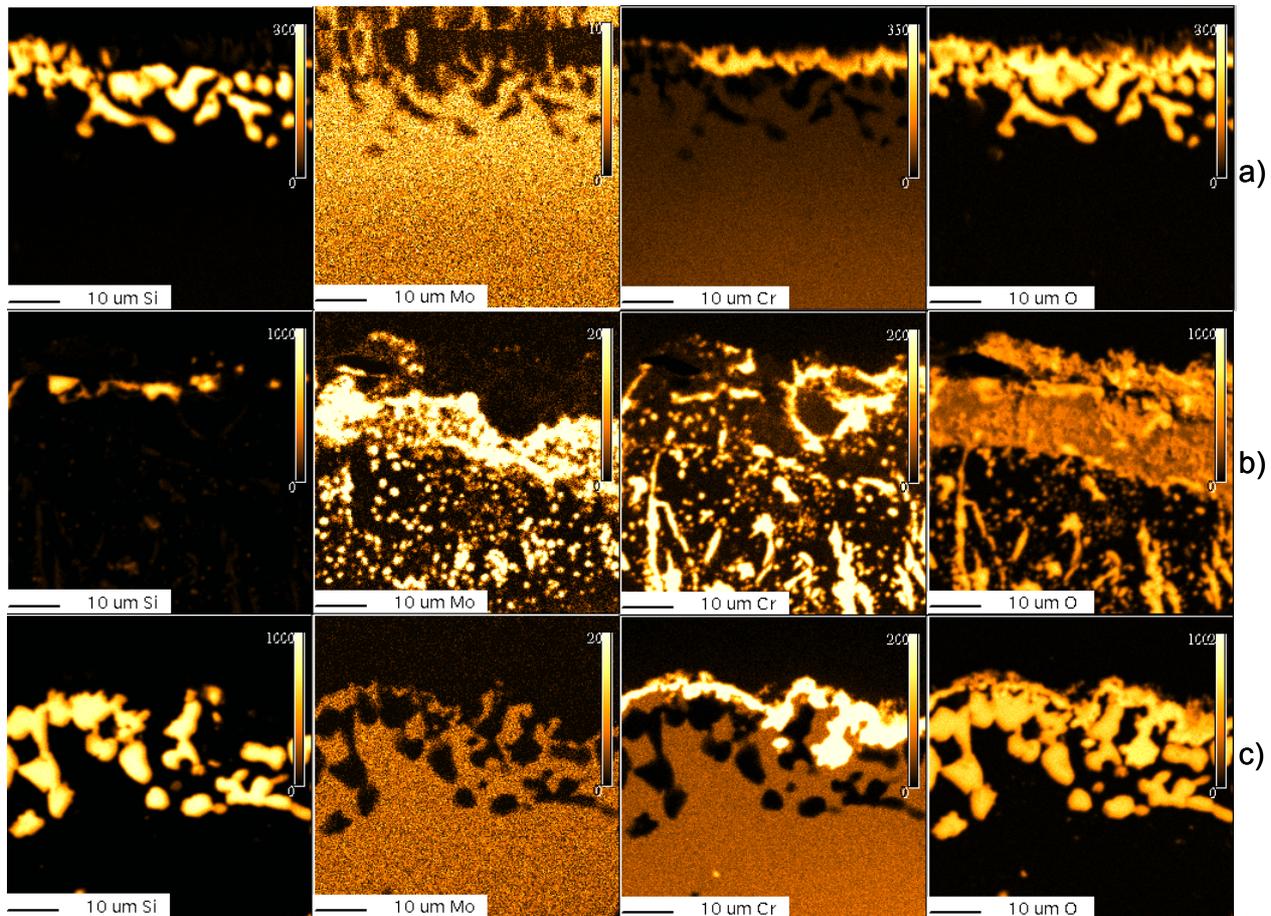


Abbildung 5.23: BSE Bild eines Teilbereiches (a) und Lichtmikroskopisches Bild des gesamten Querschnitts (b) der Werkstoffprobe Alloy 602 nach 3000 h

### Alloy 603

Der Schichtaufbau auf Alloy 603 nach 500 Stunden entsprach dem nach 50 Stunden beobachteten Aufbau (Kapitel 5.1.2). Es bildete sich eine dünne Chromoxidschicht. Lokal wurden Bereiche beobachtet, wo die Schichtdicke besonders klein war, wie auf der linken Seite im Cr-Bild in der Abbildung 5.24 a). Des Weiteren war die Oberfläche stellenweise sehr wellig (Abbildung 5.25 a)). Im BSE Bild nach 500 Stunden wurde keine innere Chromoxidation beobachtet (Abbildung 5.25 a)). Die Siliziumoxidausscheidungen unter der Chromoxidschicht waren nur teilweise zusammengewachsen und bildeten keine zusammenhängende Siliziumoxidschicht.



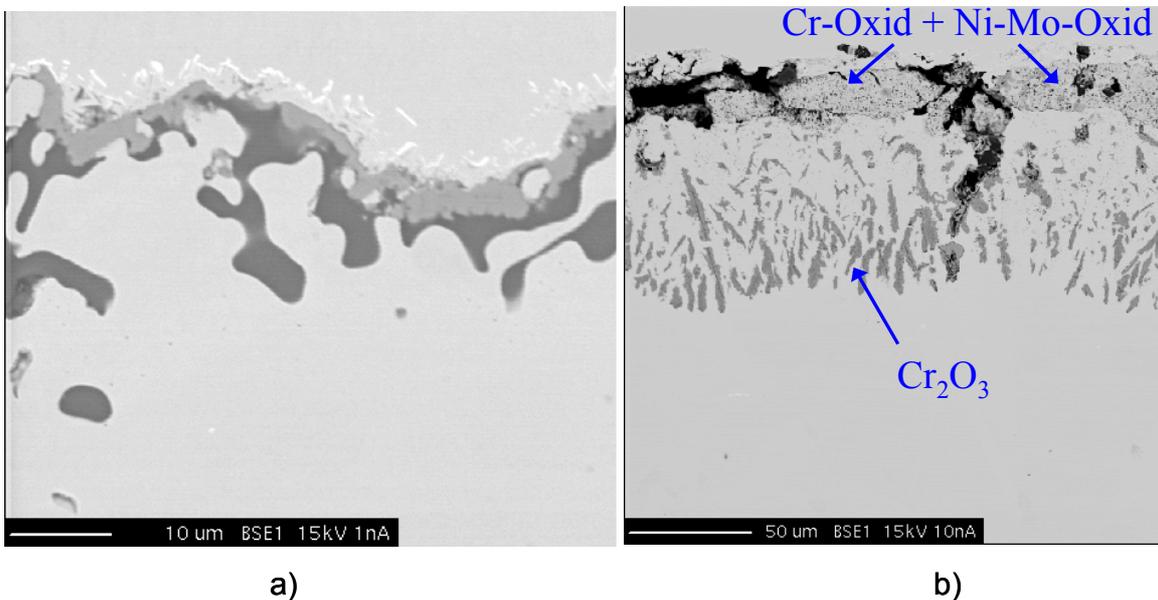
**Abbildung 5.24: Verteilung der chemischen Elemente Si, Mo, Cr und O für Alloy 603 bei 1000 °C: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden**

Die Elementverteilungsbilder nach 1000 Stunden (Abbildung 5.24 b)) zeigten, dass sich auf der Werkstoffoberfläche  $\text{SiO}_2$  gebildet hat, unter dem sich eine Oxidzone befand. Eine Chromoxidschicht an der Oberfläche ist nicht vorhanden. Die Chromoxide waren von Ni-Mo-Oxide durchsetzt. Es wurde eine verstärkte innere Oxidation von Chrom beobachtet: in einer Tiefe von mehr als 20 µm unter der Werkstoffoberfläche hatten die  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  eine Struktur, wie man sie bei einer eutektischen Phasenumwandlung

erwarten würde (Abbildung 5.25 b). Möglicherweise hat hier das Legierungselement Molybdän nachteilige Auswirkung. Für FeNiMo-Legierungen ist bekannt, dass kritische Konzentrationsbereiche existieren, in denen es zu Aufschmelzungen bedingt durch den niedrigen Schmelzpunkt von Molybdänoxiden (Schmelzpunkt von  $\text{MoO}_3$ : 795 °C) kommen kann [Brenn55, Rahme77].

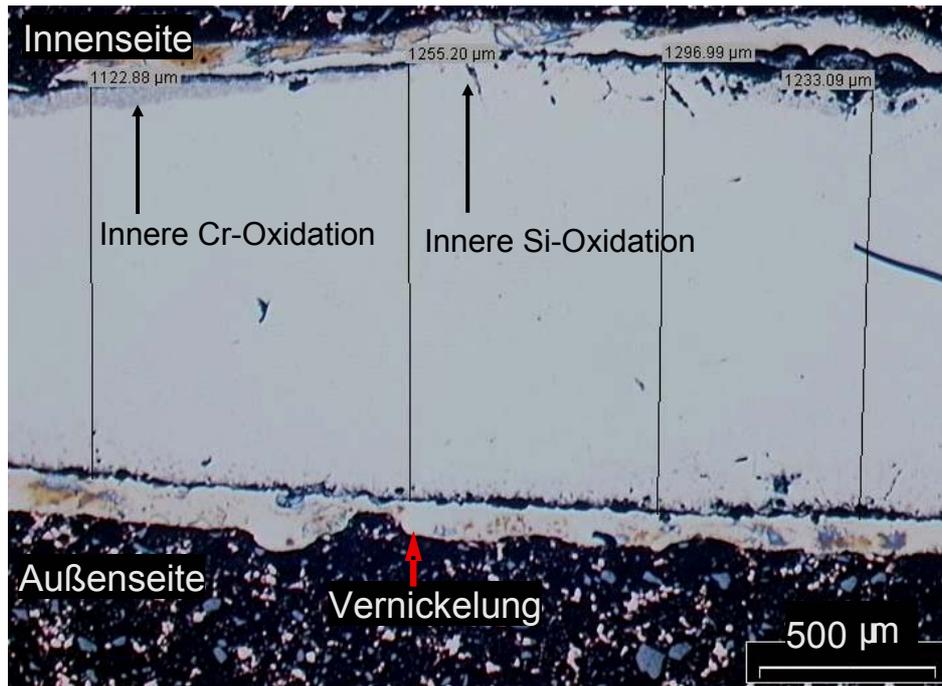
Die Bereiche zwischen den von Ni-Mo-Oxide zersetzten Chromoxiden an der Werkstoffoberfläche und den tiefer liegenden inneren Chromoxiden bestanden zum größten Teil aus Nickel und einigen Cr-Mo-Oxiden.

Da es zeitlich nicht aufgelöst werden konnte, wann genau die Chromoxidschichtzerstörung in der Zeitspanne zwischen 500 Betriebsstunden und 1000 Betriebsstunden einsetzte, wurde davon ausgegangen, dass beim Alloy 603 eine Werkstoffschädigung bereits ab 500 Betriebsstunden eintritt.



**Abbildung 5.25: BSE Bild vom Alloy 603 nach 500 h (a) und 1000 h (b)**

Im Querschliffbild nach 2000 Betriebsstunden (Abbildung 5.24 c) wurde eine geschlossene Chromoxidschicht beobachtet. Charakteristisch war ihre deutlich geringere Dicke verglichen mit dieser auf Alloy 601 und 602. Möglicher Grund hierfür kann Schichtabplatzen oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Verdampfung sein. Ähnlich wie nach 500 Betriebsstunden, wurden Siliziumausscheidungen, teilweise zusammengewachsen, unter der Chromoxidschicht sichtbar. Deutlich zu erkennen war ein Voranschreiten der inneren Si-Oxidation. Des Weiteren wurde keine Mo-Anreicherung auf der Oberfläche festgestellt. Beim Vergleich der BSE Bilder für Si und Mo nach 500, 1000 und 2000 Stunden wurde folgender Zusammenhang deutlich: wird Siliziumoxid gebildet, beobachtet man keine Mo-Anreicherung an der Werkstoffoberfläche (Abbildung 5.24 a) und c)); verschwinden die  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidungen lokal oder treten sie nur vereinzelt auf, findet eine Mo-Diffusion Richtung Oberfläche statt und es bilden sich Cr-Mo-Mischoxide (Abbildung 5.24 b)).



**Abbildung 5.26: Lichtmikroskopische Bilder des gesamten Querschnitts der Werkstoffprobe Alloy 603 nach 2000 Betriebsstunden**

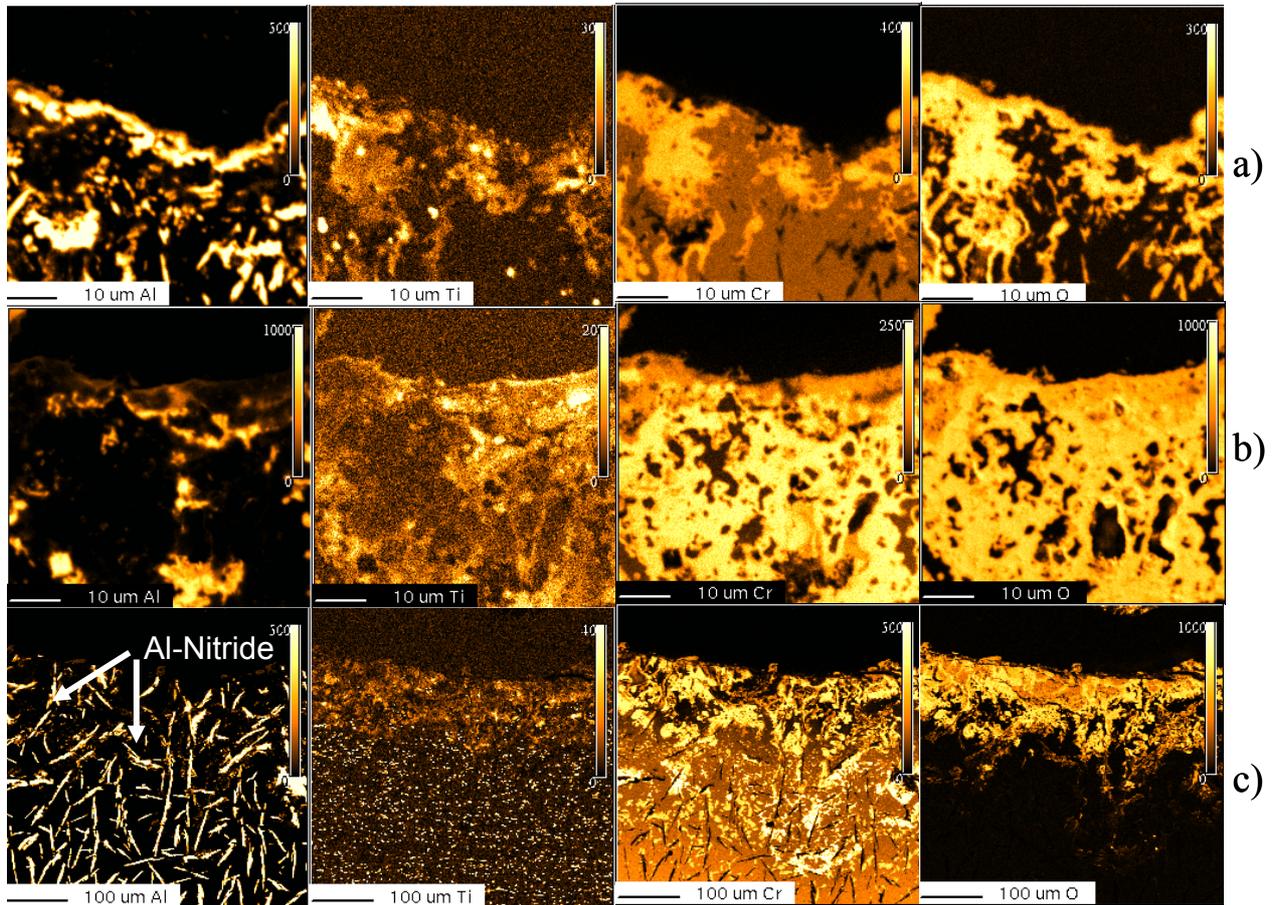
Im gesamten Querschnitt der Werkstoffprobe Alloy 603 nach 2000 Stunden (Abbildung 5.26) wurden neben den Bereichen, in denen eine Chromoxidschicht und darunter innere Siliziumoxide gebildet wurden (rechts im Bild), auch solche beobachtet, wo eine tiefe innere Chromoxidation stattgefunden hat, ähnlich wie nach 1000 Stunden.

In dem Fall, dass sich  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf der Werkstoffoberfläche bildete, wurden auch Mn und Fe an der Oberfläche angereichert.

### **Alloy 693**

In der Abbildung 5.27 sind Bilder der chemischen Elemente Aluminium, Titan, Chrom und Sauerstoff für Alloy 693 nach 500, 1000 und 2000 Betriebsstunden dargestellt. Die Chromoxidschicht nach 500 Stunden war sehr ungleichmäßig gewachsen. Wie aus der Abbildung ersichtlich, gab es Bereiche, geprägt von verstärktem Chromoxidwachstum ins Werkstoffinnere und solche, wo die Chromoxidschicht sehr dünn war. Aluminiumoxid bildete eine ca. 3 bis 5 µm dicke Schicht an der Werkstoffoberfläche, welche jedoch keine schützende Wirkung hatte. Unter der Aluminiumoxidschicht wurden sowohl Chromoxid als auch abgespaltete Aluminiumoxide sichtbar. Ein Hinweis für das Vorhandensein von durchlässigen Stellen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht war die stellenweise verstärkte Chromoxidbildung unterhalb der Aluminiumoxide (links in den Bildern für Cr und O nach 500 h). Möglicher Grund für die geringe Dicke der Aluminiumoxidschicht kann folgende zeitliche Entwicklung des Gefüges sein: durch die Bildung von Aluminiumoxid um die Körner entsteht eine Sperre zwischen der Matrix und der Chromoxidschicht, so

dass kein Chrom aus der Matrix nachgeliefert werden kann und für die Bildung von Chromoxid fortan nur das Chrom aus den umschlossenen Körnern zur Verfügung steht. Möglicherweise kommt es nach Erschöpfung des Chroms aus den Körnern zum Abplatzen der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht und den an Cr verarmten Körnern. Dadurch gelangen die tiefer gelegenen Aluminiumoxide um die Körner an die Werkstoffoberfläche.



**Abbildung 5.27:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 693 bei 1000 °C: a) nach 500 h, b) nach 1000 h, c) nach 2000 h (Maßstab ist zehn Mal größer als in a) und b))

Abbildung 5.28 zeigt ein BSE Bild, aufgenommen nach 500 h an einer anderen Stelle der Werkstoffprobe, unterschiedlich von der im Elementverteilungsbild in der Abbildung 5.27 a) gezeigten Stelle. Auf diesem Bild sind nur abgespaltete Aluminiumoxide und keine Aluminiumoxidschicht zu erkennen. Des Weiteren wird deutlich, dass die Werkstoffoberfläche teilweise sehr wellig war. Die nadelförmigen Ausscheidungen im unteren Teil der Abbildung sind Aluminiumnitride.

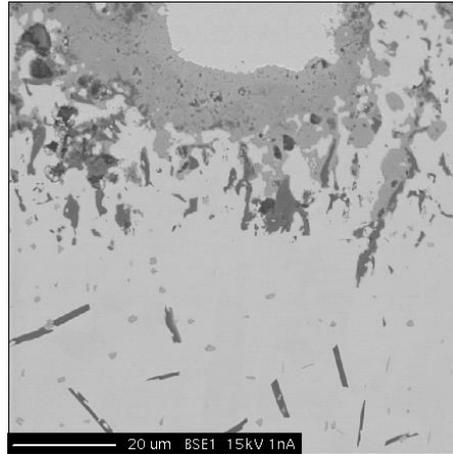


Abbildung 5.28: BSE Bild von Alloy 693 nach 500 Stunden bei 1000 °C

Die quantitative Messung der Konzentration der chemischen Elemente nach 500 Stunden zeigte, dass Eisen, Mangan und Titan zur Oberfläche diffundierten (Abbildung 5.29). In der Werkstoffmatrix wurden Titanitride sichtbar.

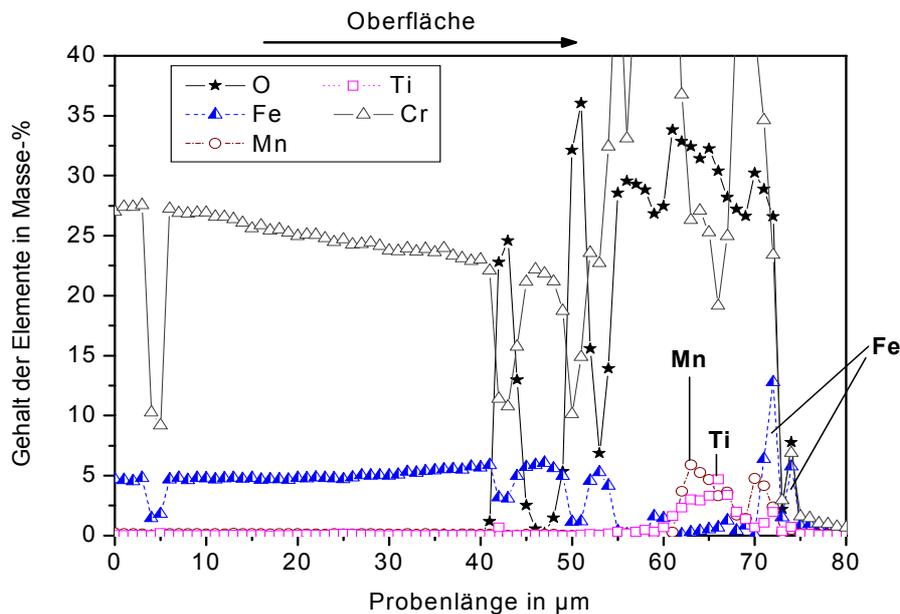
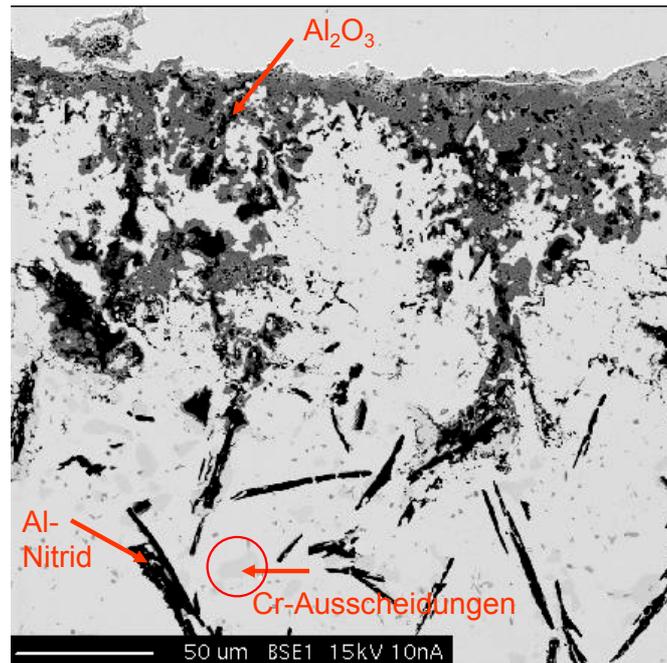


Abbildung 5.29: Linienprofil (Linescan) im Querschliff von Alloy 693 nach 500 Betriebsstunden

Nach 1000 Betriebsstunden wurde eine sehr dicke, poröse Chromoxidzone von mehr als 50 µm mit Matrixeinschlüssen beobachtet (Abbildung 5.27 b)). Aluminiumoxid war teilweise vom Chromoxid umschlossen. An das Ende der Aluminiumoxidzone schloss sich eine Aluminiumnitridzone an (siehe Abbildung 5.30). Im Bereich der letzten wurden Cr-haltige Ausscheidungen nachgewiesen (helle Flecken im unteren Teil der Abbildung).



**Abbildung 5.30: BSE Bild von Alloy 693 nach 1000 Betriebsstunden**

Nach 2000 Betriebsstunden wurde kein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sondern  $\text{AlN}$  gebildet. Mit einem vergrößerten Maßstab von  $100\ \mu\text{m}$  war die verstärkte Aluminiumnitridbildung besonders gut zu erkennen (Abbildung 5.27 c)). Der Übergang von Aluminiumoxid zu Aluminiumnitrid fand in die Tiefe des Werkstoffs statt. Es waren viele feine Titanausscheidungen sichtbar, welche als Titanitride identifiziert wurden. Wie aus den Bildern der chemischen Elemente Chrom und Sauerstoff zu erkennen ist, war keine geschlossene Chromoxidschicht vorhanden, sondern sie war mit Ni-Oxide vermischt und hatte keine schützende Wirkung.

Der hohe Aluminiumgehalt von Alloy 693 von 3,36 Masse-% ist der Grund für die starke Aufstickung des Werkstoffs. Da der molekulare Transport von Stickstoff schneller stattfindet, als der von Sauerstoff, dringt Stickstoff schneller in die Tiefe der Werkstoffmatrix ein und bildet mit dem Aluminium Aluminiumnitride. Die Stärke der Aufstickung nach unterschiedlich langen Betriebszeiten ist in Abbildung 5.31 zu sehen. Die Dicke der aufgestickten Zone nahm von 500 Stunden nach 1000 Stunden zu. In der Abbildung 5.31 c) und d) ist der gesamte Querschnitt der Proben nach 1000 bzw. 2000 h wiedergegeben. Sie zeigen, dass die Aufstickung sowohl auf der Innenseite der Probe (mit direktem Flammenkontakt) als auch auf der Außenseite (in Kontakt mit Abgasen) stattgefunden hat. Insbesondere nach 2000 Betriebsstunden war in zwei Dritteln der Probendicke starke innere Korrosion aufgetreten und nur in einem Bereich um die Probenmitte wurde keine innere Korrosion beobachtet. In diesem Fall war die Aufstickung durch die beschädigte Chromoxidsschicht begünstigt.

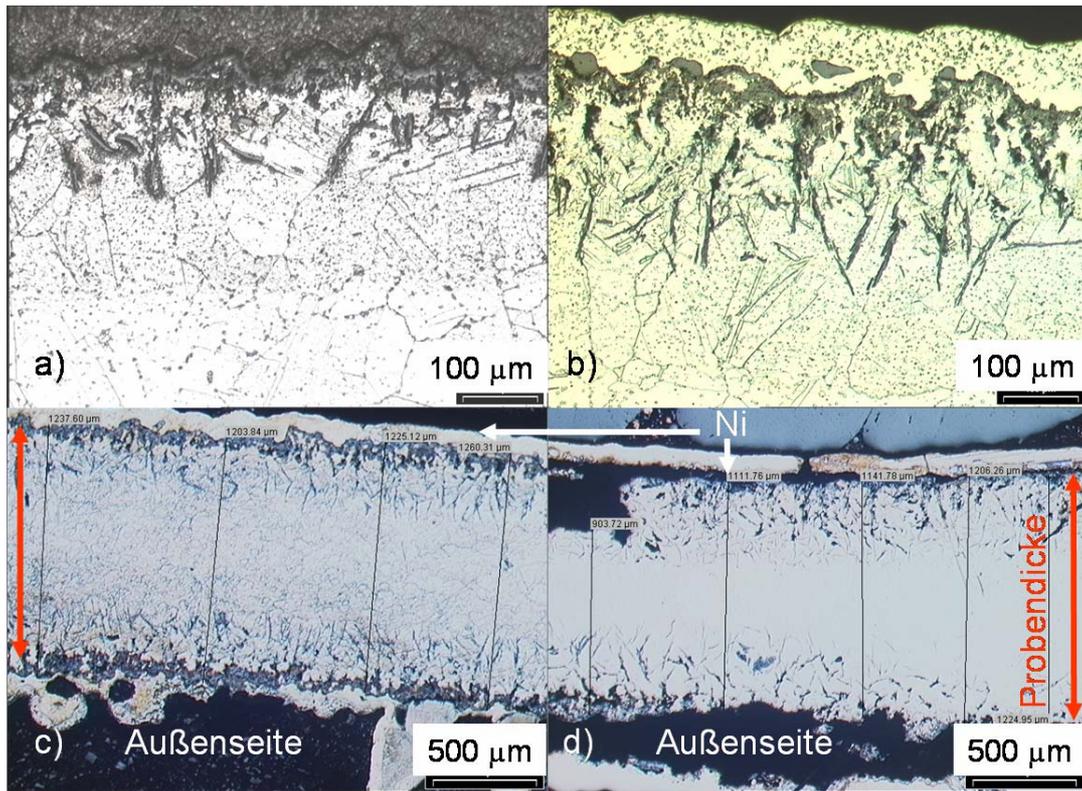


Abbildung 5.31: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Werkstoffproben Alloy 693: a) Oberfläche Innenseite nach 500 h, geätzt; b) Oberfläche Innenseite nach 1000 h, geätzt; c) gesamte Werkstoffprobe nach 1000 h, geätzt; d) gesamte Werkstoffprobe nach 2000 h

### Alloy 617

Alloy 617 wurde nach 1170 Stunden untersucht. In der Abbildung 5.32 ist die Verteilung der Elemente Cr, O, Co, Al, Fe und Ti dargestellt.

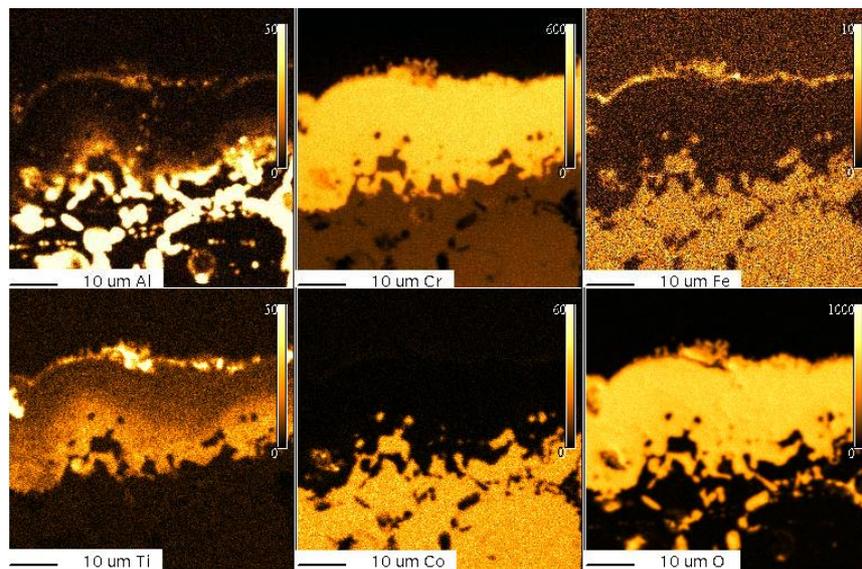


Abbildung 5.32: Verteilung der Elemente Al, Cr, Fe, Ti, Co und O für Alloy 617 nach 1170 h bei 1000 °C

Es bildete sich eine ca. 25  $\mu\text{m}$  dicke homogene Chromoxidschicht. Verglichen mit der Chromoxidschicht auf Alloy 601, war diese auf Alloy 617 dicker. Des Weiteren wurden keine innere Chromoxide wie bei Alloy 601 und 602 beobachtet und keine Anzeichen für Schichtabplatzen sichtbar. Eisen und Titan reicherten sich auf der Oberfläche an, wobei Titan Oxide bildete. Unterhalb der Chromoxidschicht waren innere Aluminiumoxide vertreten. Kobalt aus der Werkstoffmatrix diffundierte nicht zur Oberfläche und war auch in der Oxidschicht nicht vertreten. Weiterhin wurden unter der Chromoxidschicht runde Körner mit Zusammensetzung ähnlich wie diese der Werkstoffmatrix beobachtet (Abbildung 5.33).

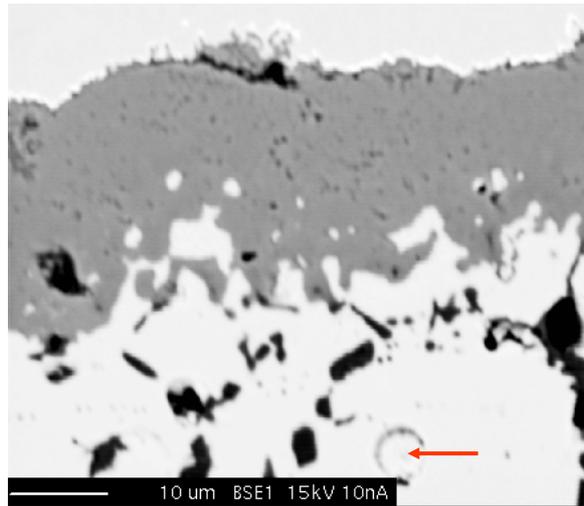


Abbildung 5.33: BSE Bild von Alloy 617 nach 1170 Betriebsstunden

#### 5.1.4 Untersuchungen bei 910 °C bis 980 °C (Langzeitversuch 950 °C)

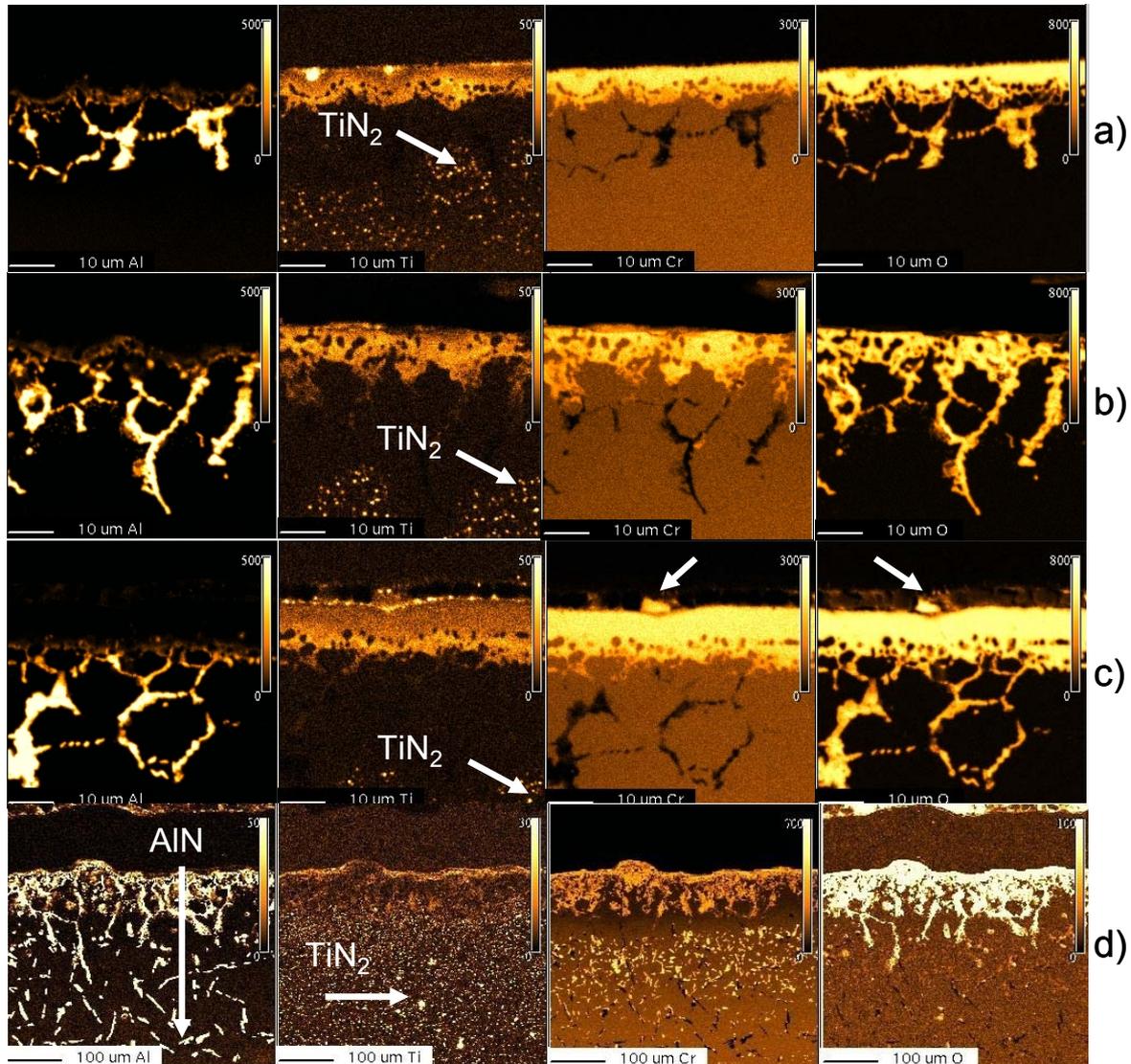
Für die Untersuchungen bei 950 °C wurden Werkstoffproben nach verschiedenen Betriebszeiten entnommen. Diese sind in der Tabelle 5.3 aufgeführt.

Werkstoff	Alloy 601	Alloy 602	Alloy 603	Alloy 693	Alloy 617
Untersuchungsdauer, h	500	500	500	500	500
	1000		1000	1000	
			1500		
	2000	2000	2000	2000	2000
	3000	3000		3000	
		3000			

Tabelle 5.3: Untersuchungsdauer der Werkstoffe bei einer Temperatur von 950 °C: Die grau hinterlegten Zellen entsprechen Proben aus Versuchen mit Spitzentemperatur 950 °C am Flammenrohrende, die weißen Proben aus Versuchen bei Spitzentemperatur 1000 °C am Flammenrohrende.

## Alloy 601

Abbildung 5.34 zeigt die Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O im Querschliff von Alloy 601 nach verschiedenen Betriebsdauern.



**Abbildung 5.34:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 601 bei 950 °C: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden, d) nach 3000 h. Bei der Probenpräparation nach 1000 h war ein Spalt zwischen der Einbettmasse und der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht entstanden, wobei Teile der Schicht abgehoben wurden. Infolge dessen kann sie im Bild dünner erscheinen. Das Bild nach 3000 h wurde mit einer 10 Mal kleineren Vergrößerung aufgenommen. Im oberen Rand der Al und O Bilder ist die Einbettmasse sichtbar.

Nach 500 Stunden (Abbildung 5.34 a)) wurde eine intakte Chromoxidschicht beobachtet. Im grenznahen Bereich zwischen dem Chromoxid und der Matrix waren Teilchen mit ähnlicher Zusammensetzung wie die Matrix in der Chromoxidschicht eingebettet. Aluminiumoxid entstand entlang von Korngrenzen und bildete keine geschlossene Schicht. Des Weiteren war Aluminium in der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht an der Grenze zur Matrix,

unterhalb der in der Chromoxidschicht eingebetteten Matrixteilchen präsent. Ti reicherte sich in der Chromoxidschicht an. Maximum in der Ti-Konzentration wurde an der Grenzfläche zum Gas und ebenso an der Grenzfläche zur Matrix beobachtet. Feine Titanitridausscheidungen wurden unterhalb einer Titanverarmten Zone, welche mit dem Bereich der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung zusammenfällt, detektiert.

Mit voranschreitender Betriebsdauer waren eine Zunahme der Chromoxidschichtdicke und zugleich eine verstärkte und tiefer reichende innere Aluminiumoxidation zu erkennen. Aluminium, eingeschlossen in der Chromoxidschicht unterhalb der eingebetteten Matrixteilchen, wie nach 500 Betriebsstunden, wurde auch nach 1000 h und 2000 h beobachtet. Weiterhin zeigte das Cr-Verteilungsbild nach 2000 Betriebsstunden (Abbildung 5.34 c)) abgelösten Teile der Chromoxidschicht. Die Werkstoffoberfläche blieb bis 2000 h relativ glatt. Insgesamt wurden weniger innere Chromoxide beobachtet, als bei 1000 °C (siehe Abbildung 5.14).

In der Aluminiumoxidzone stellte sich, wie auch für 1000 °C beobachtet, eine feste Zusammensetzung der Matrix ein, wahrscheinlich vorgegeben durch ein Gleichgewicht zwischen Chromoxid, Aluminiumoxid und Matrix. In dem Bild des Linienprofils nach 2000 Betriebsstunden (Abbildung 5.35) sind diese Bereiche an ihrem konstanten Eisen- und Chromgehalt zu erkennen.

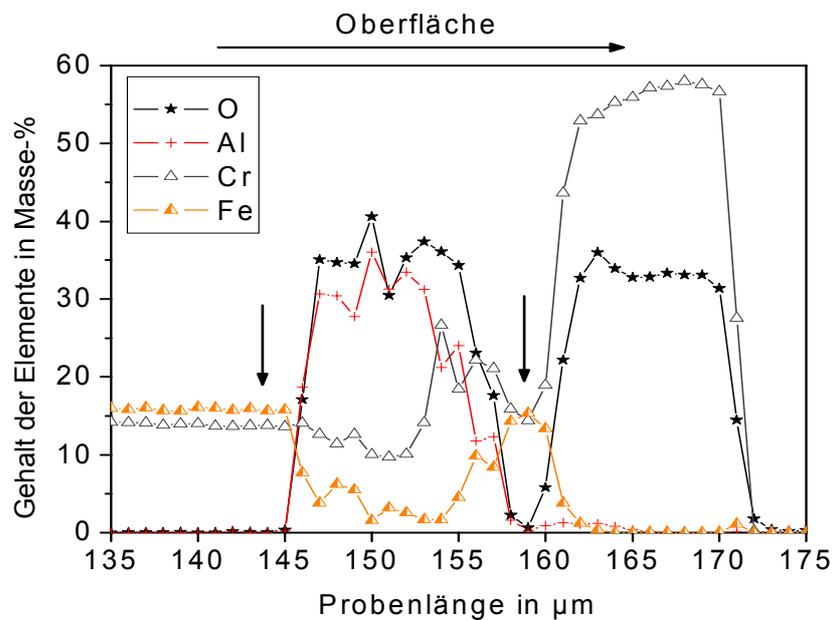


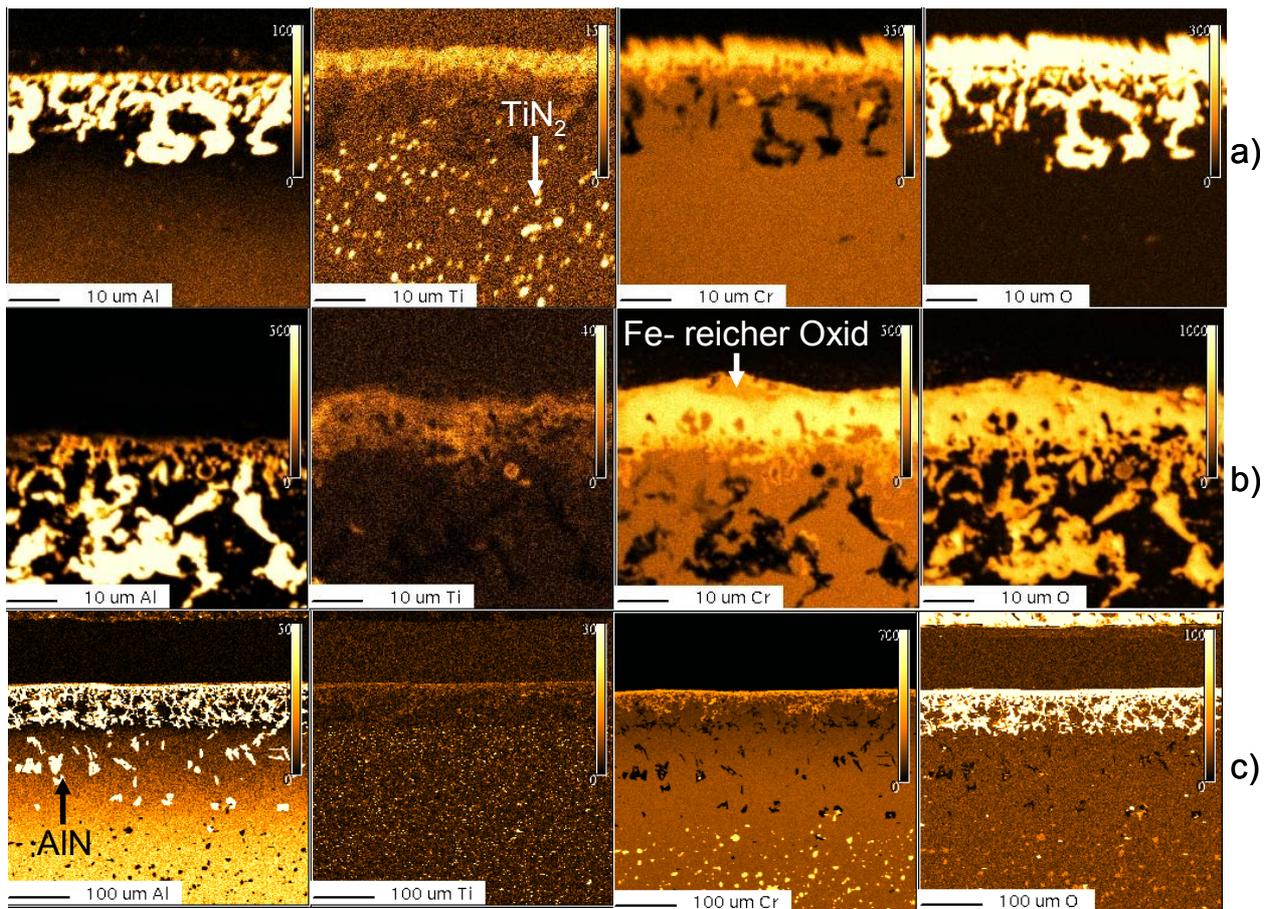
Abbildung 5.35: Linienprofil der chemischen Elemente auf Alloy 601 nach 2000 h

### Alloy 602

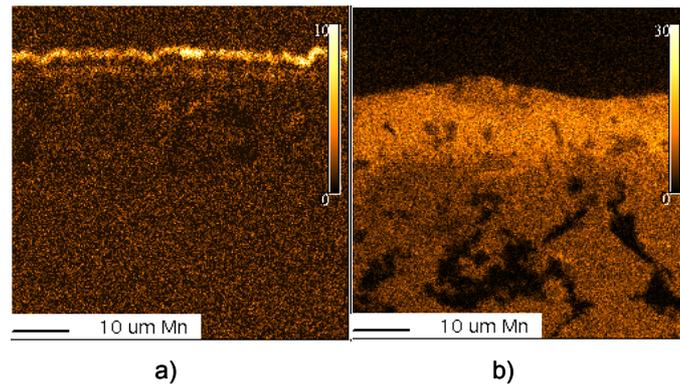
In der Abbildung 5.36 ist die Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 602 nach verschiedenen Betriebszeiten gezeigt. Die Dicke der Chromoxidschicht nahm mit der Zeit zu. Es wurden nur wenige innere Chromoxide beobachtet. Aluminiumoxid entstand bevorzugt entlang von Korngrenzen. Die innere Aluminiumoxidation verstärkte sich mit zunehmender Betriebsdauer.

Nach 3000 Stunden wurden Fe-reiche Mischoxide an der Oberfläche zur Gasphase beobachtet. In der Abbildung 5.36 b) ist eine ausgedehnte Zone des Eisenmischoxids an der Chromoxidschicht sichtbar, welche im oberen Bereich porös ist. Die Mischoxide neigen eher zum Abplatzen als das Chromoxid.

Titan war in der Chromoxidschicht verteilt und auch, ähnlich wie bei 1000 °C, in globularen Titanitriden unterhalb der Aluminiumoxidzone gebunden. Bis 500 Betriebsstunden reicherte sich Mangan in einer dünnen Schicht an der Oberfläche des Werkstoffs an, nach 3000 h war er nach Abbildung 5.37 in der Chromoxidschicht verteilt. Aus der Linienprofilmessung, welche eine bessere Auflösung als das Elementverteilungsbild ermöglicht, wurde deutlich, dass sich über der Chromoxidschicht  $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ -Spinell mit einer Dicke von ca. 5  $\mu\text{m}$  gebildet hatte.



**Abbildung 5.36:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O auf Alloy 602 bei 950 °C nach a) 500 h, b) und c) 3000 h. Das untere Bild nach 3000 h (c) wurde mit einer kleineren Vergrößerung aufgenommen. Im oberen Rand des Sauerstoffbildes ist die Einbettmasse zu sehen.

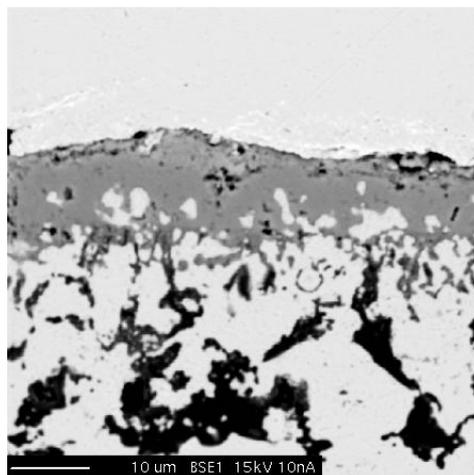


**Abbildung 5.37:** Verteilungsbilder für Mn auf Alloy 602 nach a) 500 h, b) 3000 h bei 950 °C

Abbildung 5.38 zeigt ein BSE Bild von Alloy 602 nach 3000 h. In der Chromoxidschicht sind eingeschlossene Teilchen mit Matrix ähnlicher Zusammensetzung sichtbar. Sie waren vermehrt fern von der äußeren Oxidschichtoberfläche an der inneren Chromoxidschichtgrenze zur Matrix verteilt.

Ähnlich wie bei 1000 °C, wurden auch bei 950 °C nach 3000 h Aluminiumnitride im Inneren der Probe beobachtet (Abbildung 5.36 c)).

Die Oberfläche des Werkstoffs wies in der Betriebszeit bis 3000 h eine geringfügige Welligkeit auf.

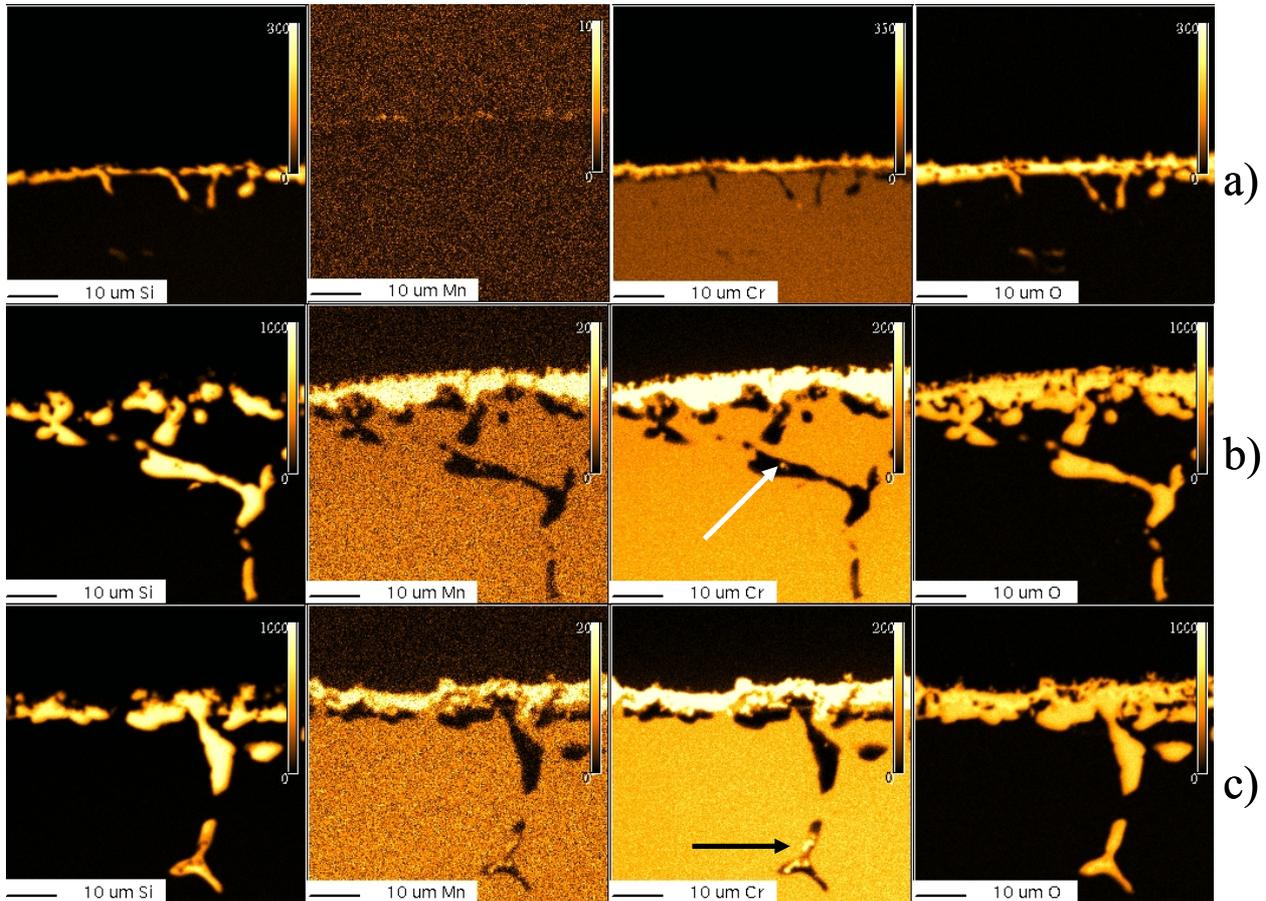


**Abbildung 5.38:** BSE Bild des Querschliffs von Alloy 602 bei 950 °C nach 3000 h

### Alloy 603

Auf Alloy 603 bildete sich bei 950 °C eine, verglichen mit Alloy 601 und 602, sehr dünne Chromoxidschicht. In der Abbildung 5.39 ist die Verteilung der chemischen Elemente Silizium, Mangan, Chrom und Sauerstoff für Betriebszeiten bis zu 2000 Stunden dargestellt. Siliziumoxid wurde direkt unter der Chromoxidschicht detektiert. Innerhalb der untersuchten Betriebsdauer bis zu 2000 Stunden entstand keine durchgehende Siliziumoxidschicht. Weiterhin wurden ab einer Betriebsdauer von 1000 h

Chromoxide beobachtet, welche von Siliziumoxid umschlossen waren (in den Chromverteilungsbildern in Abbildung 5.39 b) und c) mit Pfeilen angedeutet).



**Abbildung 5.39: Verteilung der chemischen Elemente Si, Mn, Cr und O für Alloy 603: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden bei 950 °C**

Siliziumoxid wuchs an manchen Stellen senkrecht zur Oberfläche in die Werkstoffmatrix hinein. Diese innere Oxidation von Silizium reichte nicht so tief wie vergleichsweise die innere Oxidation von Aluminium bei Alloy 601, 602 und 693. Die gebildete Siliziumoxidmenge nahm mit der Zeit zu. Es wurden keine Mo-reichen Verbindungen in Oberflächennähe, wie in der Abbildung 5.24 b) bei 1000 °C, beobachtet. Ab 1000 Stunden (Abbildung 5.39 b)) wurde Mangananreicherungen am oberen Rand der Chromoxidschicht sichtbar. Die quantitativen Linienprofile der chemischen Elemente zeigten, dass sich Eisen in einer mit der Betriebsdauer zunehmenden Menge an der Oxidoberfläche anreicherte (Abbildung 5.40).

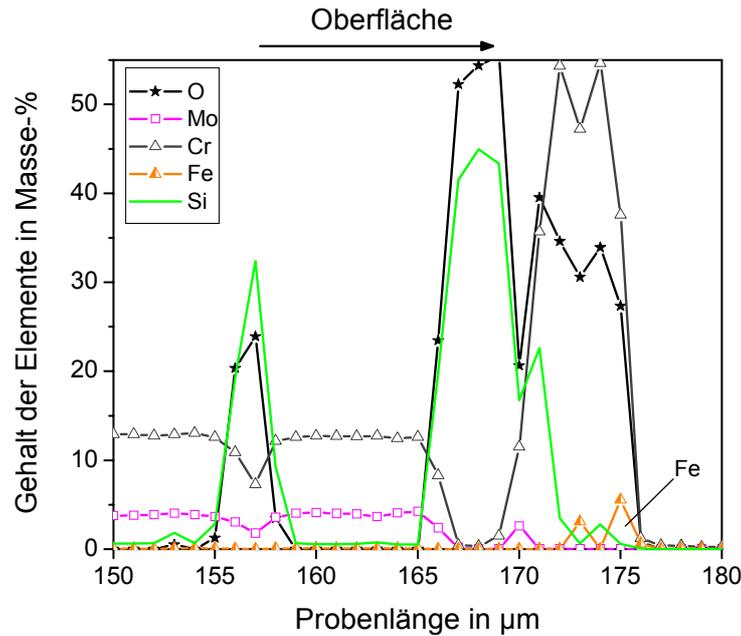


Abbildung 5.40: Linienprofil (Linescan) der chemischen Elemente im Querschliff von Alloy 603 nach 2000 h

### Alloy 693

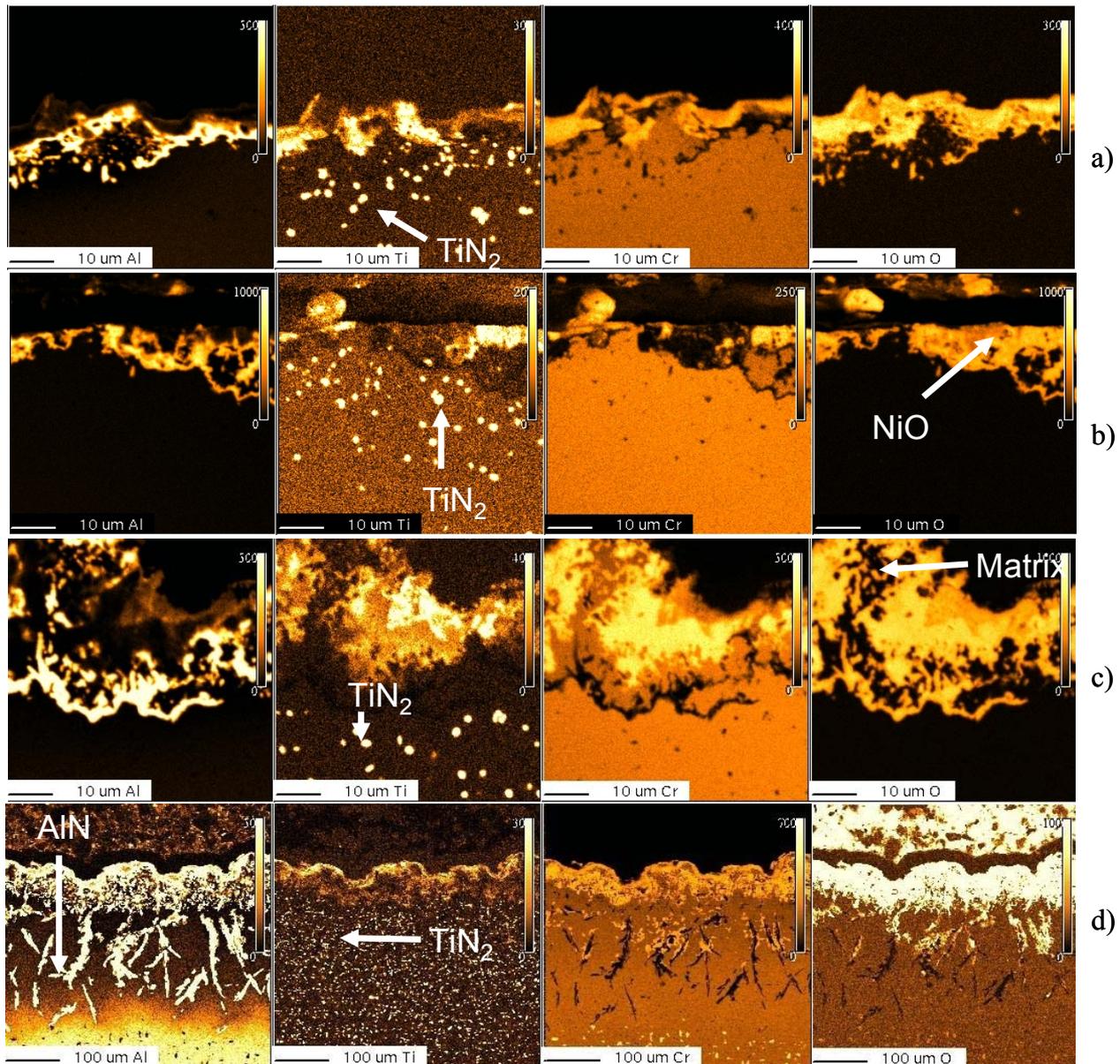
Abbildung 5.41 zeigt die Verteilung der chemischen Elemente Aluminium, Titan, Chrom und Sauerstoff für Alloy 693 nach 500 h, 1000 h, 2000 h und 3000 h. Für die Untersuchungen nach 1000 Betriebsstunden wurden zwei Querschliffproben präpariert (Abbildung 5.41 b) und Abbildung 5.42). Bei beiden war ein Präparationsspalt entstanden, wodurch Chromoxid teilweise abgehoben wurde.

Nach 1000 h wurde Nickeloxid beobachtet, in einem Korn, welches von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  umschlossen war. Das Aluminiumoxid bildete eine Barriere für die Nachdiffusion von Cr aus der Matrix. Die weiter laufende Chromoxidbildung an der Oberfläche, verursachte damit einen vollständigen Chromverbrauch im darunter liegenden Korn und schließlich die Bildung von Nickeloxid. Ein Korrosionsschutz an dieser Stelle konnte nur das Aluminiumoxid bieten.

Im BSE Bild, aufgenommen an einer anderen Stelle, unterschiedlich als die im Elementverteilungsbild gezeigte Stelle, wurden nach 1000 h Risse in der Chromoxidschicht vorwiegend parallel zur Oberfläche sichtbar. Ab einer Tiefe  $> 100 \mu\text{m}$  unter der Oberfläche wurden Cr-haltige Ausscheidungen beobachtet.

Nach 2000 Betriebsstunden wurden poröse Bereiche in der Chromoxidschicht an der Gasoberfläche sichtbar, welche zugleich reich an Ti waren.

Im Unterschied zu dem Versuch bei 1000 °C, wurden bei 950 °C bis 2000 Betriebsstunden keine Aluminiumnitride beobachtet. Nach längerer Betriebsdauer bis 3000 h setzte jedoch starke Nitrierung ein. Unter der Aluminiumoxidzone bildeten sich nadelförmige Aluminiumnitride.



**Abbildung 5.41:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 693: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden, d) nach 3000 h bei 950 °C. Die Bilder nach 3000 h haben eine kleinere Vergrößerung. Im oberen Rand der Al und O Bilder ist die Einbettmasse sichtbar.

Bei allen Betriebsdauern bis 3000 h wurden globulare Titannitride unterhalb der Aluminiumoxidzone gebildet. Weiterhin reicherte sich Titan auf der Oxid-Gas Oberfläche oder in der Chromoxidschicht inselförmig an. Diese Titanverteilung entspricht dem Bild bei 1000 °C.

Auffällig ist die Welligkeit der Oberfläche nach 2000 h und 3000 h. Im linken Teil des Elementverteilungsbildes nach 2000 Stunden sind Bereiche mit Matrixzusammensetzung zu sehen, die bis zur Oberfläche reichen. Eine Ursache dafür könnten die tief reichenden Chromoxide sein. Da sie ein größeres spezifisches Volumen als die Matrix besitzen, entstehen bei der Oxidbildung Druckspannungen,

die die metallische Phase zur Oberfläche befördern. Ein Modell zur Beschreibung dieses Erscheinungsbilds wurde von [Huczko5] für ferritische Stähle beschrieben. Demnach lösen die Spannungen metallisches Kriechen aus und somit den Transport metallischer Teilchen in Richtung Oberfläche.

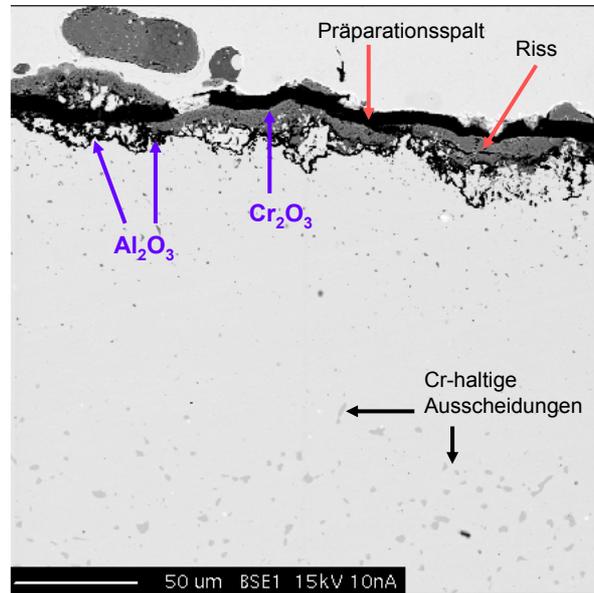


Abbildung 5.42: BSE Bild von Alloy 693 nach 1000 Stunden

### Alloy 617

Proben aus Alloy 617 wurden nach 500 h und 2000 h untersucht. In der Abbildung 5.43 sind die Elementverteilungsbilder gezeigt.

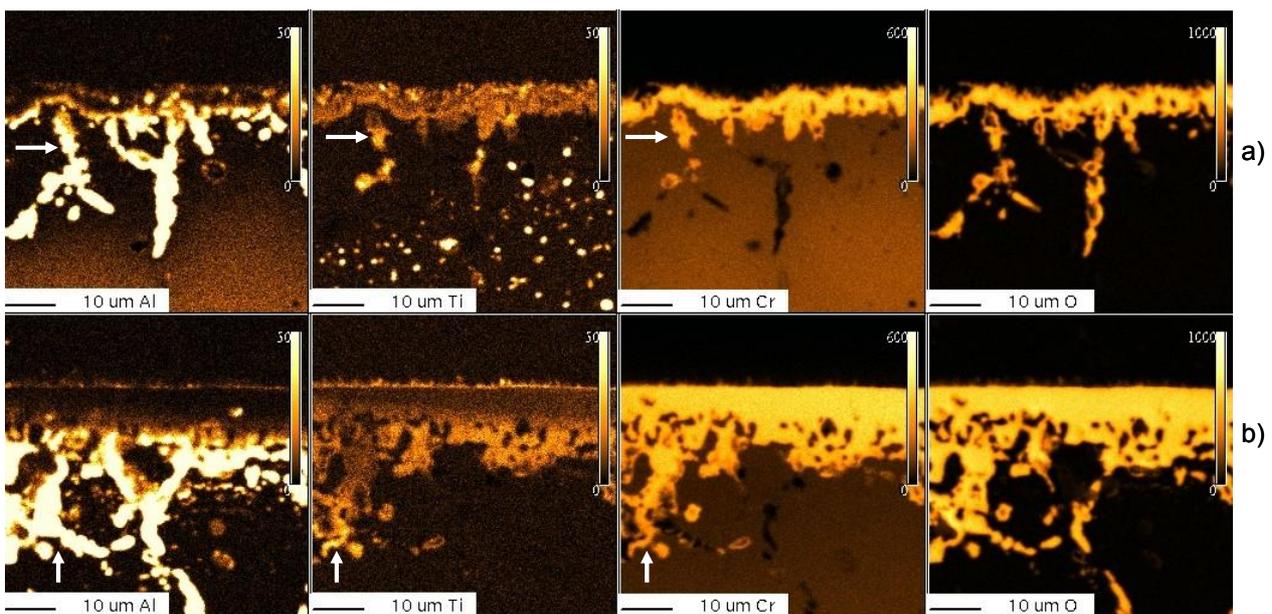
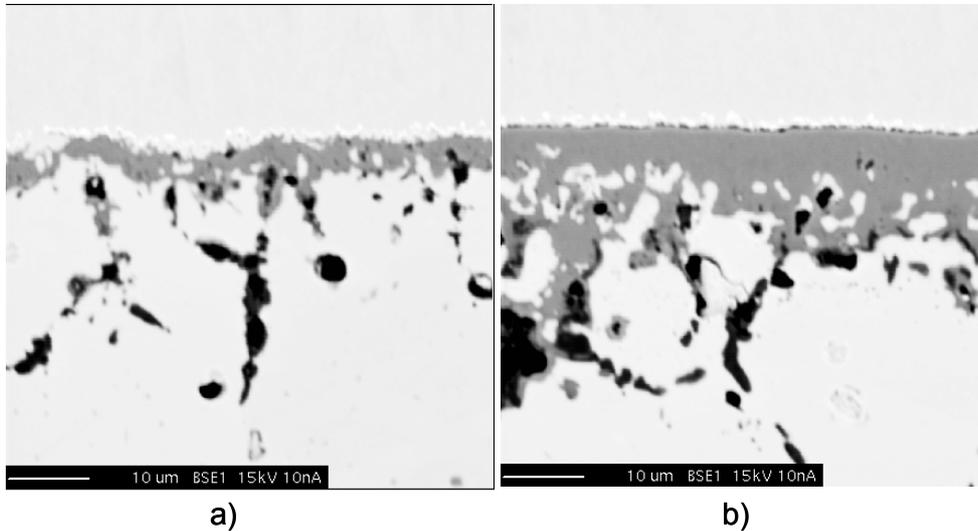


Abbildung 5.43: Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O auf Alloy 617 nach a) 500 h, b) 2000 h

An der Werkstoffoberfläche bildete sich eine durchgehende Chromoxidschicht. Aluminiumoxid entstand entlang von Korngrenzen.

Weiterhin wurden unter der Chromoxidschicht Mischoxide beobachtet, welche zugleich Cr, Al und Ti enthielten. Diese sind in den Elementverteilungsbildern mit einem Pfeil angedeutet.



**Abbildung 5.44: BSE Bilder von Alloy 617 nach a) 500 h und b) 2000 h**

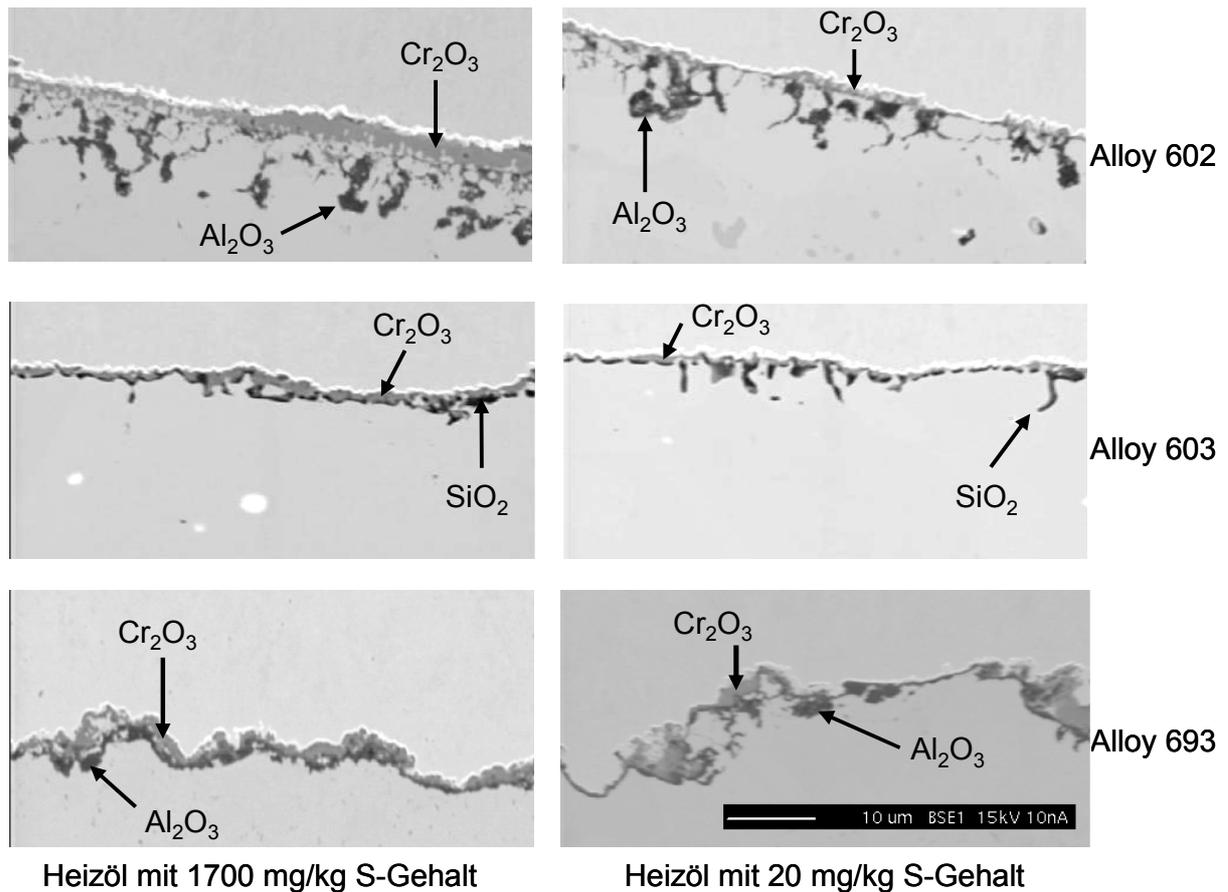
Nach 500 h war Titan in der Chromoxidschicht verteilt, sowie in globularen Titanitriden unter den inneren Aluminiumoxiden gebunden. Nach 2000 h wurde Titan an der inneren und äußeren Chromoxidschichtgrenze beobachtet. Weiterhin wurden nach 2000 Betriebsstunden nur wenige innere Aluminiumoxide detektiert.

### 5.1.5 Ergebnisse der Kurzzeitversuche (50 h) bei einer Spitztemperatur von 1000 °C am Flammenrohrende

#### 5.1.5.1 Einfluss der Ölqualität

Der Einfluss der Ölqualität wurde in zwei 50 h-Versuchen getestet:

- Versuch I: Betrieb mit Standardqualität Heizöl EL mit einem Schwefelgehalt von ca. 1700 mg/kg
- Versuch II: Betrieb mit schwefelarmem Heizöl EL mit einem Schwefelgehalt von ca. 20 mg/kg.



**Abbildung 5.45: BSE Bilder im Querschliff von Alloy 602, 603 und 693 nach 50 Stunden bei 900 °C: links-Betrieb mit Standardqualität Heizöl EL, rechts- Betrieb mit schwefelarmem Heizöl EL**

Die analysierten Werkstoffproben aus den zwei Versuchen wurden aus einem Bereich mit Temperaturen zwischen 860 °C und 940 °C entnommen (Abbildung 4.7, Position A). In der Abbildung 5.45 sind BSE Bilder der untersuchten Werkstoffe nach Betrieb mit Standardqualität Heizöl EL und schwefelarmem Heizöl EL wiedergegeben. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, war die Chromoxidschicht beim Betrieb mit schwefelarmem Heizöl tendenziell dünner, verglichen mit der Schicht beim Betrieb mit Standardqualität Heizöl. Um diese Beobachtungen zu quantifizieren, wurde die spezifische Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Menge pro Fläche auf der Oberfläche der Werkstoffe bestimmt. Dazu wurden von den Werkstoffen Alloy 602 und Alloy 603 zwei Querschliffbilder mit einer Gesamtlänge von 150 µm und vom Alloy 693 ein Querschliffbild mit einer Länge von 60 µm ausgewertet. Die Fläche des Chromoxids wurde vermessen und durch die Länge der Grenzlinie zwischen Oxidschicht und Matrix geteilt. In der Abbildung 5.46 ist diese Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Menge pro Fläche für die drei Werkstoffe und die zwei Heizölqualitäten dargestellt. Alle Werte sind auf die Chromoxidmenge von Alloy 602 nach dem Versuch mit Standardqualität Heizöl EL bezogen.

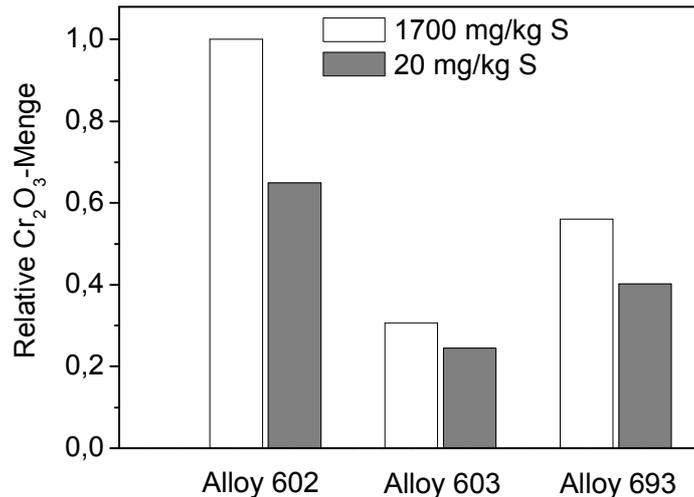
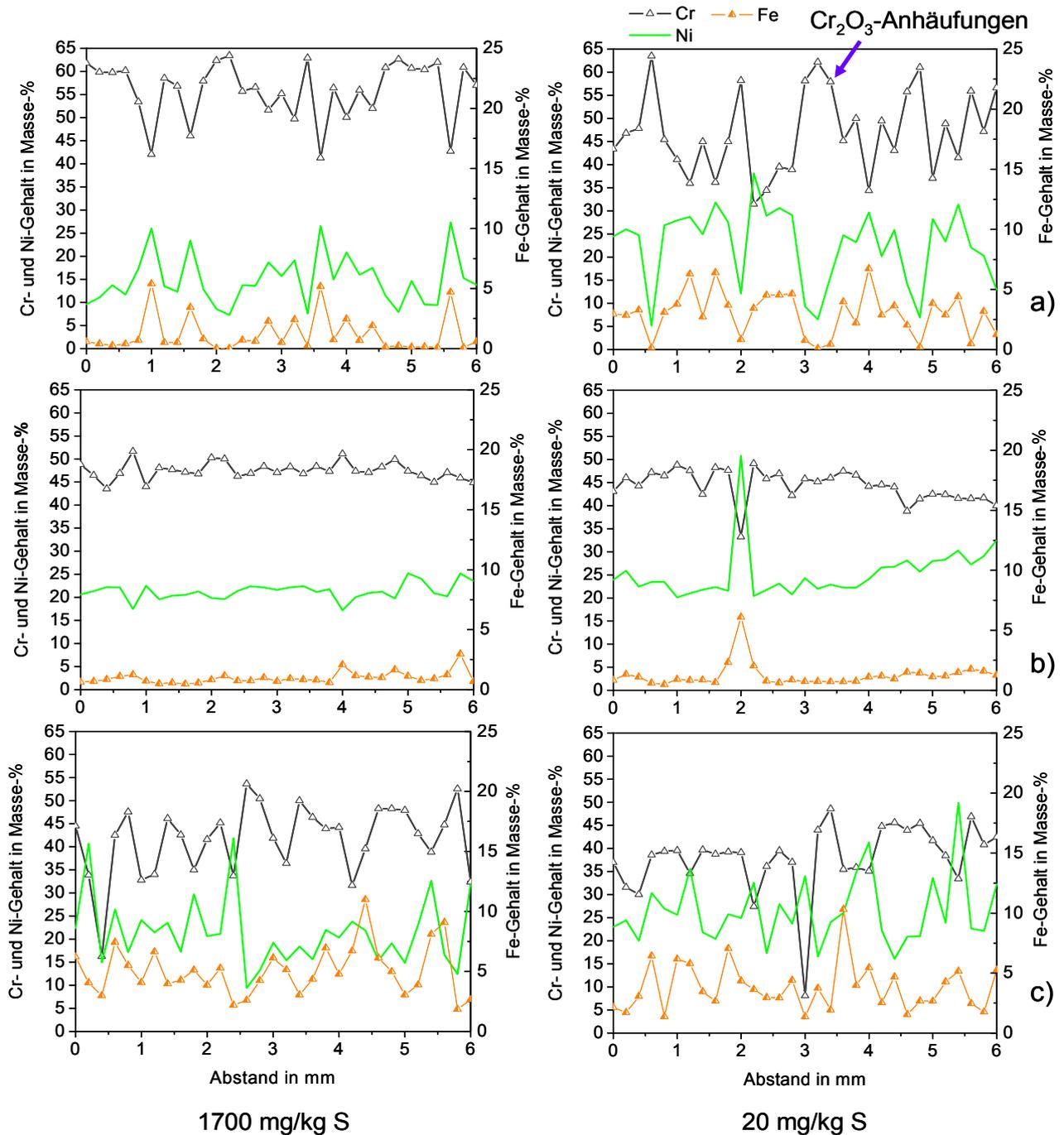


Abbildung 5.46: Relative  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Mengen nach 50 Betriebsstunden bei 900 °C

Das Diagramm zeigt, dass auf Alloy 602 und 693 beim Betrieb mit Standardqualität Heizöl 35 % bzw. 29 % mehr Chromoxid gebildet wurde als beim Betrieb mit schwefelarmem Heizöl. Auf Alloy 603 war dieser Effekt nicht eindeutig. Ein Grund hierfür kann der unterschiedliche Einfluss der Legierungselemente Silizium (in Alloy 603) und Aluminium (in Alloy 602 und Alloy 693) sein. Silizium besitzt eine größere parabolische Oxidationskonstante als Aluminium (Abbildung 2.3). Es oxidiert daher schneller. Das  $\text{SiO}_2$  bildet eine dünne Schicht auf der Oberfläche, wodurch frühzeitig eine Barriere gegen die Diffusion von Chrom aus dem Grundwerkstoff an die Oberfläche entstand und somit der Einfluss des Schwefels unterdrückt wurde.

Die quantitativen Linienprofile der Werkstoffe im Draufsicht der Oberfläche (Abbildung 5.47) bestätigten diese Erkenntnis. Beim Alloy 602 und 693 wurden im Fall der Benutzung von schwefelarmem Heizöl EL niedrigere Chromgehalte und größere Nickelgehalte gemessen als wenn Standardqualität Heizöl eingesetzt wurde. Der Grund dafür kann daran liegen, dass wenn dünnere Chromoxidschichten gebildet werden, wie im Falle von Betrieb mit schwefelarmem Heizöl EL, bei der Messung ein größeres Matrixvolumen angeregt wird und demzufolge der gemessene Nickelgehalt höher und der Chromgehalt niedriger ausfällt.

Dieser Effekt war bei Alloy 603 (Abbildung 5.47 b)) nicht so stark ausgeprägt.

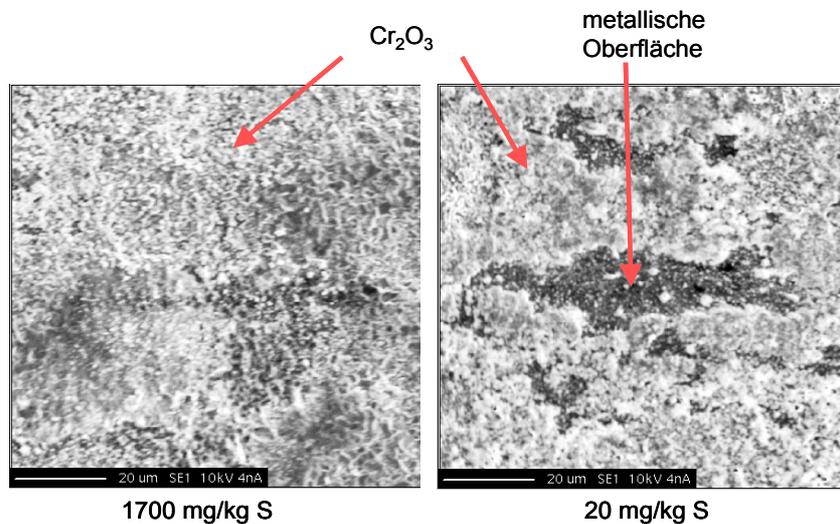


**Abbildung 5.47:** Linienprofile der chemischen Elemente entlang der Oberfläche von a): Alloy 602, b) Alloy 603, c) Alloy 693 nach 50 h bei 900 °C; links: Heizöl mit 1700 mg/kg Schwefelgehalt, rechts: Heizöl mit 20 mg/kg Schwefelgehalt

Weiterhin war die nach Betrieb mit schwefelarmem Heizöl gebildete Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht nicht so homogen, wie im Fall der Befuerung mit Heizöl EL mit Standardqualität. Das war besonders gut für Alloy 693 zu erkennen, auf dessen Oberfläche nach Betrieb mit schwefelarmem Heizöl Bereiche mit einer sehr dünnen oder teilweise fehlenden Chromoxidschicht vorgefunden wurden neben solchen, wo sich dicke Oxide gebildet hatten (siehe Abbildung 5.45). Auch in den SE Bildern der Oberfläche von Alloy 602 in Draufsicht

wird der Unterschied in den gebildeten Chromoxidschichten beim Betrieb mit Heizöl mit verschiedenem Schwefelgehalt deutlich (Abbildung 5.48). Es fällt auf, dass die nach Betrieb mit Heizöl mit 20 mg/kg Schwefelgehalt entstandene Chromoxidschicht nicht durchgehend ist und vermehrt die metallische Oberfläche der Legierung zu sehen ist. Die Struktur von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  erscheint nach Befuerung mit Standardqualität Heizöl EL (1700 mg/kg S) feiner, verglichen mit der nach Betrieb mit schwefelarmem Heizöl EL.

Ein Einfluss des Schwefelgehalts auf das Wachstum und die Struktur der Oxidschicht finden auch andere Autoren, welche berichtet haben, dass die Anwesenheit von  $\text{SO}_2$  in der Luft oder in den Abgasen aus Verbrennungsprozessen die Hochtemperaturkorrosion von vielen Metallen beschleunigen kann [Kofst88, Xu93]. Für Untersuchungen von Eisen wurde dagegen berichtet, dass Spuren von  $\text{SO}_2$  in Sauerstoff bei Temperaturen unter  $600\text{ }^\circ\text{C}$  eine hemmende Wirkung, bei höheren Temperaturen aber kein Einfluss haben [Järdn03].



**Abbildung 5.48:** SE Bilder der Oberfläche von Alloy 602 nach 50 h Betrieb mit Standard Qualität Heizöl EL (links) und schwefelarmem Heizöl EL (rechts) bei  $900\text{ }^\circ\text{C}$

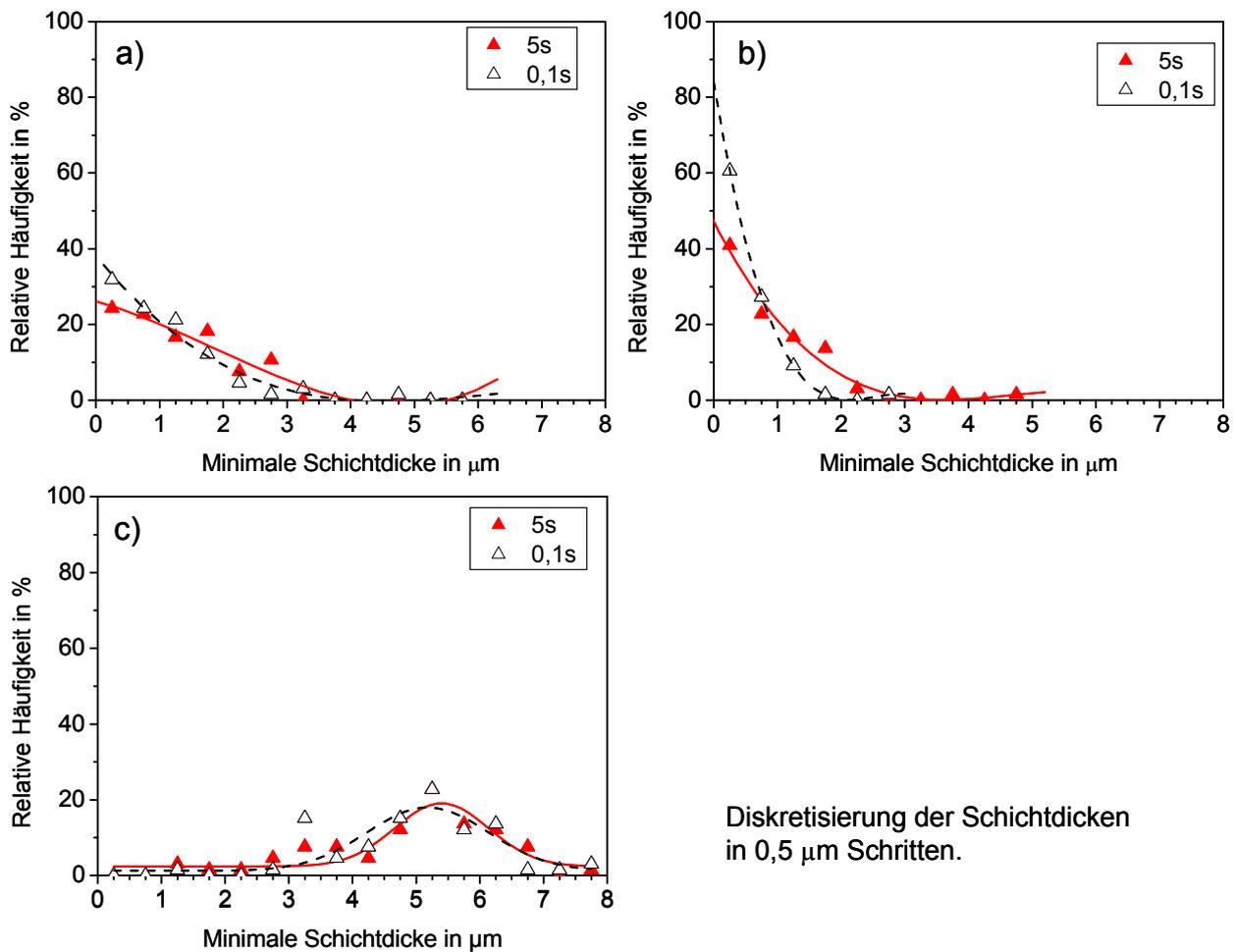
#### 5.1.5.2 Einfluss der Nachbelüftungsdauer

Für die Untersuchungen des Einflusses der Nachbelüftungsdauer nach Brennerstopp wurden zwei 50 h-Versuchen durchgeführt. Bei beiden wurde Standardqualität Heizöl EL benutzt, die Nachbelüftungsdauer war entsprechend:

- 0,1 Sekunde und
- 5 Sekunden.

Der Versuch mit einer Nachbelüftung von 0,1 Sekunde bildete den Fall ab, dass der Brenner ohne Nachspülung betrieben wird. Aus regelungstechnischen Gründen war es nicht möglich, die Nachbelüftung komplett abzuschalten. Die metallographisch untersuchten Werkstoffproben aus den zwei Versuchen

wurden aus einem Bereich mit Temperatur zwischen 980 °C und 1010 °C entnommen (Abbildung 4.7, Position C). Mit Hilfe von BSE Bilder im Querschliff der Werkstoffe wurde die minimale Dicke der Chromoxidschicht bestimmt. Pro Werkstoff wurden hierfür zwei Bilder mit einer Gesamtlänge von 150 µm ausgewertet. Die Bilder waren in Segmente aufgeteilt mit einer Breite von ca. 2,2 µm. Innerhalb jedes Segments wurde die kleinste Chromoxidschichtdicke bestimmt. In der Abbildung 5.49 ist die Häufigkeitsverteilung der minimalen Schichtdicken auf den Werkstoffen für die verschiedenen Nachbelüftungszeiten gezeigt. Für die Bestimmung der Häufigkeit wurde eine Diskretisierung der minimalen Schichtdicken in 0,5 µm Schritten gewählt. Im Diagramm deutet jedes Symbol die Mitte eines Schichtdickenintervalls von 0,5 µm Breite an.

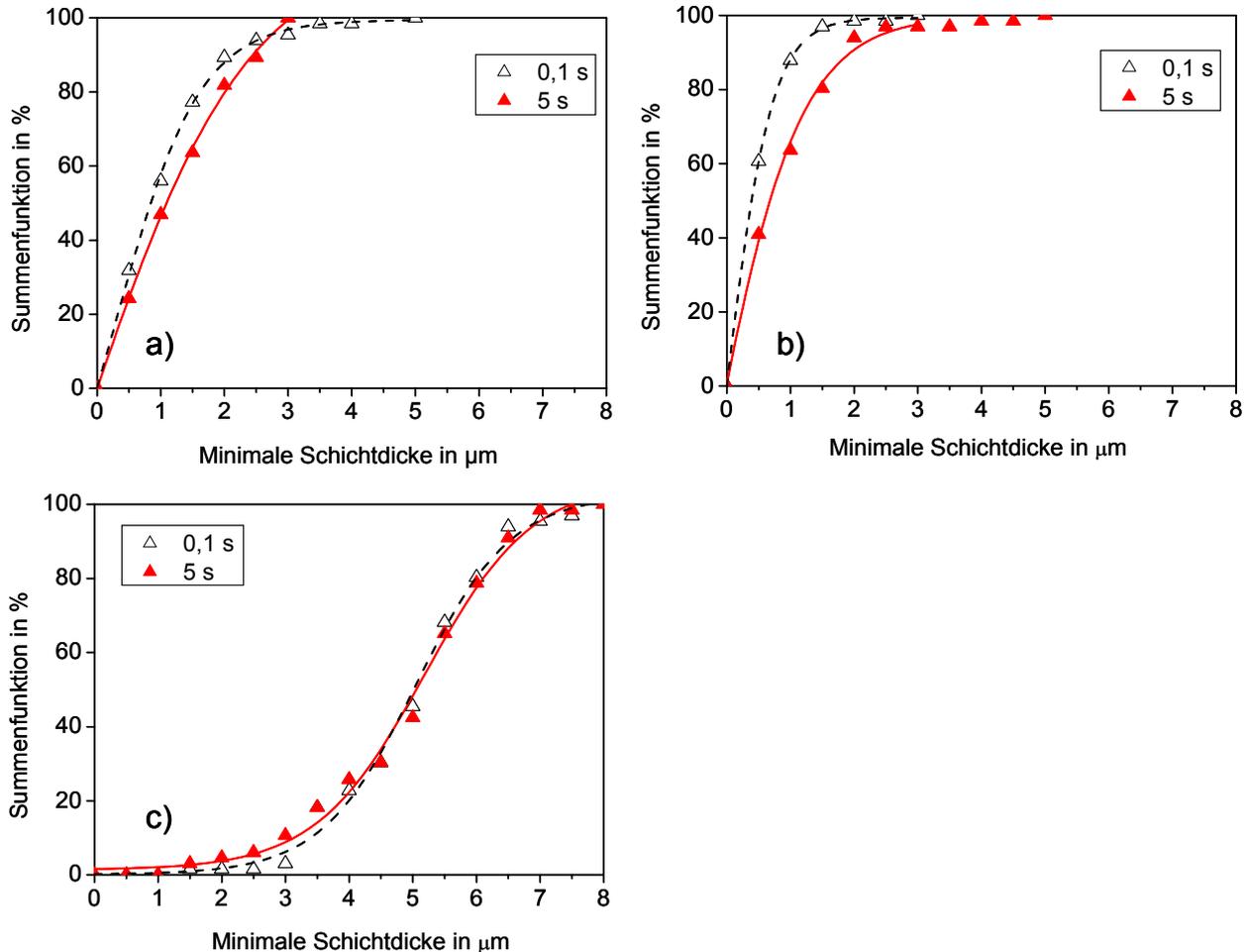


**Abbildung 5.49:** Häufigkeit der minimalen Schichtdicken nach 50 h bei 1000 °C und 0,1 s bzw. 5 s Nachbelüftungsdauer für a) Alloy 602, b) Alloy 603, c) Alloy 693. Die Symbole repräsentieren ermittelte Werte, die Linien angepasste Verläufe.

Es ist ersichtlich, dass für Alloy 602 die Dicke der Chromoxidschicht an den lokal dünnsten Stellen nicht mehr als 3 µm und für Alloy 603 nicht mehr als 2 µm betrug. Insbesondere bei Alloy 603 fällt die Steilheit der Häufigkeitskurve im Bereich bis zu einer minimalen Schichtdicke von 1 µm auf. Bei einer längeren

Nachbelüftung von 5 Sekunden wurden die Häufigkeitsverteilungskurven für Alloy 602 und 603 flacher, d. h. die Variation der minimalen Schichtdicken wurde größer.

Abbildung 5.50 gibt die Summenfunktionen der Häufigkeitsverteilung der minimalen Chromoxid-schichtdicken für die drei Werkstoffe und die kurze und lange Nachbelüftungsdauer wieder.



**Abbildung 5.50: Summenfunktionen für die Häufigkeit der minimalen Schichtdicke bei Nachbelüftungsdauer von 0,1 s und 5 s für a) Alloy 602, b) Alloy 603, c) Alloy 693 bei 1000 °C. Die Symbole repräsentieren ermittelte Werte, die Linien angepasste Verläufe.**

In diesen Diagrammen wird ebenfalls ein Einfluss der Nachbelüftungsdauer auf die minimale  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke beim Alloy 602 und Alloy 603 deutlich. Bei Erhöhung der Nachbelüftungszeit von 0,1 s auf 5 s verschob sich die Verteilungsfunktion zu größeren minimalen Schichtdicken. Diese Ergebnisse für die zwei Werkstoffe sind ein Indiz für eine unterschiedliche Kinetik der Oxidation in der Abkühlphase nach Brennerstopp beim Betrieb mit und ohne Nachbelüftung. Beim Alloy 693 wurde dieser Effekt nicht beobachtet.

Eine Auswertung bei Verdoppelung der Breite der Segmente, innerhalb welcher die minimale  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke bestimmt wird, auf 4,4 µm (d.h. Reduzierung der Anzahl der Segmente bei der

Bilderunterteilung um 50 %) zeigte die gleichen qualitativen Ergebnisse für die Summenfunktion, wie bei einer Segmentbreite von 2,2  $\mu\text{m}$ .

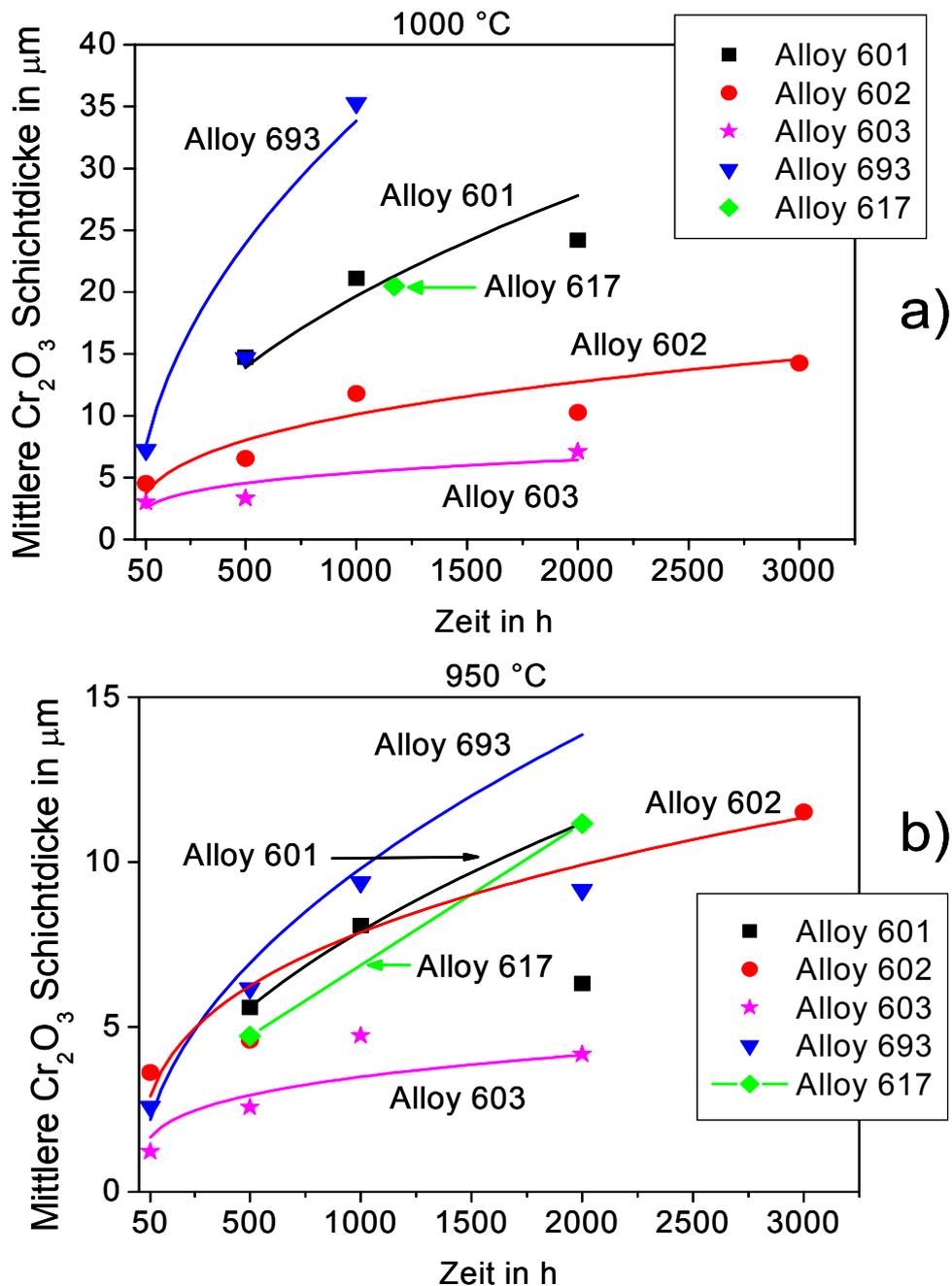
## 5.1.6 Ergebnisse der Langzeitversuche (bis 3000 h)

### 5.1.6.1 Mittlere Chromoxidschichtdicke. Einfluss der Temperatur

Die Wachstumsgeschwindigkeit der Chromoxidschicht ist ein wichtiger Parameter für die Langzeitoxidationsbeständigkeit der Legierungen. Für Hochtemperaturanwendungen ist eine Oxidation nach dem parabolischen Gesetz erwünscht, bei der eine verlangsamte aber stetige Oxidation vorgegeben ist und die Zunahme der Chromoxidschichtdicke mit der Zeit gering ausfällt. Die Dicke der Chromoxidschicht der in dieser Arbeit untersuchten Legierungen wurde mit Hilfe des im Kapitel 3.3.5 beschriebenen Matlab Programms für alle Betriebsdauern bis 3000 h (siehe Tabelle 5.2 und Tabelle 5.3) bestimmt. Abbildung 5.51 gibt die ermittelten Werte für die mittleren Chromoxidschichtdicken bei 950 °C und 1000 °C wieder. Für jeden Zeitpunkt wurden zwei BSE Bilder (Linienprofil- und Elementverteilungsbild) mit einer Gesamtlänge zwischen 120  $\mu\text{m}$  und 280  $\mu\text{m}$  ausgewertet. Aus jedem Bild wurde die Schichtdicke berechnet, indem die Fläche des Chromoxids bestimmt wurde und diese durch die Bildbreite geteilt wurde. Die mittlere Chromoxidschichtdicke ergab sich somit als der Mittelwert der aus den zwei Bildern ermittelten Schichtdicken für jeden Zeitpunkt.

Im Vergleich zu den in der Abbildung 5.51 dargestellten Ergebnissen, wurden in einem zyklischen Versuch bei oxidierenden Bedingungen nach 18 ein Tag Zyklen bei 1000 °C auf Alloy 601 eine Chromoxidschichtdicke zwischen 20  $\mu\text{m}$  und 28  $\mu\text{m}$  und beim Alloy 602 eine Schicht, reich an Chromoxid und Aluminiumoxid, mit einer Dicke zwischen ca. 4  $\mu\text{m}$  und 12  $\mu\text{m}$  beobachtet [Li03].

Das Oxidschichtwachstum auf Alloy 693 und Alloy 601 folgte annähernd dem  $\sqrt{t}$  Gesetz. Die vorteilhaften flacheren Wachstumsverläufe auf Alloy 602 und 603 konnten mit Hilfe des  $\sqrt[3]{t}$  Gesetzes bzw. des  $\sqrt[4]{t}$  Gesetzes abgebildet werden. Abweichungen von diesen Gesetzmäßigkeiten verbunden mit einer Schichtdickenabnahme lassen sich durch Schichtabplatzen erklären. Das Abplatzen von Chromoxid konnte teilweise durch die in den metallographischen Bildern sichtbaren abgelösten Teile der Chromoxidschicht und parallel zur Oberfläche verlaufenden Risse nachgewiesen werden. Eine Ursache für die beobachtete langsame Zunahme der Chromoxidschichtdicke auf Alloy 602 kann die Zulegierung dieses Werkstoffes mit Yttrium sein, welches den Wert der parabolischen Oxidationskonstante von Chromoxidbildnern reduziert [Bürge01]. Die insgesamt geringe Dicke des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  auf Alloy 603 wurde auf die Bildung einer fast geschlossenen Siliziumoxidschicht direkt unter der Chromoxidschicht zurückgeführt. Das Siliziumoxid behinderte somit die Diffusion von Chrom zur Oberfläche und prägte das langsame Chromoxidschichtwachstum. In der Literatur wurde für Ni-Basislegierungen berichtet, dass Silizium, vor allem in Verbindung mit seltenen Erden, die Oxidationsgeschwindigkeit verringert [Anony78].



**Abbildung 5.51:** Mittlere Chromoxidschichtdicke der Legierungen Alloy 601, 602, 603 693 und 617 in Abhängigkeit von der Zeit bei a) 1000 °C und b) 950 °C: Symbole- gemessene Dicken, Kurven- angepasste Verläufe. Bei 1000 °C war bei Alloy 693 nach 2000 h und Alloy 603 nach 1000 h keine Chromoxidschicht vorhanden, bei 950 °C war keine Auswertung für Alloy 601 und Alloy 693 nach 3000 h möglich.

Weiterhin könnte das Titangehalt der Werkstoffe eine Rolle für das unterschiedliche Chromoxidwachstum spielen. Für Untersuchungen von Ni-Basislegierungen unter Dampfpreformierungsbedingungen (50 Vol. % H<sub>2</sub>O, 35 Vol. % H<sub>2</sub> und je 5 Vol. % CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>) bei 950 °C wurde berichtet, dass bei Legierungen mit größeren Titangehalten eine dickere Chromoxidschichtdicke beobachtet wurde [Ennis88], obwohl der Titangehalt in der Oxidschicht insgesamt niedrig war. Es wurde eine Titananreicherung in den äußeren

Bereichen der Chromoxidschicht nahe zur Oxid-Gas Grenze festgestellt. Der Autor ist davon ausgegangen, dass die negative Wirkung von Titan durch einen Effekt bei der Einschließung von Titan in die Chromoxidschicht erklärt werden kann. Eine vergrößerte Wachstumsgeschwindigkeit des Chromoxids bei Zugabe von Ti zu der Legierung Ni-20Cr bei 1000 °C, 1100 °C und 1200 °C wurde von [Nagai88] beschrieben. Auch dieser Autor nimmt an, dass in der Chromoxidschicht gelöstes Titanoxid eine Änderung der Defektenstruktur der Schicht verursacht und somit die Chromoxidation fördert. Von allen in der vorgelegten Arbeit untersuchten Aluminium legierten Werkstoffen zeichnen sich Alloy 693 mit dem höchsten und Alloy 602 mit dem niedrigsten Titangehalt aus (vergleiche Tabelle 3.2). Alloy 617 und Alloy 601 haben einen nahezu identischen Titangehalt, welcher kleiner ist als der von Alloy 693. In diesem Zusammenhang zeigt der Vergleich der Wachstumsverläufe, insbesondere bei 1000 °C, eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren. Eine Ausnahme stellt Alloy 602 bei 950 °C dar, welches relativ große Oxidschichtdicken aufweist.

Bei der Betrachtung der mittleren Chromoxidschichtdicke von Alloy 601 nach 1000 h bei 950 °C und 1000 °C sowie nach 2000 h bei 950 °C und Alloy 693 nach 1000 h bei 950 °C soll darauf geachtet werden, dass die ermittelten Werte für diese Legierungen möglicherweise geringfügig fehlerbehaftet sind. Ursache hierfür sind Spalten in der Chromoxidschicht, hervorgerufen durch Probenpräparationsfehler, wodurch Teile der Chromoxidschicht abgehoben werden können. Des Weiteren wurde bei der Bestimmung der Schichtdicke die Welligkeit der Chromoxidschicht nicht berücksichtigt. Bei welligen Schichtoberflächen führt das zu einer ca. 2 % Überbewertung der mittleren Chromoxidschichtdicke.

Aus der Abbildung 5.51 ist ersichtlich, dass eine Reduzierung der Temperatur von 1000 °C auf 950 °C zu einer Abnahme der Chromoxidschichtdicke bei gleicher Betriebsdauer führte. Dieser Trend ist auch in der Abbildung 5.52 nur für Alloy 601 und Alloy 602 wiedergegeben.

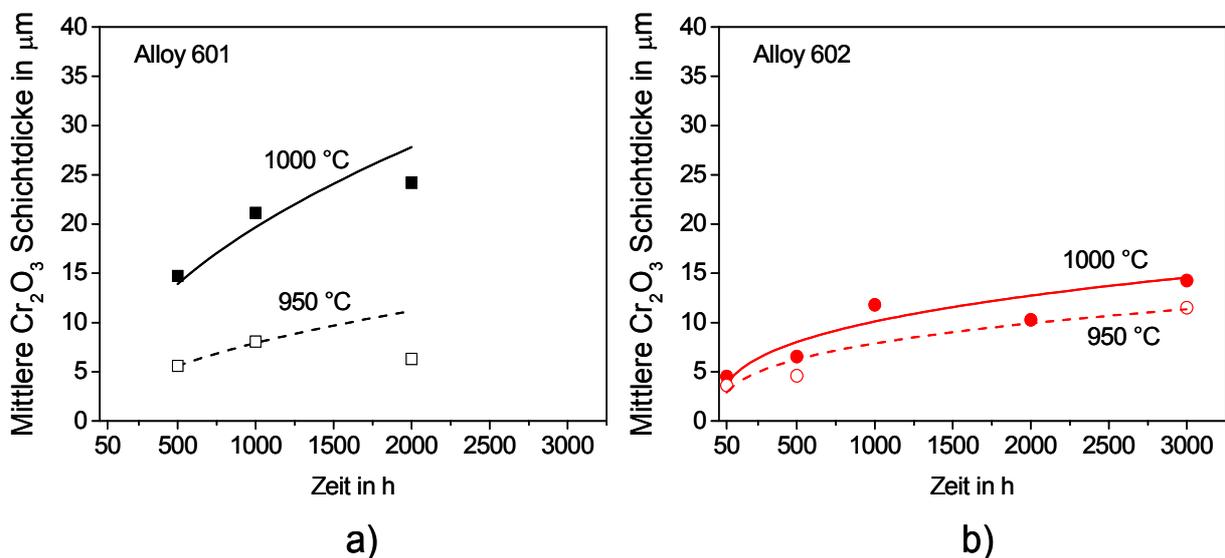
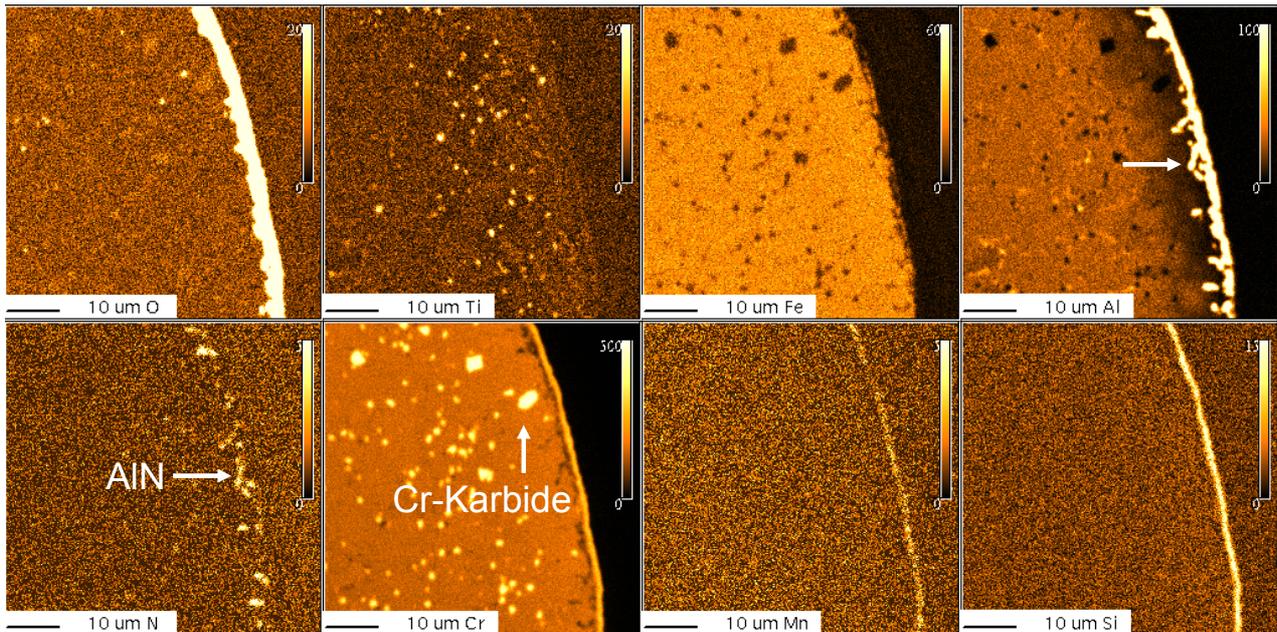


Abbildung 5.52: Vergleich der mittleren Chromoxidschichtdicke auf a) Alloy 601 und b) Alloy 602 bei 1000 °C und 950 °C

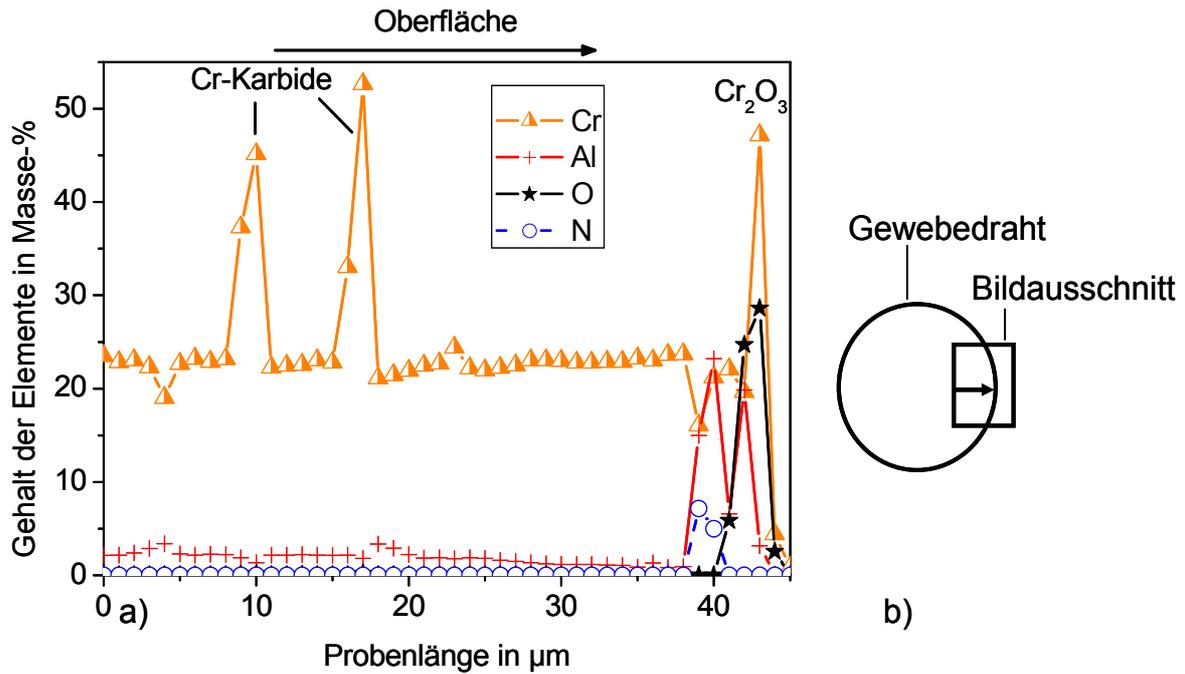
## 5.2 Ergebnisse der Untersuchung der porösen Strahlungsbrenneroberfläche

Die Untersuchungen am Strahlungsbrenner wurden, im Unterschied zu den Langzeitversuche am Blaubrenner, mit schwefelarmem Heizöl EL (Tabelle 9.9 im Anhang) und kürzeren Taktzeiten von 10 Minuten (6 Minuten Betrieb/4 Minuten Pause) durchgeführt. In der Abbildung 5.53 ist die Verteilung der chemischen Elemente im Querschliff eines Drahtes der Brenneroberfläche bei einer Temperatur von 685 °C (siehe Kapitel 4.1.1) nach 844 h wiedergegeben.



**Abbildung 5.53:** Verteilung der chemischen Elemente O, Ti, Fe, Al, N, Cr, Mn und Si im Werkstoff der porösen Strahlungsbrenneroberfläche (Werkstoffzusammensetzung nach Tabelle 3.4) nach 844 h bei 685 °C (abgelesene Temperatur nach Kapitel 4.1.1) und Betrieb mit schwefelarmem Heizöl EL

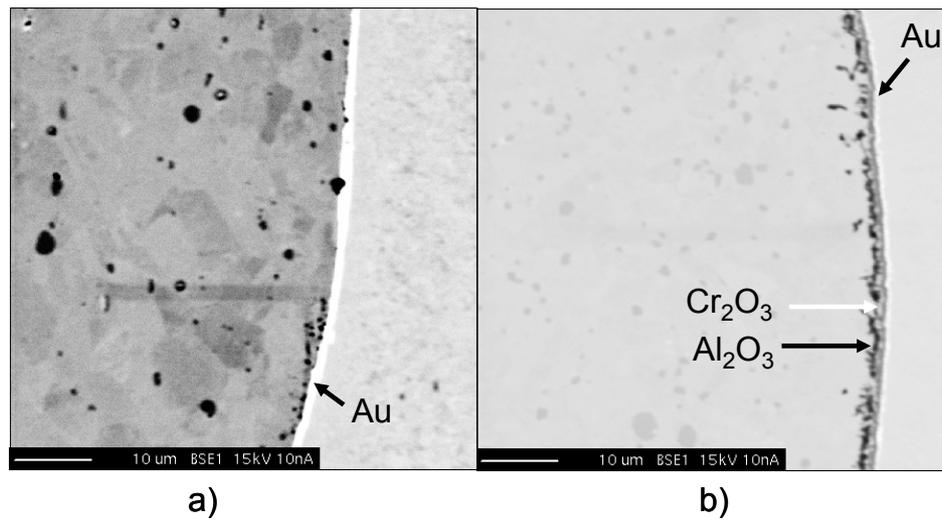
Nach 844 h wurde auf das Oberflächenmaterial des Strahlungsbrenners (Werkstoffzusammensetzung nach Tabelle 3.4) eine geschlossene Chromoxidschicht mit einer Dicke von ca. 2 µm beobachtet. Dagegen wurde auf Alloy 602, welches eine ähnliche Zusammensetzung hat, beim Betrieb mit schwefelarmem Heizöl und eine Taktung von 15 Minuten Betrieb und 5 Minuten Pause bereits nach 50 h bei ca. 900 °C eine vergleichbare Schichtdicke ausgebildet. Aufgrund der viel langsameren Kinetik bei 685 °C ist für die Oberfläche des Strahlungsbrenners eine geringere Schichtdickenzunahme zu erwarten, welche sich generell positiv auf die Lebensdauer der Legierung auswirkt. Des Weiteren zeigte das Linienprofil der chemischen Elemente keine relevante Chromverarmungszone (Abbildung 5.54). Dies ist ein Indiz dafür, dass im Grundwerkstoff ein noch hoher Chromgehalt zur Verfügung steht, welcher eine fortlaufende Oxidschichtbildung gewährleisten kann.



**Abbildung 5.54: Linienprofil der chemischen Elemente im Querschliff (a) und schematische Darstellung der Linienprofilmessstelle eines Drahtes des Gewebematerials (Werkstoffzusammensetzung nach Tabelle 3.4) (b) nach 844 h bei 685 °C und Betrieb mit schwefelarmem Heizöl**

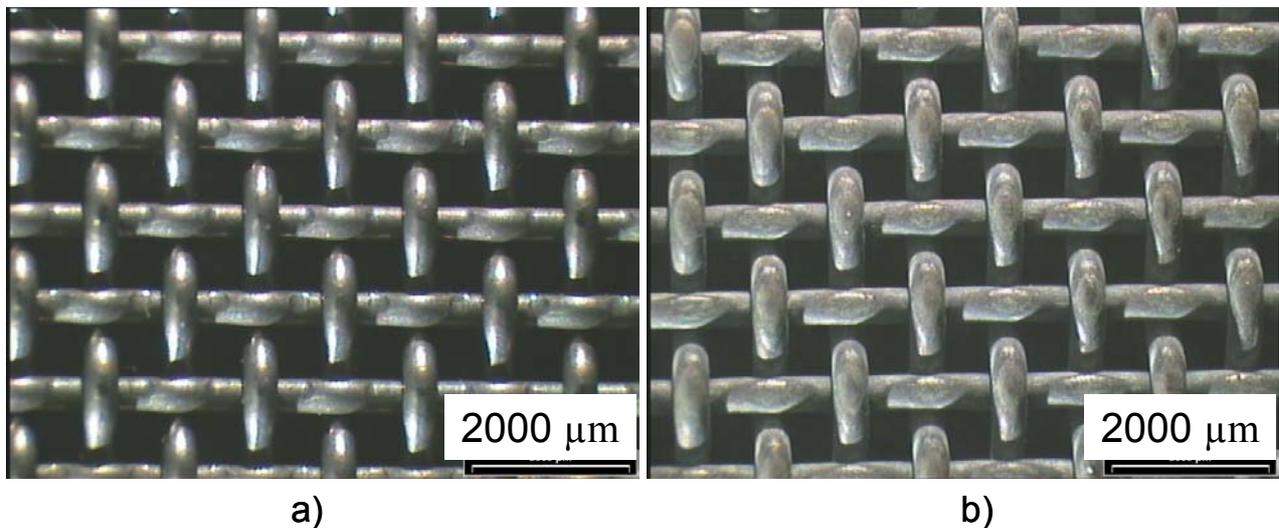
Aluminiumoxid wurde direkt unterhalb der Chromoxidschicht vorgefunden. Aus dem BSE Bild in der Abbildung 5.55 b) ist ersichtlich, dass das Aluminiumoxid keine zusammengewachsene Schicht bildete. Der Vergleich der Elementverteilungsbilder für Al und N zeigt, dass im Anschluss an die Aluminiumoxidzone Aluminiumnitride präsent waren. Die geringe Tiefe der inneren Korrosion ( $< 10 \mu\text{m}$ ) lässt jedoch auf eine noch intakte Oxidschicht schließen. Die beobachteten Chromkarbide waren auch im Ausgangszustand verbreitet in der Werkstoffmatrix präsent (dunkel gefärbte runde Ausscheidungen im BSE Bild). Die Ti-haltigen Partikel dagegen wurden vermehrt erst nach Betrieb beobachtet. Hierbei handelt es sich vermutlich um Ti-Karbide.

Mangan und Silizium diffundierten zur Oberfläche und reicherten sich in den tiefer liegenden Bereichen der Chromoxidschicht an.



**Abbildung 5.55: BSE Bilder im Querschliff der Werkstoffprobe (Werkstoffzusammensetzung nach Tabelle 3.4) im Ausgangszustand (a) und nach 844 h im Betrieb bei 685 °C (b)**

In der Abbildung 5.56 sind lichtmikroskopische Bilder des Gewebes im Ausgangszustand und nach 844 Betriebsstunden gezeigt.



**Abbildung 5.56: Lichtmikroskopische Bilder (Draufsicht) der Werkstoffprobe (Werkstoffzusammensetzung nach Tabelle 3.4) im Ausgangszustand (a) und nach 844 h im Betrieb bei 685 °C (b)**

## 6 Zeitverhalten und Lebensdauer der hochtemperaturfesten Werkstoffe für Brennerflammenrohre

### 6.1 Zeitverhalten der hochtemperaturfesten Werkstoffe für Brennerflammenrohre. Schadensbilder

Mit Hilfe der metallographischen Untersuchungen im Querschliff der Proben, konnte das Zeitverhalten der am Flammenrohr des Blaubrenners untersuchten Werkstoffe ermittelt werden. Die Ergebnisse aus dem Langzeitversuch bei 1000 °C sind im Balkendiagramm in der Abbildung 6.1 wiedergegeben.

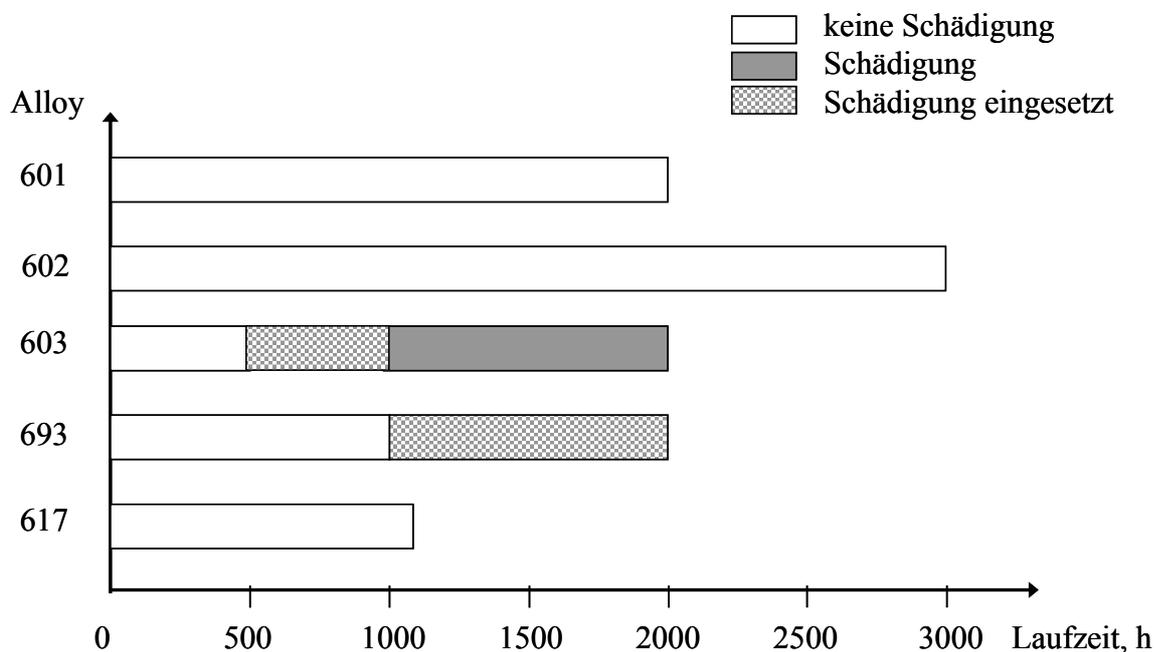
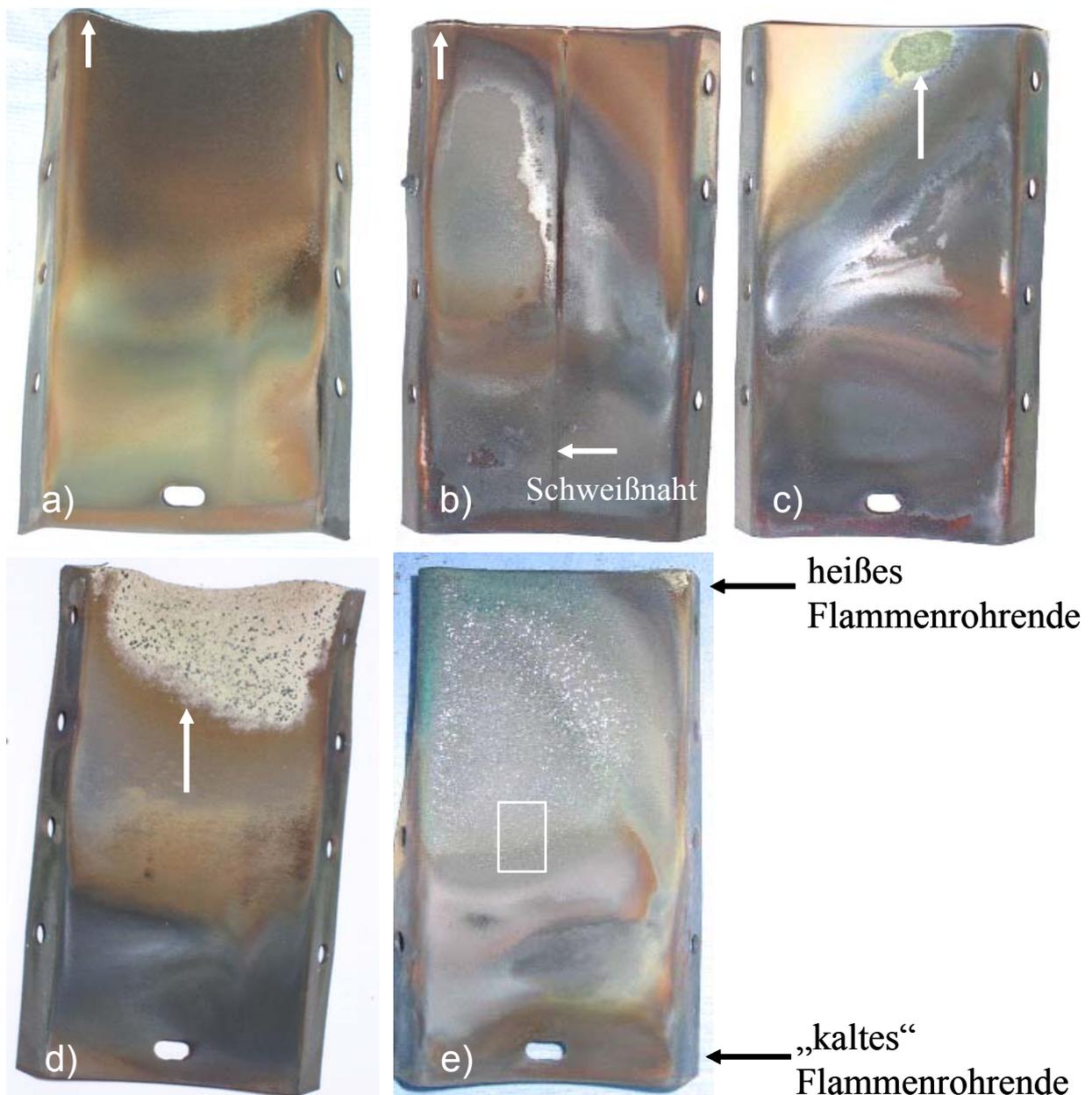


Abbildung 6.1: Werkstoffschädigung, ermittelt aus den metallographischen Untersuchungen der Werkstoffe bei 1000 °C

Beim Alloy 601, Alloy 602 und Alloy 617 wurde innerhalb der untersuchten Betriebszeiten von 2000 h bzw. 3000 h und 1170 h keine Schädigung festgestellt. Die Legierung Alloy 603 war nach 1000 Betriebsstunden lokal beschädigt. Das beobachtete Schadensbild war mit der Bildung von Ni-Mo-Oxide und einer verstärkten inneren Chromoxidation (siehe Abbildung 5.24 b)) verbunden. In den Querschliffbildern von Alloy 693 war nach 2000 h keine geschlossene Chromoxidschicht vorhanden (Abbildung 5.27 c)). Die fehlende Schutzwirkung der Oxidschicht war ein Grund für die massive Stickstoffdiffusion und die Bildung innerer Aluminiumnitride. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die metallographischen Untersuchungen einen temporären Zustand der Probe wiedergeben und die

Schädigung in der Zeit zwischen zwei Untersuchungen einsetzen kann, wurde davon ausgegangen, dass beim Alloy 603 eine Schädigung nach 500 h und beim Alloy 693 nach 1000 h möglich ist.

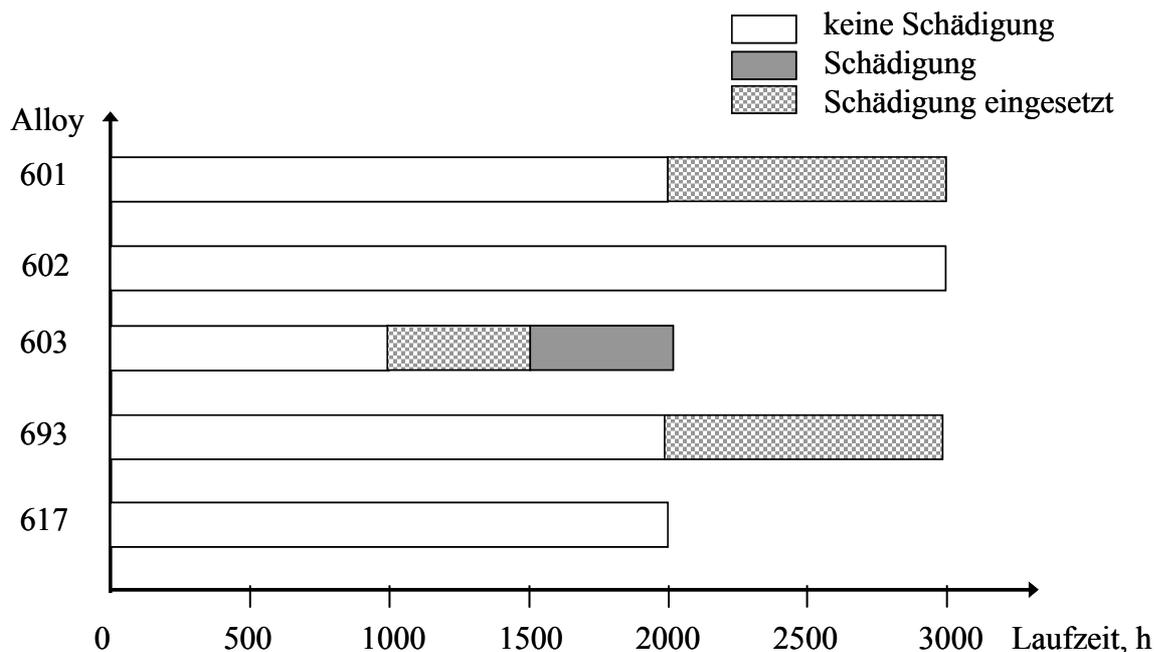
In der Abbildung 6.2 sind Photos der Werkstoffsegmente nach Ende der Untersuchungsdauer, im Falle, dass keine Schädigung vorlag, oder zum Zeitpunkt der festgestellten Schädigung gezeigt. Beim Alloy 601, 602, 603 und 693 stammen die metallographisch untersuchten Proben aus dem Bereich des heißen Flammenrohrendes (1000 °C am Flammenrohrende). Das in der Abbildung 6.2 e) gezeigte Werkstoffsegment Alloy 617 war in einem Versuch bei 1050 °C am Flammenrohrende eingesetzt. Im untersuchten Bereich bei der Hälfte der Flammenrohrlänge (im Bild mit einem Rechteck angedeutet) herrschte eine Temperatur von ca. 1000 °C.



**Abbildung 6.2:** Photos der Werkstoffsegmente untersucht bei 1000 °C: a) Alloy 601 nach 2000 h, b) Alloy 602 nach 3000 h, c) Alloy 603 nach 1000 h, d) Alloy 693 nach 2000 h, e) Alloy 617 nach 1170 h

Beim Alloy 603 war am heißen Flammenrohrende ein grün gefärbter Bereich (vermutlich Chromoxid) sichtbar. Bei längerer Untersuchungsdauer von 2000 h erstreckte sich dieser Bereich über eine viel größere Fläche. Es handelt sich hierbei um einen brüchigen Belag, welcher leicht von der Oberfläche abplatzt. Weiterhin wurde nach 2000 h beobachtet, dass die Probe aufgeweicht und verformt war. Starke Verformungen sind auch am heißen Ende von Alloy 693 nach 2000 h präsent. Der Bereich wies zugleich eine weiße Verfärbung auf und erschien bei näherer Betrachtung porös. Die heißen Ränder vom Alloy 601 und Alloy 602 waren auch teilweise weiß gefärbt. Dies könnte ein Hinweis für das baldige Einsetzen der Schädigung sein. Abbildung 6.2 e) zeigt, dass die obere Hälfte der Probe Alloy 617 grün-bläuliche und stellenweise weiße Verfärbung hat. Auf Grund dessen wurde davon ausgegangen, dass diese Probe in ihrem heißesten Bereich am Flammenrohrende (Temperatur 1050 °C) beschädigt war. Allerdings liegen hierzu keine metallographischen Untersuchungen vor, welche die Ursachen für die eventuelle Schädigung klären können.

Das Langzeitverhalten der Werkstoffe bei 950 °C ist im Diagramm in der Abbildung 6.3 wiedergegeben. Daraus ist ersichtlich, dass sich die beobachteten Schädigungsbereiche, verglichen mit diesen bei 1000 °C, zu längeren Betriebszeiten verschoben haben.

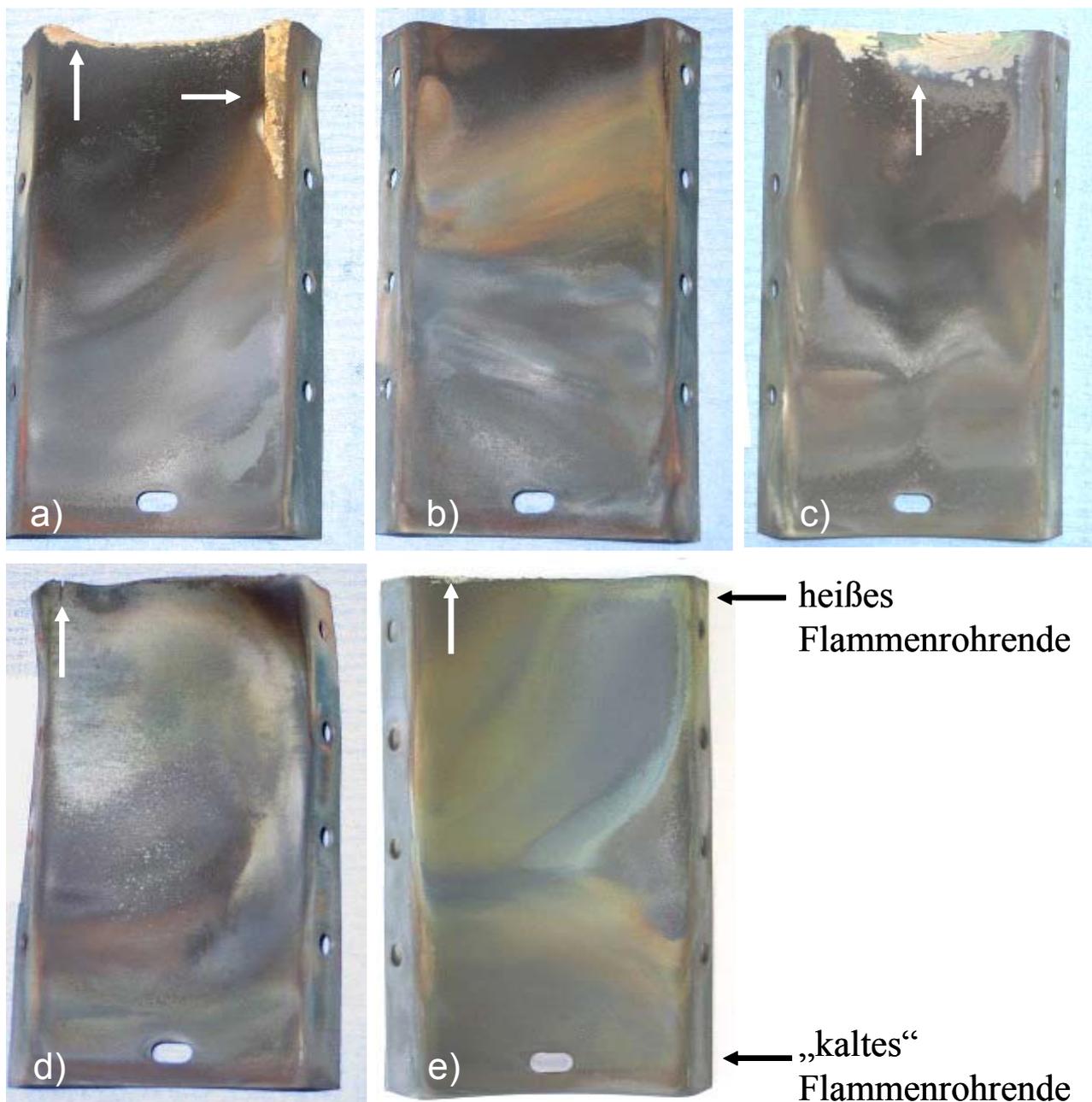


**Abbildung 6.3: Werkstoffschädigung, ermittelt aus den metallographischen Untersuchungen der Werkstoffe bei 950 °C**

Beim Alloy 602 und 617 wurde für die Dauer der Untersuchung von 3000 h bzw. 2000 h keine Schädigung beobachtet. Auf Alloy 601, welches bei 1000 °C bis 2000 h schädigungsfrei war, bildeten sich nach 3000 h tief reichende nadelförmige Aluminiumnitride (siehe Abbildung 5.34). Ähnliches Schadensbild zeigten die metallographischen Untersuchungen von Alloy 693 nach 3000 h (Abbildung 5.41 d)). Beim Alloy 603 wurde eine Schädigung, verbunden mit der Bildung von Mischoxiden in der Chromoxidschicht, welche ihre

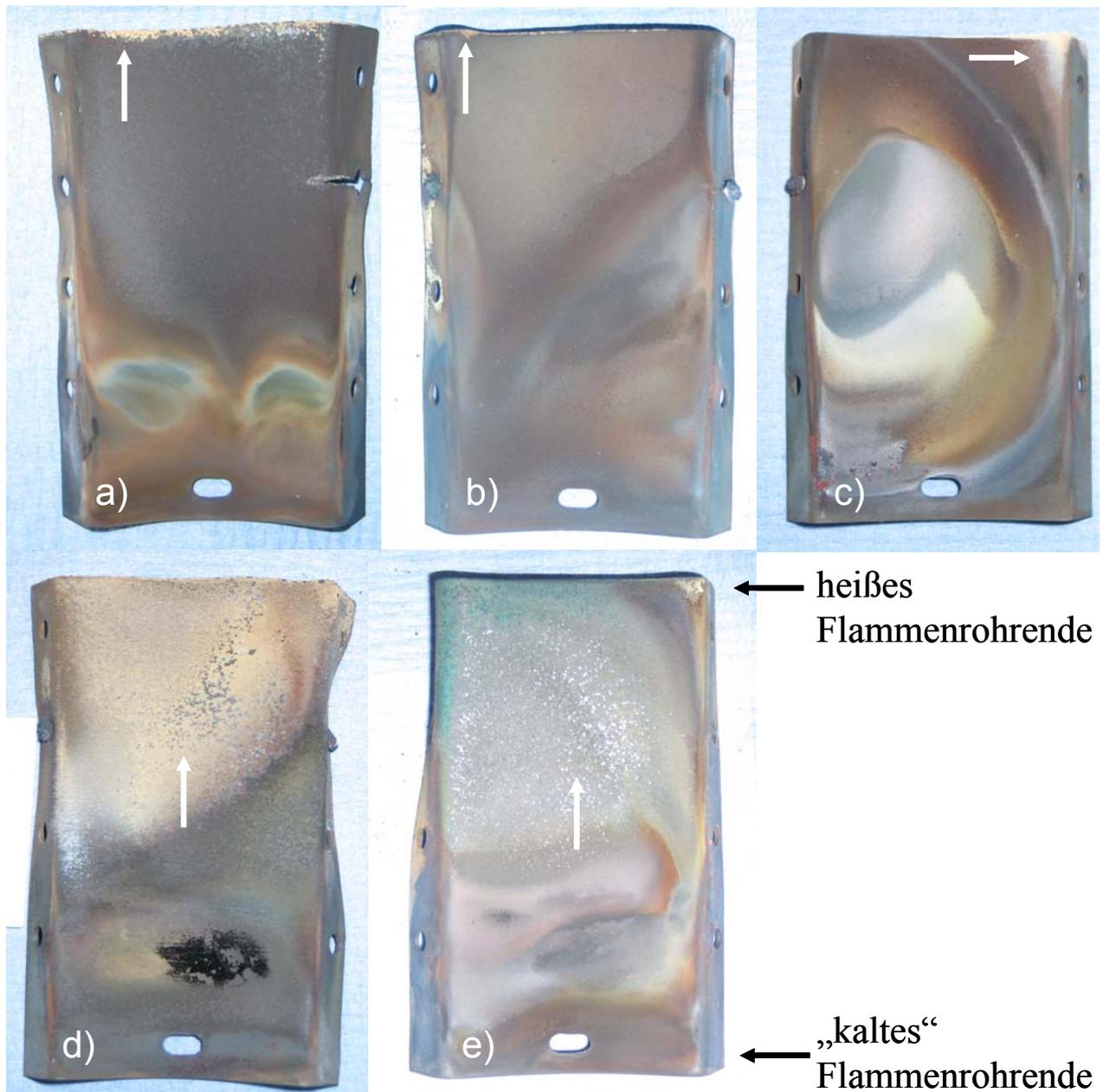
Schutzwirkung schwächten, nach 1500 h festgestellt. Da auch bei den Untersuchungen bei 950 °C keine Möglichkeit bestand, den genauen Zeitpunkt der Schädigung der Werkstoffe zu ermitteln, soll mit einer möglichen verfrühten Schädigung nach entsprechend 2000 h beim Alloy 601, 1000 h beim Alloy 603 und 2000 h beim Alloy 693 gerechnet werden.

Die Photos der Werkstoffsegmente nach Ende des Versuchs bei 950 °C bzw. zum Zeitpunkt der Schadensfeststellung sind in der Abbildung 6.4 gezeigt. Die metallographisch untersuchten Proben aus diesen Segmenten wurden aus Bereichen am heißen Flammenrohrende entnommen (Spitzentemperatur 950 °C am Flammenrohrende).



**Abbildung 6.4:** Photos der Werkstoffsegmente untersucht bei 950 °C: a) Alloy 601 nach 3000 h, b) Alloy 602 nach 3000 h, c) Alloy 603 nach 1500 h, d) Alloy 693 nach 3000 h, e) Alloy 617 nach 2000 h

Beim Alloy 601 wurden nach 3000 h weiße Beläge beobachtet, welche ein Hinweis für das Einsetzen der Schädigung lieferten. Das Werkstoffsegment war im heißesten Randbereich aufgeweicht und leicht verformt. Auf Alloy 603 waren grün und weiß gefärbte Bereiche und eine teilweise bereits abgeplatzte Schicht zu erkennen. Das Werkstoffsegment Alloy 693 war leicht verformt und angerissen (im Bild mit dem Pfeil angedeutet). Weiterhin waren auch hier hellere poröse Oberflächenregionen sichtbar. Mögliche Anzeichen für das Einsetzen der Schädigung zeigten sich am Rand der Probe Alloy 617 nach 2000 h. Die Farbzonen auf Alloy 602 stellen ein typisches Bild, resultierend aus der Auswirkung verschiedener Flammentemperaturen, dar.

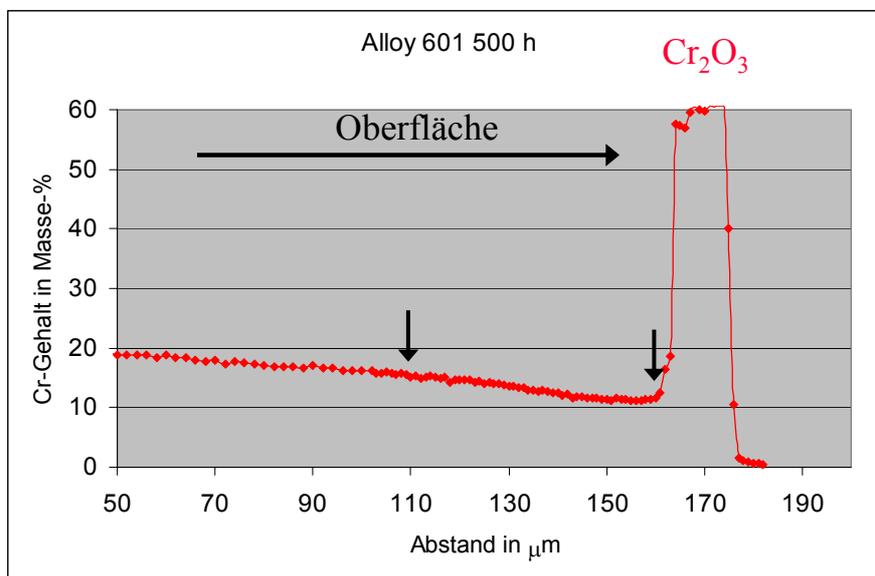


**Abbildung 6.5:** Photos der Werkstoffsegmente untersucht bei 1050 °C: a) Alloy 601 nach 940 h, b) Alloy 602 nach 1170 h, c) Alloy 603 nach 530 h, d) Alloy 693 nach 530 h, e) Alloy 617 nach 1170 h

In der Abbildung 6.5 sind Photos der Werkstoffsegmente nach Ende der Versuchsdauer bei einer Temperatur von 1050 °C am Flammenrohrende gezeigt. Es wurden keine metallographischen Untersuchungen der Proben durchgeführt. Auf Grund der Ähnlichkeit der Erscheinungsbilder von Alloy 603 und Alloy 693 bei 1050 °C mit solchen beobachtet bei 950 °C und 1000 °C, bei denen Schädigung nachgewiesen wurde, wurden die Proben dieser Werkstoffe nach 530 Betriebsstunden aus dem Versuch gezogen. Auf Alloy 601 wurden nach 940 h weiß verfärbte Bereiche, die typischerweise beim Einsetzen der Werkstoffschädigung bei 950 °C und 1000 °C auftreten, beobachtet. Der Langzeitversuch bei 1050 °C wurde nach Erreichen von 1170 Betriebsstunden beendet, daher können für Alloy 602 und 617 nur Aussagen über ihr Langzeitverhalten bis zu diesem Zeitpunkt getroffen werden.

## 6.2 Abschätzung der Lebensdauer der hochtemperaturfesten Werkstoffe für Brennerflammenrohre

Die Chromverarmung im Laufe der Zeit ist ein wichtiges Kriterium für das Langzeitverhalten der Werkstoffe. Bei Erschöpfung des Chromreservoirs der Matrix ist keine nachhaltige Schutzwirkung der Chromoxidschicht mehr gewährleistet. Daher wurden für die Bestimmung der Lebensdauer der Werkstoffe Daten aus Messungen der Chromkonzentration im Querschliff der Proben benutzt. Für alle untersuchten Zeiten wurde die Cr-Konzentration direkt unter der Chromoxidschicht sowie in 50 µm Tiefe bestimmt (Abbildung 6.6).



**Abbildung 6.6:** Linienprofil der Chromkonzentrationen am Beispiel von Alloy 601 nach 500 h (die Pfeile deuten die zwei Messstellen an)

Auf Grund der Tatsache, dass der Linienprofil der chemischen Elemente im Querschliff der Werkstoffproben zu jedem Zeitpunkt nur an einer Stelle vermessen wurde, liegen gewisse Schwankungen der Messdaten bezüglich der Chromkonzentration vor. Bei 1000 °C wurde eine stetige Abnahme der

Chromkonzentrationen direkt unter der Chromoxidschicht und in 50  $\mu\text{m}$  Tiefe sowie ihrer Differenz mit der Zeit festgestellt. Dagegen wurde bei 950 °C kein Trend in der Chromkonzentrationsentwicklung mit zunehmender Betriebszeit beobachtet. Es lagen zu große Schwankungen in den Messdaten vor. Mögliche Ursachen hierfür können die langsamere Kinetik bei 950 °C und die dadurch resultierenden flacheren Konzentrationsverläufe sein. Weiterhin waren die Temperaturdifferenzen bei 950 °C größer als bei 1000 °C. Dies machte eine Auswertung mit Hilfe der gemessenen Chromkonzentrationen für 950 °C unmöglich.

In der Abbildung 6.7 sind die Chromkonzentrationsverläufe der Legierungen Alloy 601, Alloy 602 und Alloy 603 bei 1000 °C, aufgetragen über die logarithmische und die lineare Zeitachse, gezeigt.

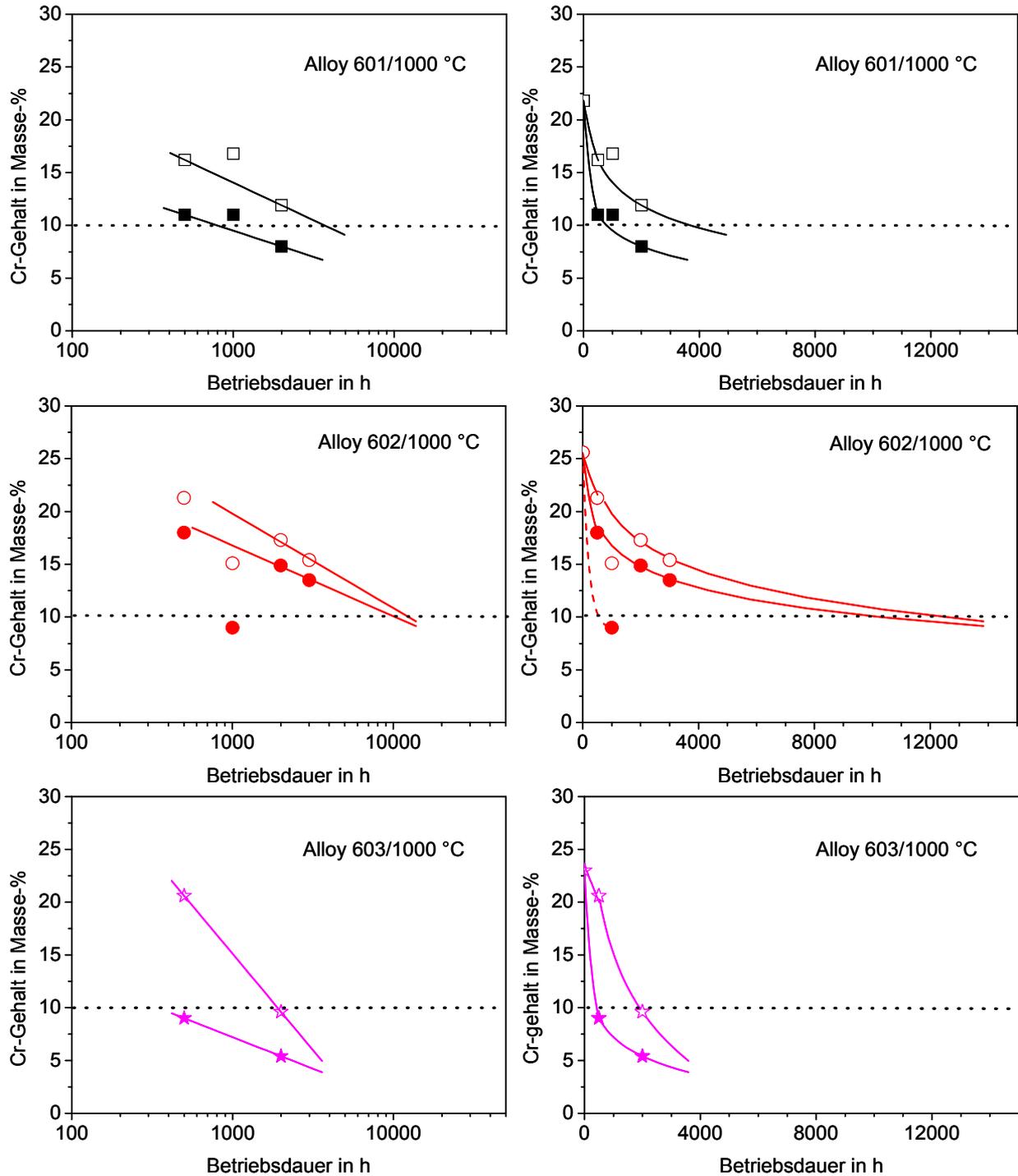
Die Messpunkte wurden extrapoliert. In den Diagrammen ist ein hypothetischer Grenzwert von 10 Masse-% Cr eingetragen. Ähnlicher Wert wird in der Literatur als kritische Chromkonzentration für Ni-Cr-Legierungen angegeben [Croll69]. Geht man davon aus, dass 10 Masse-% Chrom eine Grenze für die Lebensdauer der Werkstoffe darstellt, welche nicht unterschritten werden darf, so erhält man folgende Werte für die Lebensdauer der Legierungen:

	Unterer Schätzwert für die Lebensdauer	Oberer Schätzwert für die Lebensdauer	im Versuch beobachtete Lebensdauer
Alloy 601	900 h	3500 h	> 2000 h
Alloy 602	10000 h (< 1000 h)	12000 h	> 3000 h
Alloy 603	-	2000 h	< 2000 h

**Tabelle 6.1: Abschätzte und im Versuch beobachtete Lebensdauer der Legierungen bei 1000 °C**

Eine Abschätzung der Lebensdauer von Alloy 693 bei 1000 °C war nicht möglich, weil die gemessenen Chromkonzentrationen bereits nach 1000 h unterhalb von 10 Masse-% lagen. Für Alloy 617 standen nur Daten nach 1170 h zur Verfügung.

Starke lokale Angriffe, verbunden mit Abweichungen in der Konzentration, sind ausschlaggebend für die Lebensdauer der Werkstoffe, weil sie zu einer verfrühten lokalen Schädigung führen können. Eine solche lokale Schwachstelle könnte bei Alloy 602 nach 1000 h aufgetreten sein. Unter Berücksichtigung der niedrigeren Chromkonzentration an dieser Stelle, ergibt sich ein ungünstiger Verlauf des extrapolierten Konzentrationsverlaufs und eine damit verbundene Verkürzung der abgeschätzten Lebensdauer.



**Abbildung 6.7:** Chromkonzentrationen der Legierungen Alloy 601, Alloy 602 und Alloy 603 bei 1000 °C. Die Punkte repräsentieren Messdaten aus Cr-Konzentrationsprofile, die Kurven angepasste Verläufe. Die gestrichelte Kurve beim Alloy 602 entspricht dem Verlauf der niedrigsten örtlichen Chromkonzentration. Die Cr-Konzentration in einem Abstand von 50 μm unter der Oxidschicht ist mit offenen Symbolen und diese direkt unterhalb der Oxidschicht mit geschlossenen Symbolen dargestellt.

Weiterhin beeinflusste die Bildung innerer Korrosionsprodukte die Lebensdauer der Werkstoffe. Mit Hilfe von lichtmikroskopischen Bildern im Querschnitt der Proben, sowie BSE und Ätzbildern wurde die Tiefe der inneren Korrosion, gemessen von der Werkstoffoberfläche, für alle Betriebszeiten bei 950 °C und 1000 °C bestimmt. Abbildung 6.8 zeigt die gemessene Tiefe der inneren Korrosion der Legierungen bei 1000 °C. Als innere Korrosionsprodukte können Oxide und Nitride entstehen. Bei den Oxiden handelt es sich um Aluminium- oder Siliziumoxide, bei den Nitriden wurde die Tiefe der inneren Aluminiumnitride bestimmt. Der Einfluss innerer Chromnitride auf die Schädigung der Werkstoffe wurde als gering eingestuft. Für austenitische Legierungen wurde berichtet, dass sich Chromnitride bei hohen Temperaturen nicht schädigend auswirken [Leist75]. Die Bildung innerer Aluminiumnitride, welche ein größeres Volumen als die Matrix besitzen, verursacht lokale Druckspannungen und Diffusion metallischer Teilchen zur Werkstoffoberfläche. Die Bildung von Mikrorissen wird initiiert sowie eine Versprödung in dem oberflächennahen Bereich [Chang01]. Nach [Chang01] wird die Kinetik der Bildung innerer TiN und AlN für Ni-Cr-Al-Ti Legierungen bei Temperaturen zwischen 800 °C und 1000 °C in aufstickender Atmosphäre durch einen höheren Chromgehalt begünstigt und zugleich durch die stärkere Zulegierung von Nitridbildenden Elementen verlangsamt.

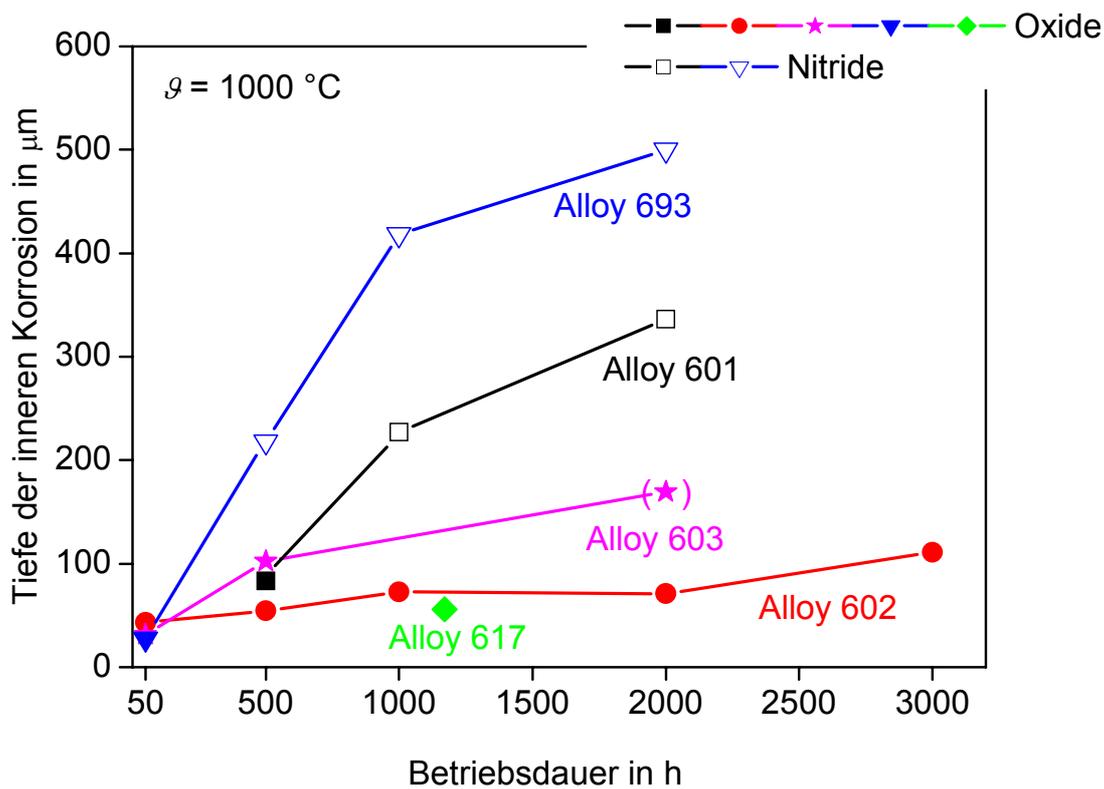


Abbildung 6.8: Tiefe der inneren Korrosion der Legierungen in Abhängigkeit von der Zeit bei 1000 °C: die geschlossenen Symbole repräsentieren Oxidverbindungen und die offenen Symbole Nitridverbindungen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde bei kurzen Versuchszeiten die Bildung innerer Oxide beobachtet. Mit Zunahme der Betriebsdauer setzte die Aufstickung ein. Es wurde davon ausgegangen, dass die Bildung innerer Aluminiumnitride mit dem Nachlass der Schutzwirkung der Oxidschicht verbunden war. Bei Alloy 693 wurden bereits nach 500 h und bei Alloy 601 nach 1000 h nadelförmige Aluminiumnitride beobachtet. Insbesondere beim Alloy 693 waren sie sehr massiv aufgetreten. Eine Erklärung dafür ist der hohe Aluminiumgehalt des Werkstoffes von ca. 3,4 Masse-%. Auch beim Alloy 602 wurden nach 3000 h Aluminiumnitride beobachtet. Allerdings hatten sie eine kubische Form und waren in kleineren Mengen über den gesamten Querschnitt der Probe verteilt. Die metallographischen Untersuchungen lieferten keine Hinweise für eine vorliegende Schädigung. Aus diesem Grund wurde angenommen, dass die kubischen Aluminiumnitride im Alloy 602, im Unterschied zu Alloy 601 und Alloy 693, nur eine geringfügige Schwächung der Legierung hervorrufen. Bei der Bestimmung der Tiefe der inneren Korrosion von Alloy 602 bei 1000 °C wurden daher nur die inneren Oxide berücksichtigt.

Beim Alloy 617 wurden nach 1170 h keine Aluminiumnitride beobachtet. Da Alloy 603 Silizium und fast kein Aluminium enthält, bildeten sich keine Nitride, sondern innere Siliziumoxide. Sie reichten nicht so tief in die Werkstoffmatrix wie die inneren Aluminiumoxide bei den mit Al legierten Werkstoffen. Allerdings versagte Alloy 603 nach 1000 h unter Bildung von Ni-Mo-Oxide. Daher konnten keine Daten für die Tiefe der inneren Korrosion nach 1000 h ermittelt werden. Nach 2000 h wurden die Werte für die innere Korrosionstiefe aus Probenbereichen bestimmt, in denen lokal eine intakte Oxidschicht vorhanden war.

Im Vergleich zu den in der Abbildung 6.8 dargestellten Ergebnissen, wurde für Alloy 601 in einem zyklischen Versuch im Kammerofen (1,5 h Aufheizdauer, 16 h Haltezeit und 6,5 h Abkühlung im Ofen) nach ca. 700 Betriebsstunden bei 1000 °C an Luft eine Korrosionstiefe von ca. 60 µm beobachtet [Brill90]. Im Querschliff der metallographischen Bilder von Alloy 601, 602 und 617 wurden folgende Tiefen der inneren Korrosion nach 18 ein Tag Zyklen bei 1000 °C an Luft sichtbar: ca. 60 µm bis 65 µm für Alloy 601, ca. 35 µm bis 45 µm für Alloy 602 und ca. 40 µm bis 52 µm für Alloy 617 [Li03].

In der Abbildung 6.9 ist die im Rahmen dieser Arbeit gemessene Tiefe der inneren Korrosion der Legierungen bei 950 °C gezeigt. Sie war insgesamt geringer, als bei 1000 °C. Nadelförmige Aluminiumnitride wurden beim Alloy 601 und Alloy 693 nach 3000 h beobachtet. Beim Alloy 602 waren nach 3000 h, ähnlich wie bei 1000 °C, kubische Aluminiumnitride präsent. Alle anderen Werkstoffe bildeten, im Rahmen der untersuchten Versuchszeit, innere Oxide.

Für Alloy 617 wurde von [Ganes95] nach 500 h bei 927 °C eine maximale Korrosionstiefe von 53 µm berichtet. Die Versuche hierzu wurden in einem Brennerprüfstand (G. E.-Lynn Typ) durchgeführt, mit einem Luft zu Brennstoff Verhältnis von ca. 25:1. Die Werkstoffproben waren 58 Minuten auf Temperatur und wurden anschließend 2 Minuten mit Umgebungsluft gespült. Obwohl die Versuchsbedingungen mit den in dieser Arbeit eingestellten Bedingungen nicht übereinstimmen, wurden ähnliche Korrosionstiefen ermittelt (Vergleiche Abbildung 6.9).

Mit Hilfe der inneren Korrosionstiefe konnte kein Kriterium für die Lebensdauer der Werkstoffe ermittelt werden. Grund dafür ist, dass kein deutlicher Zusammenhang zwischen der inneren Oxidation und dem Einsetzen der inneren Aufstickung, welche ein Hinweis für die Schwächung der Schutzwirkung der Oxidschicht liefert, hergestellt werden konnte.

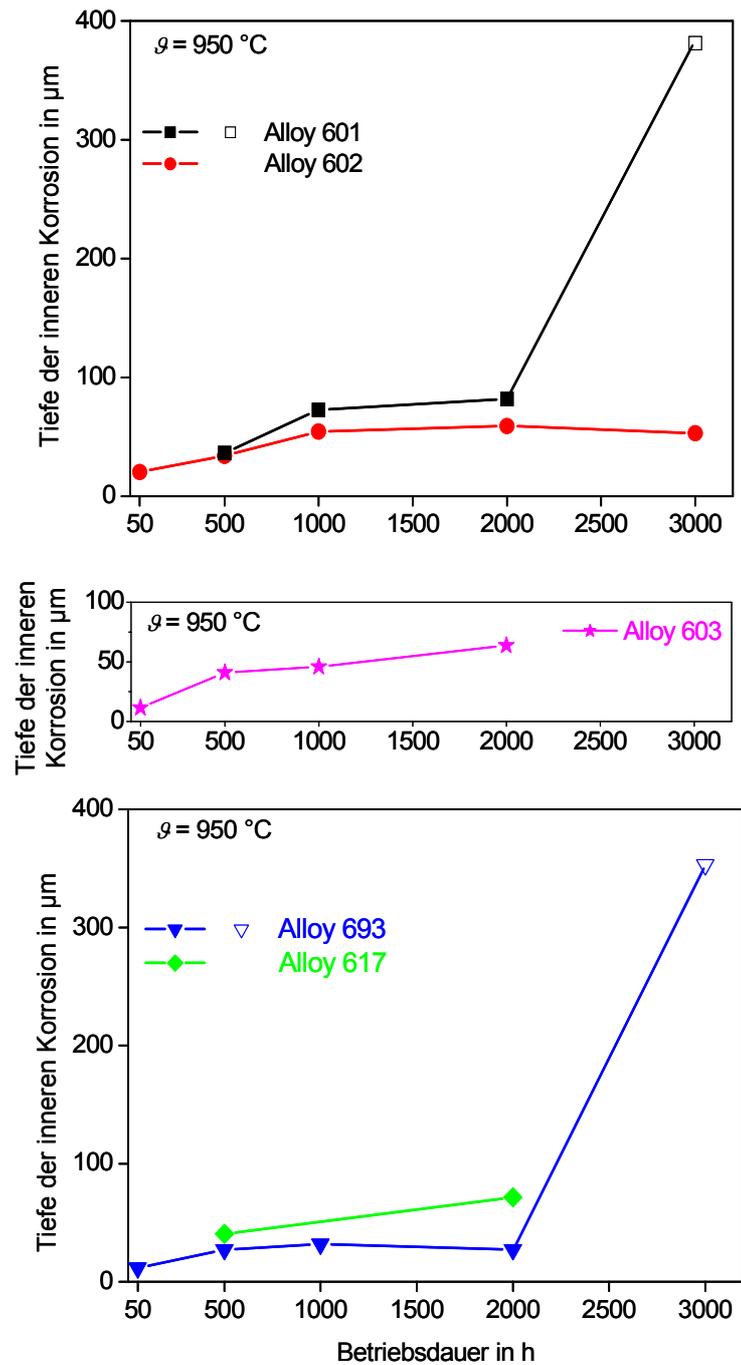


Abbildung 6.9: Tiefe der inneren Korrosion der Legierungen in Abhängigkeit von der Zeit bei  $950\text{ }^\circ\text{C}$ : geschlossene Symbole- Oxidverbindungen, offene Symbole- Nitridverbindungen

## 7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorgelegten Arbeit wurden Untersuchungen zur Oxidschichtbildung auf metallischen Hochtemperaturwerkstoffen bei Verbrennungsprozessen mit Heizöl EL unter realen Bedingungen durchgeführt. Die Ni-Cr-Basislegierungen Alloy 601, 602, 603, 693 und 617 wurden in einem Blaubrenner mit Abgasrezirkulation bei Temperaturen zwischen 900 °C und 1050 °C für den Einsatz als Brennerflammenrohre untersucht. Weiterhin wurde die Oxidschicht auf einem Gewebe aus Hochtemperaturwerkstoff auf Ni-Cr Basis analysiert. Das Gewebe wurde als Oberfläche eines Strahlungsbrenners bei ca. 685 °C eingesetzt, auf welcher sich eine für den Brenner charakteristische dünne Flammenzone stabilisierte.

Auf allen **in Blaubrennern untersuchten Legierungen** wurde folgender Schichtaufbau beobachtet: eine Chromoxidschicht auf der Werkstoffoberfläche und Aluminiumoxid oder Siliziumoxid (beim Alloy 603) unterhalb der Chromoxidschicht. In der Chromoxidschicht waren Teilchen mit Matrix ähnlicher Zusammensetzung eingeschlossen. Oft befanden diese sich in oberflächennahen Bereichen, wodurch die Gefahr einer lokalen Zerstörung der geschlossenen Chromoxidschicht gegeben war. Aluminiumoxid entstand vorwiegend in einem Abstand von der Oxidschicht-Matrix Grenze und wuchs entlang von Korngrenzen ins Werkstoffinnere. Innerhalb der Versuchszeit von bis zu 3000 h bildete sich keine geschlossene Aluminiumoxidschicht. Mit zunehmender Betriebsdauer wurde eine verstärkte innere Aluminiumoxidation beobachtet. Weiterhin wurde auf Alloy 693 stellenweise die Umschließung direkt unter der Chromoxidschicht liegender Körner durch Aluminiumoxid beobachtet. Das Aluminiumoxid behinderte auf diese Weise den Chromtransport zur Oberfläche. Bei dem fortlaufenden Chromoxidwachstum an der Werkstoffoberfläche wurde das Chrom aus den umschlossenen Körnern entzogen und in Chromoxid gebunden. Infolge der sehr starken Chromverarmung der Körner wurden schließlich nach 1000 h bis 2000 h Nickeloxide gebildet. Das führte zur Schwächung der Schutzwirkung der Chromoxidschicht und bewirkte günstige Bedingungen für eine massive innere Oxidation und Aufstickung der Legierung.

Im Unterschied zu Aluminiumoxid, bildete Siliziumoxid auf Alloy 603 eine unterbrochene Schicht direkt unter dem Chromoxid. Diese agierte als Diffusionsbarriere für Chrom und bestimmte dadurch das günstige langsamere Wachstum der Chromoxidschicht, verbunden mit einer geringeren Schichtdicke. Zugleich führte der Ausfall der schützenden SiO<sub>2</sub>-Schicht zu katastrophaler Oxidation durch die Bindung des im Werkstoff enthaltenen Molybdäns in Molybdänoxide.

Es wurde festgestellt, dass die Stickstoffdiffusion in die Werkstoffmatrix eine besondere Rolle für die Schädigung der Werkstoffe spielte. Bereits bei der ersten Probeentnahme und Querschliffanalyse nach 50 h wurde Stickstoff, gebunden in globularen Titanitriden, in der Werkstoffmatrix vorgefunden. Nach 500 Betriebsstunden wurden auch Aluminiumnitride und Chromnitride (beim Alloy 603) nachgewiesen. Zu einer Schädigung der Werkstoffe kam es jedoch erst nach einer massiven Stickstoffdiffusion und der verstärkten Bildung von Aluminiumnitriden in größeren Bereichen der Werkstoffmatrix. Eine besonders starke und tief reichende Aufstickung wurde beim Alloy 693 beobachtet, welches den höchsten Aluminiumgehalt der untersuchten Legierungen aufwies. Daraus lässt sich ableiten, dass unter aufstickenden Bedingungen ein hoher Aluminiumgehalt die verfrühte Schädigung begünstigen und somit die Lebenserwartung der Legierung verkürzen könnte. Generell wurde beobachtet, dass bei niedrigeren Temperaturen, aufgrund der langsameren Kinetik, die Werkstoffaufstickung später einsetzte.

Aus Kurzversuchen (50 h) mit Alloy 602, 603 und 693 wurde ermittelt, dass sich beim Betrieb mit Standardqualität Heizöl EL (1700 mg/kg S), im Vergleich mit schwefelarmem Heizöl (20 mg/kg S), eine tendenziell dickere und gleichmäßigere Chromoxidschicht bildete. Die Verlängerung der Nachbelüftungsdauer nach Brennerstopp von 0,1 s auf 5 s führte für die untersuchte Dauer von 50 h zu einer geringfügigen Vergrößerung der minimalen Chromoxidschichtdicke auf Alloy 602 und Alloy 603.

Das Wachstum der Chromoxidschichtdicke folgte dem  $\sqrt{t}$  Gesetz mit einem annähernd parabolischen Verlauf. Abweichungen verbunden mit einer Schichtdickenabnahme entstanden durch Schichtabplatzen. Abgelöste Teile der Chromoxidschicht, sowie Risse parallel zur Oberfläche, beobachtet in den Querschliffbildern der Proben bestätigten dies. Der flache Verlauf der Wachstumskurve von Alloy 603 lässt sich unter der Annahme einer Siliziumoxidsperre, welche die Chromdiffusion zur Oberfläche behindert, erklären. Beim Alloy 602 war die günstige langsame Zunahme der Chromoxidschichtdicke vermutlich auf das Legierungselement Yttrium zurückzuführen, welches den Wert der parabolischen Oxidationskonstante bei Chromoxidbildnern reduziert [Bürge01].

Für die Abschätzung der Lebensdauer der Legierungen war eine Auswertung der experimentell gewonnenen Daten der Chromkonzentrationsprofile im Querschliff der Proben nur für die Untersuchungen bei 1000 °C möglich. Bei 950 °C wurde keine systematische Entwicklung bezüglich der Chromkonzentration beobachtet. Die realen Versuchsbedingungen im Blaubrenner sind mit Schwankungen der Temperatur und der Gasatmosphäre, bedingt z. B. durch die asymmetrische Position der Flamme im Flammenrohr, ihre Änderung beim Öldüsenwechsel oder wetterabhängige Unterschiede in den atmosphärischen Bedingungen, verbunden. Lokale ausgeprägte Abweichungen sind verantwortlich für einen starken partiellen Angriff und bestimmen somit die Lebensdauer der Legierung. In diesem Zusammenhang erwies sich die Probeentnahmestelle am Flammenrohrende ( $\vartheta = 1000$  °C) als günstiger, verglichen mit der bei der halben Flammenrohrlänge. Am Flammenrohrende herrschte ein einheitliches Temperaturniveau mit geringen Temperaturdifferenzen. Des Weiteren war die Verbrennung an dieser Stelle vollständig ausgebildet. Aus diesen Gründen ist eine Probeentnahme aus dem Bereich des Flammenrohrendes zu empfehlen. Die Gewinnung von Daten für verschiedene Temperaturen erfordert in diesem Fall jedoch einen größeren Zeitaufwand für die Versuchsdurchführung.

In der folgenden Tabelle 7.1 sind die erreichte Betriebsdauer und der Zeitpunkt der beobachteten Schädigung (grau hinterlegt) für die im Blaubrenner untersuchten Legierungen wiedergegeben.

	Alloy 601	Alloy 602	Alloy 603	Alloy 693	Alloy 617
950 °C	3000 h	3000 h	1500 h	3000 h	2000 h
1000 °C	2000 h	3000 h	1000 h	2000 h	1170 h

**Tabelle 7.1: Versuchsdauer und Schädigung der im Blaubrenner untersuchten Legierungen**

Nach 844 h wurde auf dem **Drahtgewebe des Strahlungsbrenners**, der bei Temperaturen von ca. 685 °C betrieben wurde, eine dünne geschlossene Chromoxidschicht beobachtet. Es waren keine Anzeichen für eine Schädigung sichtbar. Obwohl einzelne Aluminiumnitride nachgewiesen wurden, ist, aufgrund der intakten Chromoxidschicht, der geringeren inneren Korrosionstiefe sowie der Abwesenheit einer signifikanten Chromverarmungszone in der Werkstoffmatrix, eine lange Lebensdauer des Gewebematerials denkbar.

## 8 Literaturverzeichnis

- Acker05      Ackermann, H., Teneva-Kosseva, G., Richter, S.: *Untersuchung der Beständigkeit der Oxidschichten auf metallischen Hochtemperaturwerkstoffen für innovative Verbrennungstechnologien*, Schlussbericht für die Stiftung Industrieforschung zum Forschungsvorhaben S616, 2005
- Acker01      Ackermann, H.: *Metallische Hochtemperaturwerkstoffe für den Einsatz in der Ölverbrennung*, nicht veröffentlichter interner Bericht, Oel-Wärme-Institut Aachen, 2001
- Anony78      Anonym: *Hitzebeständigen Legierungen für die Wärmebehandlung*, Fachberichte Hüttenpraxis Metallweiterverarbeitung, 5, S. 399-403, 1978
- Astem02      Asteman, H., Svensson, J.-E., Johansson, L.-G.: *Oxidation of 310 steel in H<sub>2</sub>O/O<sub>2</sub> mixtures at 600 °C: the effect of water-vapour-enhanced chromium evaporation*, Corrosion Science, 44, 2635-2649, 2002
- Baker05      Baker, B., A, Smith, G. D.: Metal dusting in a laboratory environment- alloying addition effects, Onlineartikel, [www.specialmetals.com](http://www.specialmetals.com), 2005
- Brenn55      Brenner, S., S.: *Catastrophic Oxidation of Some Molybdenum-Containing Alloys*, Journal of the Electrochemical Society, 102/7, S. 16-21, 1955
- Brill90      Brill, U., Heubner, U., Rockel, M.: *Hochtemperaturkorrosion handelsüblicher hochlegierter austenitischer Werkstoffe im geschweißten und ungeschweißten Zustand*, Metall, 44/10, S. 936-945, 1990
- Brill02      Brill, U.: *Werkstoffauswahl für hochtemperaturbeanspruchte Bauteile*, Hochlegierte Werkstoffe: Korrosionsverhalten und Anwendung /5. Dresdener Korrosionsschutztag, Teil III: Werkstoffe für Hochtemperaturbeanspruchungen, S. 349-394, ISBN 3-930526-26-3, 2002
- Brümm77      Brümmer, O. et al.: *Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionensonden*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1977
- Brümm80      Brümmer, O. et al.: *Handbuch Festkörperanalyse mit Elektronen, Ionen und Röntgenstrahlen*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, ISBN 3-528-08398-0, 1980
- Buder02      Buderus Heiztechnik GmbH[Hrsg.]: *Handbuch für Heizungstechnik*, Beuth Verlag GmbH, ISBN 3-410-15283-0, 34. Auflage, 2002
- Bürge01      Bürgel, R.: *Handbuch Hochtemperaturwerkstofftechnik*, Vieweg Verlag, Wiesbaden, ISBN 3-528-13107-7, 2001
- Chang01      Chang, S. Y., Krupp, U., Christ, H.-J.: *Formation and compensation of internal stress during internal nitridation of nickel-base alloys*, Materials Science and Engineering, A 301, S. 196-206, 2001

- Croll69 Croll, J., E., Wallwork, G., R.: *The design of Iron-Chromium-Nickel Alloys for Use at High Temperatures*, Oxidation of Metals, 1/1, S. 55-71, 1969
- DINEN267 DIN Deutsches Institut für Normung e. V: *Ölzerstäubungsbrenner vom Typ Monoblock: Prüfungen*, Beuth Verlag, Berlin, 1991
- Ennis88 Ennis, P., G., Quaddakers, W., J.: *Corrosion and Creep of Nickel-Base Alloys in Steam Reforming Gas*, High Temperature Alloys .Their Exploitable Potential; Elsevier Applied Science, S. 465-474, ISBN 1-85166-174-3, 1988
- FR97 Firma Fisher-Rosemount: *Betriebsanleitung Thermo-FID*, 3. Ausgabe 11/1997
- Ganes95 Ganesan, P., Smith, G., D., Yates, D. H.: *Performance of Inconel Alloy 617 in Actual and Simulated Gas Turbine Environments*, Materials and Manufacturing Processes, 10/5, S. 925-938, 1995
- Gitzi99 Gitzinger, H., P.: *Nutzung kalter Flammen für die Gemischbildung zur Realisierung eines Strahlungsbrenners für flüssige Brennstoffe*, Dissertation RWTH Aachen, 1999
- Grabk02 Grabke, H. J.: *Aufkohlung, Metal Dusting und Coking- Mechanismen und Maßnahmen zur Vermeidung*, Hochlegierte Werkstoffe: Korrosionsverhalten und Anwendung /5. Dresdener Korrosionsschutztag, Teil III: Werkstoffe für Hochtemperaturbeanspruchungen, S. 425-448, ISBN 3-930526-26-3, 2002
- Gubar60 Gubareff, G. G., Janssen, J. E., Torborg, R. H.: *Thermal radiation property survey*, Honeywell Research Center Minneapolis, 1960
- Heinr91 Heinrich, K., F., J., Newbery, D. E. (Ed.): *Electron Probe Quantitation*, Plenum Press, S. 31-77, New York, ISBN 0-306-43824-0, 1991
- Huczko5 Huczkowski, P., Ertl, S., Piron-Abellan, J., Christiansen, N., Höfler, T., Shemet, V., Lingheiser, L., Quadackers, W. J.: *Effect of Component Thickness on Lifetime and Oxidation Rate of Chromia Forming Ferritic Steels in Low and High pO<sub>2</sub> Environments*, Microscopy of Oxidation, Proceedings in Materials at High Temperature, Birmingham UK, 2005
- Huntz89 Huntz, A. M.: *Effect of Active Elements on the Oxidation Behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Formers*, The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys, Elsevier Applied Science, London, S. 81-109, 1989
- Järdn03 Järdnäs. A., Svensson, J., E., Johansson, L., C.: *The Inhibitive Effect of Traces of SO<sub>2</sub> on the Oxidation of Iron*, Oxidation of Metals, 60, S. 427-445, 2003
- Kast65 Kast, W.: *Die Erhöhung der Wärmeabgabe durch Strahlung bei mehrfachen Reflexionen zwischen strahlenden Flächen*, Fortschrittberichte VDI, Reihe 6, Nr. 5, 1965
- Klöwe96 Klöwer, J., Li, J.-G.: *Effects of yttrium on the oxidation behaviour of iron-chromium-aluminium alloys*, Materials and Corrosion, 47, S. 545-551, 1996
- Klöwe97 Klöwer, J., Brill, U., Rockel, M.: *Untersuchungen zum Verhalten von Hochtemperaturwerkstoffen gegenüber Aufstickung*, Materials and Corrosion, 48 (1997), S. 511-517, 1997

- Klöwe98 Klöwer, J., Heubner, U.: *Carburisation of nickel-base alloys and its effects on the mechanical properties*, Materials and Corrosion, 49, S. 237-245, 1998
- Klöwe02 Klöwer, J., Heubner, U.: *Nickelwerkstoffe und hochlegierte Sonderedelstähle; Eigenschaften – Verarbeitung – Anwendungen*, Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, ISBN 3-8169-1885-9, 2002
- Kofst88 Kofstad, P.: *High Temperature Corrosion*, Elsevier Applied Science, London, New York, 1988
- Kosma92 Kosman, M.: *Untersuchung zur Stickoxidreduzierung bei Ölzerstäubungsbrennern für Kleinfeuerungsanlagen*, Dissertation RWTH Aachen, 1992
- Krupp95 Krupp VDM (Hrsg.): *Nicrofer<sup>®</sup> 6023/6023 H- alloys 601/601H*, Material Data Sheet No. 4003, Edition February 1995
- Krupp99 Krupp VDM GmbH (Hrsg.): *Hochtemperaturwerkstoffe der Krupp VDM für den Anlagenbau*, VDM Report Nr. 25, 1999
- Krupp00 Krupp VDM (Hrsg.): *Nicrofer<sup>®</sup> 6025H/HT- alloy 602/60CA*, Werkstoffblatt-Nr. 4137, Ausgabe November 2000
- Krupp03 Thyssen Krupp VDM (Hrsg.): *Nicrofer<sup>®</sup> 5520 Co- alloy 617*, Werkstoffblatt-Nr. 4119, Ausgabe Oktober 1999 (Revision 2003)
- Lang89 Lang., E. (Ed.): *The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys*, Elsevier Applied Science, London 1989
- Leist75 Leistikow, S.: *Grundlagen und Erscheinungsformen der Hochtemperaturkorrosion*, VDI-Berichte Nr. 235, S. 125-143, 1975
- Li03 Li, B.: *Long-term cyclic oxidation behaviour of wrought commercial alloys at high temperatures*, Dissertation, Ames Iowa, 2003
- Lucka96 Lucka, K.: *Ein Beitrag zur Reduzierung der NO<sub>x</sub>-Emission durch gezielte Beeinflussung der Strömungsführung bei der Verbrennung*, Dissertation RWTH Aachen, 1996
- Lucka00 Lucka, K., Köhne, H.: *Moderne Gemischaufbereitung für flüssige Brennstoffe*, 3. Aachener Kolloquium „Heizwärme aus Ölverbrennung“, S. 35-42, ISBN 3-8265-7904-6, 2000
- Maiha93 Firma Maihak: *Oxor 6N, Bedienungsanleitung*, 1993
- MEKU99 Firma MEKU: *MEKU Blaubrand-Mischeinrichtung MB*, Firmenschrift, Dauchingen, 1999
- Mülle01 Müller-Lorenz, E. M., Grabke, H. J.: *Metal Dusting Exposures of Modified Stainless Steels*, Improvement of stainless steels for use at elevated temperatures in aggressive environments, European Commission, Report EUR 20103 EN, 2001
- Nagai81 Nagai, H.; Okabayashi, M.: *Deleterious Effect of Ti Addition on the Oxidation Resistance of Ni-20Cr Alloy*, Transactions of the Japan Institute of Metals, 22/10, S. 691-698, 1981

- Petzo76 Petzow, G.: *Metallographisches Ätzen*, 5. Auflage, ISBN 3 443 23001 6, 1976
- Rahme 77 Rahmel, A., Schwenk, W.: *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*, 1977
- Smial87 Smialek, J. L., Meier, G. M.: *High-Temperature Oxidation*, Superalloys II, C. T. Smits et al. (Eds.), Wiley, New York, S. 293-326, 1987
- Speci02 Special Metals (Hrsg.): *INCONEL<sup>®</sup> alloy 603 XL*, Ausgabe Nr. SMC-060, 2002
- Speci02a Special Metals (Hrsg.): *INCONEL<sup>®</sup> alloy 693*, 2002
- Stein98 Steinkusch, W.: *Hochtemperaturschäden bei hitzebeständigem Stahlguß*, Materials and Corrosion, 49, S. 69-87, 1998
- Stott89 Stott, F. H., Wei, F. I.: *High temperature oxidation of commercial austenitic stainless steels*, Materials Science and Technology, 5, S. 1140-1147, 1989
- Tenev02 Teneva, G., von Issendorff, F., Köhne, H., Küchen, C.: *Modulierender Öl-Strahlungsbrenner für Heizöl EL*, VDI-Berichte 1643: Brenner in der Heiztechnik 2, ISBN 3-18-091643-5, S. 25-31, 2002
- Tenev03 Teneva, G., Köhne, H., Lucka, K.: *Der Öl-Strahlungsbrenner- ein Konzept für Oberflächenverbrennung von flüssigem Brennstoff*, 4. Aachener Kolloquium-Heizwärme aus Ölverbrennung, S. 53-58, 2003
- vonIss00 von Issendorff, F., Köhne, H.: *Stabilitätsgrenzen des Öl-Strahlungsbrenners*, 3. Aachener Kolloquium „Heizwärme aus Ölverbrennung“, S. 56-63, ISBN 3-8265-7904-6, 2000
- vonIss03 von Issendorff, F.: *Stabilisierung der Verbrennung an porösen Oberflächen am Beispiel eines Strahlungsbrenners für flüssige Brennstoffe*, Dissertation RWTH Aachen, ISBN 3-8322-1456-9, 2003
- Wagne56 Wagner, C.: *Formation of Composite Scales Consisting of Oxides of Different Metals*, Journal of Electrochemical Society, 103 (1956), S. 627, 1956
- Wallw71 Wallwork, G. L., Hed, A. Z.: *Some Limiting Factors in the Use of Alloys at High Temperatures*, Oxidation of Metals, 3 (1971), S. 171-184, 1971
- Weber96 Weber, D., Nau, M.: *Elektrische Temperaturmessung*, M. K. Juchheim, Fulda, 1996
- Xu93 Xu, H., Hocking, M., G, Sidky, P., S.: *Sulphidation-Oxidation Behaviour of a Ni-Co-Cr-Si Alloy in an SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> Atmosphere*, Oxidation of Metals, 39, S. 371-388, 1993

## 9 Anhang

### 9.1 Elementverteilungs-, BSE und SE Bilder der im Blaubrenner untersuchten Werkstoffe

#### 9.1.1 Tabellarische Übersicht

Alloy 601		Raumtemperatur	900 °C	950 °C	1000 °C
Rohzustand		Abbildung 9.1			
Kurzzeitversuche 50 h	5 s NB; Standard HEL*				
	0,1 s NB; Standard HEL*				
	5 s NB; S- armes HEL**				
Langzeitversuche 5 s NB; Standard HEL*	500 h			Abbildung 9.2	Abbildung 9.3
	1000 h			Abbildung 9.4	Abbildung 9.5
	2000 h			Abbildung 9.6	Abbildung 9.7
	3000 h			Abbildung 9.8	

**Tabelle 9.1:** Übersicht der Elementverteilungs- BSE und SE Bilder von Alloy 601 bei verschiedenen Versuchbedingungen (\*: 1700 mg/kg S; \*\*: 20 mg/kg S)

Alloy 602		Raumtemperatur	900 °C	950 °C	1000 °C
Rohzustand		Abbildung 9.9			
Kurzzeitversuche 50 h	5 s NB; Standard HEL*		Abbildung 9.10		Abbildung 9.11
	0,1 s NB; Standard HEL*		Abbildung 9.13		Abbildung 9.14
	5 s NB; S- armes HEL**		Abbildung 9.12		
Langzeitversuche	500 h			Abbildung 9.15	Abbildung 9.16
	1000 h				Abbildung 9.17
5 s NB; Standard HEL*	2000 h				Abbildung 9.18
	3000 h			Abbildung 9.19 Abbildung 9.20	Abbildung 9.21

**Tabelle 9.2:** Übersicht der Elementverteilungs- BSE und SE Bilder von Alloy 602 bei verschiedenen Versuchbedingungen (\*: 1700 mg/kg S; \*\*: 20 mg/kg S)

Alloy 603		Raumtemperatur	900 °C	950 °C	1000 °C
Rohzustand		Abbildung 9.22			
Kurzzeitversuche 50 h	5 s NB; Standard HEL*		Abbildung 9.23		Abbildung 9.24
	0,1 s NB; Standard HEL*		Abbildung 9.26		Abbildung 9.27
	5 s NB; S- armes HEL**		Abbildung 9.25		
Langzeitversuche	500 h			Abbildung 9.28	Abbildung 9.29
	1000 h			Abbildung 9.30	Abbildung 9.31
5 s NB; Standard HEL*	1150 h			Abbildung 9.32	
	2000 h			Abbildung 9.33	Abbildung 9.34

**Tabelle 9.3:** Übersicht der Elementverteilungs- BSE und SE Bilder von Alloy 603 bei verschiedenen Versuchbedingungen (\*: 1700 mg/kg S; \*\*: 20 mg/kg S)

Alloy 617		Raumtemperatur	900 °C	950 °C	1000 °C
Rohzustand		Abbildung 9.35			
Kurzzeitversuche 50 h	5 s NB; Standard HEL*				
	0,1 s NB; Standard HEL*				
	5 s NB; S- armes HEL**				
Langzeitversuche	500 h			Abbildung 9.36	
	1000 h				
5 s NB; Standard HEL*	1170 h				Abbildung 9.37
	2000 h			Abbildung 9.38	

**Tabelle 9.4:** Übersicht der Elementverteilungs- BSE und SE Bilder von Alloy 617 bei verschiedenen Versuchbedingungen (\*: 1700 mg/kg S; \*\*: 20 mg/kg S)

Alloy 693		Raumtemperatur	900 °C	950 °C	1000 °C
Rohzustand		Abbildung 9.39			
Kurzzeitversuche 50 h	5 s NB; Standard HEL*		Abbildung 9.40		Abbildung 9.41
	0,1 s NB; Standard HEL*		Abbildung 9.43		Abbildung 9.44
	5 s NB; S- armes HEL**		Abbildung 9.42		
Langzeitversuche	500 h			Abbildung 9.45	Abbildung 9.46
	1000 h			Abbildung 9.47	Abbildung 9.48
5 s NB; Standard HEL*	2000 h			Abbildung 9.49	Abbildung 9.50
	3000 h			Abbildung 9.51	

**Tabelle 9.5:** Übersicht der Elementverteilungs- BSE und SE Bilder von Alloy 693 bei verschiedenen Versuchbedingungen (\*: 1700 mg/kg S; \*\*: 20 mg/kg S)

## 9.1.2 Alloy 601

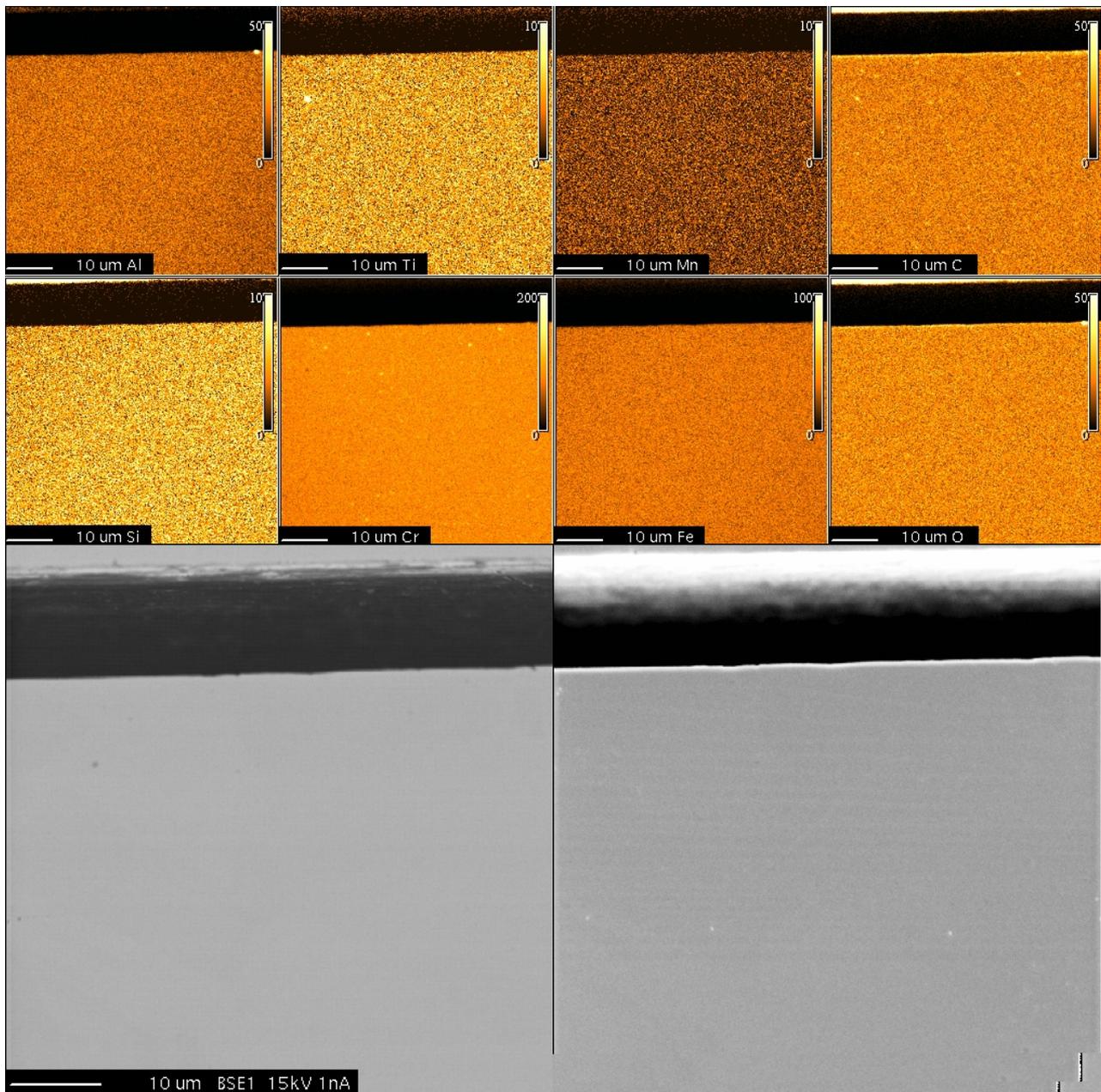
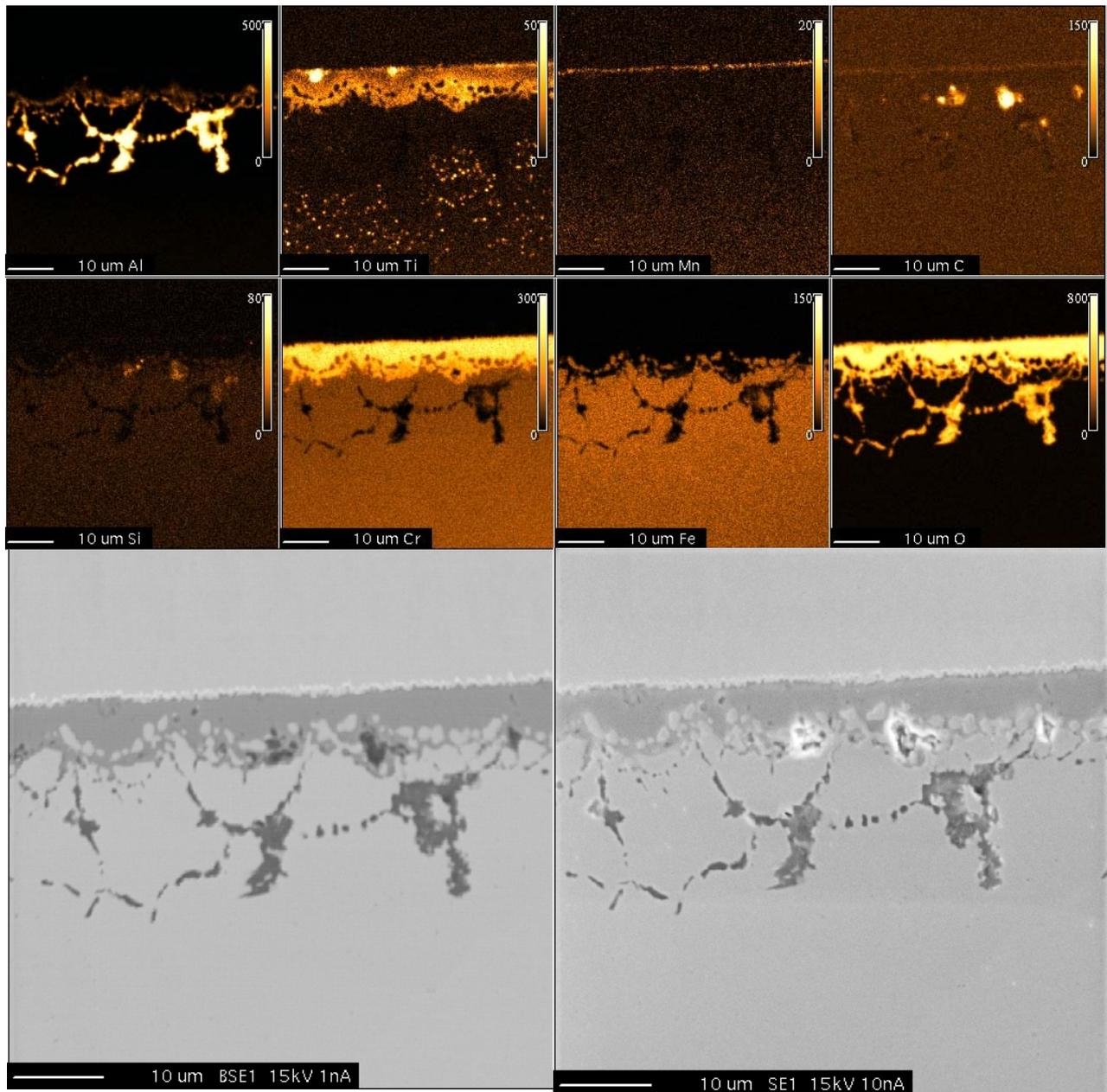
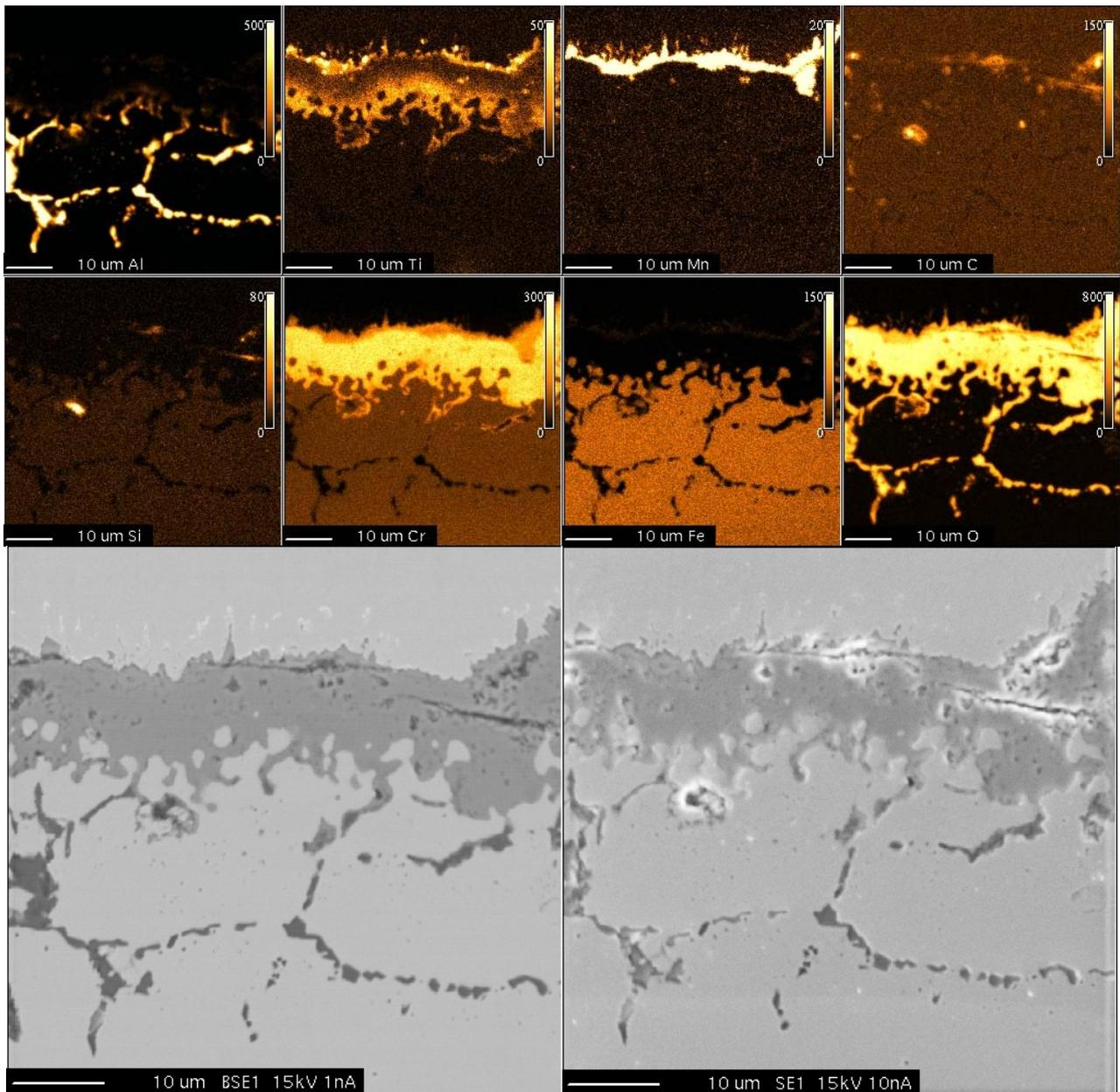


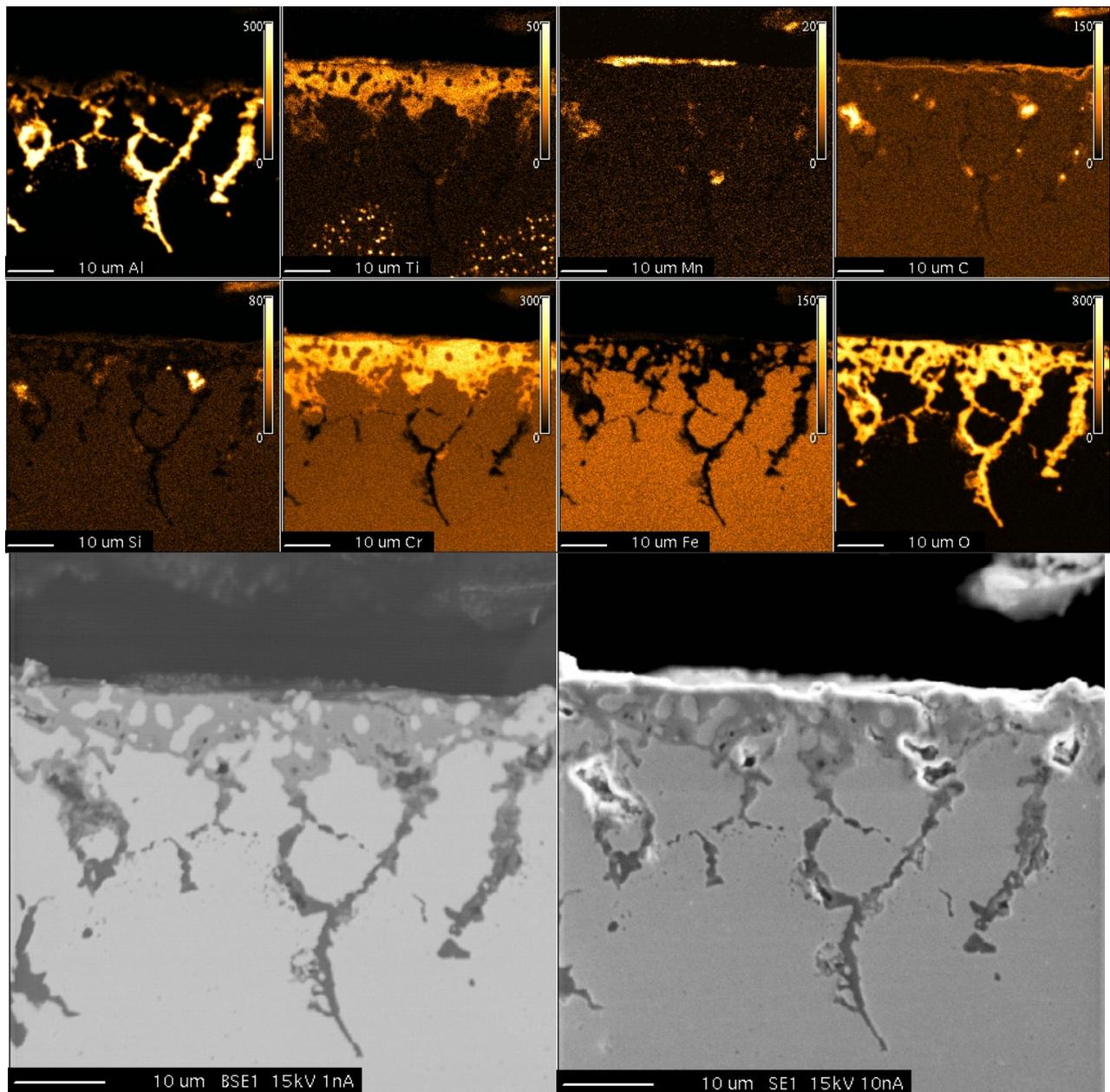
Abbildung 9.1: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 im Ausgangszustand



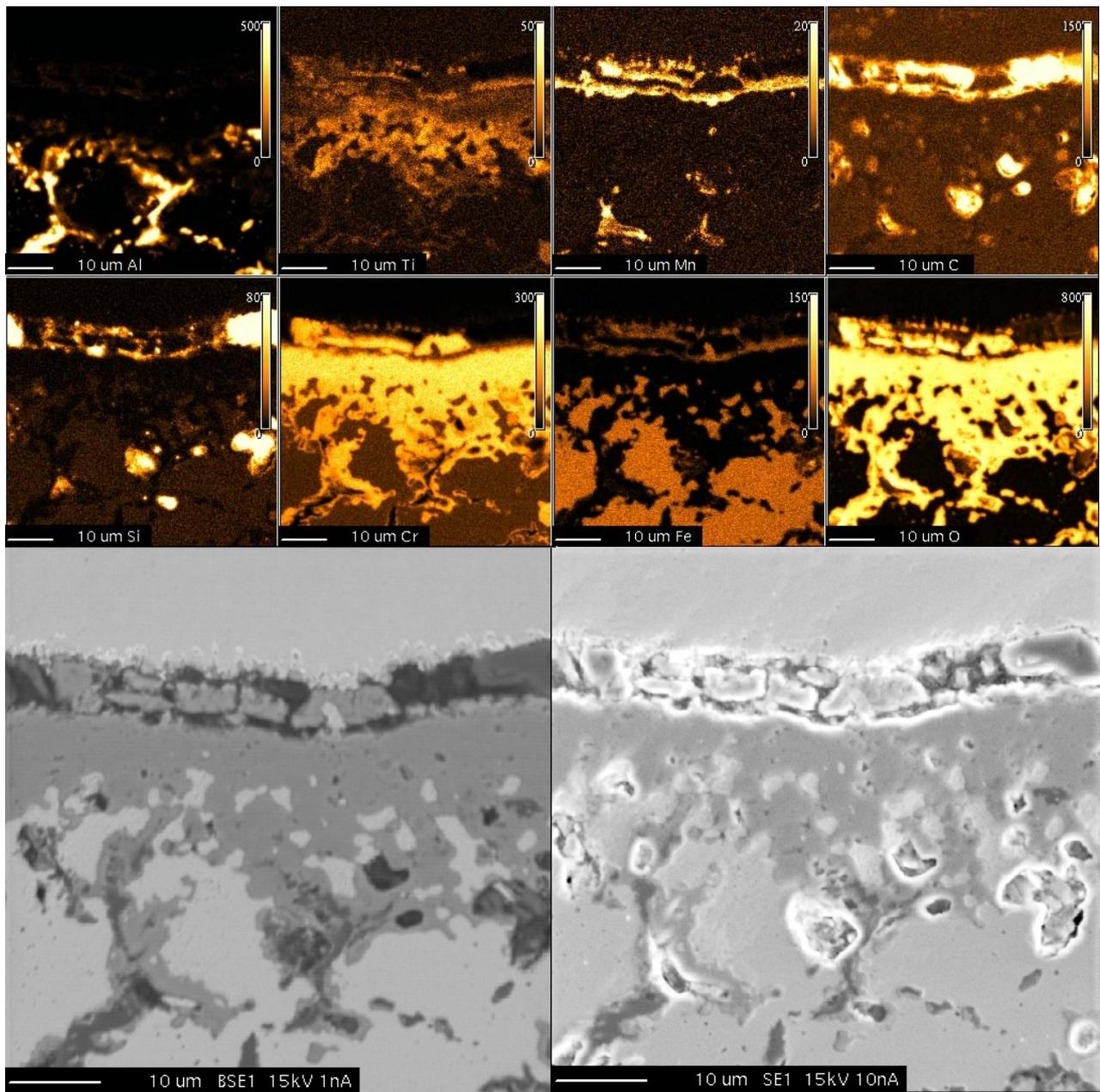
**Abbildung 9.2:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 500 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



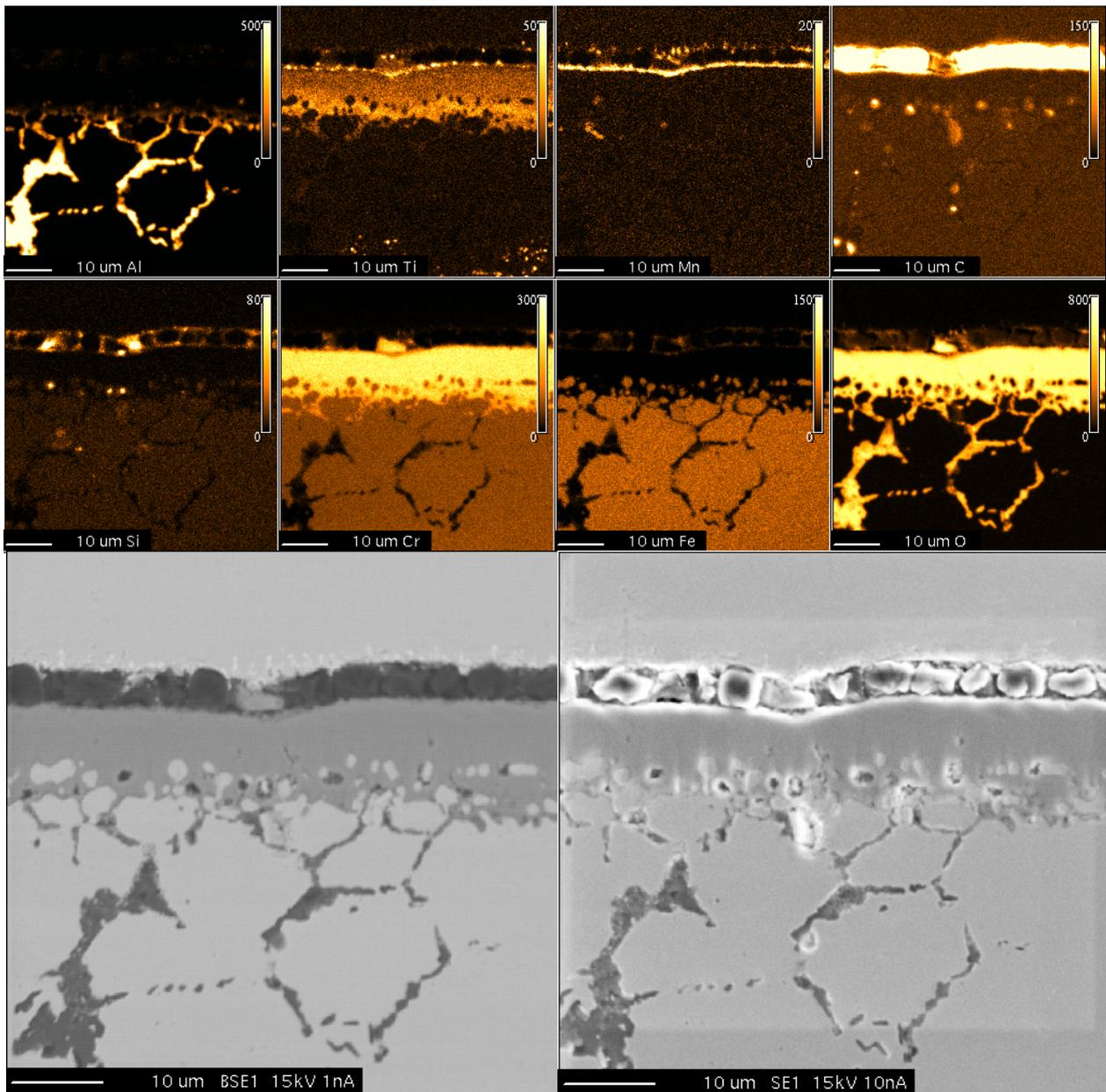
**Abbildung 9.3:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 500 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



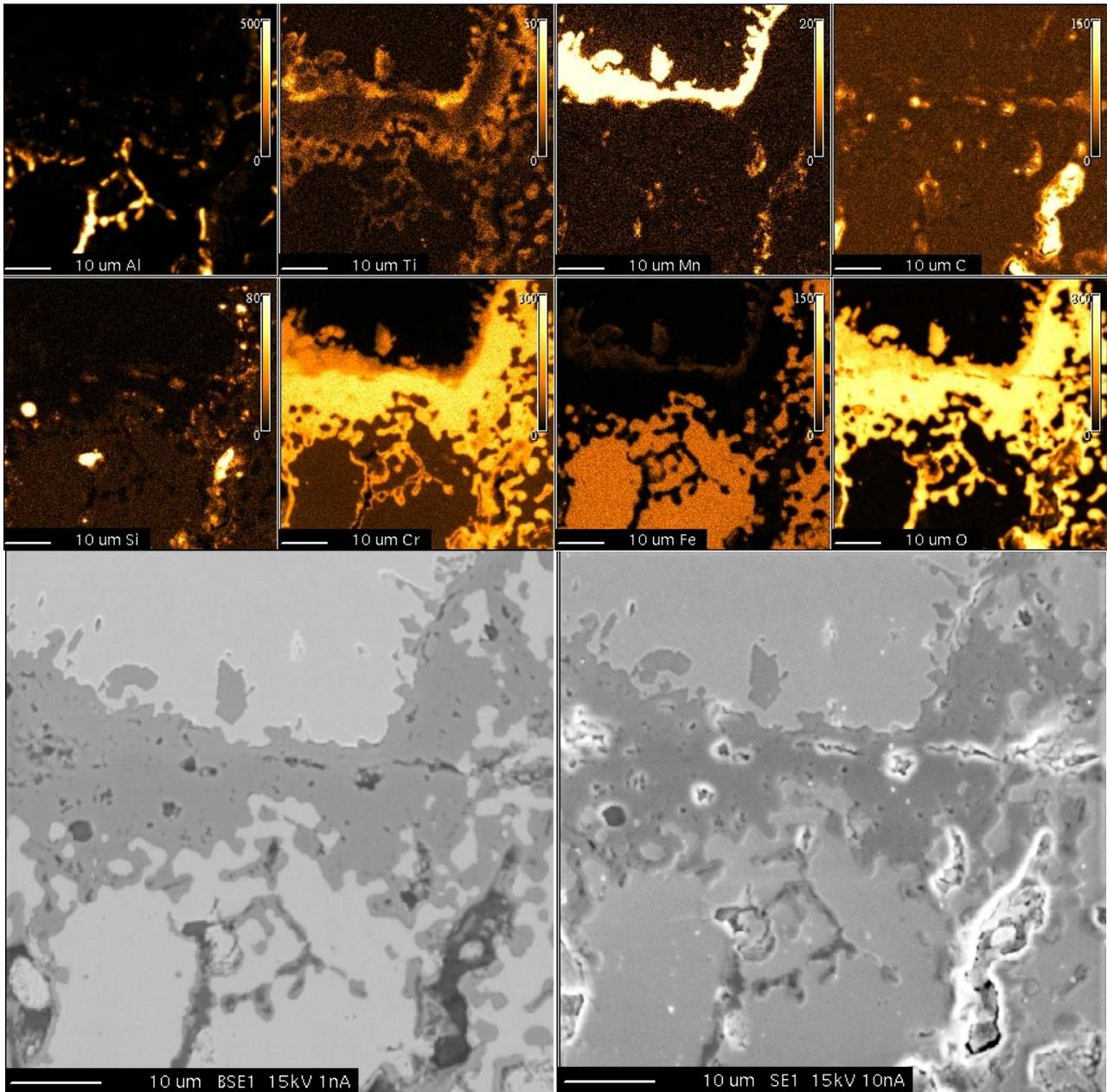
**Abbildung 9.4:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 1000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



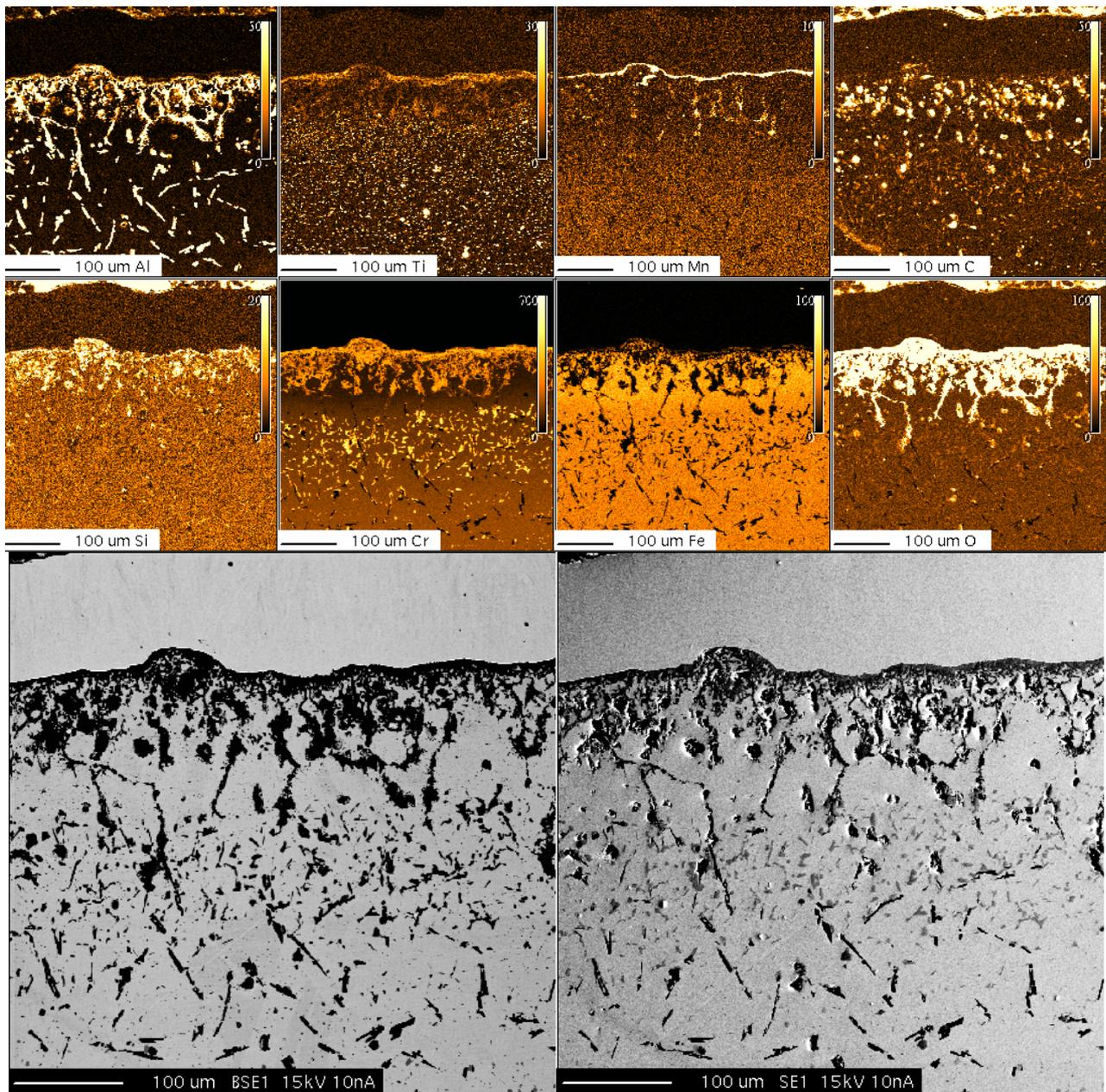
**Abbildung 9.5:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 1000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



**Abbildung 9.6:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 2000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung

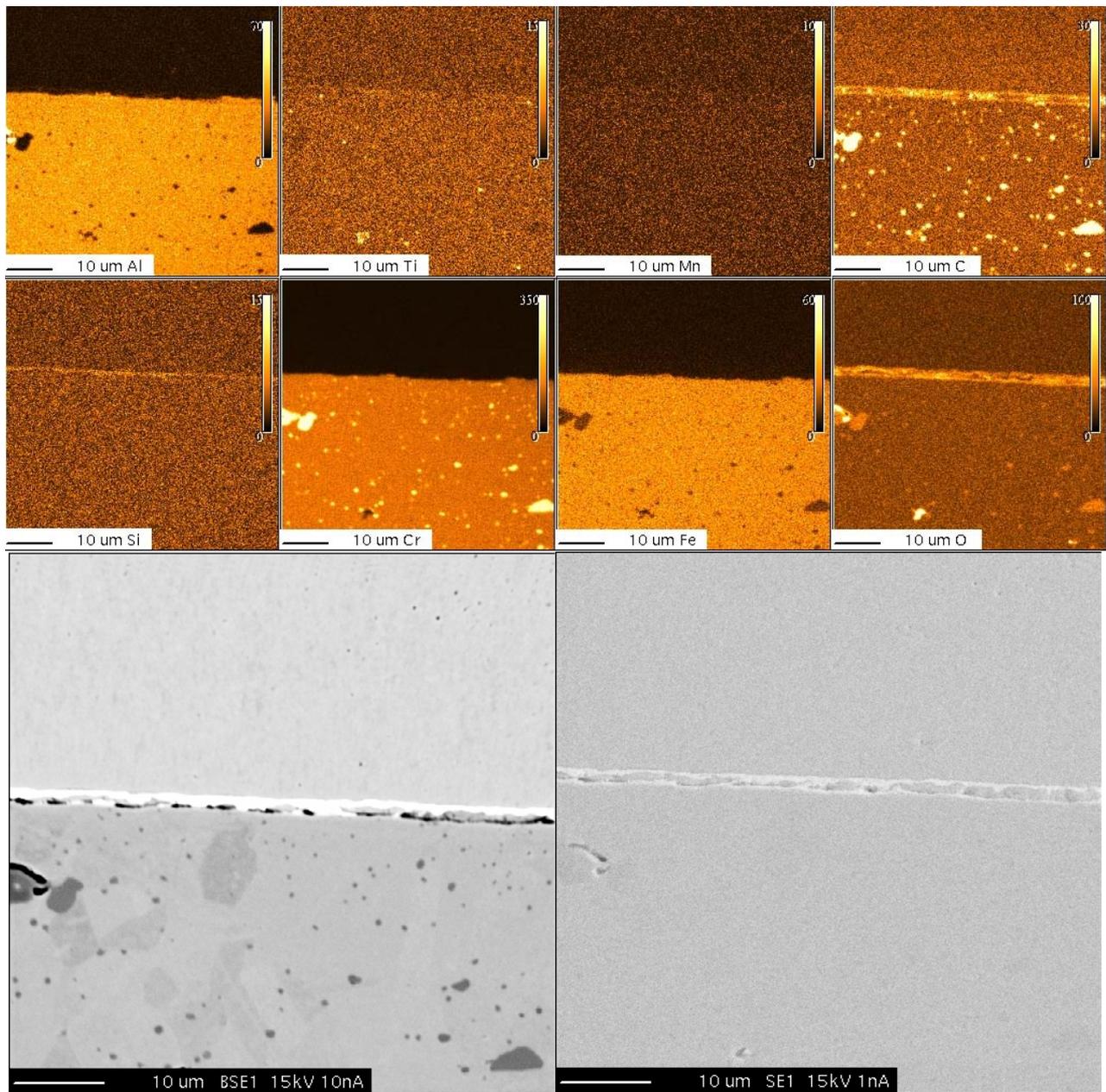


**Abbildung 9.7:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 2000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung

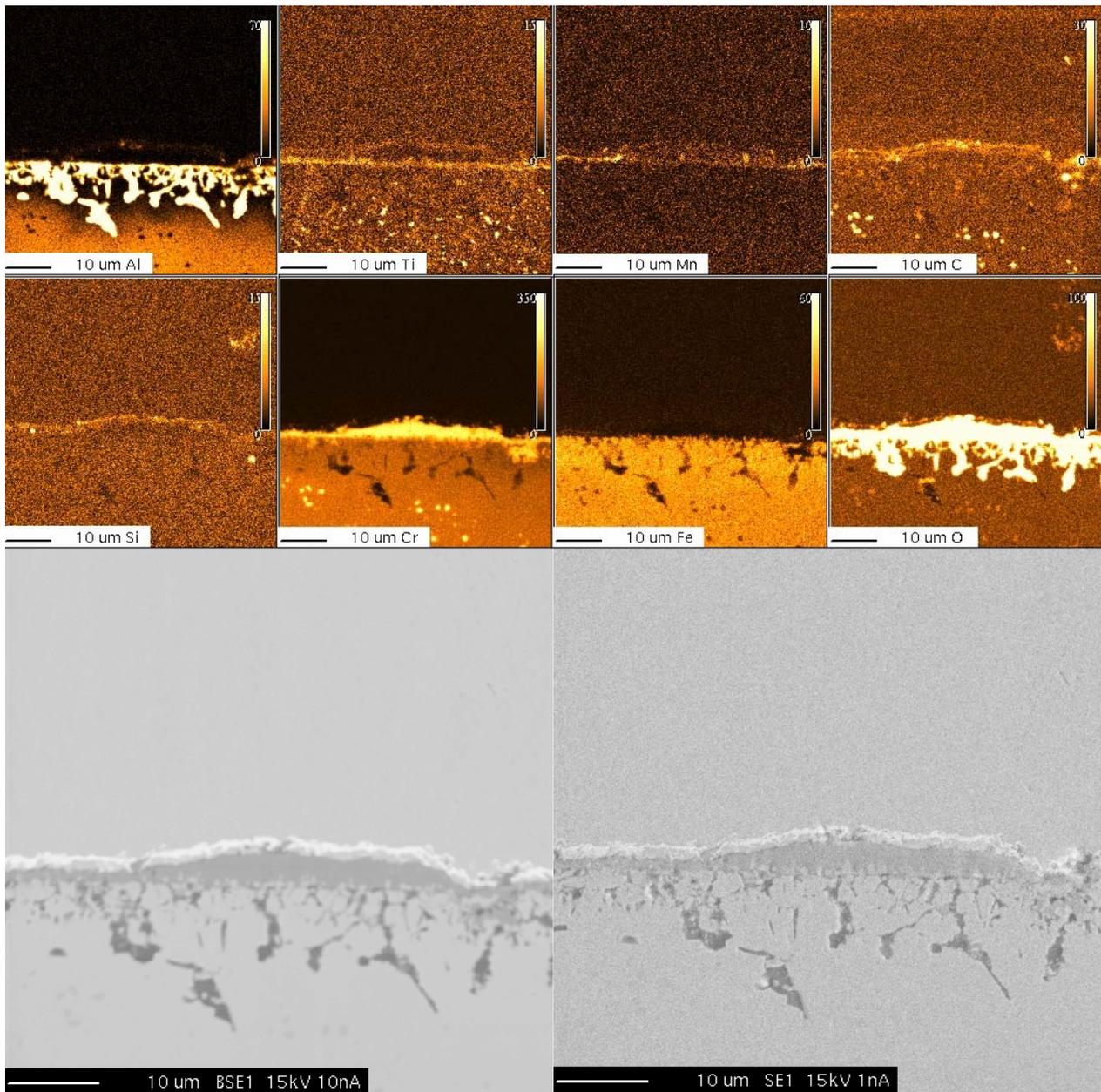


**Abbildung 9.8:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 3000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung

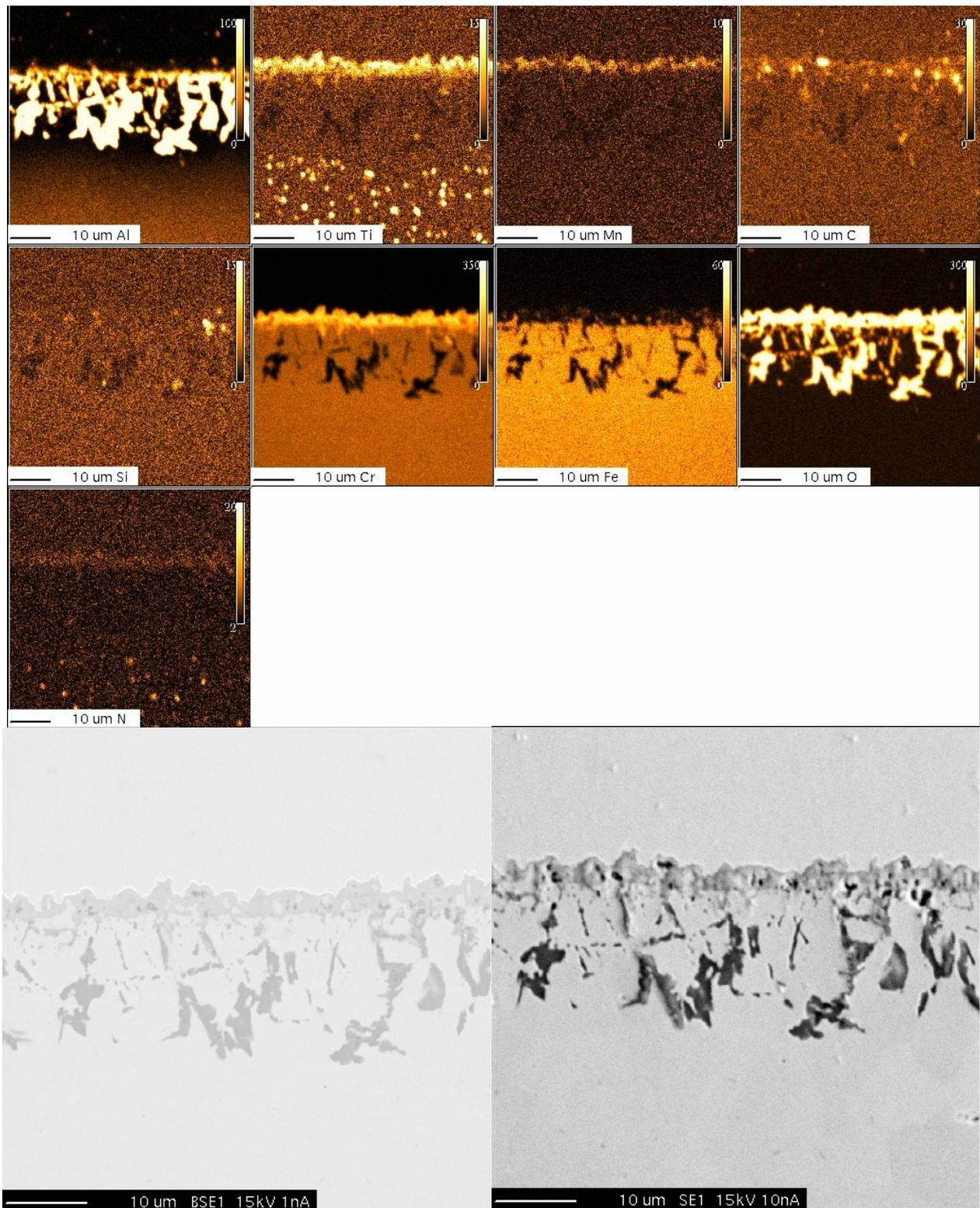
## 9.1.3 Alloy 602



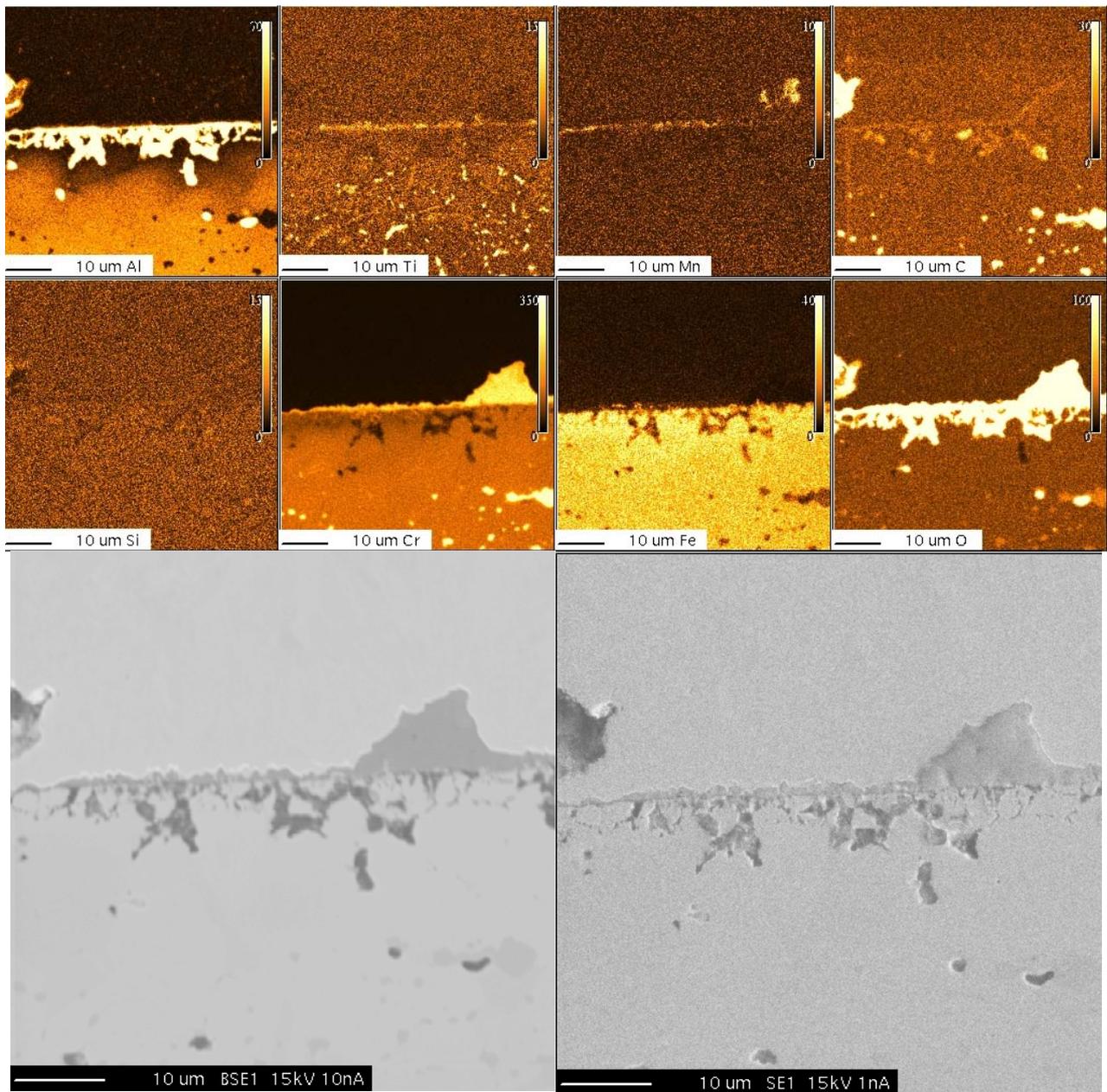
**Abbildung 9.9:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 im Ausgangszustand



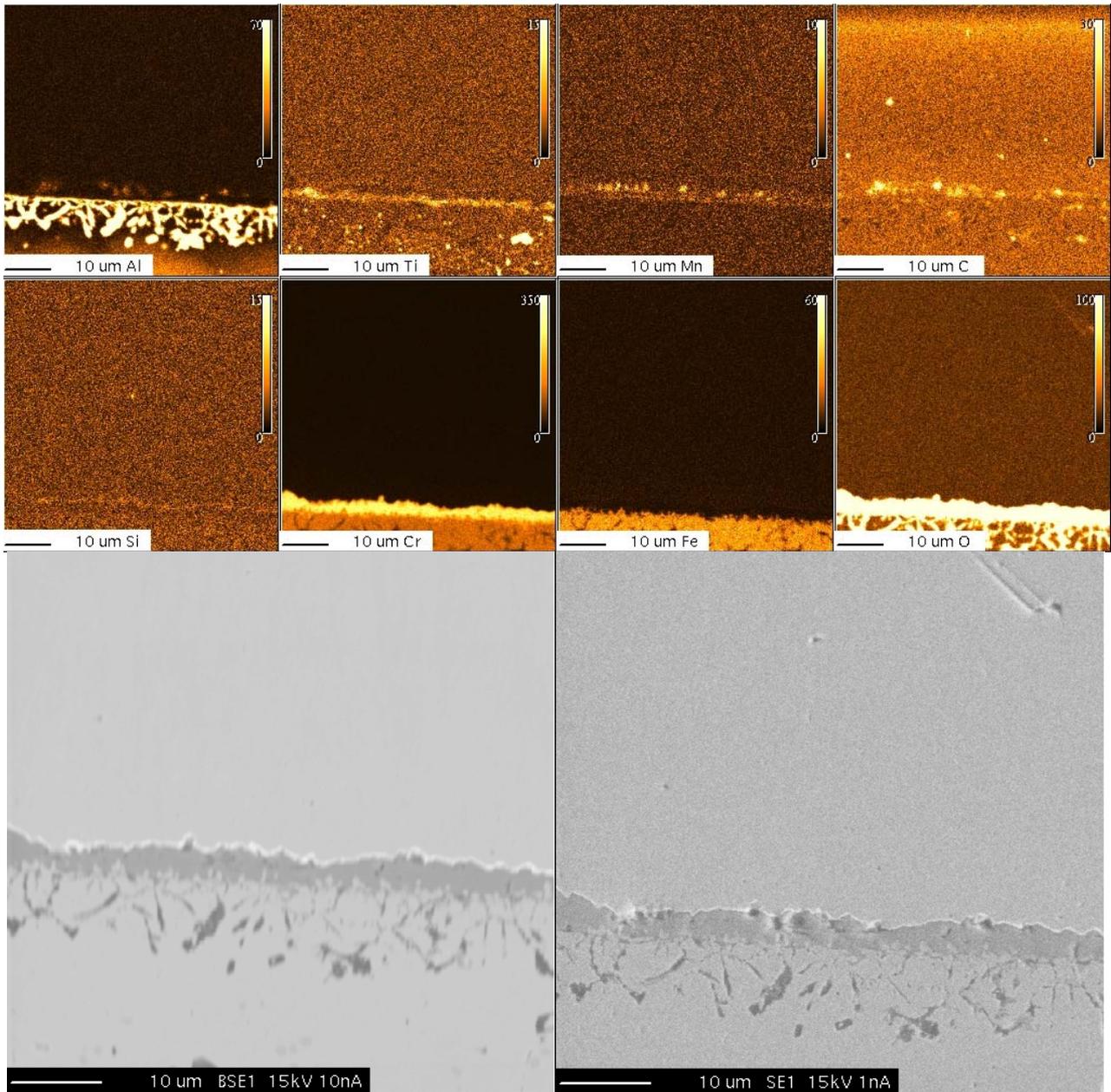
**Abbildung 9.10:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



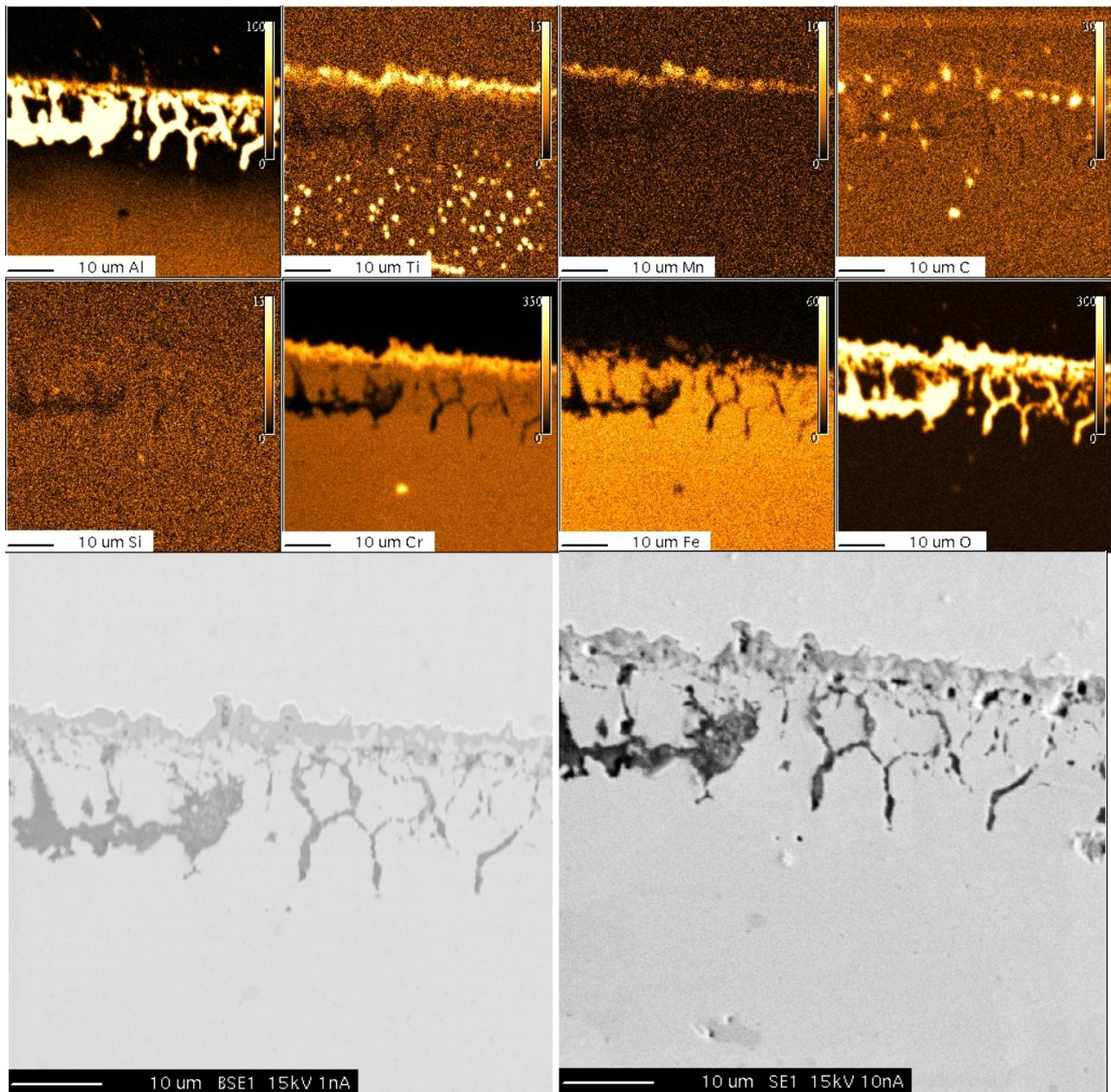
**Abbildung 9.11: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, N, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.12: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 50 h bei 900 °C; 20 mg/kg S – schwefelarmes Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.13: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.14: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung**

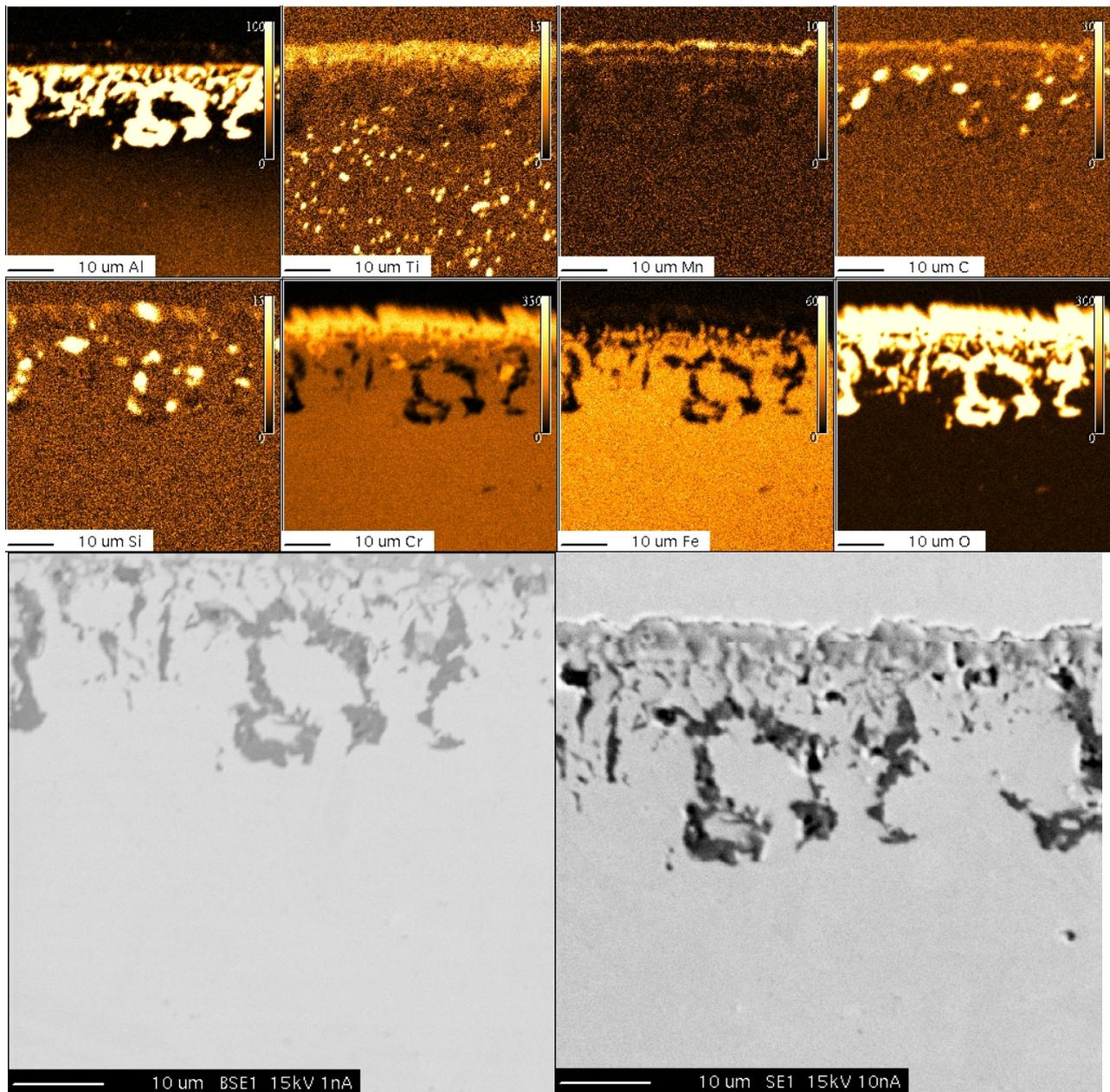
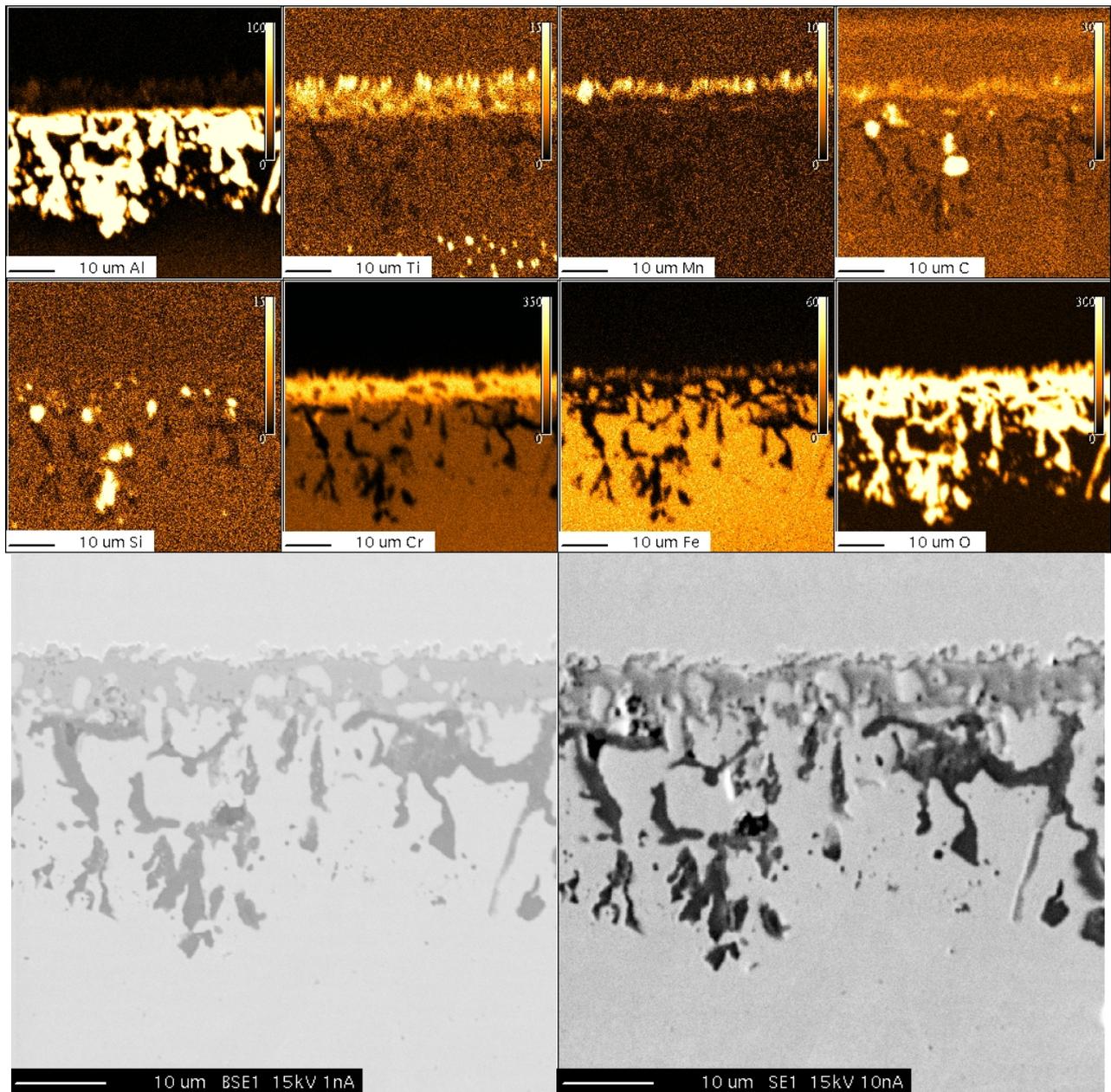
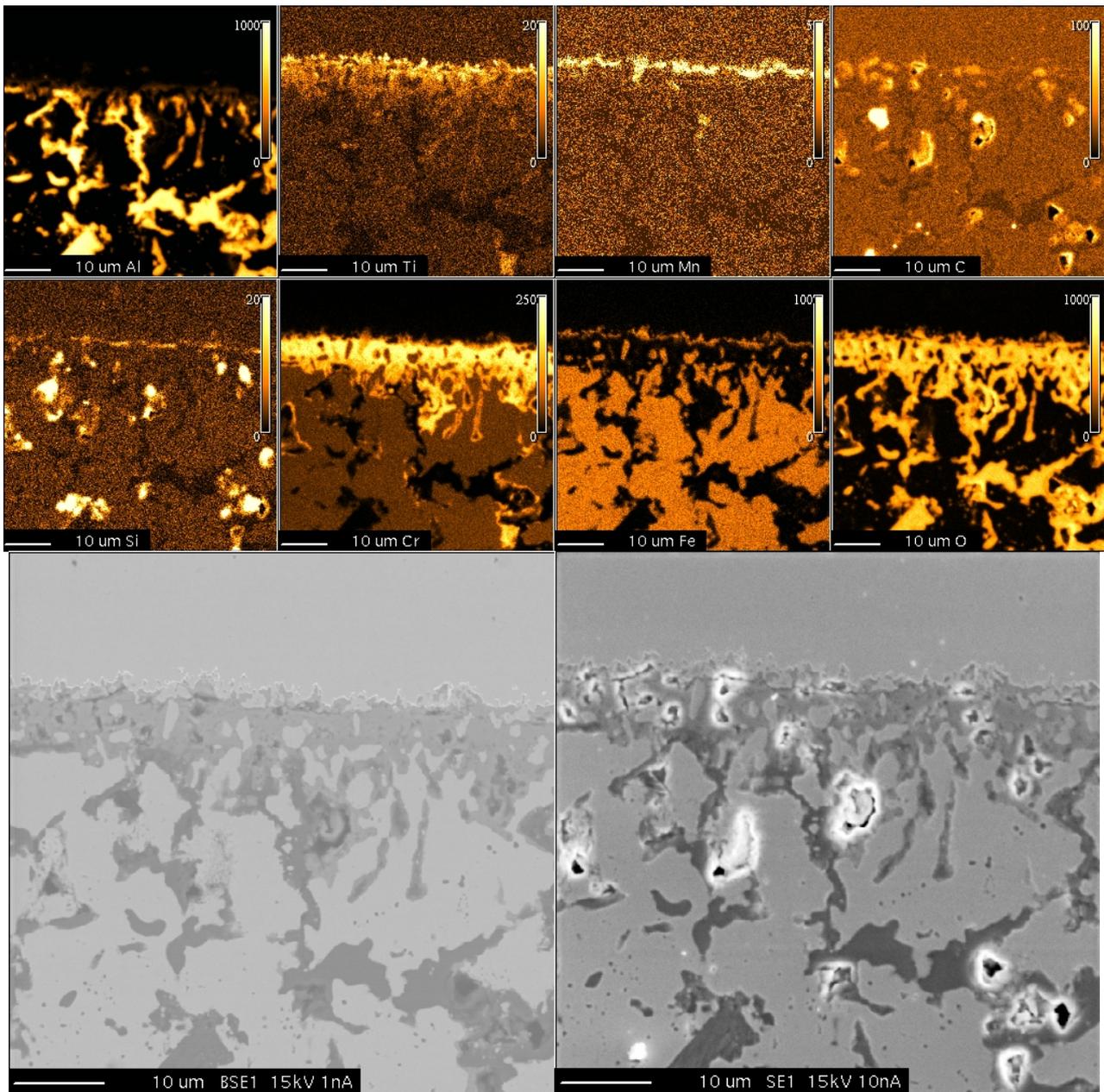


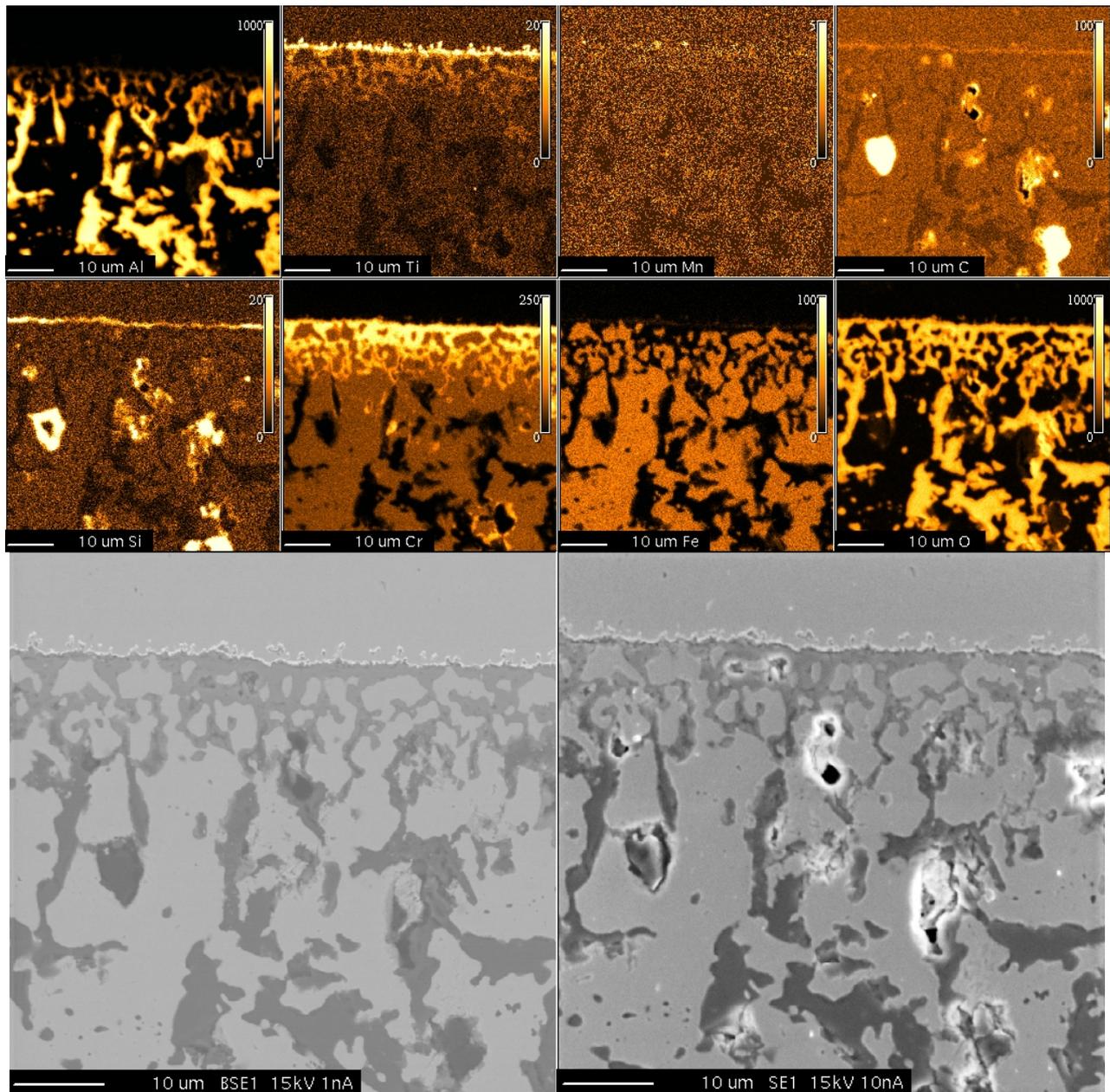
Abbildung 9.15: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 500 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



**Abbildung 9.16: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 500 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.17:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 1000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



**Abbildung 9.18:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 2000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung

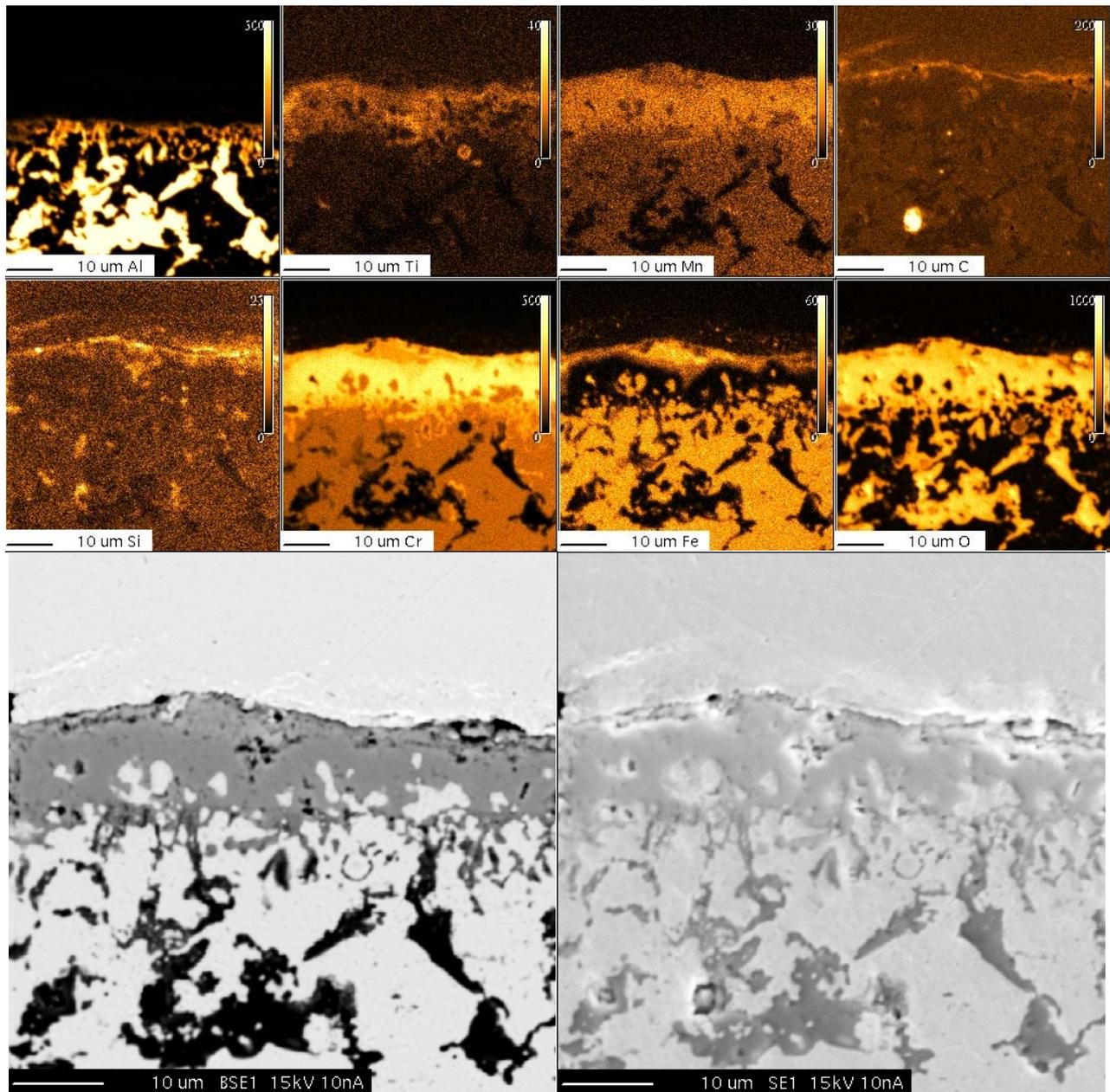
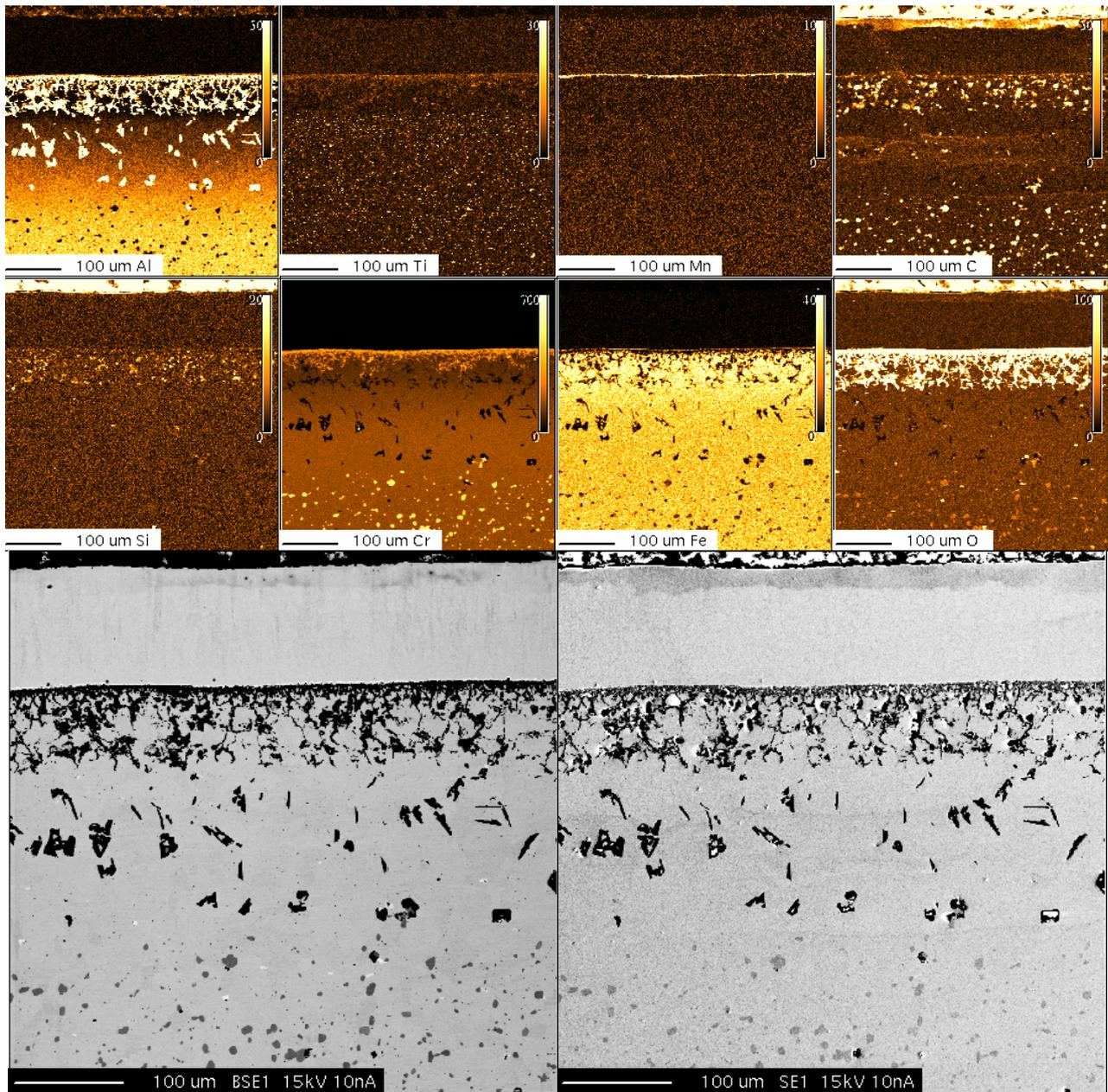
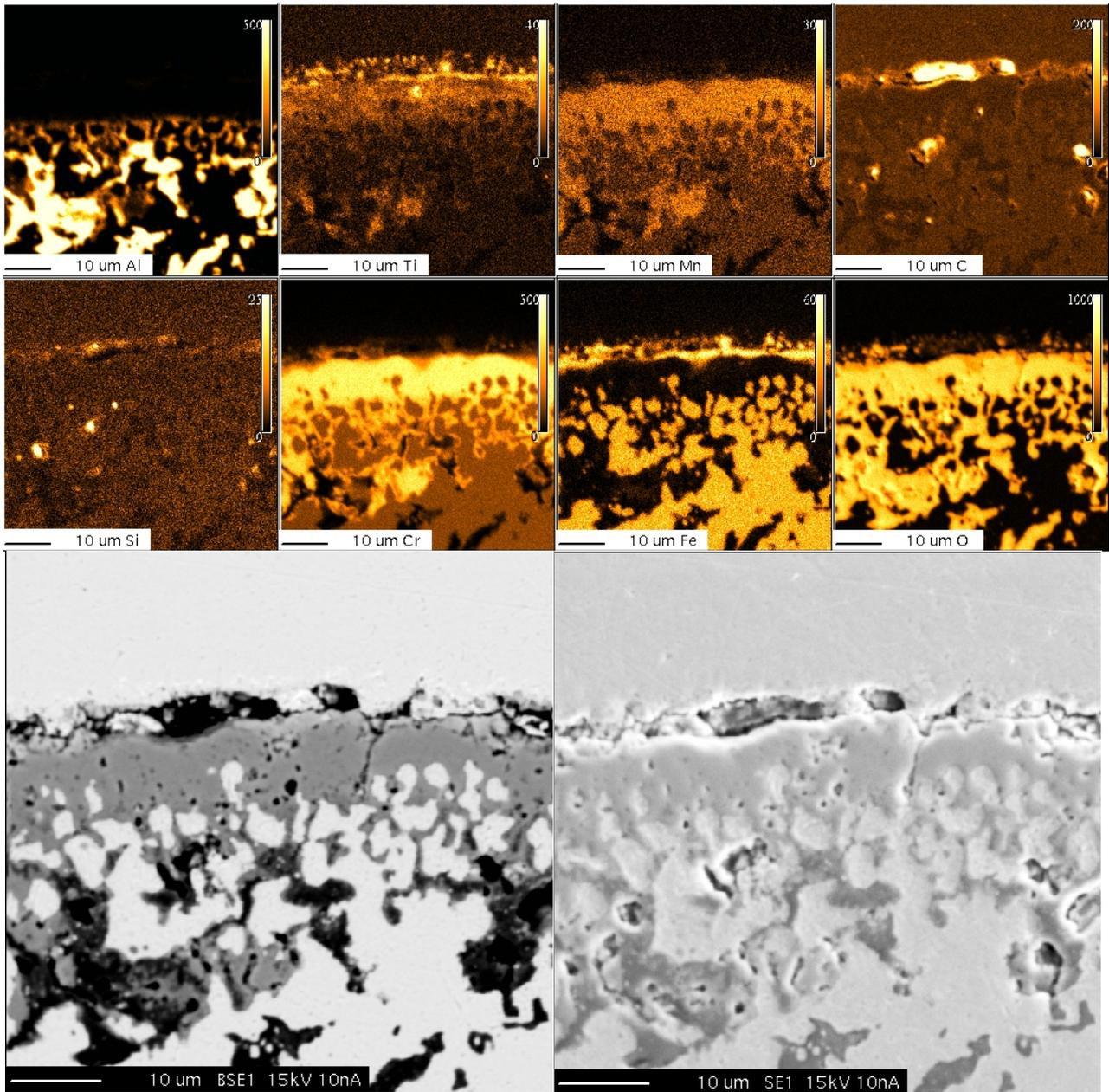


Abbildung 9.19: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 3000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung

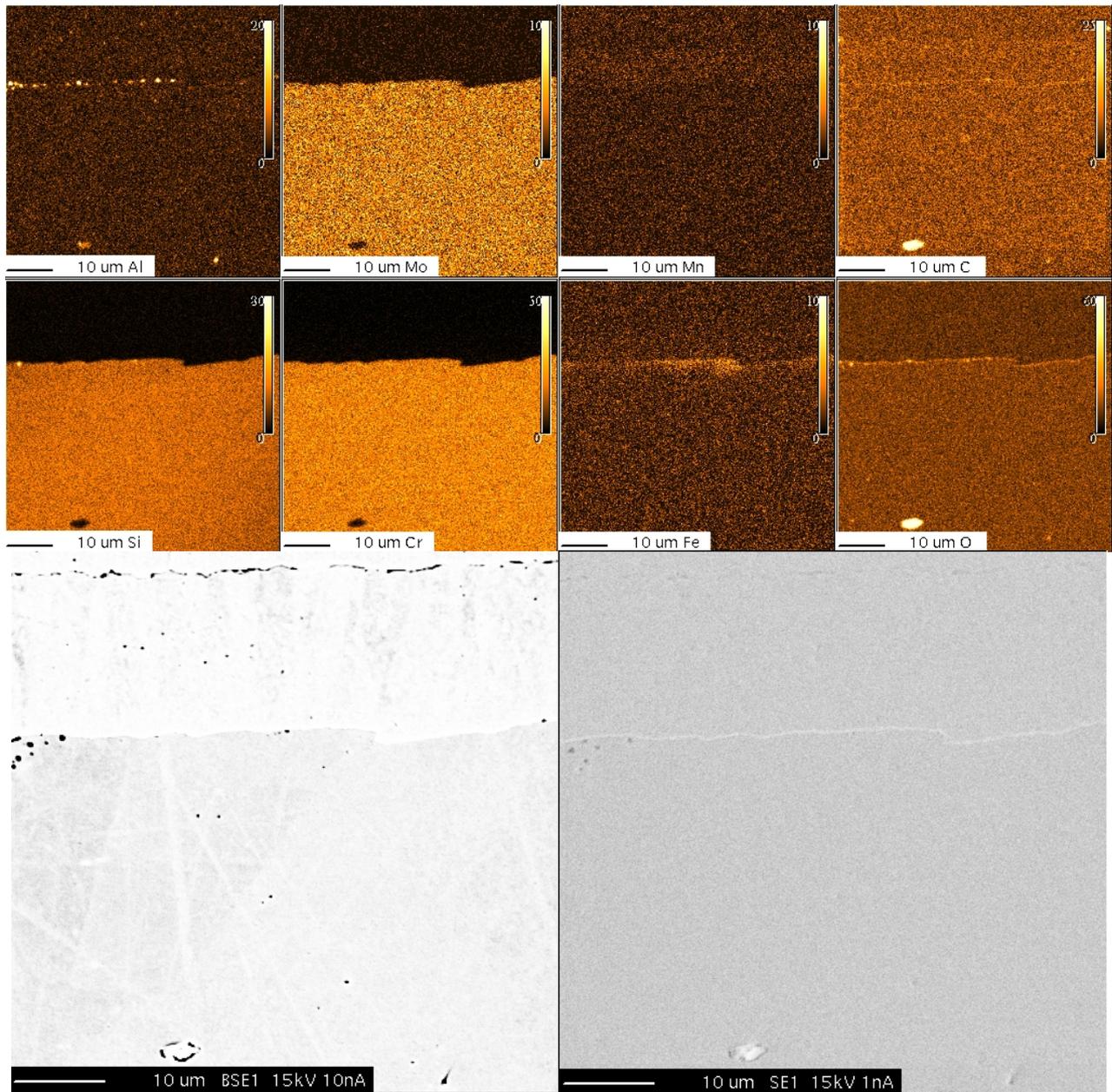


**Abbildung 9.20: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 3000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**

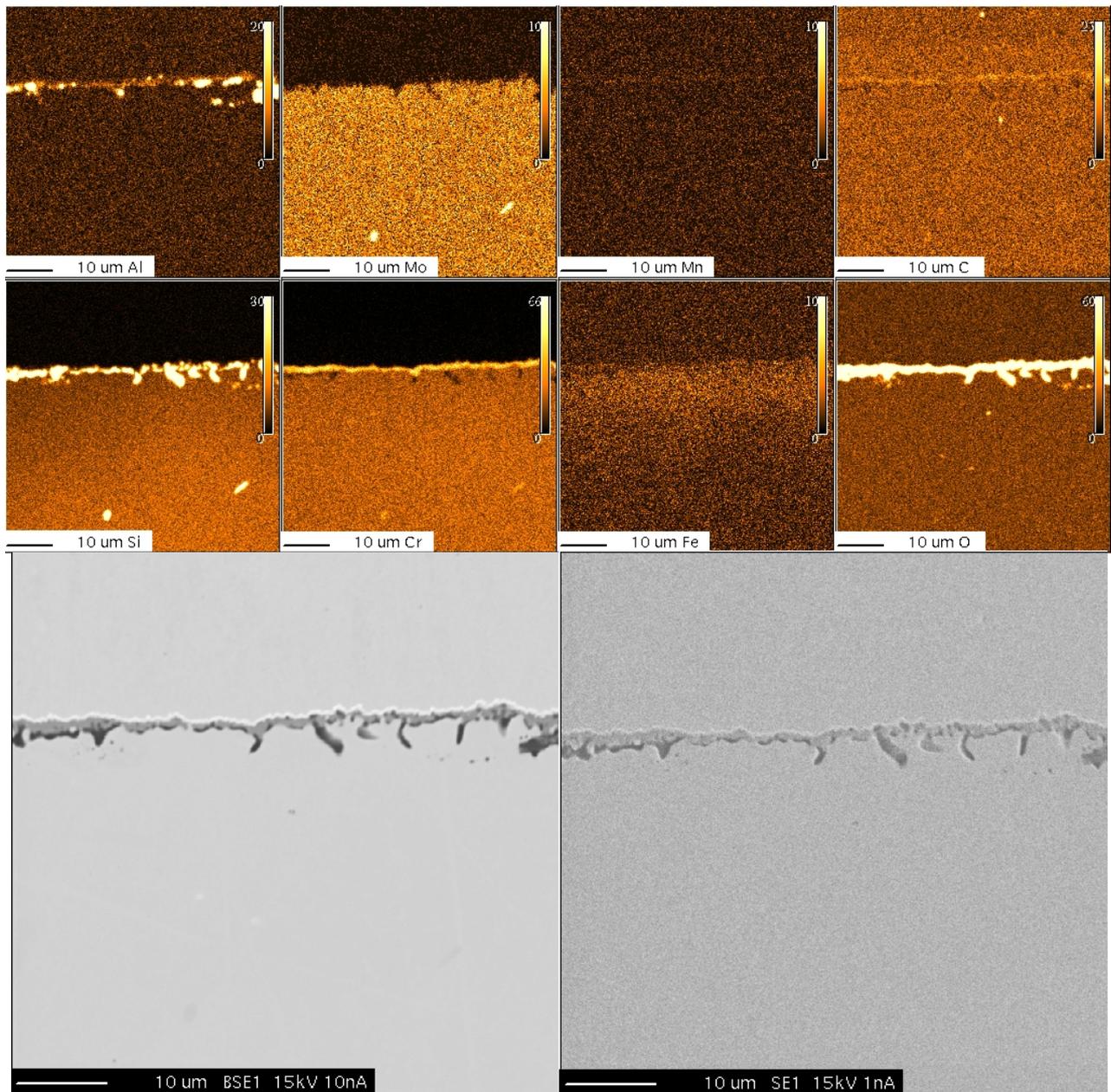


**Abbildung 9.21: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 3000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**

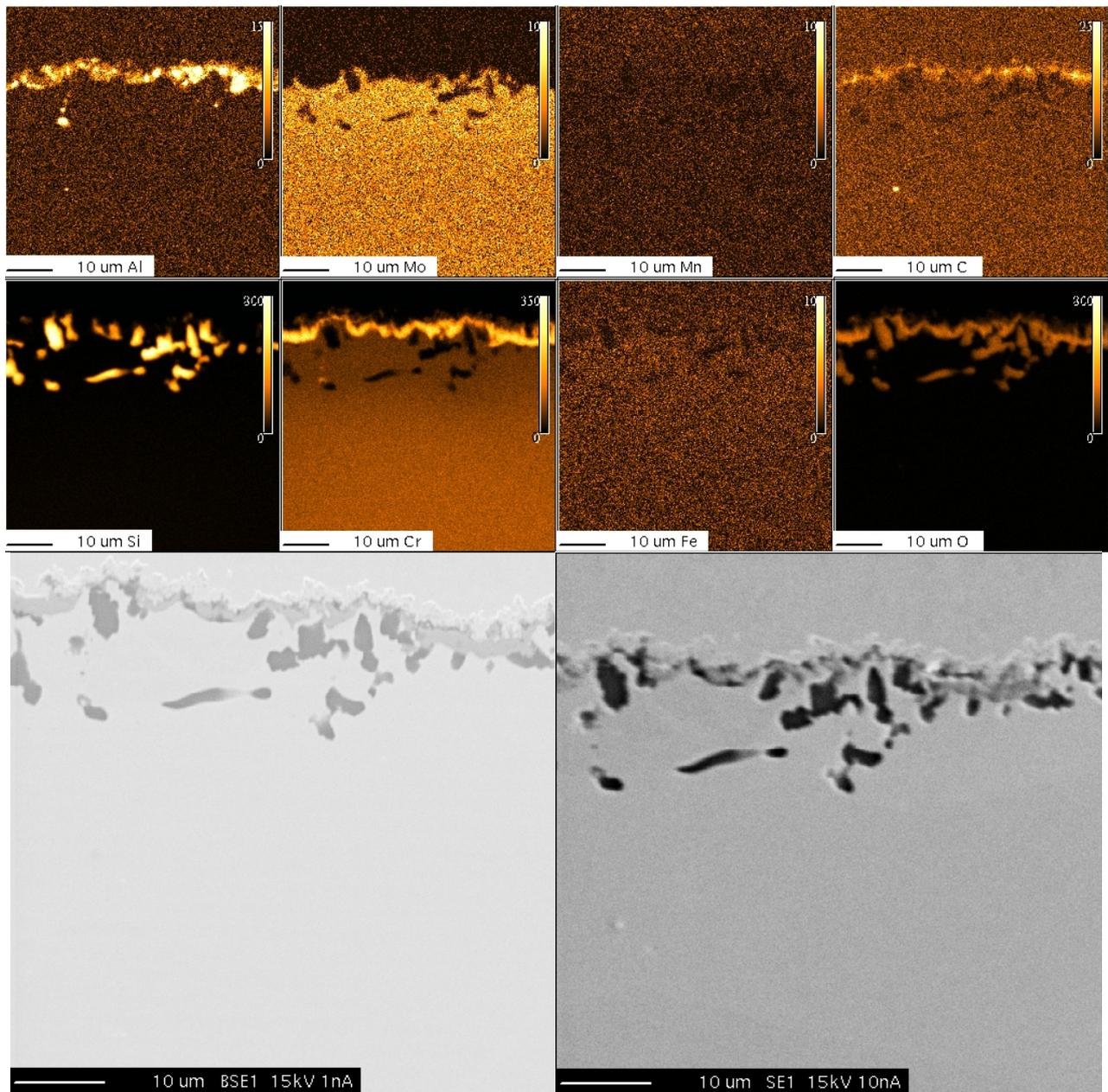
## 9.1.4 Alloy 603



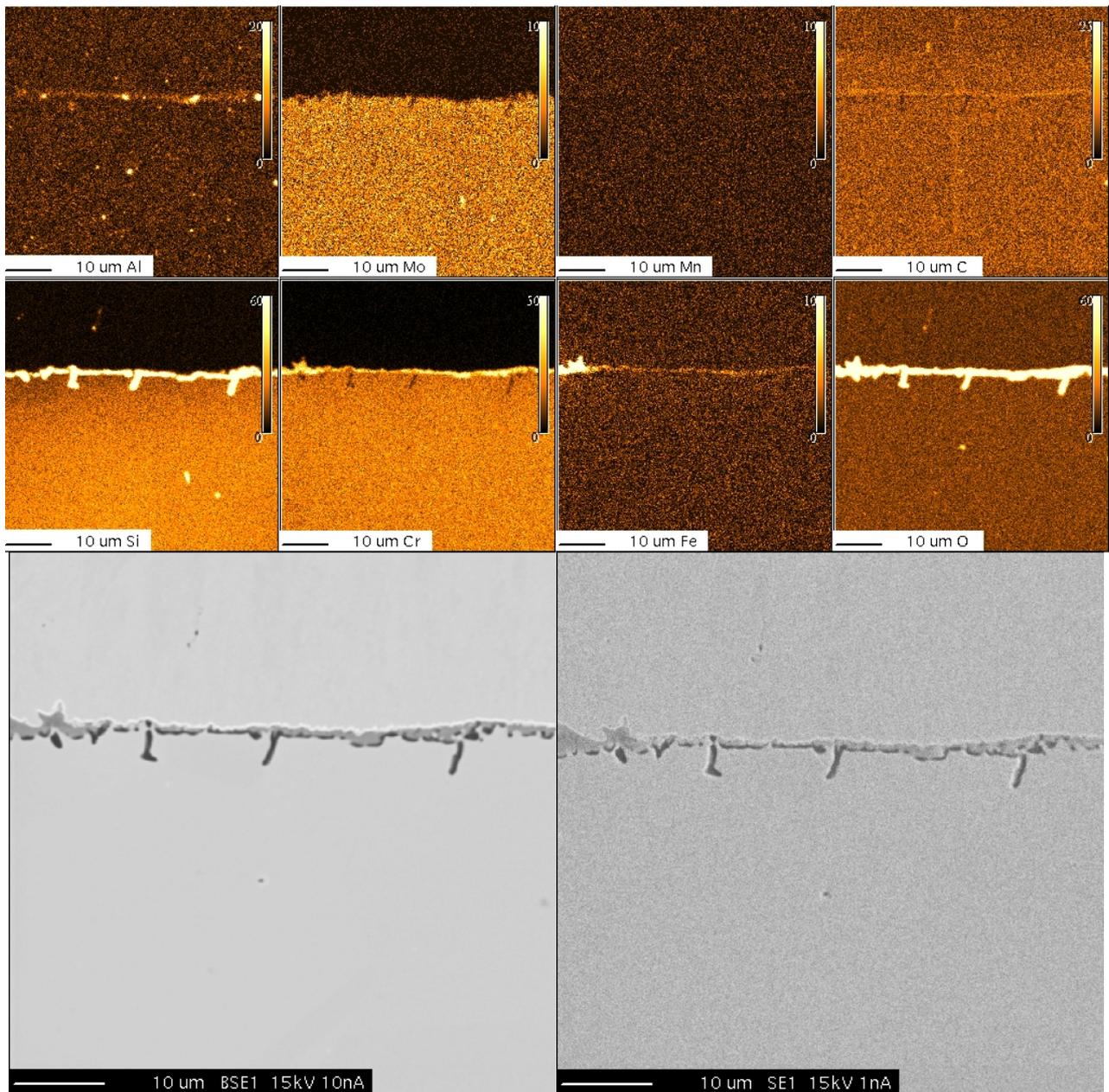
**Abbildung 9.22: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 im Ausgangszustand**



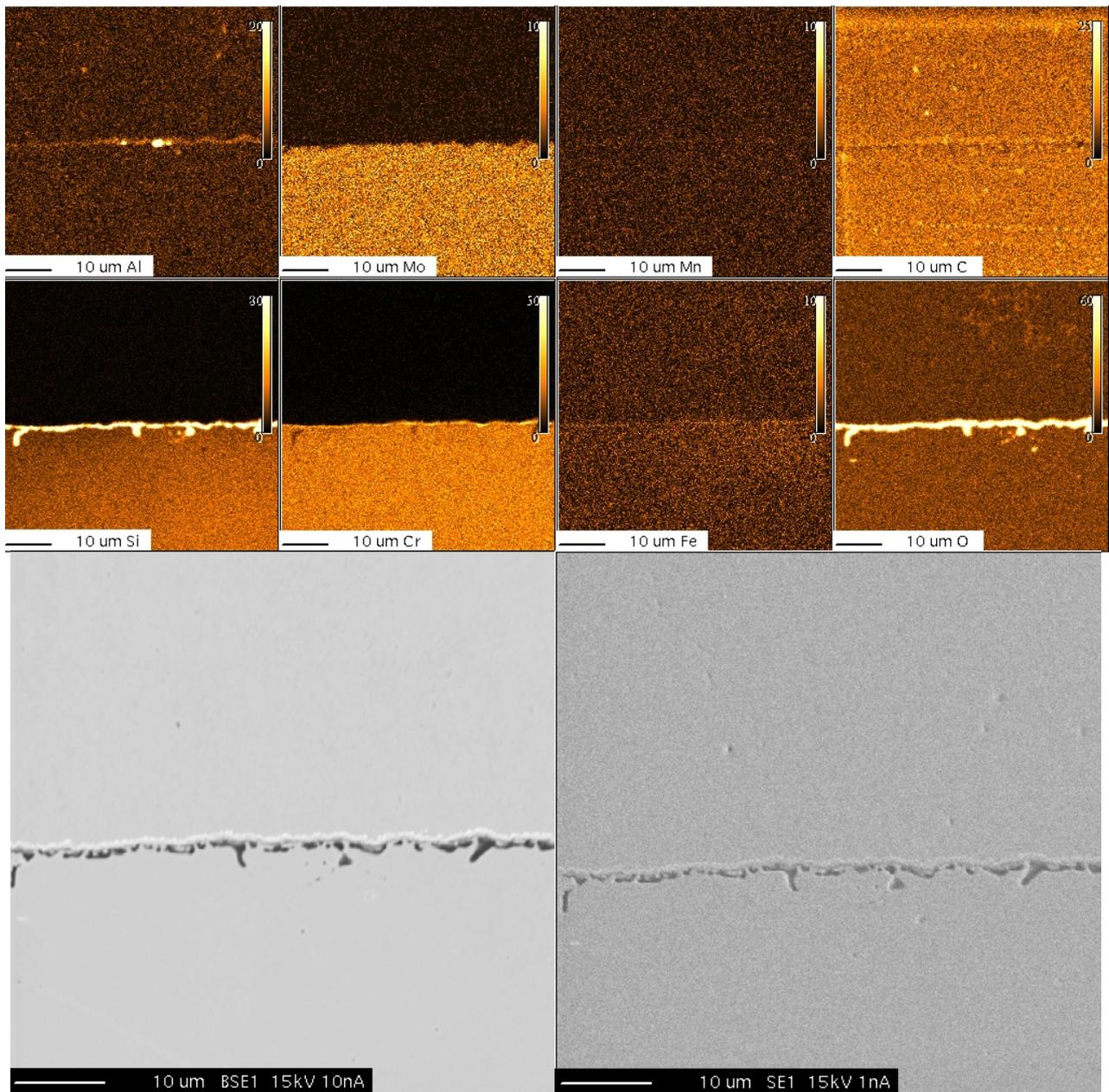
**Abbildung 9.23:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



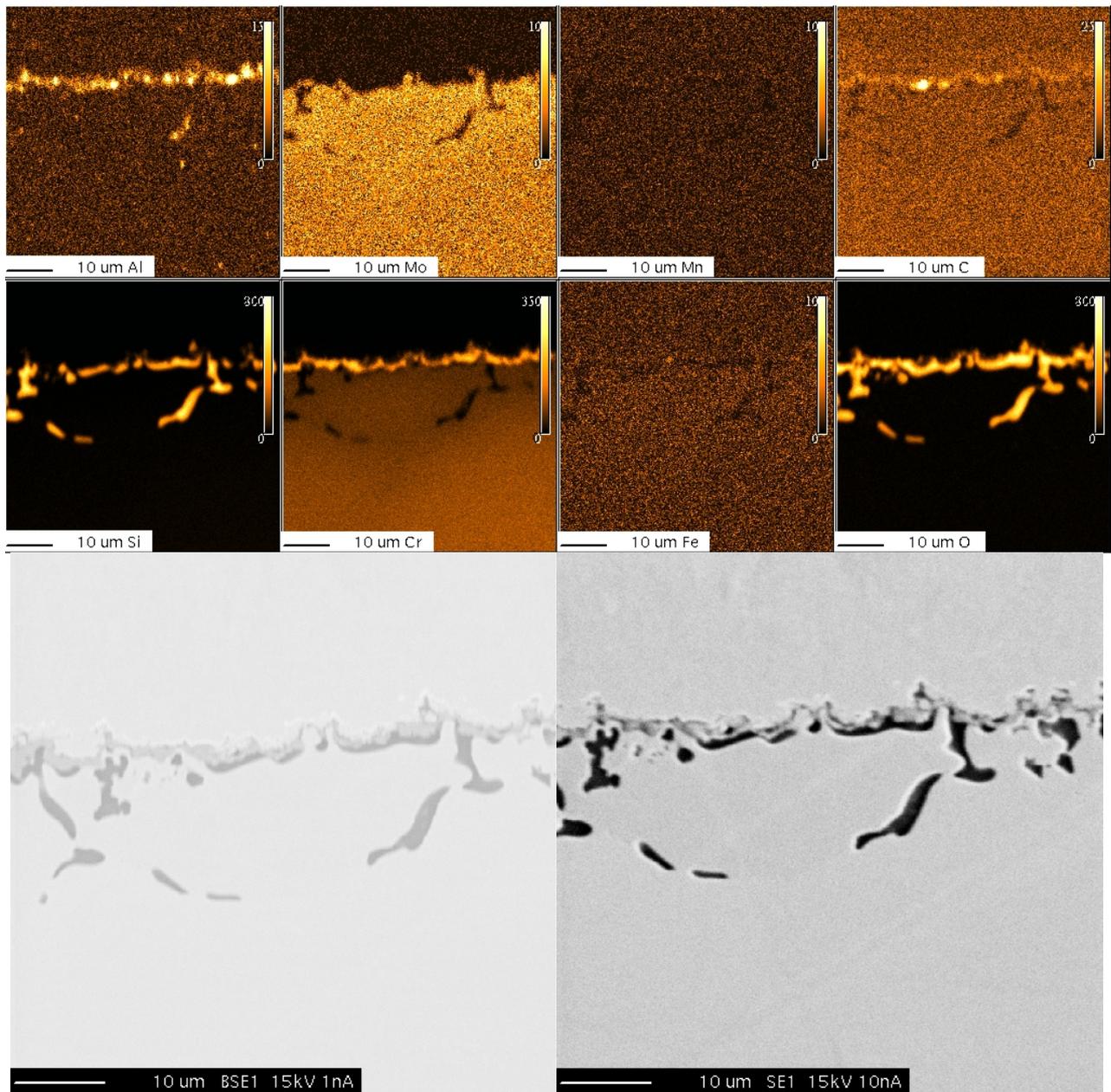
**Abbildung 9.24:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



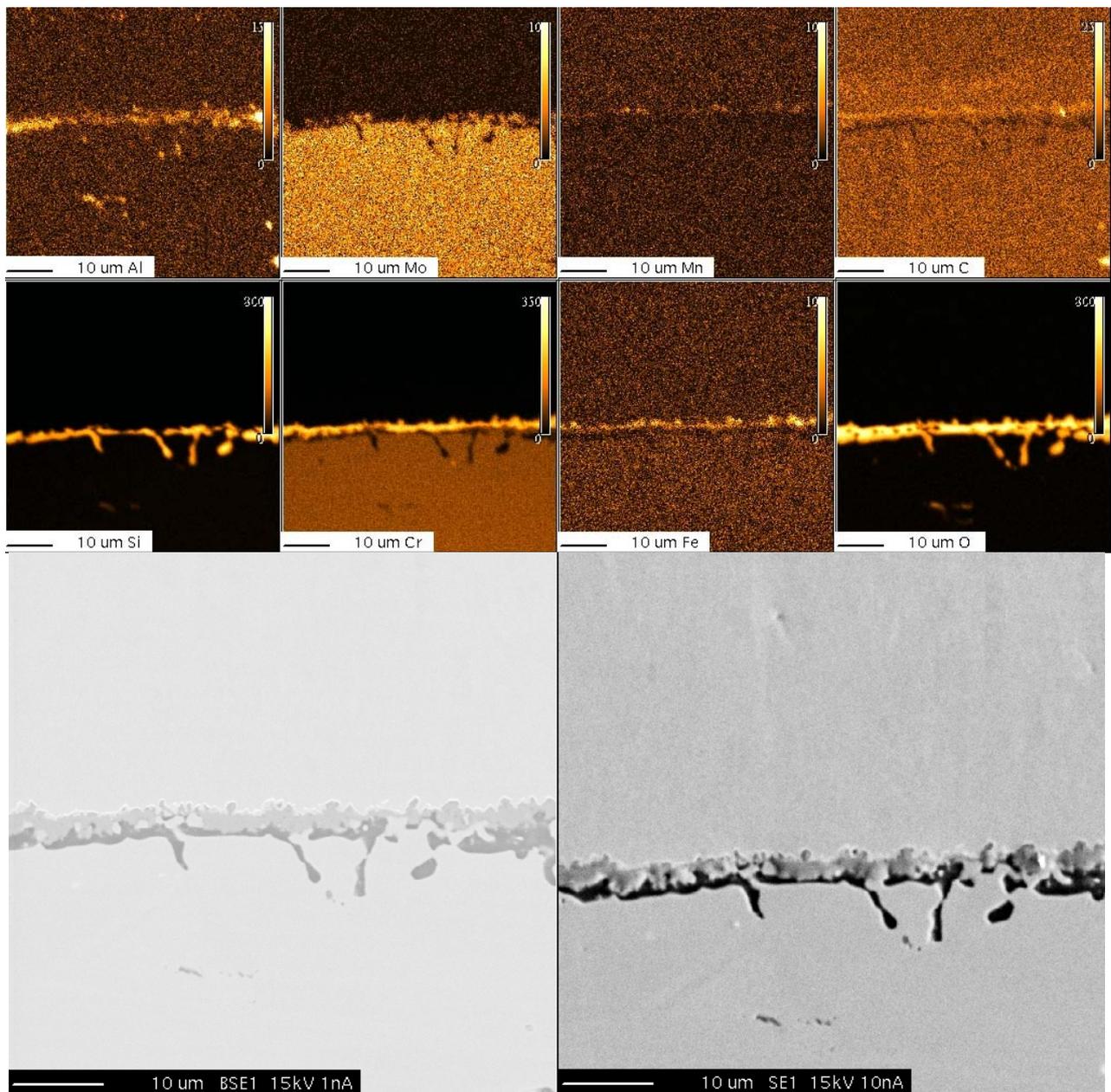
**Abbildung 9.25:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 50 h bei 900 °C; 20 mg/kg S – schwefelarmes Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



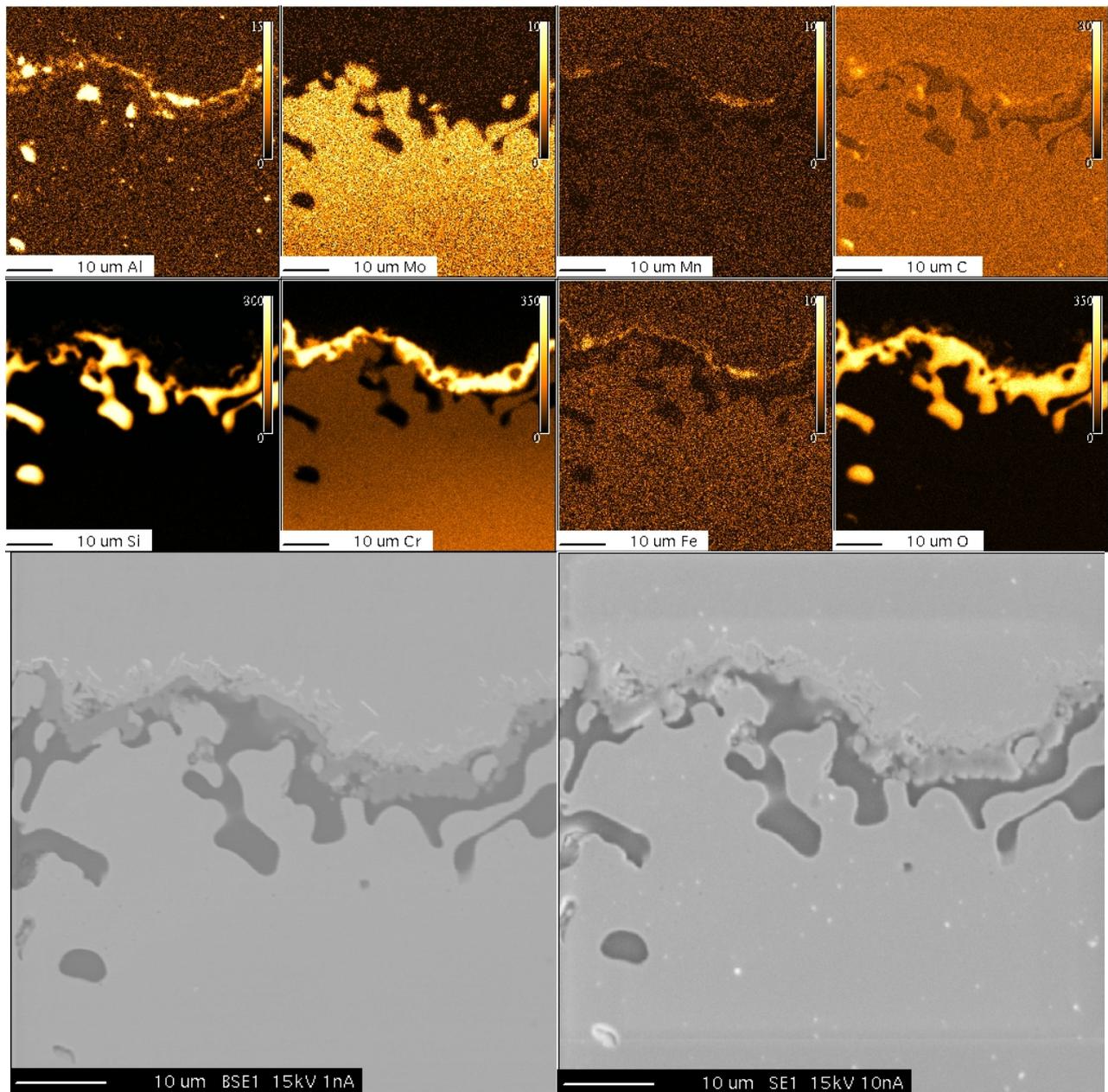
**Abbildung 9.26: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung**



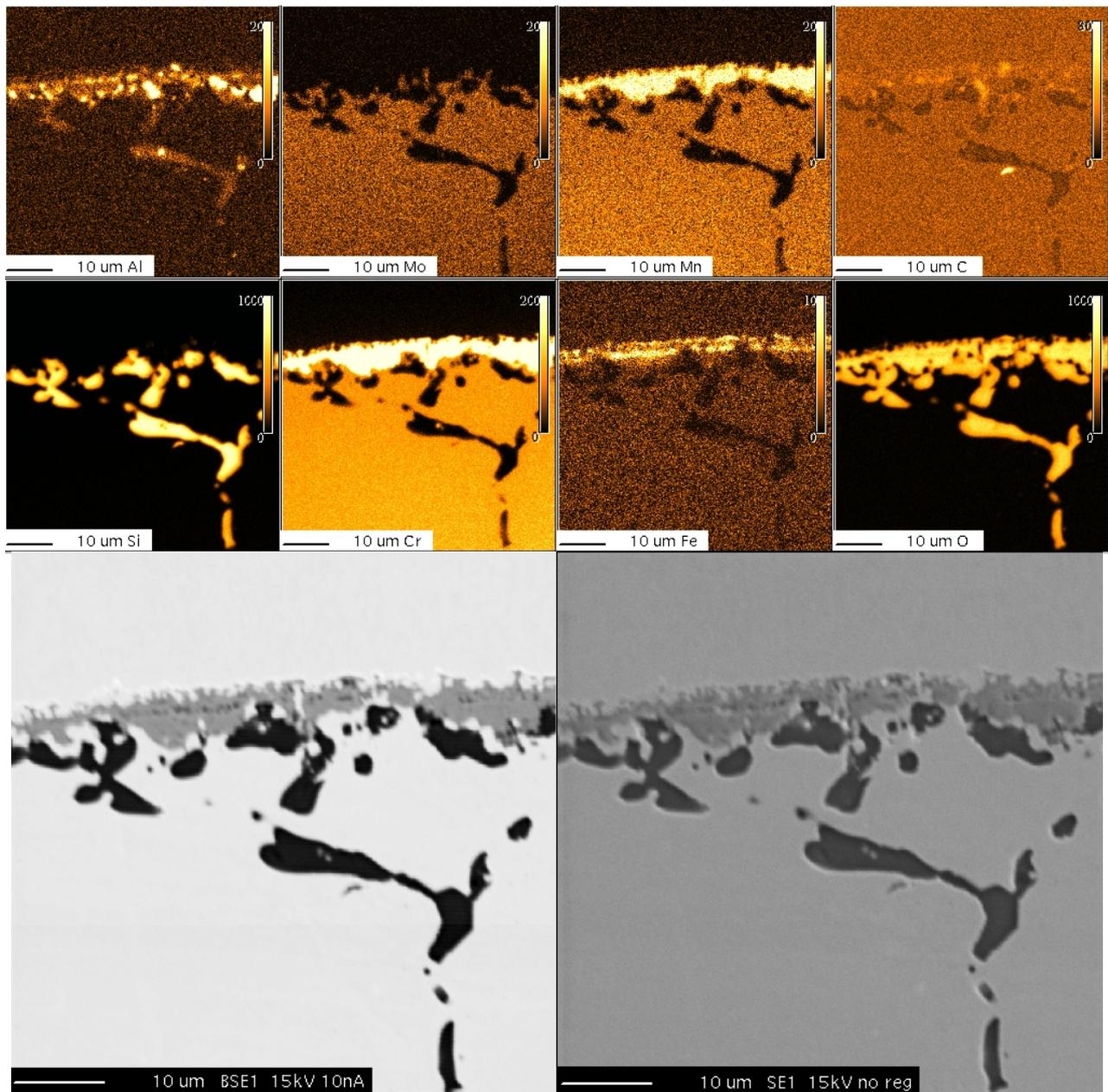
**Abbildung 9.27:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung



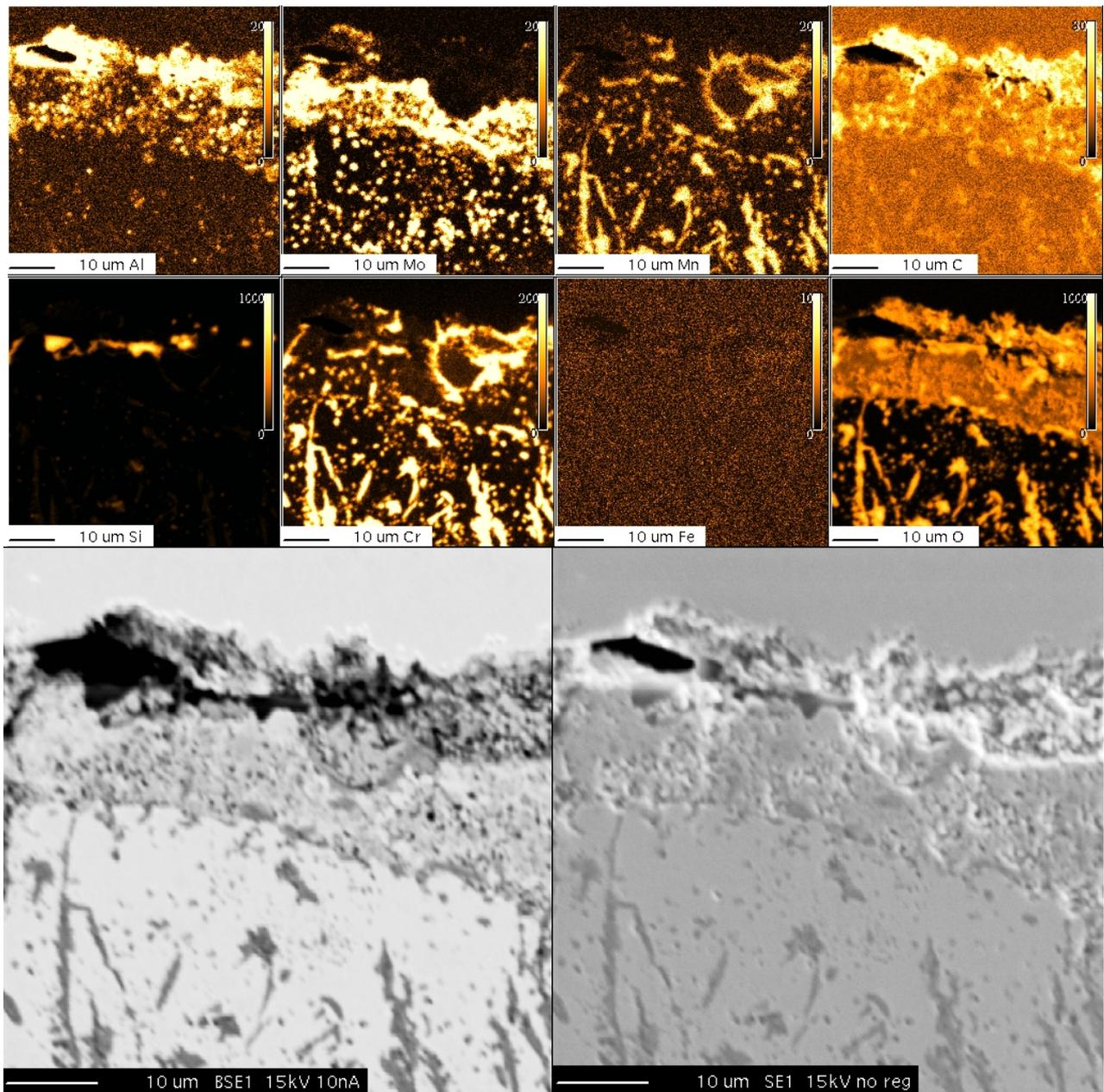
**Abbildung 9.28:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 500 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung



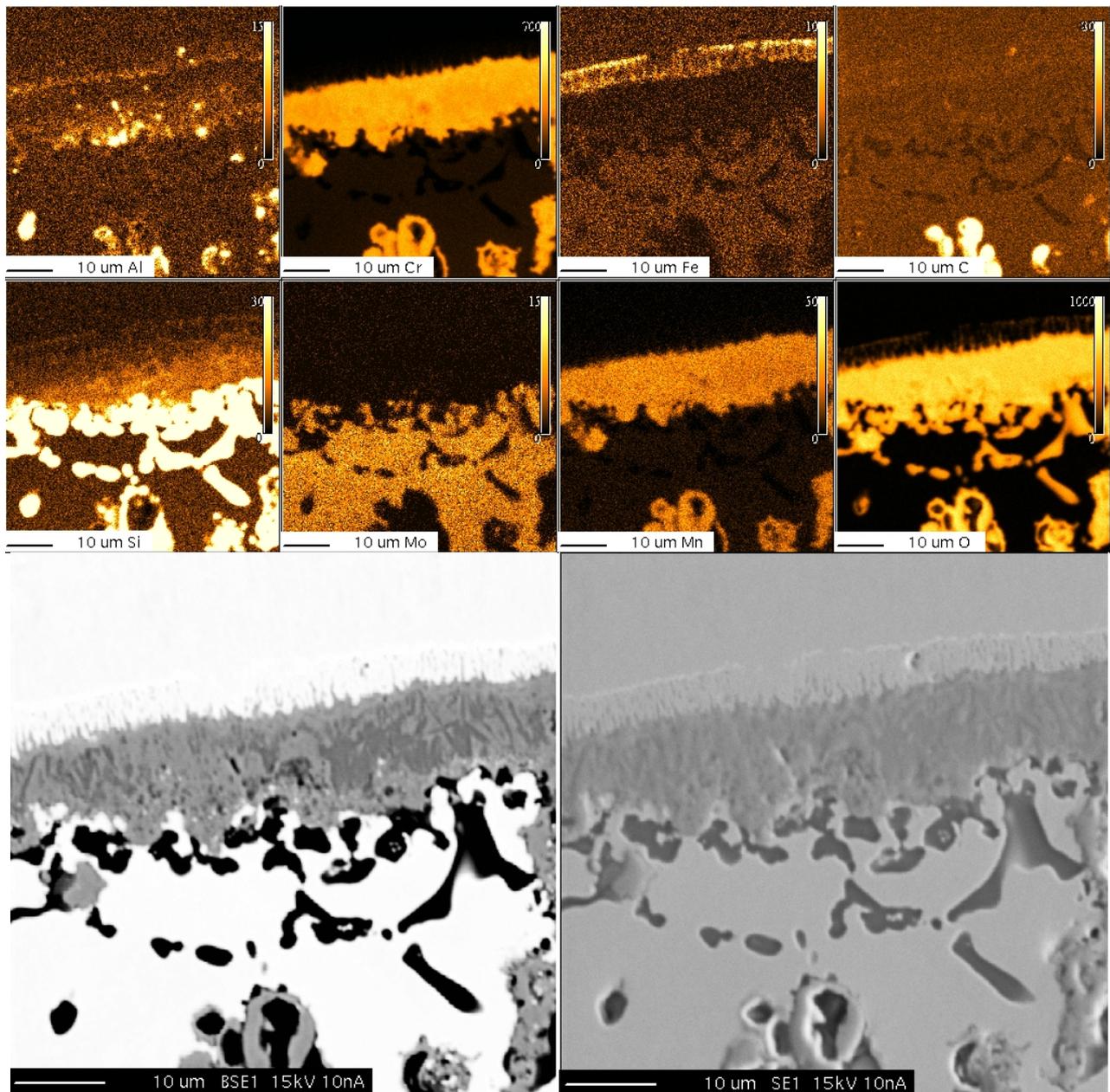
**Abbildung 9.29: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 500 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



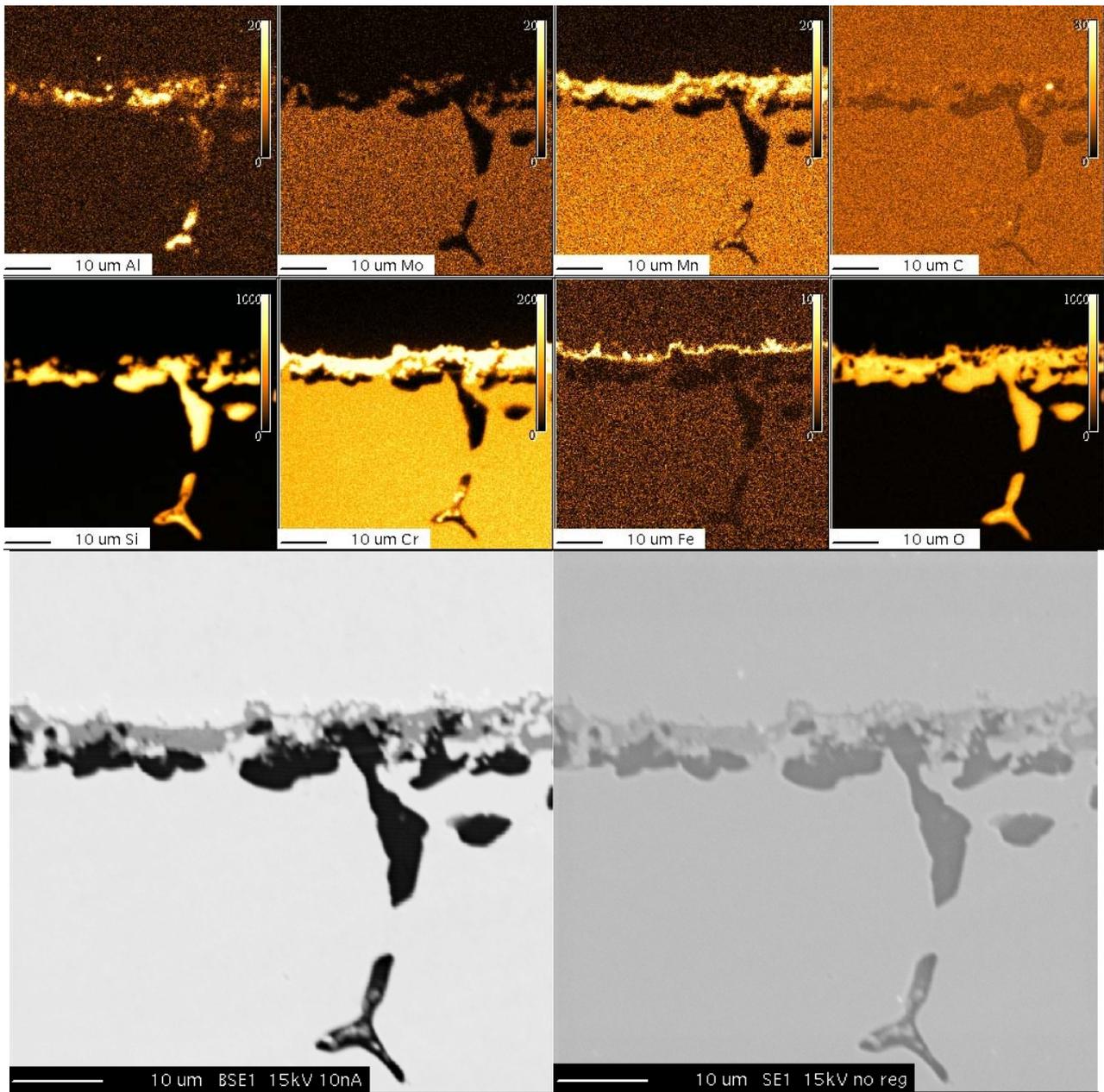
**Abbildung 9.30: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 1000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.31: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 1000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.32: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Cr, Fe, C, Si, Mo, Mn, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 1150 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.33: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 2000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**

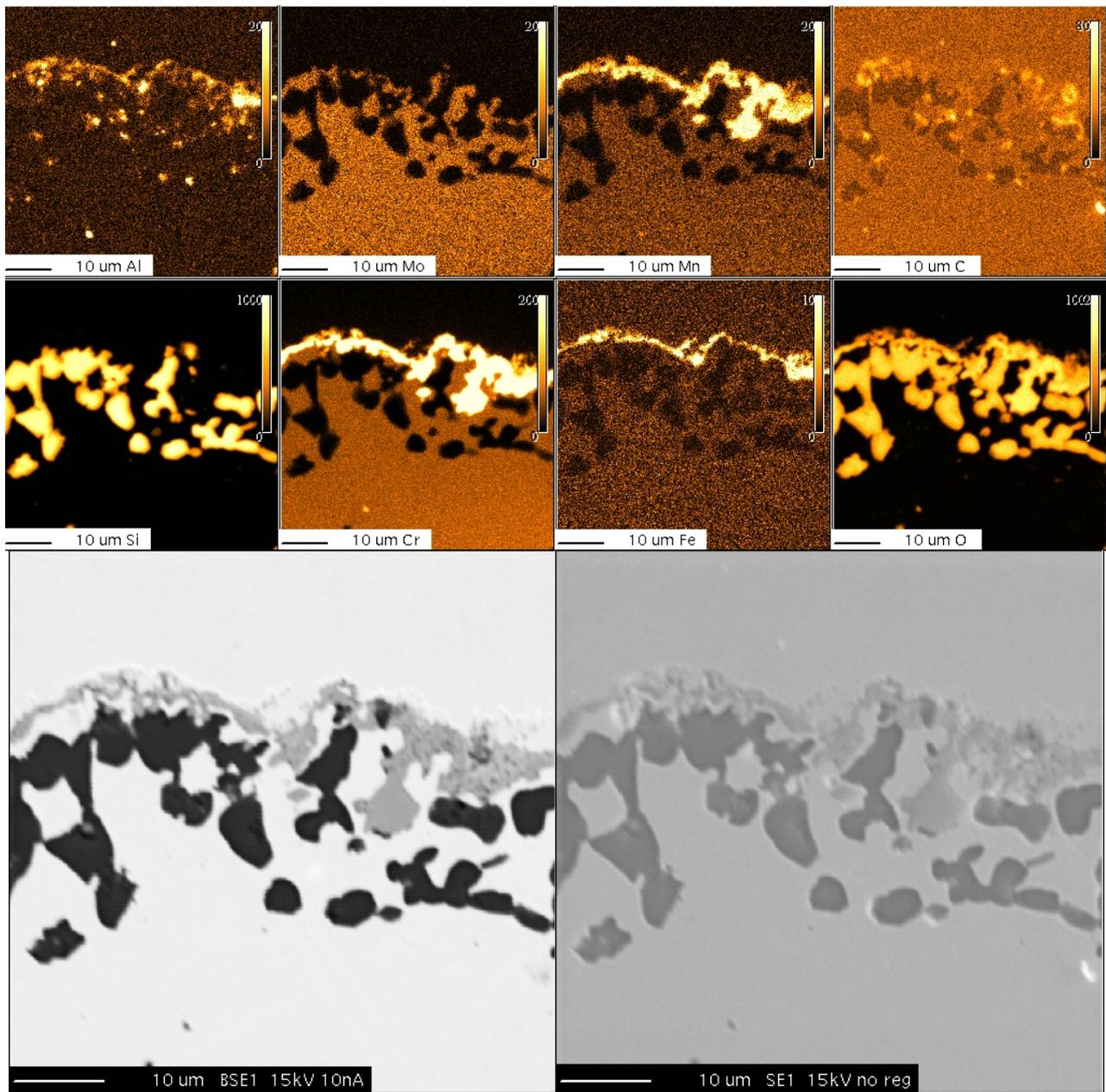


Abbildung 9.34: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 2000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung

## 9.1.5 Alloy 617

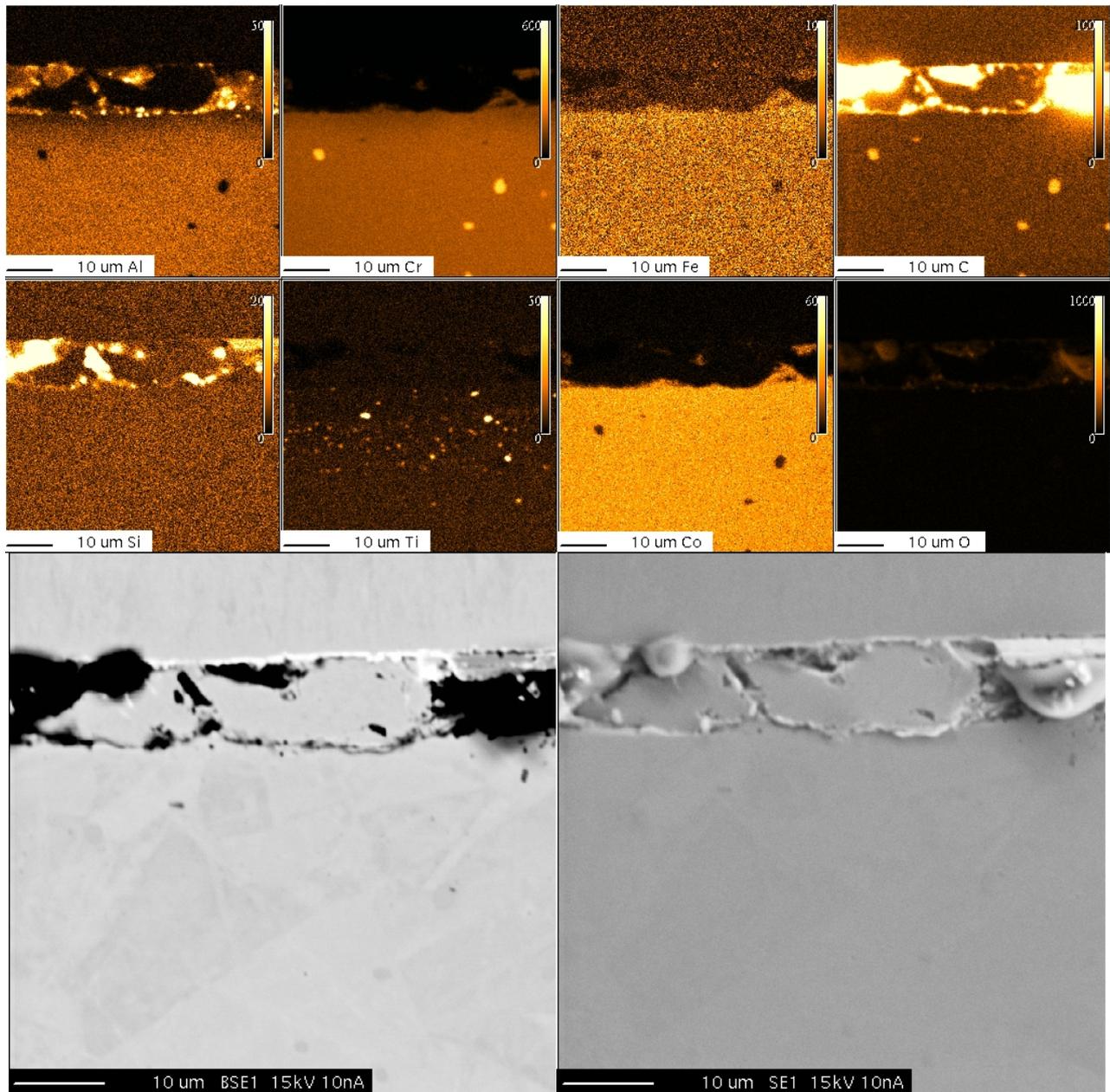
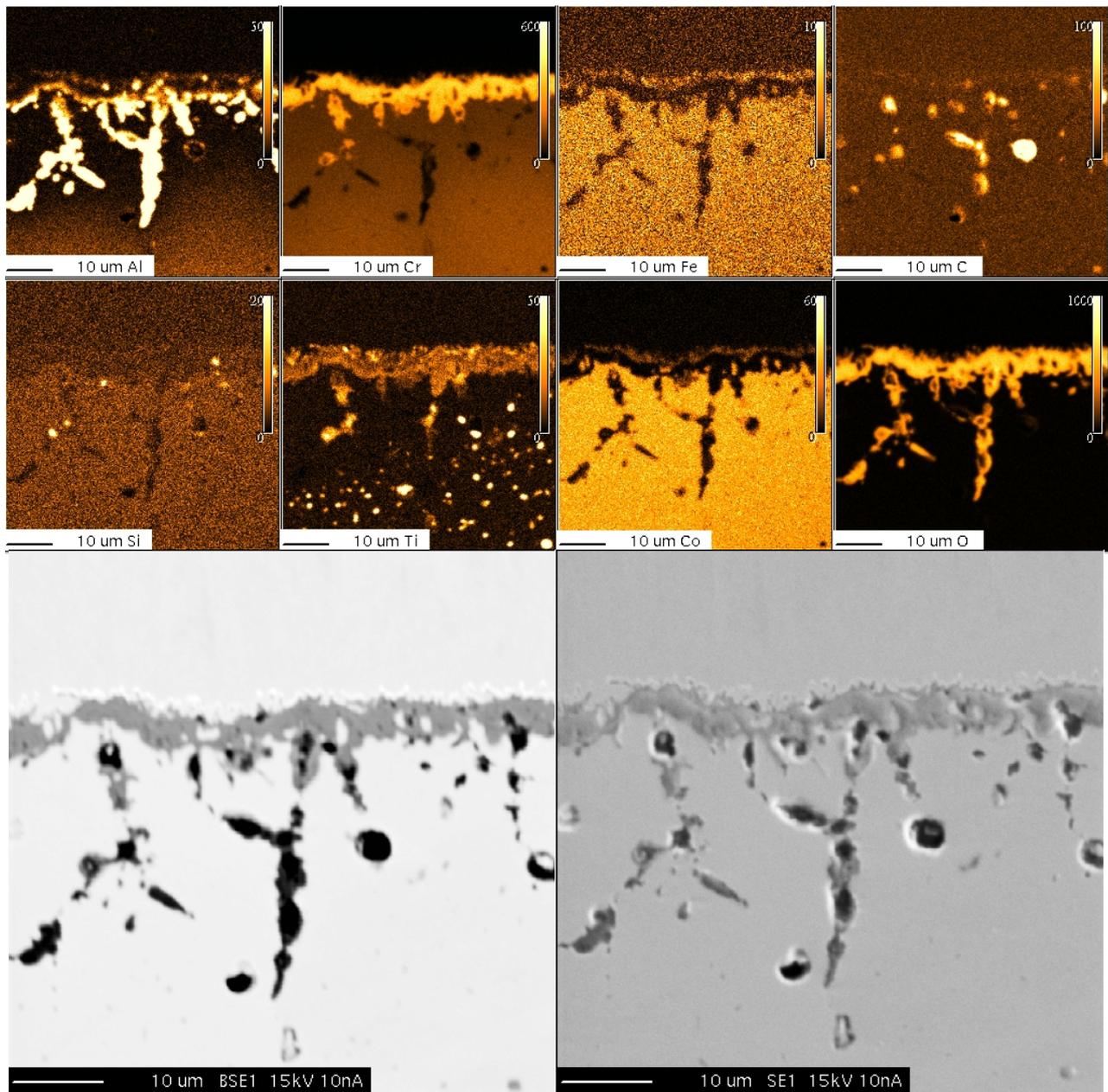
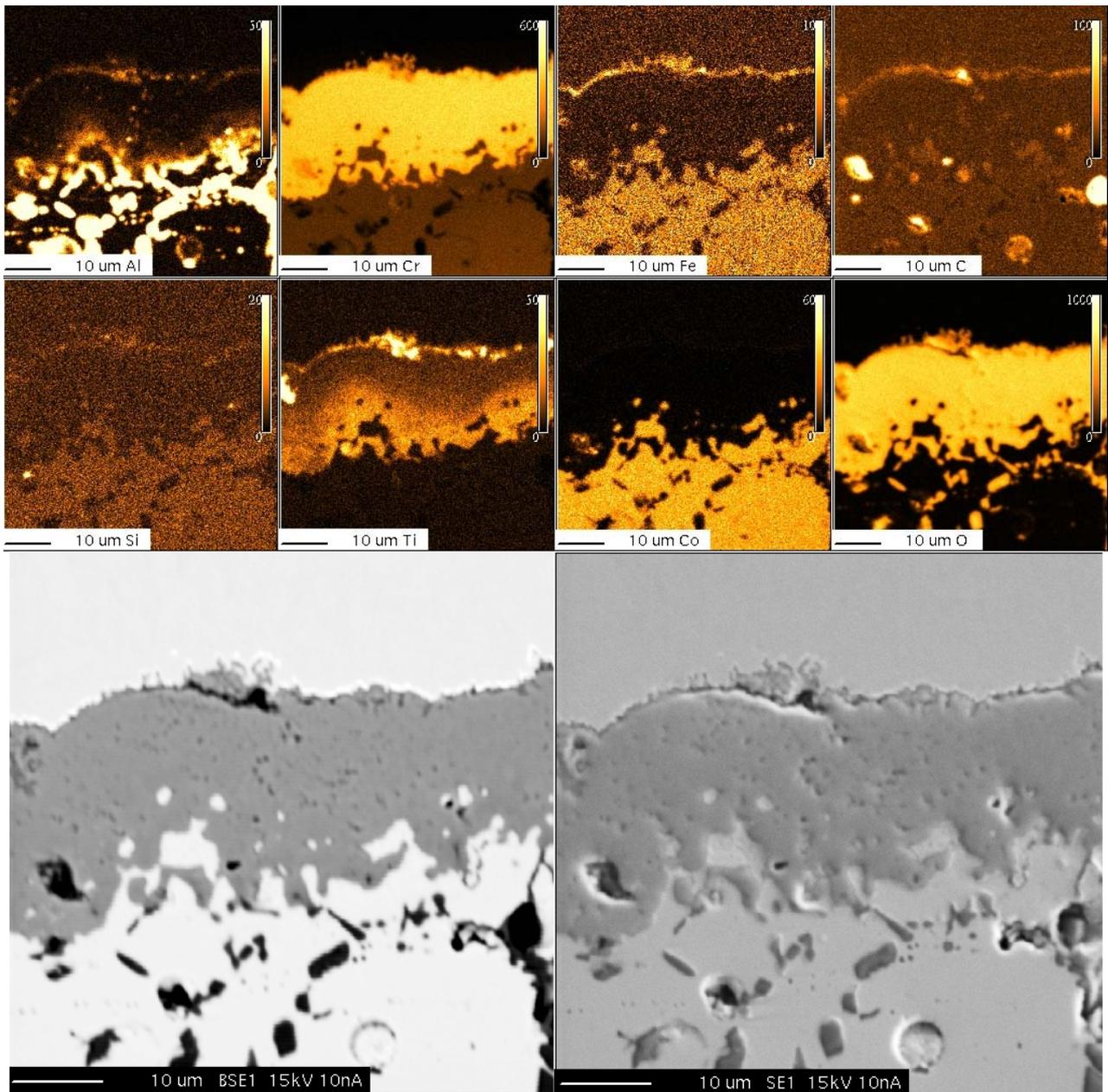


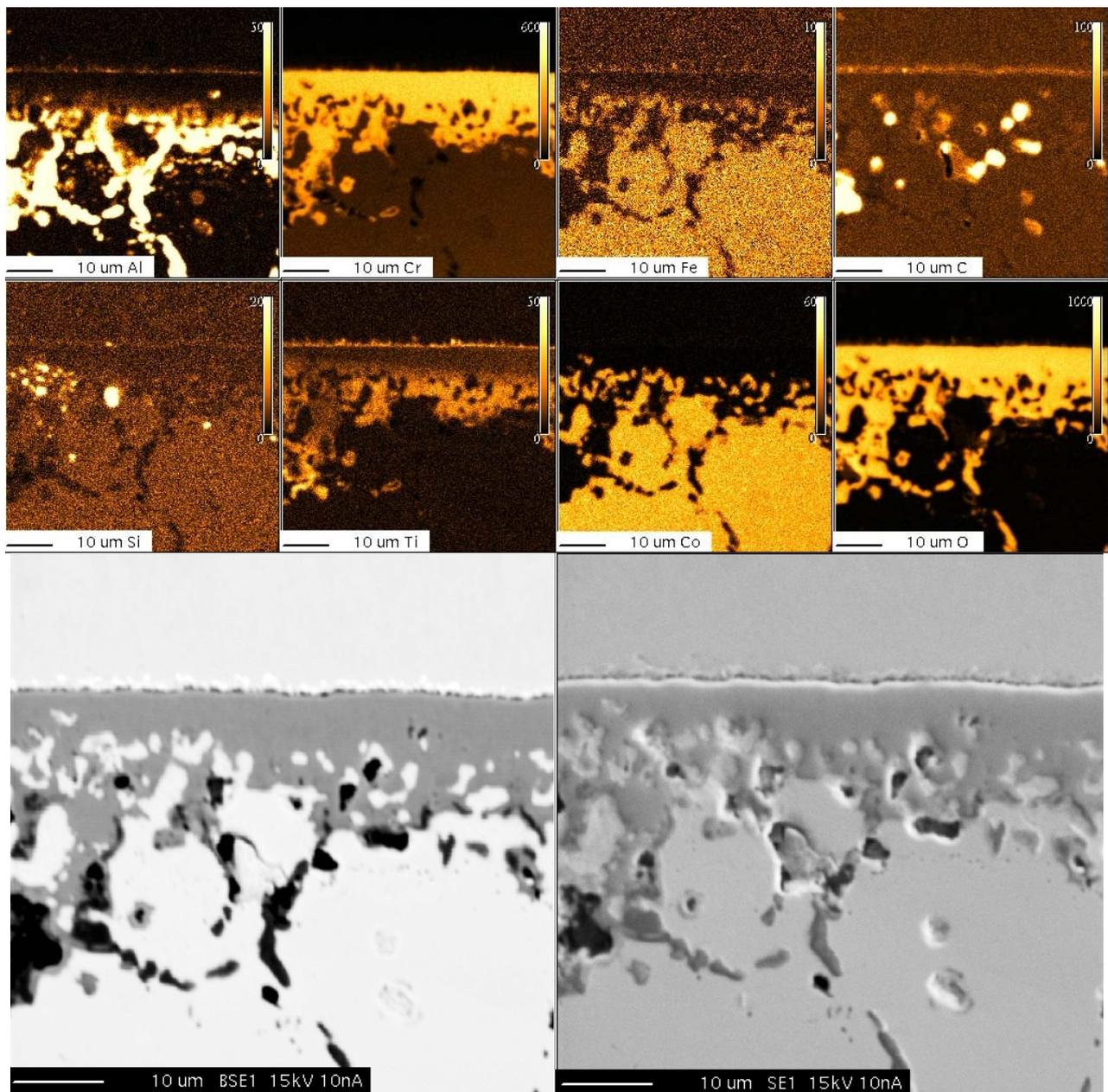
Abbildung 9.35: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Cr, Fe, C, Si, Ti, Co, O, BSE und SE Bild für Alloy 617 im Ausgangszustand



**Abbildung 9.36: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Cr, Fe, C, Si, Ti, Co, O, BSE und SE Bild für Alloy 617 nach 500 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.37: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Cr, Fe, C, Si, Ti, Co, O, BSE und SE Bild für Alloy 617 nach 1170 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.38:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Cr, Fe, C, Si, Ti, Co, O, BSE und SE Bild für Alloy 617 nach 2000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung

## 9.1.6 Alloy 693

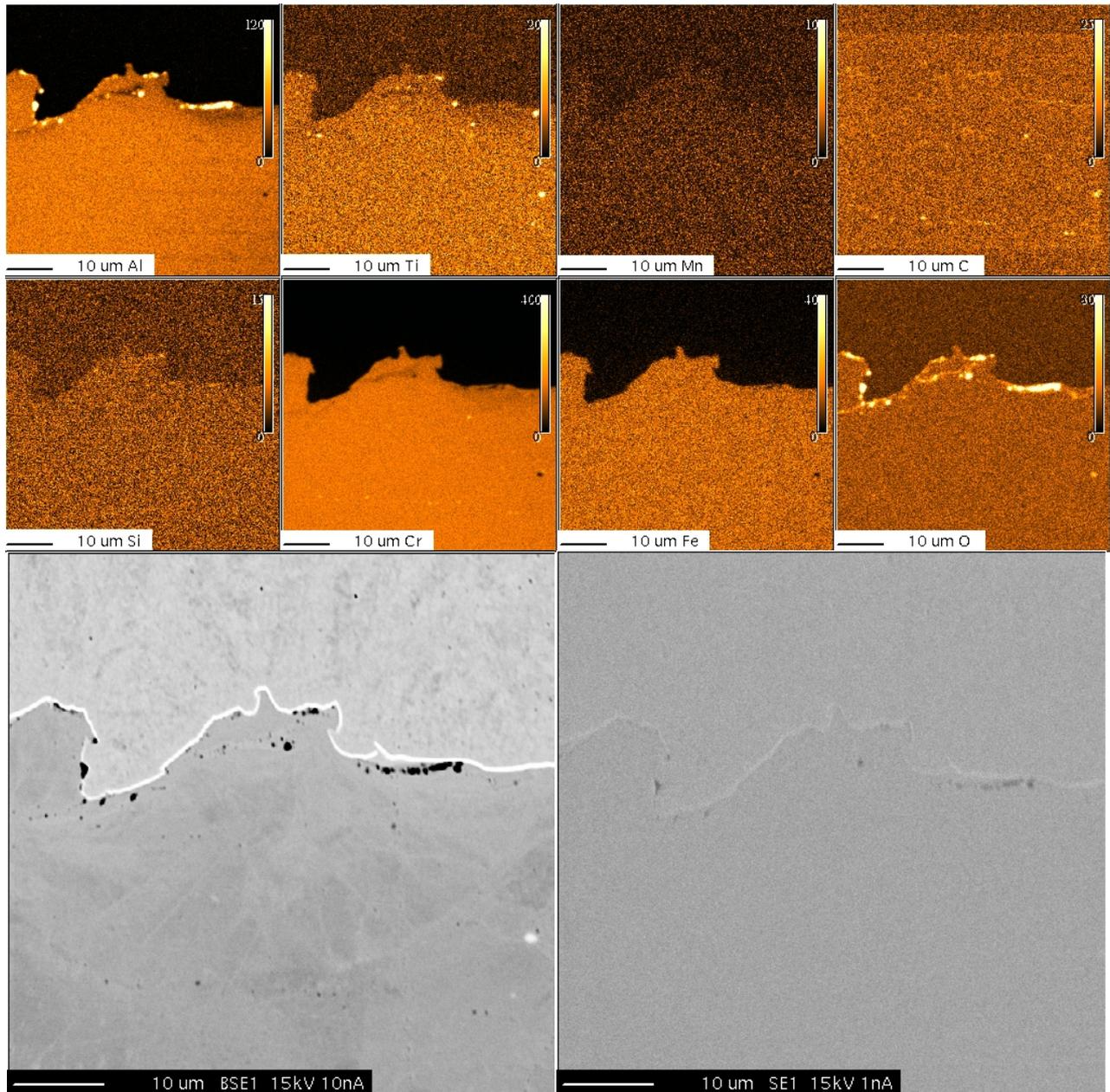
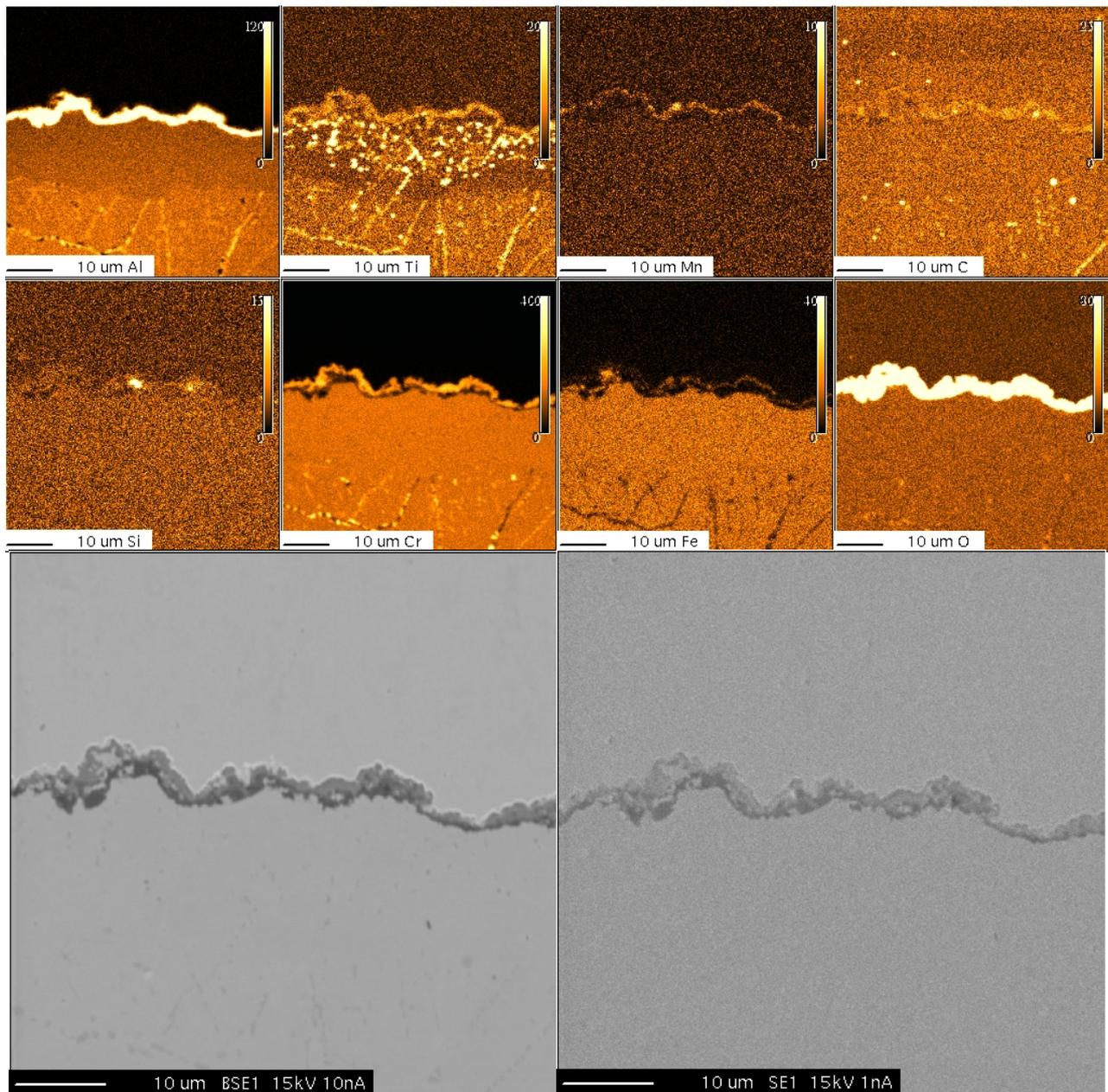
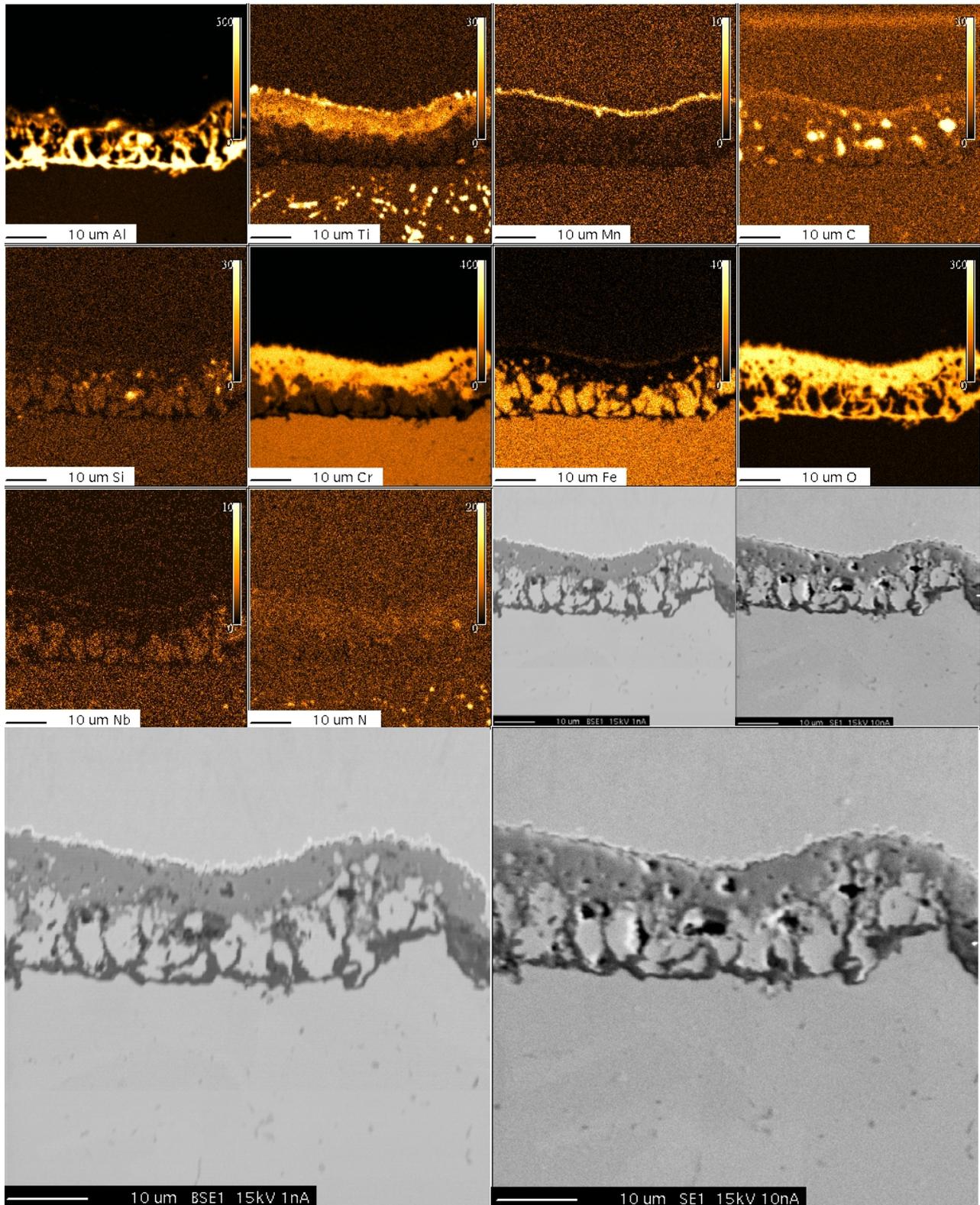


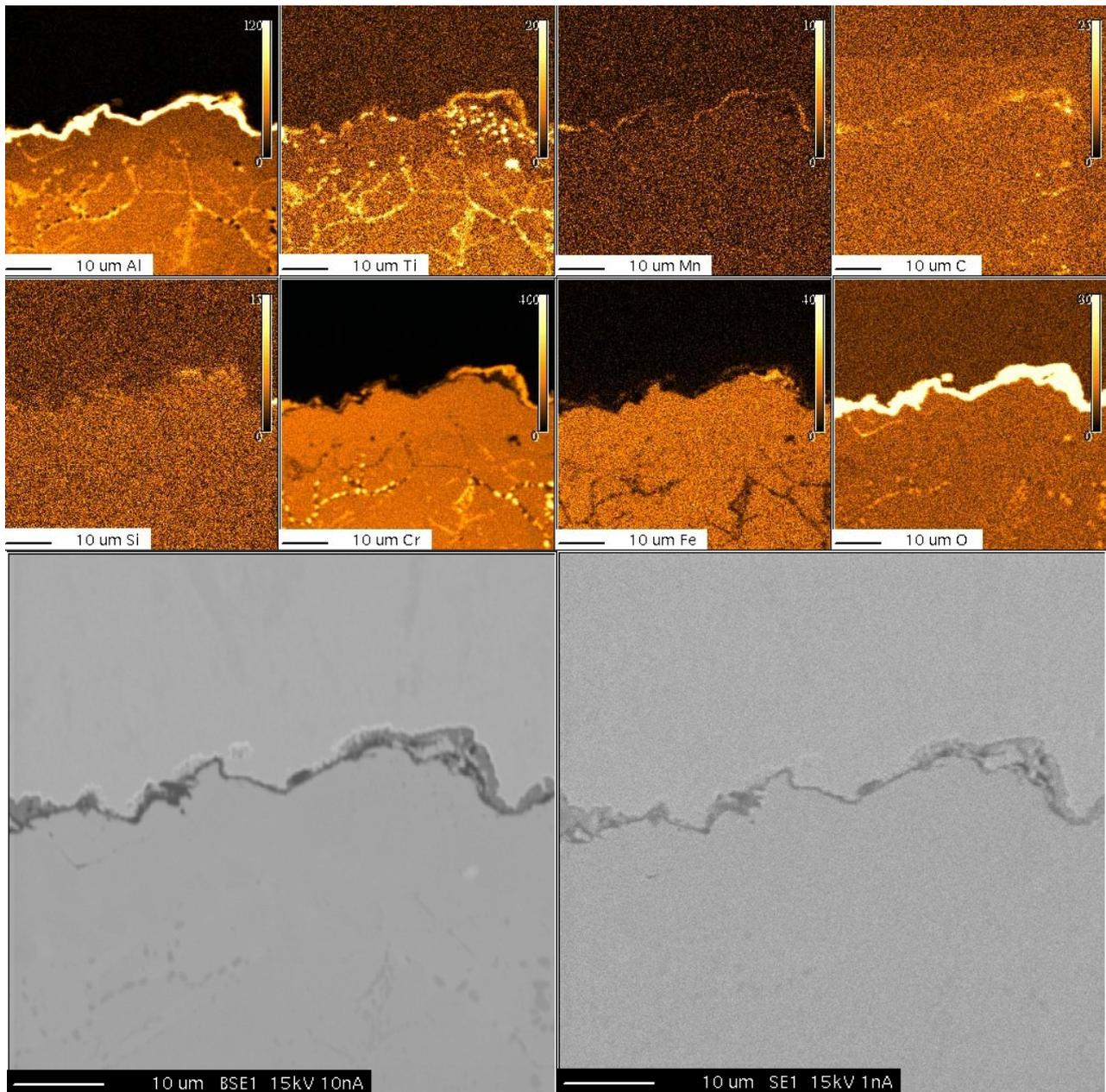
Abbildung 9.39: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 im Ausgangszustand



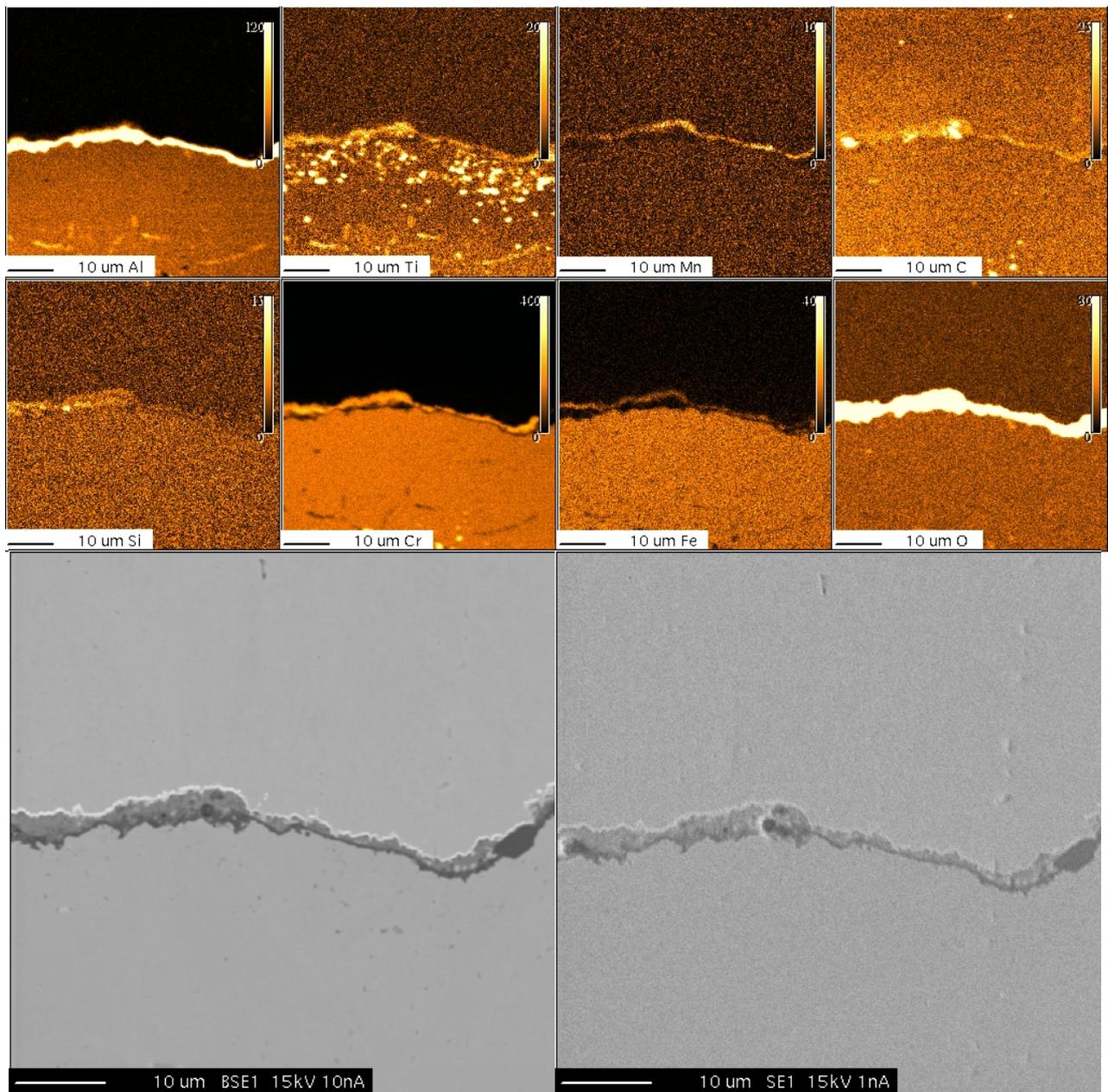
**Abbildung 9.40: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



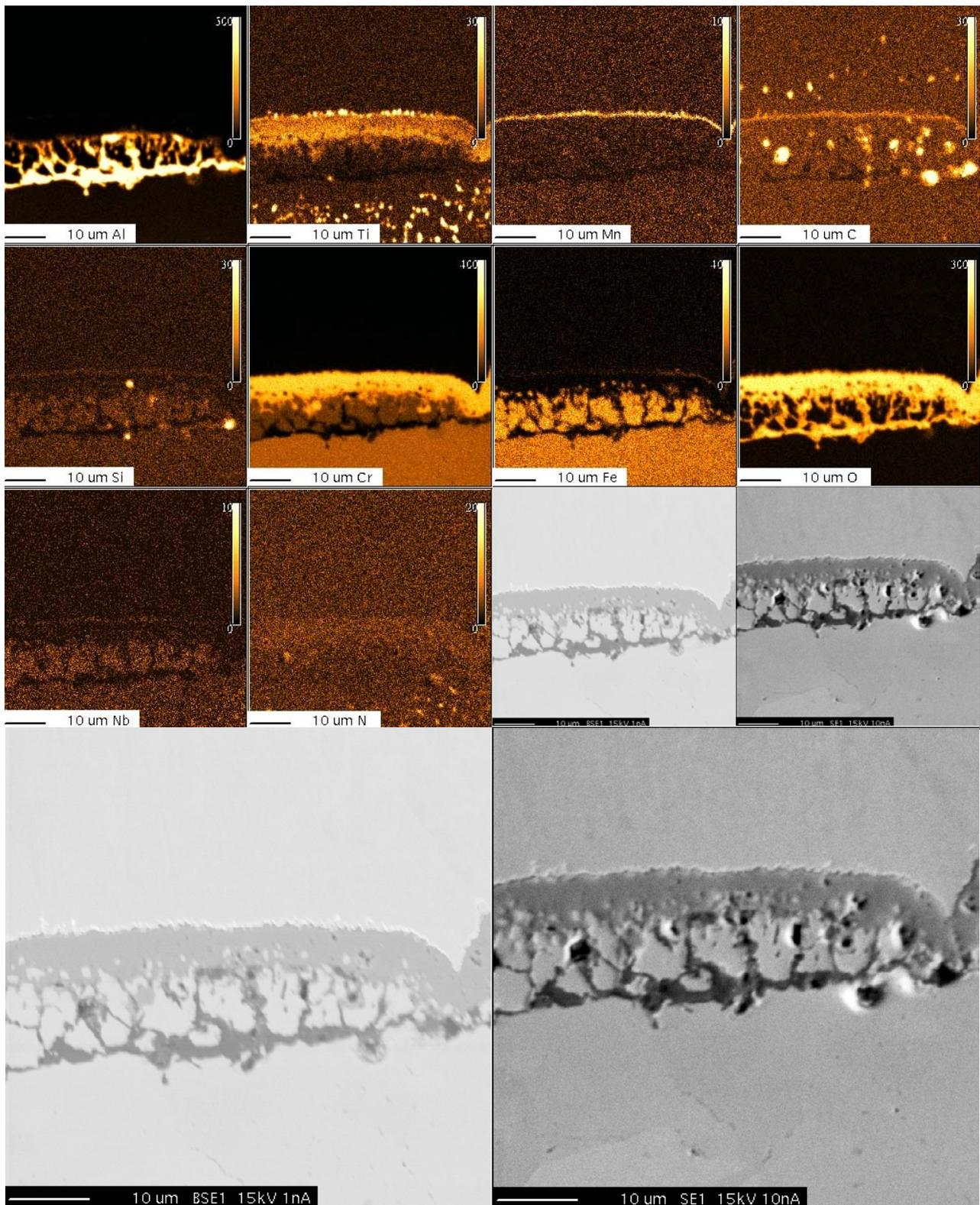
**Abbildung 9.41: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



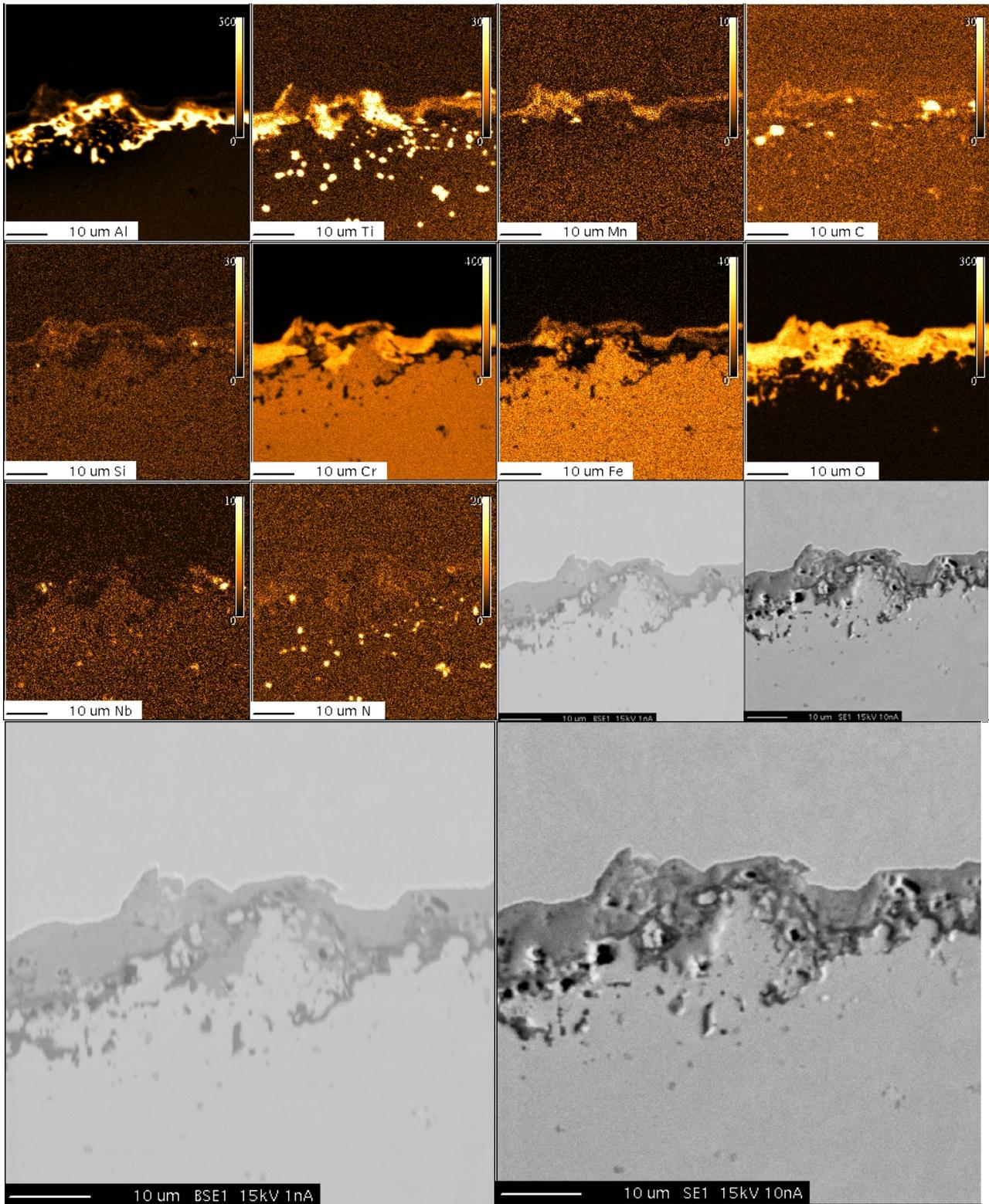
**Abbildung 9.42: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 50 h bei 900 °C; 20 mg/kg S – schwefelarmes Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



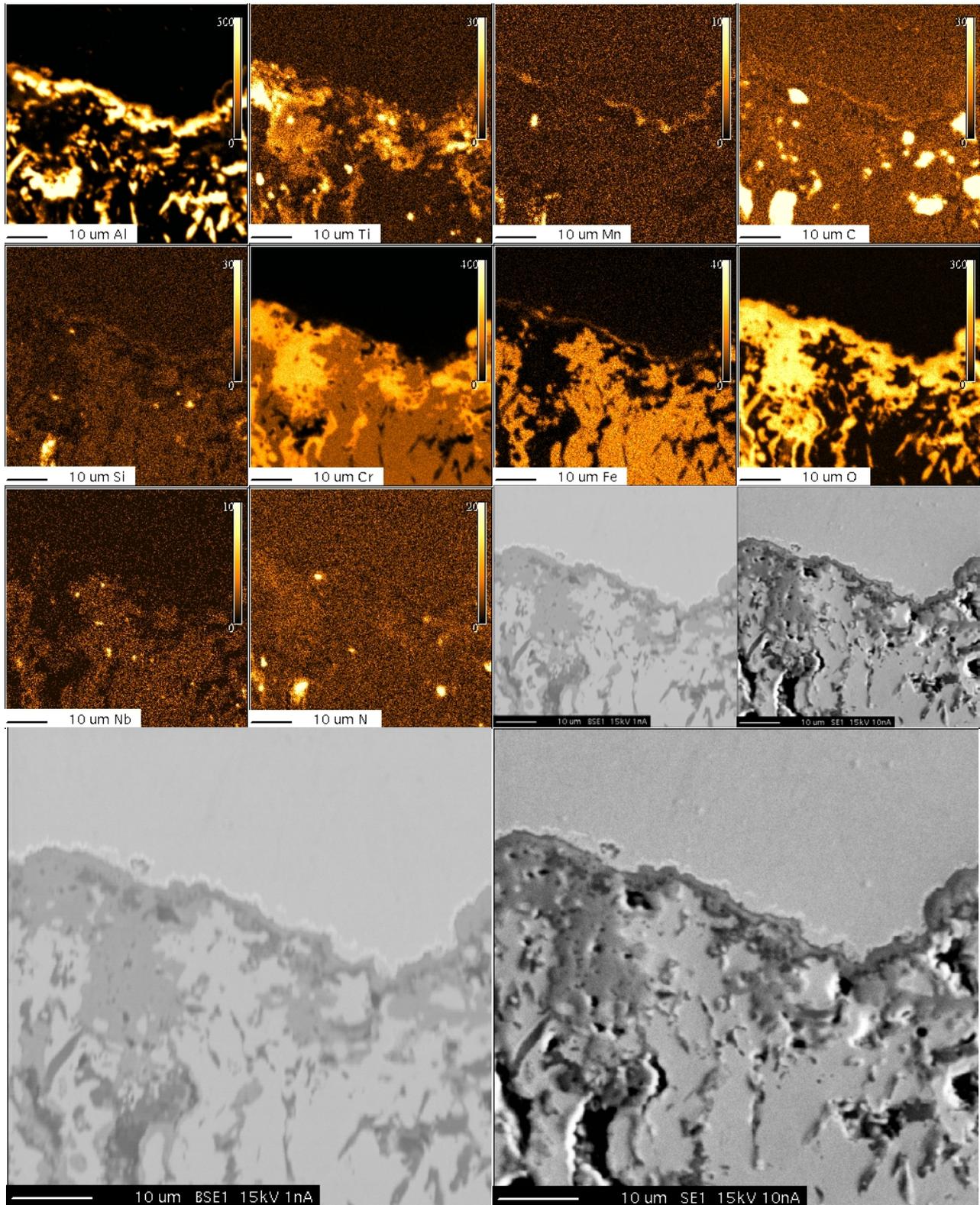
**Abbildung 9.43: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung**



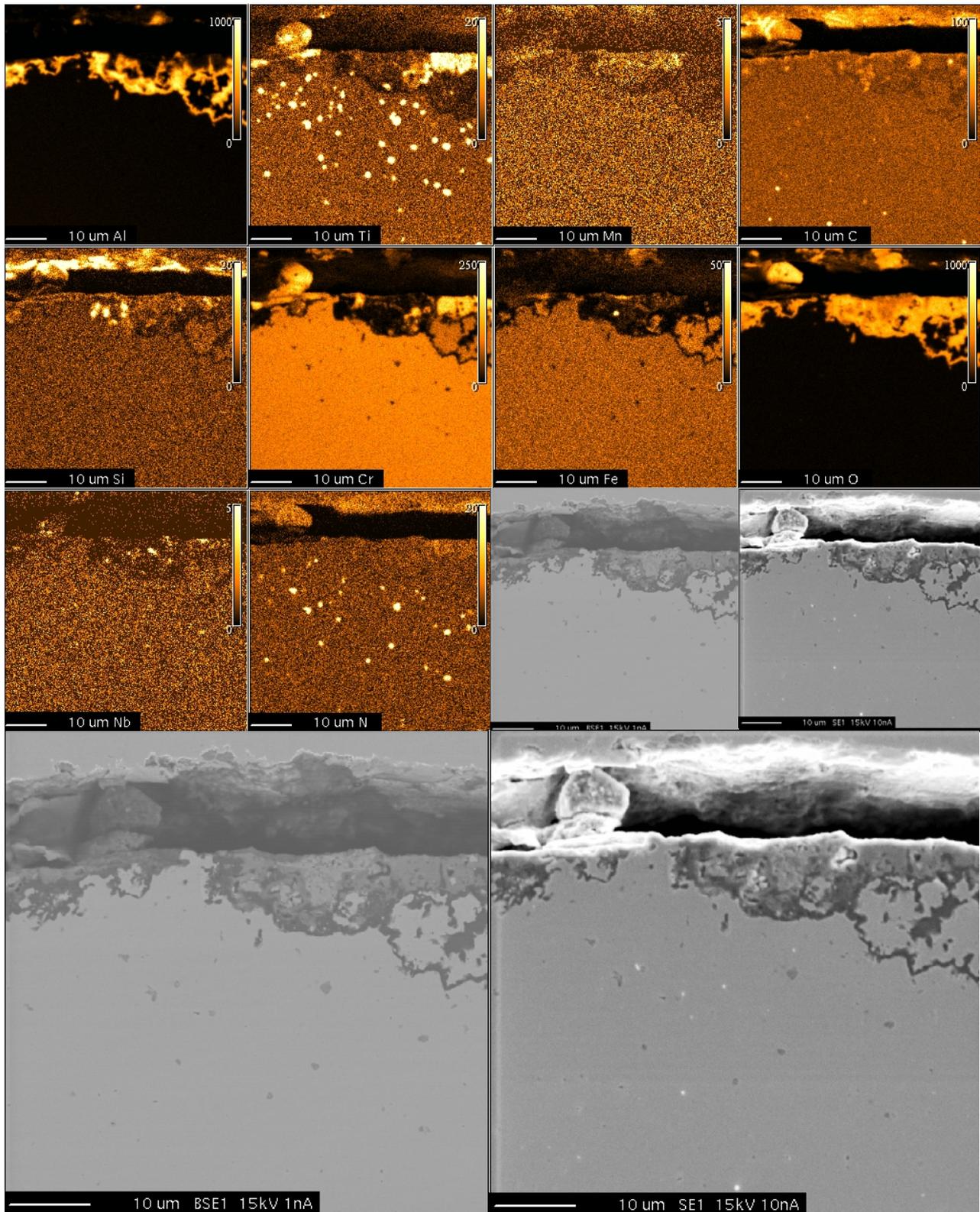
**Abbildung 9.44: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung**



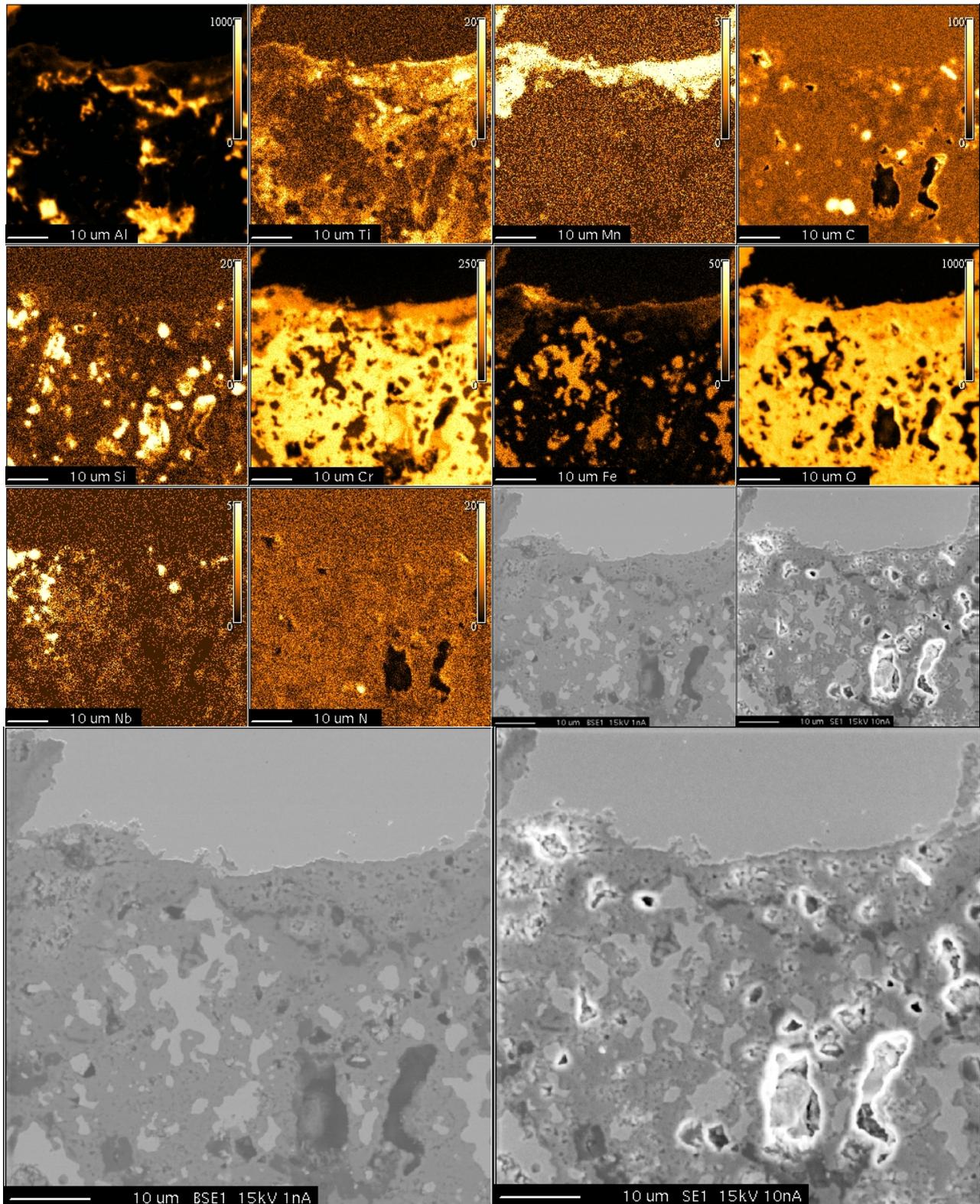
**Abbildung 9.45: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 500 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



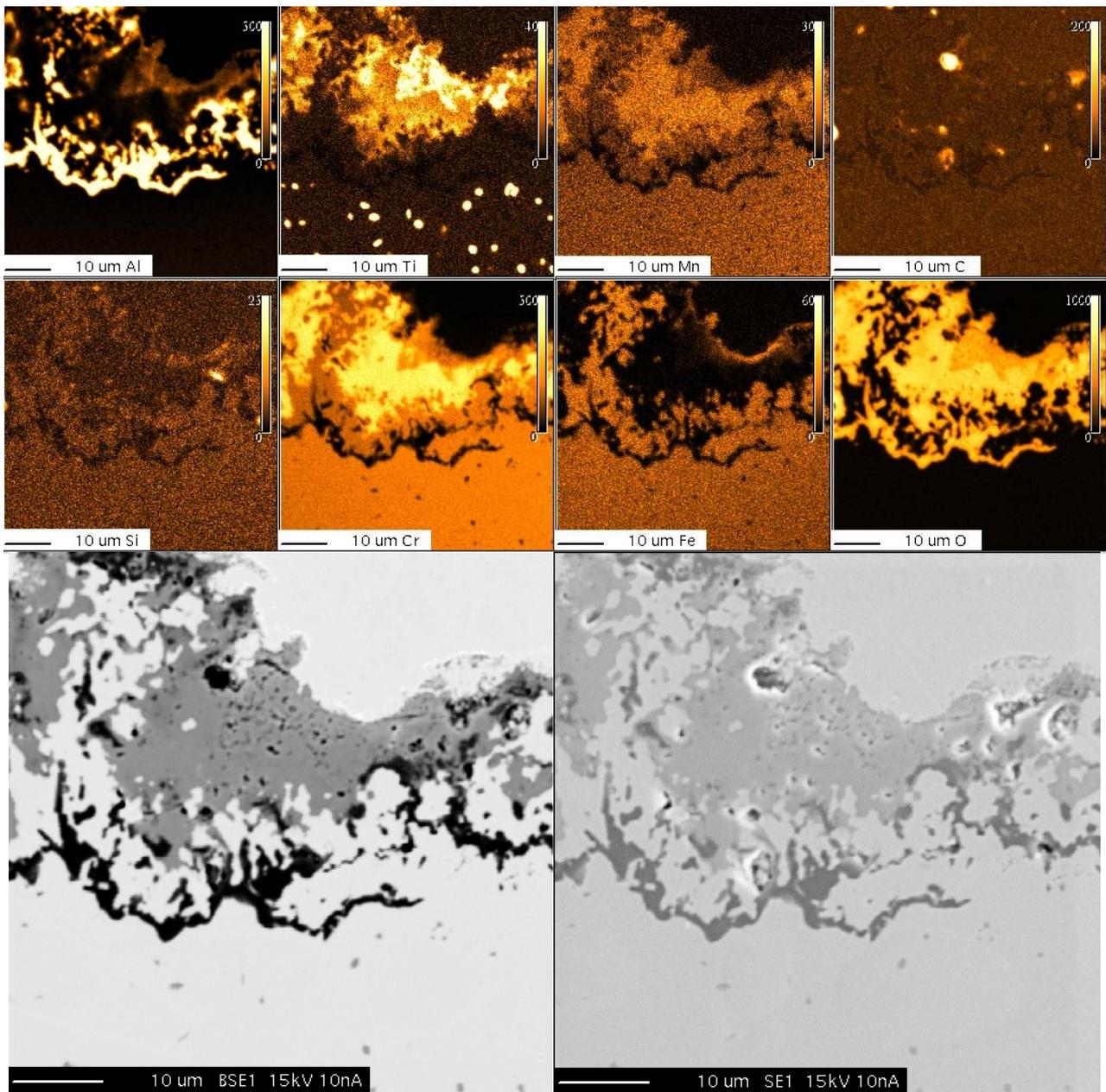
**Abbildung 9.46: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 500 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



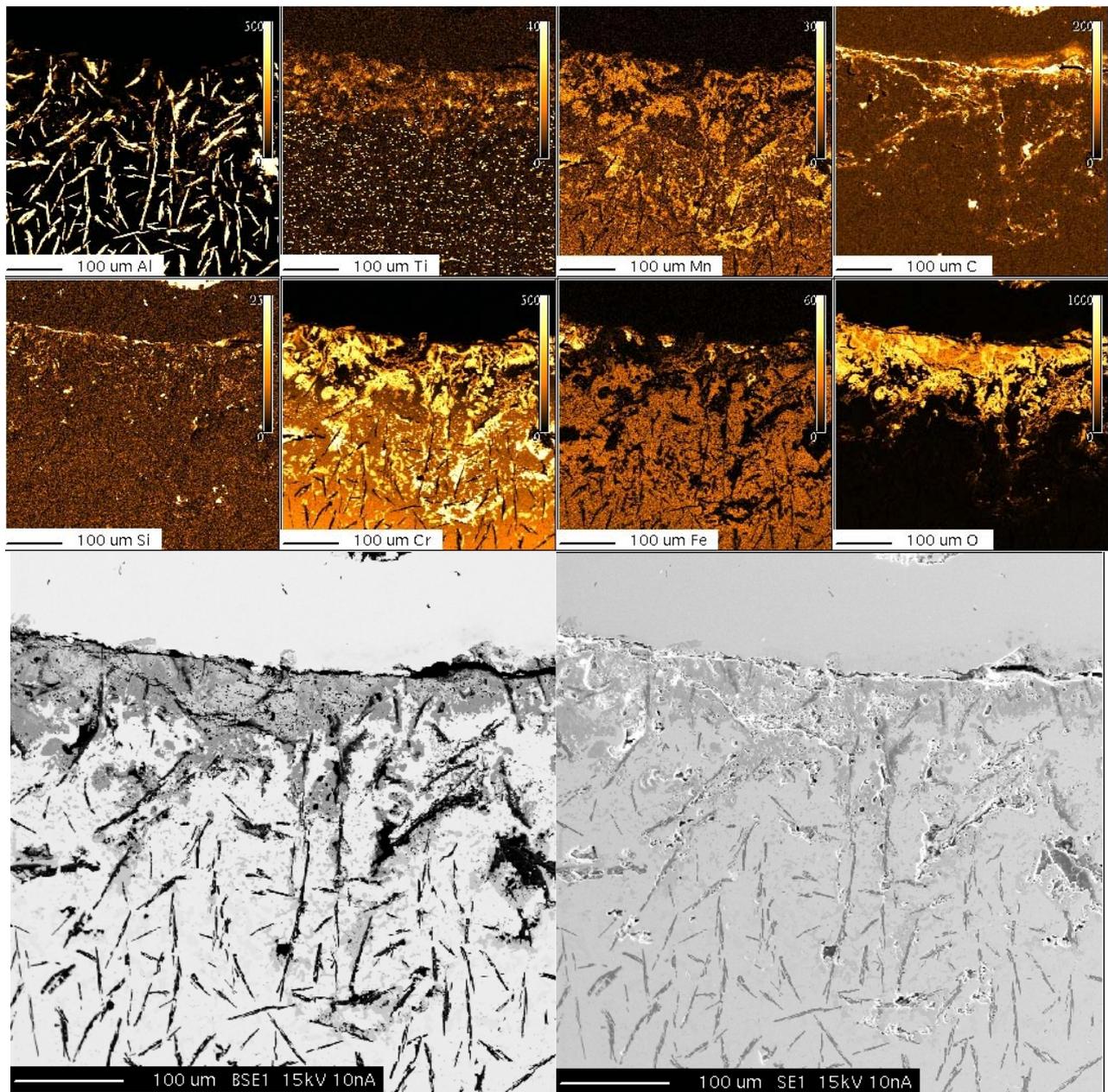
**Abbildung 9.47: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 1000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



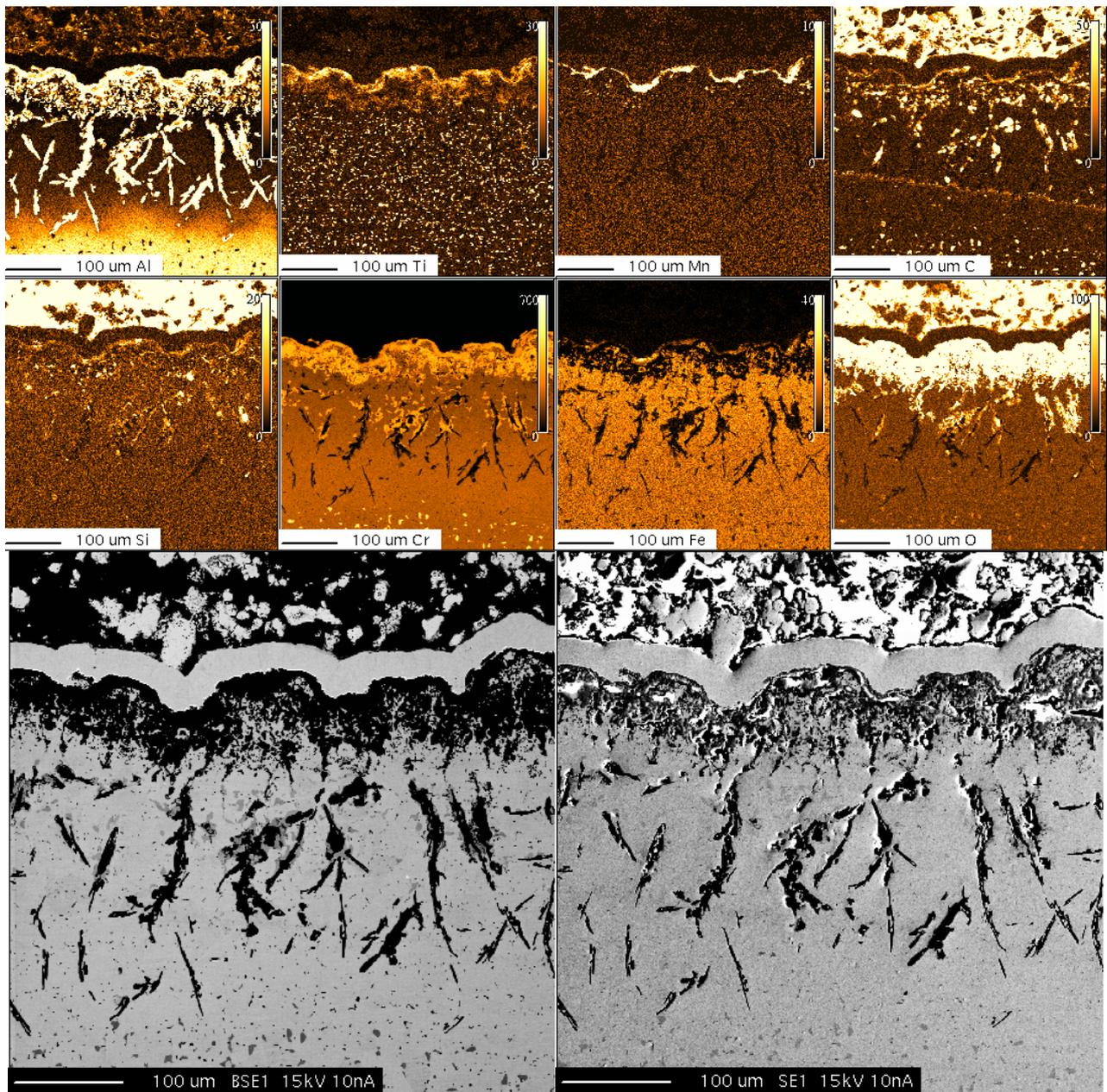
**Abbildung 9.48: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 1000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.49: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 2000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.50: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 2000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**



**Abbildung 9.51: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 3000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**

## 9.2 Charakteristika der Emissionsmessgeräte und der Brennstoffe in Tabellen

Messgröße	CO <sub>2</sub>	CO		NO <sub>x</sub>
Messbereich	0-20 Vol. %	0-200 ppm	0-30 Vol. %	0-100 ppm
max. Linearitätsfehler	≤ ±0,4 Vol. %	≤ ± 4 ppm	≤ 0,3 Vol. %	± 1 ppm
t <sub>90</sub> – Zeit	4 s	4 s	< 5 s	≤ 1s

Tabelle 9.6: Charakteristika der CO<sub>2</sub>-, CO- und NO<sub>x</sub>- Messgeräte

Messbereich	0-2,5 % O <sub>2</sub>	0-10 % O <sub>2</sub>
Nachweisgrenze	0,0125 %O <sub>2</sub>	0,05 %O <sub>2</sub>
t <sub>90</sub> – Zeit	elektronisch: ≤ 1,5 s; insgesamt: ≤ 14 s	

Tabelle 9.7: Charakteristika des O<sub>2</sub>-Messgeräts

Heizöl EL	Schwefelgehalt	Stickstoffgehalt	Dichte bei 15 °C	Heizwert
Standardqualität	1700 mg/kg	-	836,9	42,9 MJ/kg
schwefelarm	20 mg/kg	6 mg/kg	829,7	-

Tabelle 9.8: Charakteristik der am Blaubrenner eingesetzten Brennstoffe (repräsentative Heizölanalyse)

Heizöl EL	Schwefelgehalt	Stickstoffgehalt	Dichte bei 15 °C
schwefelarm	20 mg/kg	6 mg/kg	829,7

Tabelle 9.9: Charakteristik des am Strahlungsbrenner eingesetzten Brennstoffs (repräsentative Heizölanalyse)

## 9.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Oxidationsreaktionen [Bürge01]. Die rechte Achse gibt die Sauerstoffpartialdrücke an. Bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck sind nur Oxide stabil, deren freie Standardenthalpien unterhalb der Linie liegen, welche den absoluten Nullpunkt mit diesem Sauerstoffpartialdruck verbindet.

Abbildung 2.2: Kinetische Gesetze der Hochtemperaturoxidation [Bürge01]

Abbildung 2.3: Abhängigkeit der parabolischen Oxidationskonstante einiger Metalloxide von der Temperatur [Smial87]

Abbildung 2.4: Anfangsstadium der Oxidation einer Ni-Cr-Al-Legierung (ca. 10 Masse-% Cr, 5 Masse-% Al);

Abbildung 2.5: Oxidationsdiagramm für Ni-Cr-Al-Legierungen bei 1000 °C [Wallw71]

- Abbildung 2.6:** Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Karbidreaktionen [Bürge01]. Die rechte Achse gibt die Kohlenstoffaktivitäten  $a_c$  an. Bei einer bestimmten Kohlenstoffaktivität sind nur Karbide stabil, deren freie Standardenthalpien unterhalb der Linie liegen, welche den absoluten Nullpunkt mit dieser Kohlenstoffaktivität verbindet.
- Abbildung 2.7:** Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Nitridreaktionen [Bürge01]. Die rechte Achse gibt die Stickstoffpartialdrücke an. Bei einem bestimmten Stickstoffpartialdruck sind nur Nitride stabil, deren freie Standardenthalpien unterhalb der Linie liegen, welche den absoluten Nullpunkt mit diesem Stickstoffpartialdruck verbindet.
- Abbildung 2.8:** Ellingham-Richardson-Diagramm einiger Sulfidreaktionen [Bürge01]. Die rechte Achse gibt die Schwefelpartialdrücke an. Bei einem bestimmten Schwefelpartialdruck sind nur Sulfide stabil, deren freie Standardenthalpien unterhalb der Linie liegen, welche den absoluten Nullpunkt mit diesem Schwefelpartialdruck verbindet.
- Abbildung 2.9:** Primärmaßnahmen zur Reduktion der  $\text{NO}_x$ -Emission [Lucka96]
- Abbildung 2.10:** Varianten der Vormischtechnik für flüssige Brennstoffe: A): direkte Verdampfung des Brennstoffs, B): Verdampfung in einem inerten Gasstrom, C) Verdampfung in einem Luftstrom [Lucka00]
- Abbildung 3.1:** Blaubrenner mit Abgasrezirkulation der Firma MEKU [MEKU99]
- Abbildung 3.2:** Betriebszyklus des Brenners
- Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung des Blaubrennerprüfstandes
- Abbildung 3.4:** Das Konzept des Öl-Strahlungsbrenners
- Abbildung 3.5:** Zusammengebautes Flammenrohr (a) und ein Werkstoffsegment (b)
- Abbildung 3.6:** Poröse Brenneroberfläche aus hochwarmfestem Material
- Abbildung 3.7:** Anregung eines Festkörpers mit einem Elektronenstrahl
- Abbildung 3.8:** Röntgenstrahlbeugung an Einkristall im Spektrometer [Brümm80]
- Abbildung 4.1:** Abhängigkeit der Oberflächentemperatur des Strahlungsbrenners von der Flächenbelastung für verschiedene Luftverhältnisse [vonIss03]
- Abbildung 4.2:** Effektiver Emissionsgrad für eine offene Bohrung [Kast65]
- Abbildung 4.3:** Vergleich zwischen gemessener und berechneter Oberflächentemperatur für verschiedene Leistungen und Luftverhältnisse [vonIss03]
- Abbildung 4.4:** Die Oberflächentemperatur in Abhängigkeit von der Flächenbelastung für verschiedene effektive Emissionsgrade der porösen Oberfläche [vonIss03]
- Abbildung 4.5:** Temperaturmessstellen am Brennerflammenrohr
- Abbildung 4.6:** Temperaturverteilung in axialer und tangentialer Richtung bei Spitzentemperatur von  $1000\text{ °C}$  für Prüfstand I und Prüfstand II
- Abbildung 4.7:** Positionen der metallographisch untersuchten Werkstoffbereiche unterschiedlicher Temperatur aus den Versuchen bei Spitzentemperatur  $1000\text{ °C}$  am Flammenrohrende. Die vollen Symbole präsentieren die maximalen und die hohlen die minimalen Temperaturen.
- Abbildung 4.8:** Temperaturverteilung in radialer und axialer Richtung bei  $\mathcal{G}_{\max} = 1050\text{ °C}$
- Abbildung 4.9:** Temperaturverteilung in radialer und axialer Richtung bei  $\mathcal{G}_{\max} = 950\text{ °C}$
- Abbildung 4.10:** Typische Aufheiz- und Abkühlkurven am Flammenrohrende bei Spitzentemperaturen von  $950\text{ °C}$ ,  $1000\text{ °C}$  und  $1050\text{ °C}$
- Abbildung 4.11:** Temperaturverlauf am Flammenrohrende für zwei Start/Stopp Zyklen des Blaubrenners. Der erste Start ist ein Kaltstart.
- Abbildung 4.12:** Gemessene Gaszusammensetzung in radialer und axialer Richtung bei  $\mathcal{G}_{\max} = 1000\text{ °C}$ : a)  $\text{CO}_2$ , b)  $\text{CO}$ , c)  $\text{O}_2$ , d) Kohlenwasserstoffe in Propanäquivalent

- Abbildung 5.1:** BSE Bilder der Werkstoffe im Anfangszustand: a) Alloy 601, b) Alloy 602, c) Alloy 603, d) Alloy 617, e) und f) Alloy 693. Abbildungen a) bis e): Bilder der Stellen für die Elementverteilungsmessungen, Abbildung f): Bild der Stelle für Linienprofilmessung. Bei Alloy 601 und Alloy 617 war zwischen Werkstoff und Einbettmasse ein Spalt entstanden, der sich bei Alloy 617 mit Partikeln der Einbettmasse füllte. Auf der Oberfläche der Werkstoffe ist eine dünne Goldschicht erkennbar (im Bild hell erscheinend), welche bei der Probenpräparation aufgetragen wurde.
- Abbildung 5.2:** Verteilung der chemischen Elemente Cr und C für Alloy 601 und Alloy 602 im Ausgangszustand
- Abbildung 5.3:** Verteilungsbilder der Elemente Cr, C und Ti im Querschliff von Alloy 617 im Ausgangszustand
- Abbildung 5.4:** Ätzbilder der Werkstoffe im Rohzustand: a) Alloy 601, b) Alloy 602, c) Alloy 603, d) Alloy 617, e) Alloy 693
- Abbildung 5.5:** Schematischer Schichtaufbau
- Abbildung 5.6:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Cr, Al, Si und O für die Werkstoffe Alloy 602, Alloy 603 und Alloy 693 nach 50 Stunden bei 1000 °C
- Abbildung 5.7:** BSE Bilder der Werkstoffe a) Alloy 602, b) Alloy 603, c) Alloy 693 bei 1000 °C und d) Alloy 693 bei 900 °C sowie Linienprofile der Werkstoffe e) Alloy 693 und f) Alloy 603 bei 1000 °C nach 50 Stunden im Betrieb
- Abbildung 5.8:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Cr, Al und O nach 500 h für Alloy 601 bei 1000 °C und Alloy 617 bei 950 °C
- Abbildung 5.9:** BSE Bilder des Schichtaufbaus nach 500 Stunden für a) Alloy 601 bei 1000 °C, b) Alloy 617 bei 950 °C
- Abbildung 5.10:** Verteilung der chemischen Elemente Mn, Ti, N und Fe für die Werkstoffe a) Alloy 602 und b) Alloy 693 nach 50 Stunden bei 1000 °C
- Abbildung 5.11:** Verteilung der chemischen Elemente Ti, Mn und Co nach 500 Betriebsstunden für a) Alloy 601 bei 1000 °C und b) Alloy 617 bei 950 °C
- Abbildung 5.12:** Linienprofil (Linescan) der chemischen Elemente im Querschliff von Alloy 601 nach 500 h bei 1000 °C
- Abbildung 5.13:** Bilder der geätzten Werkstoffe: Alloy 602 (a) und b)); Alloy 603 (c) und d)); Alloy 693 (e) und f)); Alloy 601 (g) und h)). Die linke Spalte (Bilder a), c), e), g)) zeigt die Werkstoffe im Rohzustand und die rechte Spalte nach 50 h (Bilder b), d), f)) und nach 500 h (Bild h)) bei 1000 °C.
- Abbildung 5.14:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 601 bei 1000 °C: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden
- Abbildung 5.15:** BSE Bilder von Alloy 601 nach a) 500 h, b) 1000 h, c) 2000 h bei 1000 °C
- Abbildung 5.16:** BSE Bild von Alloy 601 nach 1000 Stunden bei 1000 °C
- Abbildung 5.17:** Linienprofil der chemischen Elemente im Querschliff des Alloys 601 nach 2000 Stunden
- Abbildung 5.18:** Tiefe des Korrosionsangriffs auf Alloy 601 nach 2000 Betriebsstunden
- Abbildung 5.19:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 602 bei 1000 °C: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden, d) nach 3000 Stunden
- Abbildung 5.20:** BSE Bilder von Alloy 602 nach a) 500 h, b) 1000 h, c) 2000 h, d) 3000 h bei 1000 °C
- Abbildung 5.21:** Linienprofil der chemischen Elemente (links) und SE Bild des Messbereiches (rechts) im Querschliff von Alloy 602 nach 1000 h bei 1000 °C
- Abbildung 5.22:** Linienprofil im Querschliff von Alloy 602 nach 3000 Betriebsstunden
- Abbildung 5.23:** BSE Bild eines Teilbereiches (a) und Lichtmikroskopisches Bild des gesamten Querschnitts (b) der Werkstoffprobe Alloy 602 nach 3000 h

- Abbildung 5.24:** Verteilung der chemischen Elemente Si, Mo, Cr und O für Alloy 603 bei 1000 °C: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden
- Abbildung 5.25:** BSE Bild vom Alloy 603 nach 500 h (a) und 1000 h (b)
- Abbildung 5.26:** Lichtmikroskopische Bilder des gesamten Querschnitts der Werkstoffprobe Alloy 603 nach 2000 Betriebsstunden
- Abbildung 5.27:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 693 bei 1000 °C: a) nach 500 h, b) nach 1000 h, c) nach 2000 h (Maßstab ist zehn Mal größer als in a) und b))
- Abbildung 5.28:** BSE Bild von Alloy 693 nach 500 Stunden bei 1000 °C
- Abbildung 5.29:** Linienprofil (Linescan) im Querschliff von Alloy 693 nach 500 Betriebsstunden
- Abbildung 5.30:** BSE Bild von Alloy 693 nach 1000 Betriebsstunden
- Abbildung 5.31:** Lichtmikroskopische Aufnahmen der Werkstoffproben Alloy 693: a) Oberfläche Innenseite nach 500 h, geätzt; b) Oberfläche Innenseite nach 1000 h, geätzt; c) gesamte Werkstoffprobe nach 1000 h, geätzt; d) gesamte Werkstoffprobe nach 2000 h
- Abbildung 5.32:** Verteilung der Elemente Al, Cr, Fe, Ti, Co und O für Alloy 617 nach 1170 h bei 1000 °C
- Abbildung 5.33:** BSE Bild von Alloy 617 nach 1170 Betriebsstunden
- Abbildung 5.34:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 601 bei 950 °C: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden, d) nach 3000 h. Bei der Probenpräparation nach 1000 h war ein Spalt zwischen der Einbettmasse und der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht entstanden, wobei Teile der Schicht abgehoben wurden. Infolge dessen kann sie im Bild dünner erscheinen. Das Bild nach 3000 h wurde mit einer 10 Mal kleineren Vergrößerung aufgenommen. Im oberen Rand der Al und O Bilder ist die Einbettmasse sichtbar.
- Abbildung 5.35:** Linienprofil der chemischen Elemente auf Alloy 601 nach 2000 h
- Abbildung 5.36:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O auf Alloy 602 bei 950 °C nach a) 500 h, b) und c) 3000 h. Das untere Bild nach 3000 h (c) wurde mit einer kleineren Vergrößerung aufgenommen. Im oberen Rand des Sauerstoffbildes ist die Einbettmasse zu sehen.
- Abbildung 5.37:** Verteilungsbilder für Mn auf Alloy 602 nach a) 500 h, b) 3000 h bei 950 °C
- Abbildung 5.38:** BSE Bild des Querschliffs von Alloy 602 bei 950 °C nach 3000 h
- Abbildung 5.39:** Verteilung der chemischen Elemente Si, Mn, Cr und O für Alloy 603: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden bei 950 °C
- Abbildung 5.40:** Linienprofil (Linescan) der chemischen Elemente im Querschliff von Alloy 603 nach 2000 h
- Abbildung 5.41:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O für Alloy 693: a) nach 500 Stunden, b) nach 1000 Stunden, c) nach 2000 Stunden, d) nach 3000 h bei 950 °C. Die Bilder nach 3000 h haben eine kleinere Vergrößerung. Im oberen Rand der Al und O Bilder ist die Einbettmasse sichtbar.
- Abbildung 5.42:** BSE Bild von Alloy 693 nach 1000 Stunden
- Abbildung 5.43:** Verteilung der chemischen Elemente Al, Ti, Cr und O auf Alloy 617 nach a) 500 h, b) 2000 h
- Abbildung 5.44:** BSE Bilder von Alloy 617 nach a) 500 h und b) 2000 h
- Abbildung 5.45:** BSE Bilder im Querschliff von Alloy 602, 603 und 693 nach 50 Stunden bei 900 °C: links- Betrieb mit Standardqualität Heizöl EL, rechts- Betrieb mit schwefelarmem Heizöl EL
- Abbildung 5.46:** Relative Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mengen nach 50 Betriebsstunden bei 900 °C
- Abbildung 5.47:** Linienprofile der chemischen Elemente entlang der Oberfläche von a): Alloy 602, b) Alloy 603, c) Alloy 693 nach 50 h bei 900 °C; links: Heizöl mit 1700 mg/kg Schwefelgehalt, rechts: Heizöl mit 20 mg/kg Schwefelgehalt
- Abbildung 5.48:** SE Bilder der Oberfläche von Alloy 602 nach 50 h Betrieb mit Standard Qualität Heizöl EL (links) und schwefelarmem Heizöl EL (rechts) bei 900 °C
- Abbildung 5.49:** Häufigkeit der minimalen Schichtdicken nach 50 h bei 1000 °C und 0,1 s bzw. 5 s Nachbelüftungsdauer für a) Alloy 602, b) Alloy 603, c) Alloy 693. Die Symbole repräsentieren ermittelte Werte, die Linien angepasste Verläufe.

- Abbildung 5.50:** Summenfunktionen für die Häufigkeit der minimalen Schichtdicke bei Nachbelüftungsdauer von 0,1 s und 5 s für a) Alloy 602, b) Alloy 603, c) Alloy 693 bei 1000 °C. Die Symbole repräsentieren ermittelte Werte, die Linien angepasste Verläufe.
- Abbildung 5.51:** Mittlere Chromoxidschichtdicke der Legierungen Alloy 601, 602, 603 693 und 617 in Abhängigkeit von der Zeit bei a) 1000 °C und b) 950 °C: Symbole- gemessene Dicken, Kurven- angepasste Verläufe. Bei 1000 °C war bei Alloy 693 nach 2000 h und Alloy 603 nach 1000 h keine Chromoxidschicht vorhanden, bei 950 °C war keine Auswertung für Alloy 601 und Alloy 693 nach 3000 h möglich.
- Abbildung 5.52:** Vergleich der mittleren Chromoxidschichtdicke auf a) Alloy 601 und b) Alloy 602 bei 1000 °C und 950 °C
- Abbildung 5.53:** Verteilung der chemischen Elemente O, Ti, Fe, Al, N, Cr, Mn und Si im Werkstoff der porösen Strahlungsbrenneroberfläche (Werkstoffzusammensetzung nach Tabelle 3.4) nach 844 h bei 685 °C (abgelesene Temperatur nach Kapitel 4.1.1) und Betrieb mit schwefelarmem Heizöl EL
- Abbildung 5.54:** Linienprofil der chemischen Elemente im Querschliff (a) und schematische Darstellung der Linienprofilmessstelle eines Drahtes des Gewebematerials (Werkstoffzusammensetzung nach Tabelle 3.4) (b) nach 844 h bei 685 °C und Betrieb mit schwefelarmem Heizöl
- Abbildung 5.55:** BSE Bilder im Querschliff der Werkstoffprobe (Werkstoffzusammensetzung nach Tabelle 3.4) im Ausgangszustand (a) und nach 844 h im Betrieb bei 685 °C (b)
- Abbildung 5.56:** Lichtmikroskopische Bilder (Draufsicht) der Werkstoffprobe (Werkstoffzusammensetzung nach Tabelle 3.4) im Ausgangszustand (a) und nach 844 h im Betrieb bei 685 °C (b)
- Abbildung 6.1:** Werkstoffschädigung, ermittelt aus den metallographischen Untersuchungen der Werkstoffe bei 1000 °C
- Abbildung 6.2:** Photos der Werkstoffsegmente untersucht bei 1000 °C: a) Alloy 601 nach 2000 h, b) Alloy 602 nach 3000 h, c) Alloy 603 nach 1000 h, d) Alloy 693 nach 2000 h, e) Alloy 617 nach 1170 h
- Abbildung 6.3:** Werkstoffschädigung, ermittelt aus den metallographischen Untersuchungen der Werkstoffe bei 950 °C
- Abbildung 6.4:** Photos der Werkstoffsegmente untersucht bei 950 °C: a) Alloy 601 nach 3000 h, b) Alloy 602 nach 3000 h, c) Alloy 603 nach 1500 h, d) Alloy 693 nach 3000 h, e) Alloy 617 nach 2000 h
- Abbildung 6.5:** Photos der Werkstoffsegmente untersucht bei 1050 °C: a) Alloy 601 nach 940 h, b) Alloy 602 nach 1170 h, c) Alloy 603 nach 530 h, d) Alloy 693 nach 530 h, e) Alloy 617 nach 1170 h
- Abbildung 6.6:** Linienprofil der Chromkonzentrationen am Beispiel von Alloy 601 nach 500 h (die Pfeile deuten die zwei Messstellen an)
- Abbildung 6.7:** Chromkonzentrationen der Legierungen Alloy 601, Alloy 602 und Alloy 603 bei 1000 °C. Die Punkte repräsentieren Messdaten aus Cr-Konzentrationsprofile, die Kurven angepasste Verläufe. Die gestrichelte Kurve beim Alloy 602 entspricht dem Verlauf der niedrigsten örtlichen Chromkonzentration. Die Cr-Konzentration in einem Abstand von 50 µm unter der Oxidschicht ist mit offenen Symbole und diese direkt unterhalb der Oxidschicht mit geschlossenen Symbolen dargestellt.
- Abbildung 6.8:** Tiefe der inneren Korrosion der Legierungen in Abhängigkeit von der Zeit bei 1000 °C: die geschlossenen Symbole repräsentieren Oxidverbindungen und die offenen Symbole Nitridverbindungen.
- Abbildung 6.9:** Tiefe der inneren Korrosion der Legierungen in Abhängigkeit von der Zeit bei 950 °C: geschlossene Symbole- Oxidverbindungen, offene Symbole- Nitridverbindungen
- Abbildung 9.1:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 im Ausgangszustand
- Abbildung 9.2:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 500 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung

- Abbildung 9.3: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 500 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.4: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 1000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.5: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 1000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.6: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 2000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.7: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 2000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.8: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 601 nach 3000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.9: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 im Ausgangszustand
- Abbildung 9.10: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.11: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, N, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.12: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 50 h bei 900 °C; 20 mg/kg S – schwefelarmes Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.13: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.14: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.15: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 500 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.16: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 500 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.17: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 1000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.18: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 2000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.19: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 3000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.20: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 3000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.21: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 602 nach 3000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.22: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 im Ausgangszustand
- Abbildung 9.23: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.24: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.25: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 50 h bei 900 °C; 20 mg/kg S – schwefelarmes Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.26: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung

- Abbildung 9.27:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.28:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 500 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.29:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 500 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.30:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 1000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.31:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 1000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.32:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Cr, Fe, C, Si, Mo, Mn, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 1150 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.33:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 2000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.34:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Mo, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 603 nach 2000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.35:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Cr, Fe, C, Si, Ti, Co, O, BSE und SE Bild für Alloy 617 im Ausgangszustand
- Abbildung 9.36:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Cr, Fe, C, Si, Ti, Co, O, BSE und SE Bild für Alloy 617 nach 500 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.37:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Cr, Fe, C, Si, Ti, Co, O, BSE und SE Bild für Alloy 617 nach 1170 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.38:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Cr, Fe, C, Si, Ti, Co, O, BSE und SE Bild für Alloy 617 nach 2000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.39:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 im Ausgangszustand
- Abbildung 9.40:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.41:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.42:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 50 h bei 900 °C; 20 mg/kg S – schwefelarmes Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.43:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 50 h bei 900 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.44:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 50 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 0,1 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.45:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 500 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.46:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 500 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.47:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 1000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.48:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, Nb, N, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 1000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.49:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 2000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung
- Abbildung 9.50:** Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 2000 h bei 1000 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung

**Abbildung 9.51: Verteilungsbilder der chemischen Elemente Al, Ti, Mn, C, Si, Cr, Fe, O, BSE und SE Bild für Alloy 693 nach 3000 h bei 950 °C; Standardqualität Heizöl EL; 5 s Nachbelüftung**

## 9.4 Tabellenverzeichnis

- Tabelle 2.1:** Kerbschlagzähigkeit, gemessen nach ISO-V, vor und nach der Auslagerung in aufstickender Atmosphäre (N<sub>2</sub> in 10 % H<sub>2</sub>) [Klöwe97, Klöwe02]
- Tabelle 2.2:** Schmelzpunkte einiger Sulfide (kongruent schmelzend) und Metall/Sulfid-Eutektika [Bürge01]
- Tabelle 3.1:** Charakteristika der eingesetzten Simplexöldüse
- Tabelle 3.2:** Chemische Zusammensetzung der untersuchten Werkstoffe
- Tabelle 3.3:** Werkstoffbehandlung
- Tabelle 3.4:** Chemische Zusammensetzung des Materials für die poröse Oberfläche des Strahlungsbrenners
- Tabelle 4.1:** Emissionsgrad der Gesamtstrahlung einer Ni-Cr-Legierung [Gubar60]
- Tabelle 4.2:** Übersicht der Temperaturen der metallographisch analysierten Proben
- Tabelle 5.1:** Betriebszeiten und Temperaturen der Werkstoffproben zur Untersuchung des Schichtaufbaus. Die Probe Alloy 617 (grau hinterlegt) stammt aus einem Versuch mit Spitztemperatur 950 °C am Flammenrohrende, alle anderen Proben aus Versuchen bei Spitztemperatur 1000 °C am Flammenrohrende.
- Tabelle 5.2:** Untersuchungsdauer der Werkstoffe bei einer Spitztemperatur von 1000 °C
- Tabelle 5.3:** Untersuchungsdauer der Werkstoffe bei einer Temperatur von 950 °C: Die grau hinterlegten Zellen entsprechen Proben aus Versuchen mit Spitztemperatur 950 °C am Flammenrohrende, die weißen Proben aus Versuchen bei Spitztemperatur 1000 °C am Flammenrohrende.
- Tabelle 6.1:** Abgeschätzte und im Versuch beobachtete Lebensdauer der Legierungen bei 1000 °C
- Tabelle 7.1:** Versuchsdauer und Schädigung der im Blaubrenner untersuchten Legierungen
- Tabelle 9.1:** Übersicht der Elementverteilungs- BSE und SE Bilder von Alloy 601 bei verschiedenen Versuchbedingungen (\*: 1700 mg/kg S; \*\*: 20 mg/kg S)
- Tabelle 9.2:** Übersicht der Elementverteilungs- BSE und SE Bilder von Alloy 602 bei verschiedenen Versuchbedingungen (\*: 1700 mg/kg S; \*\*: 20 mg/kg S)
- Tabelle 9.3:** Übersicht der Elementverteilungs- BSE und SE Bilder von Alloy 603 bei verschiedenen Versuchbedingungen (\*: 1700 mg/kg S; \*\*: 20 mg/kg S)
- Tabelle 9.4:** Übersicht der Elementverteilungs- BSE und SE Bilder von Alloy 617 bei verschiedenen Versuchbedingungen (\*: 1700 mg/kg S; \*\*: 20 mg/kg S)
- Tabelle 9.5:** Übersicht der Elementverteilungs- BSE und SE Bilder von Alloy 693 bei verschiedenen Versuchbedingungen (\*: 1700 mg/kg S; \*\*: 20 mg/kg S)
- Tabelle 9.6:** Charakteristika der CO<sub>2</sub>-, CO- und NO<sub>x</sub>- Messgeräte
- Tabelle 9.7:** Charakteristika des O<sub>2</sub>-Messgeräts
- Tabelle 9.8:** Charakteristik der am Blaubrenner eingesetzten Brennstoffe (repräsentative Heizölanalyse)
- Tabelle 9.9:** Charakteristik des am Strahlungsbrenner eingesetzten Brennstoffs (repräsentative Heizölanalyse)

## **LEBENS LAUF**

### **Persönliche Daten:**

Guergana Ivanova Teneva-Kosseva  
geboren am 20.10.1976 in Kazanlak, Bulgarien  
verheiratet

### **Schulbildung:**

1983-1990 Grundschole, Kazanlak, Bulgarien  
1990-1995 fremdsprachiges Gymnasium, Stara Zagora, Bulgarien

### **Studium:**

09/1995-10/2000 Verfahrenstechnik an der Universität für chemische Technologie  
und Metallurgie, Sofia, Bulgarien  
Vertiefungsrichtung: Prozesse und Apparate  
Abschluss: Dipl.-Ingenieur

### **Berufstätigkeit:**

seit 12/2000 Mitarbeiterin am Institut für Industrieofenbau und Wärmetechnik,  
Lehr- und Forschungsgebiet für Energie und Umweltprozesstechnik  
in der Materialtechnik, RWTH Aachen / Oel-Wärme-Institut  
gGmbH Aachen