

---

**„Neuartige Diffusionsschichten zum Oxidationsschutz  
ferritisch-martensitischer Stähle  
in wasserdampfhaltigen Atmosphären“**

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 **Dipl.-Ing.**

**Diana Fähsing**

aus Blankenburg/ Harz

**Berichter:** apl Prof. Dr.-Ing. Michael Schütze  
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck

Tag der mündlichen Prüfung: 14. März 2016



Schriftenreihe des DECHEMA-Forschungsinstituts

Band 11

**Diana Fähsing**

**Neuartige Diffusionsschichten zum Oxidationsschutz  
ferritisch-martensitischer Stähle in wasserdampf-  
haltigen Atmosphären**

Shaker Verlag  
Aachen 2016

### **Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek**

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2016)

Copyright Shaker Verlag 2016

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-4394-5

ISSN 2197-6155

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: [www.shaker.de](http://www.shaker.de) • E-Mail: [info@shaker.de](mailto:info@shaker.de)

---

## Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit im DECHEMA-Forschungsinstitut in der Abteilung Hochtemperaturwerkstoffe.

Mein besonderer Dank gilt meinem Gruppenleiter Prof. Michael Schütze, der gleichzeitig Institutsleiter und der Betreuer dieser Arbeit ist, für das Vertrauen und die kompetente Unterstützung während der gesamten Arbeit.

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck, Institutsleiter des Lehrstuhls für Eisenhüttenkunde und gleichzeitig Dekan der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der RWTH Aachen, ermöglicht mir diese Promotion an der RWTH Aachen und wirkt als Gutachter der Arbeit. Dafür gilt ihm mein Dank.

Für die finanzielle Unterstützung bedanke ich mich beim Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi), das diese IGF-Projekte (Vorhaben-Nr. 16125N und 17205N) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) gefördert hat.

Ich bedanke mich bei Michael Spiegel und seinen Kollegen von der Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH in Duisburg für die Durchführung der Sattedampf-Versuche und bei den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Metallische Werkstoffe der Universität Bayreuth für die hochauflösenden REM-Aufnahmen.

Der größte Dank geht aber an die Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Hochtemperaturwerkstoffe des DECHEMA-Forschungsinstituts. Auf Grund der Größe dieser Gruppe kann ich mich leider nicht bei jedem einzelnen bedanken, aber die wichtigsten sollen hier genannt werden. Da wären die Damen der Metallografie, die all die schönen Querschliffe angefertigt haben und immer ein offenes Ohr für Probleme hatten. Wichtig zu nennen sind auch Gerald und Melanie, die Experten für die Elektronenstrahlmikrosonde. Die mechanische Werkstatt des DECHEMA-Forschungsinstituts hat die Coupon-Proben und Anbau-Teile für die Apparaturen gefertigt. Von all den Wissenschaftlern der Arbeitsgruppe möchte ich hier Xabier und Mario nennen, die mich immer unterstützt sowie häufig mit mir über Probleme und Lösungswege auf eine unnachahmliche Weise diskutiert haben. Eine der wichtigsten Personen der Arbeitsgruppe ist allerdings der weise Mathias. Er unterstützt alle bei ihren Apparaturen und der Durchführung der Hochtemperaturversuche und so natürlich auch mich. Ich möchte mich bei euch allen bedanken, ihr habt mich gut

durch diese Zeit der Promotion gebracht und immer wieder aufgebaut und unterstützt und mich natürlich häufig auch zum Lachen gebracht. Vielen Dank dafür.

Dann wäre da noch der andere Mathias, der zweite Gruppenleiter der Arbeitsgruppe. Ich bedanke mich bei dir für die mehrfachen Korrekturen dieser Arbeit, deine Tipps und Tricks zur Erstellung einer Promotion und natürlich dafür, dass du immer ein offenes Ohr für die Probleme der Doktoranden hast.

Mein tiefster Dank gilt allerdings meiner Familie, die mich die ganze Zeit unterstützt und angespornt hat. Vor allem Dirk hat nie aufgehört an mich zu glauben und natürlich hat auch unser kleiner Sonnenschein Valerie immer ein Lächeln für mich auf den Lippen.

Danke an euch alle.

## Kurzfassung

Die ferritisch-martensitischen Stähle, wie der P91 oder der VM12, eignen sich besser als Dampferzeugerwerkstoffe als austenitische Stähle oder Nickelbasislegierungen. Der große Nachteil der nur 9-12% Chrom enthaltenden Werkstoffe ist die verminderte Oxidationsbeständigkeit in wasserdampfhaltigen Hochtemperaturatmosphären, so dass ein Einsatz ohne eine Verbesserung der Beständigkeit bei Temperaturen oberhalb von 650°C nicht möglich ist.

Zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit ferritisch-martensitischer Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären bieten sich grundsätzlich zwei Möglichkeiten an. Zum einen ist eine Erhöhung der Chromkonzentration im Randbereich möglich, um die Zeitspanne bis zum Beginn der „breakaway“-Oxidation zu erhöhen. Zum anderen soll die Bildung eines Chrom-Mangan-Spinells auf der Oberfläche die Verdampfung der flüchtigen Chromspezies mindern. Thermodynamische Berechnungen zeigen, dass der Gleichgewichtspartialdruck des Chrom-Oxidhydroxids über dem Spinell weitaus geringer ist als über Chromoxid. Eine Anreicherung von Chrom und Mangan erfolgte über ein großtechnisch umsetzbares Diffusionsverfahren, die Pulverpackbeschichtung.

Die gemeinsame Anreicherung mit Chrom und Mangan konnte durch verschiedene Prozessführungen erreicht werden. Die erste Variante ist ein zweistufiger Prozess. Dabei gibt es zwei Möglichkeiten. Die erste bei der zuerst Mangan und dann Chrom aufgebracht wurde, führte auf Grund der höheren Chlorid-Dampfdrücke von Mangan gegenüber Chrom und der Austenitstabilisierung des eindiffundierten Mangans aus dem ersten Prozessschritt zu keinem optimalen Ergebnis.

Die Prozessführung, bei der zuerst mit Chrom und dann mit Mangan beschichtet wurde, resultierte in einer homogenen Diffusionszone mit einem hohen Gehalt beider Elemente, wobei die Oberfläche aus einer Mangan-reichen Zone bestand. Nach Stabilisierung der ferritischen Mikrostruktur durch den hohen Chrom-Gehalt in der Randzone (1. Schritt) wurde dieses Gitter auch bei der hohen Beschichtungstemperatur stabil; dies führte zu einer schnellen Diffusionsgeschwindigkeit und somit zu einer tiefen Einwärtsdiffusion von Mangan. Die Mangan-reiche Zone auf der Oberfläche und die Tatsache, dass sich der Chrom-Mangan-Spinell erst bei Temperaturen zwischen 700 und 750°C in signifikanten Mengen bildete, führten zur Entstehung eines reinen Manganoxids bzw. eines Mangan-Eisen-Mischoxids während der Oxidation. Da somit in der äußeren Oxidschicht kein Chrom vorlag, wurde die Chromverdampfung stark vermindert. Das hohe Chrom-Reservoir der Beschichtung unterhalb der Oxidschicht war zum größten Teil auch nach 3000 h bei 650°C in Argon mit 50 Vol.% Wasserdampf noch vorhanden, so dass lange Standzeiten zu erwarten sind.

Die Ko-Diffusion von Chrom und Mangan führte zu einer relativ inhomogenen Mischkarbid-Schicht auf der Oberfläche mit darunterliegender Mangan-Diffusionszone. Die Ergebnisse der Oxidation waren vergleichbar mit denen der zweistufigen Beschichtung (erst Chrom, dann Mangan). Da es allerdings kein größeres Chrom-Reservoir nach der Beschichtung gab, wurde nach Oxidation eine kritische Chromverarmung unterhalb der Oxidschicht nachgewiesen.

In beiden Fällen der Beschichtungen mit Chrom und Mangan wurde kein Chrom-Mangan-Spinell gebildet, sondern ein schnell wachsendes Manganoxid bzw. ein Mangan-Eisen-Oxid. Die Untersuchungen mit Referenzproben aus reinen Oxiden in zwei verschiedenen Atmosphären bei 650, 800 und 950°C zeigten die Vorteile der reinen Manganoxide auf der Probenoberfläche. Die Chrom-Mangan-Spinelle besaßen in allen sechs getesteten Atmosphären eine hohe Verdampfungsrate, während die Manganoxide keine Masse verloren, so dass davon auszugehen ist, dass ein reines Manganoxid die Verdampfung signifikant verringern kann.

Die Untersuchung der Referenzproben hat auch gezeigt, dass die reinen Chromoxide in den getesteten Atmosphären geringere Verdampfungsraten aufweisen als der Chrom-Mangan-Spinell. Diese Ergebnisse unterstützten den Ansatz der reinen Chromanreicherung, um die Zeitspanne bis zum Beginn der „breakaway“-Oxidation zu verlängern.

Das Pulverpackverfahren mit Chrom als Diffusionselement und Manganchlorid als Aktivator führte zu einer tief mit Chrom angereicherten Zone mit einem reinen Chromkarbid auf der Oberfläche. Das einwärtsdiffundierende Chrom stabilisierte das ferritische Gefüge, so dass dieses auch bei der Beschichtungstemperatur vorlag und somit eine tiefe Einwärtsdiffusion möglich war. Dieses hohe Chromreservoir und die Chromkarbidschicht auf der Oberfläche führten in allen Atmosphären zu einem ausgezeichneten Oxidationsverhalten. Dabei bildete sich ein dünnes Chromoxid auf der Oberfläche, welches den Werkstoff vor weiterer Korrosion schützte. Diese Schicht kann die Abdampfung des Chrom-Oxihydroxids nicht verhindern, allerdings dient einerseits der hohe Chromgehalt der Karbidschicht und die darunter liegende angereicherte Randzone als Reservoir für Chrom. Andererseits ist die Kinetik der Oxidation des Chromkarbids vermutlich sehr langsam, was den Verlust durch Neubildung des Oxids ebenfalls signifikant verminderte. Ein Durchbruch der Schicht ist erst deutlich jenseits der maximal untersuchten Prüfdauer von 4000 h zu erwarten. Damit verlängerte sich die Standzeit eines beschichteten Bauteils um Größenordnungen, was die Beschichtung u.a. für Kraftwerksanwendungen oder Chemieanlagen sehr interessant macht.

---

## Abstract

Ferritic-martensitic steels, such as P91 or VM12, are more qualified as material for superheaters than austenitic steels or nickel-based alloys. However they cannot be employed in water vapor-containing atmospheres without protective coatings at temperatures above 600°C due to limited oxidation resistance.

In principle there are two possibilities to increase the oxidation resistance of ferritic-martensitic steels in water vapor-containing atmospheres. On the one hand an enrichment of chromium in the metal subsurface zone can delay the point of "breakaway"-oxidation. Secondly, formation of a chromium-manganese spinel on the surface during oxidation should reduce the evaporation of volatile chromium species. Thermodynamic calculations show that the partial pressure of the chromium oxyhydroxide above the spinel is much lower than above the chromium oxide. Enrichment of chromium and manganese in the metal subsurface region of ferritic-martensitic steels was carried out by an industrially applicable diffusion method, powder pack cementation.

The enrichment with chromium and manganese could be achieved using different process parameters. The first option is a two-step process with two possible sequences. The two-step coating where first manganese and then chromium was applied resulted in an inhomogeneous diffusion coating due to the higher manganese chloride vapor pressures in comparison to the chromium chloride and the austenite stabilization of manganese. The other way round, first chromium and then manganese enrichment, resulted in a homogenous diffusion zone with a high content of both elements. After stabilization of the ferrite microstructure due to the high chromium content in the metal subsurface zone (Step 1) a rapid deep inward diffusion of manganese was possible. The manganese-rich zone on the surface and the fact that the chromium-manganese spinel is formed only at temperatures between 700 and 750° C in significant quantities led to the formation of a pure manganese oxide or a manganese-iron oxide during the oxidation. Since there was no chromium present in the outer oxide layer, the chromium evaporation was greatly reduced. The high chromium reservoir of the coating beneath the oxide layer was still present after oxidation exposure in water vapor-containing environments at 650°C for 3000 h, so a long service lifetime can be expected.

The co-diffusion of chromium and manganese led to a relatively inhomogeneous mixed carbide layer on the surface with an underlying diffusion zone of manganese. The results of oxidation were comparable to those of the two-step coating (first chromium, then manganese). However, since there was no larger chromium reservoir underneath the coating, critical chromium depletion was detected below the oxide layer after oxidation.

In both cases the coatings with chromium and manganese did not form a chromium-manganese spinel during oxidation, instead mostly manganese oxide or manganese-iron oxide were detectable. Investigations with reference samples of pure oxides in two different atmospheres at 650, 800 and 950° C showed the benefits of pure manganese oxides on the sample surface. The chromium-manganese spinel showed a high evaporation rate in all six tested atmospheres, while the manganese oxides showed no mass loss, so that it can be assumed that a pure manganese oxide can significantly reduce evaporation.

The examination of the reference samples also showed that pure chromium oxide has lower evaporation rates in the tested atmospheres than the chromium-manganese spinel. These results supported the approach of pure chromium enrichment in order to extend the time until the "breakaway" oxidation starts.

Powder pack cementation with chromium as a diffusion element and manganese chloride as activator resulted in a deeply chromium-enriched zone with a pure chromium carbide on the surface. The chromium stabilized the ferritic structure at the coating temperature, so a deep inward diffusion was possible. This big chromium reservoir and the chromium carbide layer on the surface resulted in an excellent oxidation behavior in investigated water vapor containing atmospheres. In this case a thin chromium oxide formed on the surface, which protected the material against further corrosion. This layer cannot prevent the evaporation of the chromium oxyhydroxide. However, the high chromium content of the carbide layer and the underlying enriched zone served as a reservoir for chromium. On the other hand, the kinetics of oxidation of the chromium carbide is probably very slow, resulting in a significant reduction of the loss of chromium by formation of oxide. A breakdown of the oxide scale is only to be expected well beyond the maximum investigated test period of 4000 hours. Thus the chromium coating could extend the service life of a coated component by orders of magnitude. This makes it very interesting for power plant applications or chemical plants.

---

# Inhalt

<b>1</b>	<b><i>Ferritisch-martensitische Stähle für Dampferzeuger</i></b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><i>Zielsetzung</i></b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b><i>Chrom-Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären</i></b>	<b>7</b>
<b>3.1</b>	<b>Theoretische Betrachtung der Oxidation und der Verdampfung</b>	<b>7</b>
3.1.1	Thermodynamik der Oxidation reiner Metalle	7
3.1.2	Kinetische Betrachtung des Oxidschichtwachstums am Beispiel von Chrom	8
3.1.3	Theoretische Betrachtung des Verdampfungsmechanismus	14
<b>4</b>	<b><i>Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit</i></b>	<b>21</b>
<b>4.1</b>	<b>Theoretische Betrachtung</b>	<b>21</b>
<b>4.2</b>	<b>Korrosionsschützende Maßnahmen</b>	<b>22</b>
4.2.1	Theoretische Grundlage der Diffusionsbeschichtungen	24
4.2.2	Technische Methoden zur Erzeugung von Diffusionsschichten	25
<b>5</b>	<b><i>Experimentelle Vorgehensweise</i></b>	<b>31</b>
<b>5.1</b>	<b>Herstellung der Referenzproben</b>	<b>32</b>
<b>5.2</b>	<b>Bestimmung der Massen bzw. Oberfläche und Porosität der Referenzproben</b>	<b>32</b>
<b>5.3</b>	<b>Werkstoffe und Vorbehandlung</b>	<b>35</b>
<b>5.4</b>	<b>Pulverpack-Beschichtungen</b>	<b>36</b>
<b>5.5</b>	<b>Untersuchung des Oxidationsverhaltens</b>	<b>37</b>
<b>5.6</b>	<b>Charakterisierung</b>	<b>39</b>
<b>6</b>	<b><i>Darstellung und Auswertung der Ergebnisse</i></b>	<b>41</b>
<b>6.1</b>	<b>Pulverpackbeschichtung</b>	<b>41</b>
6.1.1	Mangan-Diffusionsbeschichtung	41
6.1.2	Zwei-Stufen-Prozess: 1. Mangan, 2. Chrom	42
6.1.3	Zwei-Stufen-Prozess: 1. Chrom, 2. Mangan	44
6.1.4	Ko-Diffusionsversuche mit Chrom und Mangan	46
6.1.5	Chrom-Diffusionsbeschichtungen	48
6.1.6	Übersicht der durchgeführten Beschichtungsversuche	52
<b>6.2</b>	<b>Oxidationsverhalten der Referenzproben</b>	<b>53</b>
6.2.1	Chromoxid	54
6.2.2	Manganoxid	57
6.2.3	Chrom-Mangan-Spinell	62
6.2.4	Chromkarbid	67
6.2.5	Vergleichende Darstellung von Chromoxid und dem Chrom-Mangan-Spinell	70

---

<b>6.3 Oxidationsverhalten der beschichteten Werkstoffe</b>	<b>74</b>
6.3.1 Dampfseite	74
6.3.2 Sattdampf	79
6.3.3 Feuerseite	83
6.3.4 Übersicht über die Oxidationsversuche	87
<b>7 Diskussion</b>	<b>89</b>
<b>7.1 Legierungsbildung in der Metallrandzone während der Beschichtung</b>	<b>89</b>
7.1.1 Mangandiffusion in den ferritisch-martensitischen Grundwerkstoff	89
7.1.2 Chromdiffusion in den ferritisch-martensitischen Grundwerkstoff	92
7.1.3 2-Stufen-Prozess	95
7.1.4 Ko-Diffusion	98
<b>7.2 Oxidationsverhalten der reinen Chrombeschichtungen</b>	<b>101</b>
7.2.1 Nachweis von Mangan auf der Oberfläche	101
7.2.2 Das Oxidationsmodell	104
7.2.3 Das Lebensdauermodell	106
<b>8 Zusammenfassung</b>	<b>111</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>XI</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>XVIII</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>XXV</b>