

# **“Oxidation-Nitridation of Chromium at High Temperatures and its Mitigation by Alloying”**

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.**

**Ali Soleimani-Dorcheh**

aus Khomini Shahr, Iran

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

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Januar 2017

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar



Schriftenreihe des DECHEMA-Forschungsinstituts

Band 12

**Ali Soleimani-Dorcheh**

**Oxidation-Nitridation of Chromium at High  
Temperatures and its Mitigation by Alloying**

Shaker Verlag  
Aachen 2017

**Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek**

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2017)

Copyright Shaker Verlag 2017

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-5078-3

ISSN 2197-6155

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

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

# ABSTRACT

This work investigates oxidation and nitridation in the binary Cr-Si system. Kinetics and thermodynamics of oxidation in this alloy system have been investigated with a systematic approach. Oxidation and nitridation behavior of each individual phase (solid-solution phase, Cr<sub>ss</sub> and silicide phase, A15) were studied separately by investigating the oxidation and nitridation kinetics for short and long term exposures, thermodynamic stability, and post-exposure characterization of the scale, and subscale morphologies. Results revealed that in both phases chromium is the predominant element in the oxidation process which made such alloys major chromia formers. It was found, however, that the role of localized SiO<sub>2</sub> formation in reducing oxidation kinetics is significant. The oxidation rate of chromium was reduced by more than an order of magnitude upon the addition of only 3 at.% Si. The impact of SiO<sub>2</sub> increased further with increasing Si content. The A15 Cr<sub>3</sub>Si silicide phase produced a continuous SiO<sub>2</sub> layer at long term exposures. When combined in a two-phase eutectic alloy, both solid-solution and A15 silicide phases oxidized cooperatively via primary depletion of chromium which led to the dissolution of the Cr<sub>ss</sub> phase and formation of an A15 layer at the alloy-scale interface. The influence of nitrogen as an important oxidant in air was investigated for pure chromium and the binary Cr-Si alloys and it was shown that a chromium subnitride layer exclusively grew via inward diffusion of nitrogen. The positive role of Si in hindering nitridation was significant. It was revealed that the A15 silicide is stable at any nitrogen pressure at high temperatures and showed almost no solubility for nitrogen. As a continuous barrier in the subsurface region of the two phase eutectic Cr-Cr<sub>3</sub>Si alloy, it offered a self-protecting character against internal nitridation. Further development of this alloy system was conducted after exploring the ternary Cr-Ge-Si system in the high chromium range (Cr > 80 at.%). Si and Ge showed interchangeable solubility in both solid-solution Cr<sub>ss</sub> and A15 phases, and addition of Ge stabilized the A15 phase by supporting the peritectic reaction in the Cr-Cr<sub>3</sub>Ge system. The microstructure of the eutectic alloy remained fine-lamellar when up to 2 at.% Ge was added. Using this approach, nitridation, as the most important challenge in the development of chromium alloys, was significantly improved as the alloy microstructure remained unaffected from internal nitridation for a period of 1000 hours oxidation at 1200°C in air. Finally, the optimized oxidation behavior of binary and ternary alloys was discussed with regards to the morphology and adhesion of the chromia scale.

## KURZFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wird die Nitrierung und Oxidation im Cr-Si Binärsystem untersucht. Die Kinetik und Thermodynamik beider Reaktionen sind mittels eines systematischen Ansatzes beschrieben. Die Nitrierung und Oxidation einzelner Phasen wie beispielsweise dem Cr-Mischkristall und der A15-Silizidphase wurden mittels Kurz- und Langzeitauslagerungen, thermodynamischen Stabilitätsberechnungen und Charakterisierung von Oxidschicht und Substrat untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass Chrom in beiden Phasen das dominierende Element im Oxidationsprozess ist. Dies macht diese Legierungsklasse vorwiegend zu Chromoxidbildnern. Die lokale Bildung von  $\text{SiO}_2$  wurde trotzdem beobachtet, welches einen signifikanten Einfluss auf die Oxidationsresistenz des Werkstoffs zeigt.

Eine Zugabe von lediglich 3 atom% Si zu Chrom erzielte eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit um mehr als eine Größenordnung. Der positive Einfluss von  $\text{SiO}_2$  wurde durch weitere Si-Zugabe erhöht. Die A15-Silizidphase ( $\text{Cr}_3\text{Si}$ ) bildet sogar eine durchgängige  $\text{SiO}_2$ -Schicht während Langzeitauslagerungen.

Die Kombination beider Phasen im Rahmen eines eutektischen Gefüges führt zu einer gleichzeitigen Oxidation mit vorwiegender Chromverarmung. Dies ruft eine Auflösung der Chrom-reicheren Phase bzw. des Chrommischkristalls und eine damit einhergehende Bildung einer A15-Silizidschicht in der Randzone hervor.

Der Einfluss von Stickstoff als ein wichtiger Oxidant in Luft wurde sowohl für reines Chrom als auch für die binären Cr-Si-Legierungen untersucht. Das innere Wachstum einer Chromnitridschicht in der Substratrandzone beweist eine explizite Einwärtsdiffusion von Stickstoff. Es wurde beobachtet, dass Si eine besondere Rolle spielt um die Nitrierung zu verhindern. Die A15-Silizidphase zeigte hervorragende Stabilität unter jeglichen Stickstoffpartialdrücken bei hohen Temperaturen und eine nur sehr geringe Löslichkeit für Stickstoff. Als eine kontinuierliche Barriere in der Randschichtzone der zweiphasigen Cr- $\text{Cr}_3\text{Si}$ -Legierung bietet die A15-Phase selbstschützenden Charakter gegen innere Nitrierung.

Diese Legierungsklasse wurde nach intensiver Untersuchung des ternären Cr-Ge-Si Systems im hochchromhaltigen ( $\text{Cr} > 80$  atom.%) Bereich weiterentwickelt. Si und Ge zeigten eine austauschbare Löslichkeit sowohl im Chrommischkristall als auch in der A15-Phase. Die Zugabe von Ge stabilisiert die A15-Phase durch eine gezielte Förderung der peritektischen Reaktion im Cr- $\text{Cr}_3\text{Ge}$ -System. Die Mikrostruktur der eutektischen Legierung bleibt bis zu einer Zugabe von 2 atom. % Ge fein-lamellar. Mittels dieses Ansatzes konnte der Widerstand gegen Nitrierung als eine der

größten Herausforderungen in der Entwicklung von Chromlegierungen deutlich verbessert werden. Die Mikrostruktur der Legierung blieb vor innerer Nitrierung während Oxidationstests von 1000 Stunden bei 1200°C an Luft bewahrt.

Das optimierte Oxidationsverhalten der binären und ternären Legierungen wird in Bezug auf Morphologie und Haftung der Chromoxidschicht diskutiert.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The present work has been conducted at the DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt am Main. The project was financially supported by the German Research Foundation (DFG) which is gratefully acknowledged.

Foremost, I would like to thank DECHEMA-Forschungsinstitut, specially the Chief Executive, the head of high temperature materials group, and the advisor of this work Prof. Michael Schütze, for the trust, support, and for sharing his excellent knowledge with me.

I express my deepest gratitude to Dr. Mathias Galetz, the supervisor of this work, for his unreserved support and guidance over the past four years.

My sincere thank goes to my co-advisor and committee member, Professor Wolfgang Bleck, the head of the department of Ferrous Metallurgy at RWTH Aachen University, for providing the chance to submit this work at the RWTH Aachen.

Prof. Wolfgang Donner at Darmstadt University of Technology is thanked for performing x-ray diffraction measurements. Ms. Shan Chin of ThermoCalc is thanked for thermodynamic activity calculations. Professor George Smith of Oxford University is thanked for his valuable discussions. Dr. Rick Durham is thanked for proofreading the thesis.

I would like to especially thank my colleagues and friends at the High Temperature Materials group of the DFI, for the friendly and warm atmosphere that they provided during my stay which made me enjoy working at the HTW and for many ordinary moments they made extraordinary for me.

Not least, I would like to thank my family, especially my wife, for her understanding, patience, and assistance during writing this thesis.

# CONTENTS

|                                                                  |           |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Abstract .....</b>                                            | <b>I</b>  |
| <b>Kurzfassung .....</b>                                         | <b>II</b> |
| <b>Acknowledgements .....</b>                                    | <b>IV</b> |
| <b>Contents .....</b>                                            | <b>I</b>  |
| <b>1 Introduction .....</b>                                      | <b>9</b>  |
| <b>2 State of the Art.....</b>                                   | <b>13</b> |
| 2.1 Thermodynamics of chromium oxidation.....                    | 14        |
| 2.2 Oxidation kinetics.....                                      | 15        |
| 2.3 Chromia growth mechanisms .....                              | 16        |
| 2.4 Defect structure in $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .....            | 17        |
| 2.5 Effective parameters on oxidation kinetics.....              | 18        |
| 2.6 Nitridation in oxidizing atmospheres .....                   | 21        |
| 2.7 Volatilization of chromium.....                              | 24        |
| 2.8 Trends in the development of Cr-based alloys .....           | 27        |
| <b>3 Objectives of Research.....</b>                             | <b>32</b> |
| <b>4 Experimental Procedure.....</b>                             | <b>33</b> |
| 4.1 Materials .....                                              | 33        |
| 4.2 Cr-Si alloys .....                                           | 34        |
| 4.3 Cr-Ge-Si alloys .....                                        | 34        |
| 4.4 Solution heat treatment .....                                | 34        |
| 4.5 Continuous thermogravimetry .....                            | 35        |
| 4.6 Discontinuous thermogravimetry.....                          | 36        |
| 4.7 Acoustic emission analysis during isothermal oxidation.....  | 36        |
| 4.8 Metallography.....                                           | 37        |
| 4.9 X-ray diffraction .....                                      | 38        |
| 4.10 Thermodynamic calculations .....                            | 38        |
| <b>5 Results .....</b>                                           | <b>39</b> |
| 5.1 Kinetics of oxidation and nitridation of pure chromium ..... | 39        |

|                                                                                |            |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.2 As-cast microstructure of Cr-Si alloys .....                               | 43         |
| 5.3 Microstructure of Cr-Ge-Si alloys .....                                    | 44         |
| 5.4 Oxidation behavior of the Cr-Si system in air .....                        | 51         |
| 5.5 Nitridation of the Cr-Cr <sub>3</sub> Si eutectic alloy in nitrogen .....  | 53         |
| 5.6 Discontinuous gravimetry of the Cr-Si system .....                         | 53         |
| 5.7 Microstructural evolution in the Cr-Si system during oxidation .....       | 54         |
| 5.8 Oxidation-nitridation in the Cr-Ge-Si system .....                         | 57         |
| 5.9 Post-oxidation morphology of Ge-alloyed Cr-Cr <sub>3</sub> Si alloys ..... | 61         |
| 5.10 Characterization of the oxide scales .....                                | 63         |
| <b>6 Discussion .....</b>                                                      | <b>71</b>  |
| 6.1 Oxidation and nitridation of pure chromium .....                           | 71         |
| 6.2 Oxidation behavior in Cr-Si binary alloys .....                            | 78         |
| 6.3 Phase equilibrium in the Cr-Ge-Si system .....                             | 90         |
| 6.4 Oxidation behavior of Ge-alloyed Cr-Cr <sub>3</sub> Si alloys .....        | 93         |
| 6.5 Structure, morphology, and adhesion of the protective scale .....          | 97         |
| <b>7 Concluding Remarks .....</b>                                              | <b>103</b> |
| <b>8 Outlook .....</b>                                                         | <b>107</b> |
| <b>9 Bibliography .....</b>                                                    | <b>109</b> |