

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 • e-mail: 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_{ss} 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 SiO₂ 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 SiO₂ increased further with increasing Si content. The A15 Cr₃Si silicide phase produced a continuous SiO₂ 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_{ss} 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-Cr₃Si 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_{ss} and A15 phases, and addition of Ge stabilized the A15 phase by supporting the peritectic reaction in the Cr-Cr₃Ge 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 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 SiO_2 wurde durch weitere Si-Zugabe erhöht. Die A15-Silizidphase (Cr_3Si) bildet sogar eine durchgängige 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- Cr_3Si -Legierung bietet die A15-Phase selbstschützenden Charakter gegen innere Nitrierung.

Diese Legierungsklasse wurde nach intensiver Untersuchung des ternären Cr-Ge-Si Systems im hochchromhaltigen ($\text{Cr} > 80 \text{ atom.}\%$) 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- Cr_3Ge -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.