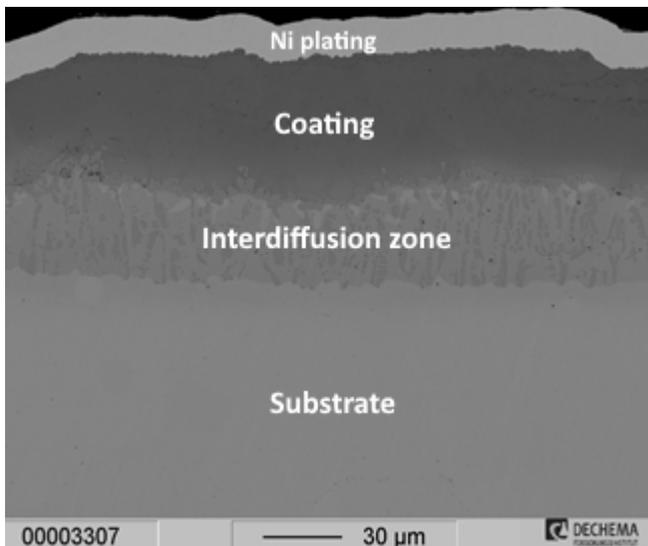

Forschungsberichte

Nr. 16

Ammar Naji

2018

Design of Al Diffusion Coatings for Fe-based and Ni-based Alloys



Herausgeber: DECHEMA-Forschungsinstitut • Stiftung bürgerlichen Rechts

Vorstand: Prof. Dr. Jens Schrader

Sitz der Stiftung: Frankfurt am Main

www.dechema-dfi.de

„Design of Al Diffusion Coatings for Fe-based and Ni-based Alloys“

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

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von **Dipl.-Phys.**

Ammar Naji

aus Frankfurt am Main

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Michael Schütze

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 15.06.2018

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Universitätsbibliothek online verfügbar

Schriftenreihe des DECHEMA-Forschungsinstituts

Band 16

Ammar Naji

**Design of Al Diffusion Coatings
for Fe-based and Ni-based Alloys**

Shaker Verlag
Aachen 2018

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, 2018)

Copyright Shaker Verlag 2018

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 978-3-8440-6204-5

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

Components, which consist of metallic materials and operate at high temperatures, can degrade due to high temperature corrosion attack. The most frequently occurring phenomenon is oxidation. When metallic materials are exposed to an oxidizing atmosphere, it is desired that elements, which are called protective oxide forming elements, diffuse from the material interior to the material surface and form a dense and slow-growing oxide scale, which acts as a diffusion barrier and decelerates further oxidation. Since for several reasons most high temperature alloys contain only a limited amount of protective oxide forming elements, coatings are applied with higher amount of these elements. The concept of the diffusion coatings is to enrich the substrate surface with one or more protective oxide forming elements (e.g. Al). Aluminization of Fe- and Ni-based alloys leads to Al diffusion coatings, which can consist of one phase or several stacked phases, depending on the Al activity within the intermetallic phase, according to the Fe-Al and Ni-Al phase diagrams. In this work, the aim was to develop a predictive design procedure for the manufacturing of pack cementation Al coatings on austenitic steels and Ni-based alloys. The pack cementation process is a CVD (chemical vapour deposition) process, where the substrate to be coated is embedded in a powder mixture, consisting of the deposition element (e.g. Al), an activator (e.g. NH_4Cl) and a filler (e.g. Al_2O_3) and is heated in a tube furnace for several hours in an Ar/5% H_2 inert atmosphere. The coating design is based on thermodynamic and kinetic considerations of the pack cementation process. Thermodynamic considerations were conducted by calculations with the thermodynamic software FactSage[®], to determine the Al activity (total partial pressure of Al carrying halides) within the pack powder as a function of process temperature and powder composition. Furthermore, the determination of the full range of the binary phase diagram of the Fe-Al and Ni-Al systems and the Al activities of these systems were calculated as a function of temperature and mole fraction. Kinetic values, as the diffusion coefficient, which affect the resulting coating thickness, have been determined via a limited amount of experiments for each alloy system, followed by Matano analysis. It was shown that based on the model considerations and the collection of the thermodynamic and kinetics data for a material/deposition element couple, the coating design approach developed enables a quantitative prediction and adjustment of the resulting coating properties (intermetallic phases and coating thickness) for a wide range of process

parameters. Coating experiments on austenitic steels (AISI 321, AISI 314 and Alloy 800) and a Ni-based alloy (Alloy 601) have shown that low pack process temperatures (up to 900°C) promote the formation of HA coatings. This observation is in agreement with the thermodynamic calculations, but also kinetic considerations show that a high process temperature promotes the interdiffusion of Al from the coating to the interior of the material during the coating process, which promotes the formation of LA coatings. The coating design postulates that it is possible to determine the entire kinetic values (the pre-factor D_0 , the activation energy E_A and the constant g) for a deposition element/substrate couple by means of three “calibration” pack experiments at three different temperatures. The determined diffusion coefficients for the coating procedure on AISI 321, AISI 314, Alloy 800 and Alloy 601 at 800, 900 and 1000°C showed good agreement with literature values. The collection of the entire thermodynamic and kinetic information made it possible to predict the coating microstructure for these four materials and to compare the predicted and experimentally formed coating properties, which showed good agreement. On the other side, the coating design contains limitations. For example, an extensive activator amount in the pack, which would theoretically cause a higher Al activity in the pack, leads to an attack of the substrate by the hydrogen halides. The co-deposition of another element to the main deposition element Al reduces the Al activity within the pack, since the activator is consumed by both deposition elements. Experiments have shown that Si and Hf can be co-deposited to an Al coating. The coating thickness is reduced in comparison to a mono-element Al coating, which is not only caused by the Al activity reduction due to co-deposition. Diffusion coefficient determinations of Al and the co-deposition elements (Si and Hf) have shown that also the diffusion coefficient of Al was reduced, because the co-deposition element occupies Al lattice sites. Cyclic oxidation experiments in an oxidizing and reducing atmosphere at 1000°C have shown that Si co-deposited Al coatings enhance the high temperature corrosion resistance, since the Al activity within this two-element coating is lower in comparison with the mono-element Al coating. Thus, the Al interdiffusion to the interior substrate and the coating brittleness is reduced. Also, Hf co-deposited Al coatings have shown an enhancement compared to the mono-element Al coating in a way that oxide scale thickness is lower, which indicates a slower oxide scale growth rate. The design concept has successfully been applied to a combustion chamber in a reformer system and is available for further use in coating technology.

Kurzfassung

Bauteile, die aus metallischen Werkstoffen bestehen und bei hohen Temperaturen arbeiten, können durch Hochtemperaturkorrosion beschädigt werden. Das am häufigsten vorkommende Phänomen ist die Oxidation. Wenn metallische Werkstoffe einer oxidierenden Atmosphäre ausgesetzt werden, ist es erwünscht, dass Elemente - Oxidbildner genannt - vom Werkstoffinneren zur Werkstoffoberfläche diffundieren und eine dichte und langsam wachsende Oxidschicht bilden, die als Diffusionsbarriere dient. Somit wird weitere Oxidation verlangsamt. Da die meisten Legierungen nur eine begrenzte Menge an Oxidbildner enthalten können, werden sie beschichtet, so dass die Schicht als Reservoir für die Oxidbildner dient. Bei Diffusionsbeschichtungen wird die Substratoberfläche mit einen oder mehreren Oxidbildnern (z. B. Al) angereichert. Die Aluminisierung von Legierungen auf Fe- und Ni-Basis führt zu Al-Diffusionsschichten, die aus einer Phase oder mehreren gestapelten Phasen gemäß den Fe-Al- und Ni-Al-Phasendiagrammen bestehen können. Ziel dieser Arbeit war es, im Pulverpackverfahren entwickelte Al-Diffusionsschichten auf austenitische Stähle und Ni-Basislegierungen zu designen und ihre resultierende Mikrostruktur zu steuern. Das Pulverpackverfahren ist ein CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition), bei dem das zu beschichtende Substrat in eine Pulvermischung eingebettet wird. Die Pulvermischung besteht aus dem Diffusionselement (z. B. Al), einem Aktivator (z. B. NH_4Cl) und einem Füllstoff (z. B. Al_2O_3). Das eingebettete Substrat wird mit dem Pulvergemisch in einem Rohrofen für mehrere Stunden in einer inerten $\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ Atmosphäre geheizt. Das Schichtdesign basiert auf thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen des Pulverpackverfahrens. Thermodynamische Berechnungen mit der Software FactSage® wurden durchgeführt, um die Al-Aktivität (Gesamtpartialdruck aller Al-Halogenide) innerhalb des Packpulvers als eine Funktion der Prozesstemperatur und der Pulverzusammensetzung zu bestimmen. Darüber hinaus wurden die binären Phasendiagramme der Fe-Al- und Ni-Al-Systeme samt den Al-Aktivitäten dieser Systeme als Funktion der Temperatur und des Al-Molenbruchs berechnet. Bei der kinetischen Betrachtung wurde z.B. der Diffusionskoeffizient eines Schichtelement/Substrat-Paares über eine begrenzte Anzahl von Experimenten und einer Matano-Analyse bestimmt. Es wurde gezeigt, dass das erarbeitete Schichtdesign eine quantitative Vorhersage der resultierenden Schichtstruktur (intermetallische Phasen und Schichtdicke) für eine große Bandbreite von Prozessparametern

(Prozesszeit, Prozesstemperatur, Pulvergemisch, Werkstoff etc.) ermöglicht. Beschichtungsversuche an austenitischen Stählen (AISI 321, AISI 314 und Alloy 800) und einer Ni-Basis-Legierung (Alloy 601) haben gezeigt, dass niedrige Prozesstemperaturen im Pulverpack (bis zu 900°C) die Bildung von aluminiumreichen Diffusionsschichten fördern. Diese Beobachtung stimmt mit den thermodynamischen Berechnungen überein. Kinetische Berechnungen zeigten, dass eine hohe Prozesstemperatur die Interdiffusion von Al aus der Beschichtung in das Innere des Werkstoffs während des Beschichtungsprozesses fördert, was die Bildung von aluminiumärmeren Schichten begünstigt. Die berechneten thermodynamischen und kinetischen Werte ermöglichten es, die Schichtstruktur bei diesen vier Werkstoffen vorherzusagen. Die gleichzeitige Beschichtung eines anderen Elements neben dem Hauptbeschichtungselement Al verringert die Al-Aktivität innerhalb des Packs, da der Aktivator von beiden Beschichtungselementen verbraucht wird. Unsere Experimente haben gezeigt, dass es möglich ist Si und Hf gleichzeitig mit Al zu beschichten. Die Schichtdicke ist im Vergleich zu einer Monoelement-Al-Beschichtung reduziert. Dies wird nicht nur durch die Al-Aktivitätsverringerng aufgrund der gemeinsamen Abscheidung verursacht, sondern auch durch die Reduzierung der Diffusionskoeffizienten von Al. Unsere kinetischen Berechnungen haben gezeigt, dass der Diffusionskoeffizient von Al reduziert wird, da das zweite Beschichtungselement Al-Gitterplätze besetzt. Dabei zeigten die vorhergesagten und experimentell gebildeten Schichtstrukturen gute Übereinstimmungen. Das erarbeitete Schichtdesign hat auch Grenzen. Zum Beispiel führt eine übermäßige Aktivatormenge im Pack, die theoretisch eine höhere Al-Aktivität zur Folge hätte, zu einer Beschädigung des Substrats durch Halogenwasserstoffe. Zyklische Auslagerungsversuche in einer oxidierenden und reduzierenden Atmosphäre bei 1000°C haben gezeigt, dass Al-Si-Beschichtungen die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit verbessern, da die Al-Aktivität innerhalb dieser Zweielementbeschichtung im Vergleich zu der Monoelement-Al-Beschichtung geringer ist. Somit ist die Al-Diffusion in das innere Substrat und die Sprödigkeit der Diffusionsschicht verringert. Auch Al-Hf Diffusionsschichten zeigten eine Verbesserung der Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit im Vergleich zu der Monoelement-Al-Beschichtung. Dabei war die Oxidschichtdicke geringer, was auf eine langsamer wachsende Oxidschicht hinweist. Das Design-Konzept wurde erfolgreich in einer Brennkammer eines Reformersystems angewendet und steht für die weitere Verwendung in der Beschichtungstechnologie zur Verfügung.

Danksagung

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

Ich bedanke mich beim Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi), das meine IGF-Projekte über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) finanziell gefördert hat.

Herr Prof. Dr. Michael Schütze, zu dieser Zeit Arbeitsgruppenleiter und gleichzeitig Leiter des DECHEMA-Forschungsinstituts, betreute diese Arbeit. Ich danke Ihnen mir die Möglichkeit gegeben zu haben Teil Ihrer Arbeitsgruppe zu sein. Ich erinnere mich noch an den Tag, an dem wir das erste Mal die Ansätze des Schicht-Designs diskutierten und Sie mir entscheidende Ratschläge gaben. Ich danke Ihnen für Ihre aufmunternde E-Mail einige Tage vor der Prüfung, das hat mich gestärkt und glücklich gemacht.

Herr Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Beck, Leiter des Lehrstuhls für Eisenhüttenkunde, war zweiter Gutachter meiner Dissertation und zweiter Prüfer am Tag der mündlichen Prüfung. Ich danke Ihnen für Ihre Arbeit als Gutachter und Prüfer.

Herr Univ.-Prof. Dr.-Ing. Gerhard Hirt war Vorsitzender am Tag der mündlichen Prüfung. Ich danke Ihnen für Ihre Zeit.

Während meiner Zeit im DECHEMA-Forschungsinstitut habe ich mich nicht nur fachlich, sondern auch menschlich weiterentwickelt. Dafür möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen der Arbeitsgruppe Hochtemperaturwerkstoffe bedanken. Es war eine unvergessliche Zeit, auf die ich gerne zurückblicke.

Mathias Galetz, zu dieser Zeit zweiter Arbeitsgruppenleiter, unterstütze mich in allen fachlichen Fragestellungen und half mir bei der Erstellung meiner Arbeit. Dafür danke ich Dir. Ich danke Dir für deinen respektvollen und offenen Umgang, so dass ich mich bei dir gut aufgehoben fühlte.

Ellen, Daniela und Susann, verantwortliche der Abteilung Metallografie, halfen mir meine Proben zu präparieren und metallografische Bilder anzufertigen. Wenn es brenzlich wurde, übernahmen sie die komplette Arbeit. Ich danke Euch für Eure tatkräftige und fachliche Unterstützung in allen metallografischen Angelegenheiten.

Gerald und Melanie, verantwortlich für die Elektronenstrahlmikrosonde, machten Scans an den Proben-Querschliffen, so dass ich wissen konnte, ob meinen Schichten auch die Elemente enthalten, die sie sollen. Ich danke Euch für Eure Unterstützung.

Mathias Röhrig unterstützte mich beim Aufbau der Versuchsstände und hatte auch für knifflige Angelegenheiten Lösungen parat. Ich danke Dir für deine Geduld und deine Unterstützung.

Ich möchte mich auch bei meinen restlichen Kolleginnen und Kollegen aus der Arbeitsgruppe für eine schöne Zeit bedanken, die ich mit Euch haben durfte.

Mein herzlicher Dank gilt meinen Freunden und meiner Familie. Ich möchte mich bei Ümit, Kerim, Erkan, Faruk, Aysar, Haydar, Abel und Jerome für die jahrzehntelange Freundschaft bedanken. Ihr seid längst Teil meiner Familie. Meinem Schwager Mohammed danke ich für die moralische Unterstützung und meinem Schwager Fadi für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Ich danke meinen Geschwistern Fatima, Alladin, Abdullah, Mariam, Yazan, Haya und Malek für den familiären Zusammenhalt und für die Liebe, die Ihr mir gegeben habt. Ich bin froh und stolz Euer Bruder zu sein.

Mein tiefster und herzlichster Dank geht an meine Mutter Sana und meine Frau Rahmeh. Eure unendliche Liebe machen mich zu einem glücklichen Menschen. Ihr habt mich auch dann bedingungslos geliebt und unterstützt, wenn ich durch schwere Zeiten ging und unerträglich war. Danke für all das und danke dafür, dass es Euch gibt. Diese Arbeit widme ich Euch und meinem ungeborenen Kind.

Table of Contents

Abbreviations	XI
1. Introduction	1
2. Motivation	5
3. State of the Art.....	7
3.1. High Temperature Corrosion.....	7
3.2. Pack Cementation Coatings as a cost-efficient Coating Procedure	10
3.3. Single-element Al Diffusion Coatings	13
3.3.1. Co-diffusion Coatings	15
3.3.1.1. Elements for Co-diffusion.....	16
3.3.2. Degradation Mechanism of Diffusion Coatings	17
3.3.2.1. Degradation of Diffusion Coatings due to Interdiffusion between Coating and Substrate	17
3.3.2.2. Degradation of Diffusion Coatings during Oxidation	18
3.4. Pack Cementation Modelling	21
4. Development and Concept of Coating Design	27
4.1. Thermodynamic Considerations of Coating Design	29
4.1.1. Al Activity within the Powder Pack	29
4.1.1.1. Contribution of the Metal Chlorides to the Metal Activity within the Pack... 30	
4.1.1.2. Effect of Argon/5% H ₂ and Aluminium Oxide on the Thermodynamic Calculations	33
4.1.1.3. Effect of Co-deposition.....	35
4.1.2. Al Activity within the Intermetallic Phases	39
4.2. Kinetic Considerations of Coating Design	44
4.2.1. Diffusion in Binary Intermetallics	44
4.2.2. Diffusion in the Pack Cementation Process	46
5. Experimental	51
5.1. Alloy Compositions and Specimen Preparation	51
5.2. Pack Cementation Setup	53

5.3.	Exposure Test Setup	54
5.4.	Analysis Methods	55
6.	Results and Discussion.....	57
6.1.	Structure of High Activity (HA) and Low Activity (LA) coatings on steels and Ni-based Superalloys	57
6.1.1.	Evaluation of Kinetic Values for Al Coating of Fe and Ni base Alloys	66
6.2.	Prediction of the Coating Structure of Al Coated Steels and Ni-based Superalloys	78
6.2.1.	Determination of the Diffusion Coefficient	81
6.2.2.	Rate Limiting Step of the Pack Cementation Process	83
6.3.	Extension of the Coating Design to Co-deposition	84
6.4.	Limitations of the Coating Design	94
6.4.1.	Calculated Al Activity versus real Al Activity	94
6.4.2.	Effect of excessive Aluminium Amount	94
6.4.3.	Effect of excessive Activator Amount	97
6.5.	Cyclic Oxidation Tests.....	101
6.5.1.	Cyclic oxidation of an Al and Al/Si coated AISI 321.....	101
6.5.2.	Cyclic oxidation of Al and Al/Hf coated Alloy 800.....	103
7.	Conclusions	105
8.	Summary.....	107
	References.....	111