



Forschungsberichte

Nr. 19

Ceyhun Oskay

2020

Investigation of the microstructural and mechanical property changes of NiAl coated Ni-based superalloys during high temperature exposure

**“Investigation of the microstructural and mechanical property changes of NiAl coated Ni-based superalloys during high temperature exposure”**

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 **M.Sc. RWTH**

**Ceyhun Oskay**

aus Kadiköy, Istanbul

**Berichter:** apl. Prof. Dr.-Ing. Michael Schütze

Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck

Tag der mündlichen Prüfung: 20. November 2019



Schriftenreihe des DECHEMA-Forschungsinstituts

Band 19

**Ceyhun Oskay**

**Investigation of the microstructural and mechanical  
property changes of NiAl coated Ni-based  
superalloys during high temperature exposure**

Shaker Verlag  
Düren 2020

**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, 2019)

Copyright Shaker Verlag 2020

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 978-3-8440-7231-0

ISSN 2197-6155

Shaker Verlag GmbH • Am Langen Graben 15a • 52353 Düren

Phone: 0049/2421/99011-0 • Telefax: 0049/2421/99011-9

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

## ABSTRACT

---

The wall-thickness of turbine engine components has been reduced over the years to achieve weight reduction and increased cooling efficiency. This results in an increased effect of the NiAl coating on the mechanical behavior of the component.

This study focuses on the correlation of microstructural degradation of NiAl coatings to the mechanical behavior of aluminized Ni-based superalloys by using a computational approach, which segments the coated component into its zones. Each zone contributes to the load-bearing capability with their characteristic mechanical properties such as fracture strain and creep strength. The Al-concentration in the zones is used as the major influential parameter regarding load-bearing capability, since chemical composition indirectly affects the mechanical behavior via the microstructure.

Microstructural degradation of NiAl coatings deposited on Ni-based superalloys, PWA 1484, PWA 1483, LEK-94, during thermocyclic exposure to laboratory air exhibited the same behavior. Firstly, a Ni-rich coating formed due to Al-depletion, which subsequently led to the formation of  $\gamma'$ -precipitates at the grain boundaries and underneath the oxide scale. Eventually, the chemical lifetime of the coating was reached when the  $\beta$ -phase ceased to exist in the microstructure. The onset of  $\beta \rightarrow \gamma'$  transformation was affected by the exposure temperature and substrate composition. In contrast to its depletion in the outer regions, Al was enriched beneath the coating due to interdiffusion and led to the deterioration of the pristine  $\gamma/\gamma'$  microstructure of the alloy.

The alteration of the coating zone's thicknesses as well as Al-concentration and phase fractions in the coating zones were expressed as functions of exposure temperature and duration by fitting the experimental data. Thereafter, mechanical properties were determined as functions of Al-concentration. Fracture strain of the investigated coatings increased with Al-depletion, whereas the elastic modulus of the diffusion zone decreased in the single  $\beta$ -phase field followed by an increase upon formation of the  $\gamma'$ -phase. Consequently, the fit functions were transferred to a MATLAB-code to compute the load-bearing capability of coated components below and above the ductile-brittle transition temperature of the coating. The computational results showed the highest susceptibility to crack formation for the as-deposited coatings. Fracture stress increased during exposure and reflected itself on a higher load-bearing capability at temperatures below the ductile-brittle transition temperature. On the

## II

other hand, coating growth due to interdiffusion led to a reduction of the creep strength which was regarded as critical, especially for thin-walled components.

The proposed model can predict the microstructural degradation of the coating and the consequential changes in the mechanical behavior and makes it possible to optimize the coating manufacturing process and tailor the coating according to operating conditions involving thermo-mechanical loads and corrosive attack concurrently.

## KURZFASSUNG

---

Die Wanddicke von Turbinenschaufeln wurde über die Jahre kontinuierlich reduziert, um Gewichtersparnis zu erreichen und die Kühlungseffizienz zu erhöhen. Dies führt zu einem erhöhten Einfluss der auf ihnen aufgetragenen NiAl-Diffusionsschichten auf das mechanische Verhalten der Komponenten.

In der vorliegenden Arbeit werden die mechanischen Eigenschaften von alitierten Ni-Basis Superlegierungen mit deren mikrostruktureller Degradation korreliert. Hierfür wird ein rechnerischer Ansatz verwendet, der das beschichtete Bauteil in mikrostrukturelle Zonen aufteilt. Die jeweilige Zone steuert mit ihren charakteristischen mechanischen Eigenschaften u.a. Bruchdehnung und Kriechfestigkeit zur Gesamttragfähigkeit bei. Die Al-Konzentration einer Zone ist der entscheidende Parameter bezüglich der Mikrostruktur und damit der Tragfähigkeit, weswegen die Al-Verarmung die mechanischen Eigenschaften beeinflusst.

Die mikrostrukturelle Degradation der betrachteten NiAl-Diffusionsschichten, die auf drei verschiedenen Ni-Basis Superlegierungen, PWA 1484, PWA 1483, LEK-94, aufgebracht wurden, zeigte den gleichen Ablauf. Während der thermozyklischen Auslagerung bildeten sich durch die Al-Verarmung zunächst die Ni-reiche  $\beta$ -phase, und anschließend die  $\gamma'$ -Ausscheidungen sowohl an den Korngrenzen als auch unterhalb der Oxidschicht. Die chemische Lebensdauer ist erreicht, wenn die  $\beta$ -phase komplett aufgebraucht ist. Der Anfangszeitpunkt der  $\beta \rightarrow \gamma'$  Phasenumwandlung ist von der Auslagerungstemperatur und der chemischen Zusammensetzung des Substrats beeinflusst. Im Gegensatz zu dessen Verarmung in Außenbereichen, ist Al im Bereich der Grenzfläche zum Substrat angereichert und führte zur Destabilisierung der  $\gamma/\gamma'$  Mikrostruktur des Substrats.

Die Veränderung der Zonendicke, Al-Konzentration und Phasenanteile in den Zonen wurden als Funktion der Auslagerungsdauer und -temperatur experimentell bestimmt. Nachfolgend wurden die mechanischen Eigenschaften als Funktion der Al-Konzentration ermittelt. Die Bruchdehnung des NiAl nahm mit Al-Verarmung zu. Der E-Modul zeigt eine Abnahme im  $\beta$ -Phasenbereich und anschließend einen Anstieg durch die Bildung der  $\gamma'$ -Phase. Die Fitfunktionen wurden in einen MATLAB-Code überführt, mit dem die Tragfähigkeit des alitierten Bauteils unterhalb und oberhalb der duktil-spröde Übergangstemperatur der Beschichtung berechnet werden kann. Die Berechnungen zeigten die höchste Anfälligkeit für Rissbildung für NiAl-Schichten im Ausgangszustand. Diese Anfälligkeit nahm mit der Auslagerung durch Al-Verarmung ab. Parallel führte das Schichtwachstum aufgrund von



#### IV

Interdiffusion zu einer Abnahme der Kriechfestigkeit des Coating/Substrat-Systems, die für dünnwandige Bauteile kritisch werden kann.

Durch das Modell werden die mikrostrukturellen Änderungen und das mechanische Verhalten der NiAl beschichteten Bauteile vorhersagbar und somit wird eine maßgeschneiderte Beschichtungsherstellung unter Berücksichtigung der vorherrschenden mechanischen sowie korrosiven Belastungen ermöglicht.

## DANKSAGUNG

---

Diese Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Arbeitsgruppe Hochtemperaturwerkstoffe am DECHEMA-Forschungsinstitut in Frankfurt am Main.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Michael Schütze, der diese Dissertation betreut hat. Ich danke ihm für die interessante Themenstellung, sein Vertrauen in mich und die fachliche Unterstützung, konstruktiven Anregungen sowie die weiterführenden Diskussionen.

Ich möchte mich auch bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck, Institutsleiter des Lehrstuhls für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen, für die Übernahme sowohl des Zweitgutachtens als auch des Koreferats bedanken.

PD Dr.-Ing. Mathias Galetz, Gruppenleiter der Arbeitsgruppe Hochtemperaturwerkstoffe, danke ich besonders für die vielfältigen Diskussionen und für die Hilfsbereitschaft sowohl bei der Durchführung dieser Dissertation wie auch in Bezug auf meine fachliche und persönliche Weiterentwicklung. Ein großer Beitrag war dabei mein Forschungsaufenthalt am National Institute for Materials Science in Tsukuba, der durch ihn erst möglich werden konnte.

Ich bedanke mich auch bei Herrn Johannes Gabel, Dr.-Ing. Ernst E. Affeldt, Dr.-Ing. Martin Frommherz, Dr.-Ing. Andreas Fischersworing-Bunk und Dr.-Ing. Nanxi Zheng von der MTU AeroEngines AG für die Ermöglichung des Projekts und die fachlichen Diskussionen.

Einen herzlichen Dank geht auch an meine Projektpartner Dr.-Ing. Rishi Pillai, Dr. rer. nat. Anton Chyrkin (aktuell tätig an der Chalmers University of Technology) und Prof. Dr.-Ing. Willem J. Quadackers von Forschungszentrum Jülich für die erfolgreiche und fruchtbare Zusammenarbeit.

Dr. Hideyuki Murakami, Gruppenleiter der Arbeitsgruppe Surface and Interface Kinetics des National Institute for Materials Science, danke ich herzlich für die freundliche Aufnahme und fachliche Unterstützung während meines Forschungsaufenthaltes.

Ein großer Dank geht an meine Kollegen aus der Arbeitsgruppe, mit denen ich während der Entstehung dieser Dissertation nicht nur im beruflichen sondern auch im privaten Bereich sehr gerne viel Zeit verbracht habe. Ihr habt mich nicht nur immer unterstützt, sondern mir auch viele unvergessliche Momente beschert. Ich bin stolz, dass ich ein Teil dieser Arbeitsgruppe bin, da ohne Zweifel diese freundliche Arbeitsatmosphäre das Rezept für unsere erfolgreiche Zusammenarbeit ist.

Für die Englischkorrektur bedanke ich mich bei Herrn Dr. Rick N. Durham.

Mein letzter aber größter Dank gilt meiner Freundin Emina und meiner Familie. Ohne eure stetige Unterstützung und bedingungslose Liebe wäre ich niemals dorthin gekommen, wo ich heute bin.



## INDEX

---

ABSTRACT .....	I
KURZFASSUNG .....	III
DANKSAGUNG .....	V
INDEX .....	VII
LIST OF ABBREVIATIONS.....	XI
LIST OF SYMBOLS .....	XIII
1. INTRODUCTION .....	1
2. STATE OF THE ART .....	3
2.1 Development of Ni-based superalloys .....	3
2.1.1 Microstructural optimization .....	3
2.1.2 Protective coatings.....	6
2.2. Manufacturing, microstructure and mechanical behavior of NiAl coatings .....	7
2.3 Optimization of NiAl coatings .....	11
2.4 Lifetime determination .....	12
3. OBJECTIVES OF RESEARCH.....	15
4. THEORETICAL DESCRIPTION OF THE PROPERTY CHANGES.....	17
4.1. Temperatures below the DBTT: Crack formation .....	18
4.1.1 Thermally induced stress .....	19
4.1.2 Phase transformation induced stress.....	20
4.1.3 Stress relaxation via creep deformation .....	22
4.1.4 Global equation for the linear elastic approach.....	23
4.2. Temperatures exceeding the DBTT .....	27
4.2.1 Steady-state creep behavior.....	27
4.2.2. Creep strength.....	29
4.2.3 Global equation for the creep strength approach.....	30
5. PARAMETERS FOR THE THEORETICAL CALCULATION .....	31

6. MATERIALS AND METHODS.....	33
6.1 Alloy composition and sample preparation.....	33
6.2. Application of coatings .....	33
6.2.1. Powder pack cementation.....	34
6.2.2. Electroplating .....	34
6.2.3. Slurry manufacturing.....	35
6.3. Exposure tests.....	36
6.4. Mechanical testing.....	37
6.4.1. Four-point-bending test with in-situ AE measurement .....	37
6.4.2. Nanoindentation .....	39
6.5. Analytical characterization methods .....	40
6.6. Computational methods .....	42
7. RESULTS .....	45
7.1 Microstructure of the as-deposited coatings .....	45
7.1.1 NiAl diffusion coatings .....	45
7.1.2 PGM-modified NiAl diffusion coatings.....	47
7.2 Exposure Tests .....	51
7.2.1 Thermocyclic oxidation kinetics .....	51
7.2.2 Characterization of oxide scales.....	54
7.2.3 Residual stress and oxide scale fracture .....	56
7.3. Microstructural degradation .....	58
7.3.1 Effect of exposure temperature .....	58
7.3.2 Effect of dwell time .....	61
7.3.3 Microstructural alteration parameters for NiAl on PWA 1484.....	62
7.3.4 Effect of substrate composition: NiAl on LEK-94.....	70
7.3.5 Microstructural alteration parameters for NiAl on LEK-94.....	71
7.3.6 Effect of PGM-modification: Modified NiAl on PWA 1483 .....	72
7.3.7 Microstructural alteration parameters for coatings on PWA 1483 .....	75
7.4 Mechanical properties .....	77

7.4.1 Fracture strain.....	77
7.4.2 Young's modulus.....	83
8. DISCUSSION.....	87
8.1 Microstructure of the as-deposited coatings.....	87
8.1.1 NiAl diffusion coatings.....	87
8.1.2 PGM-modified NiAl diffusion coatings.....	88
8.2 Thermocyclic oxidation kinetics.....	91
8.2.1 Effect of exposure temperature on scale formation.....	91
8.2.2 Effect of Pt-modification on scale formation.....	92
8.3 Microstructural degradation during thermocyclic exposure.....	95
8.3.1 Effect of dwell time on microstructural degradation.....	98
8.3.2 Effect of substrate composition on microstructural degradation.....	98
8.3.3 Effect of PGM-modification.....	102
8.4 Mechanical properties.....	104
8.4.1 Fracture strain.....	104
8.4.2 Young's modulus.....	108
8.5 Computational results.....	112
8.5.1 Determination of the chemical lifetime and microstructural degradation..	112
8.5.2 Load-bearing capability below the DBTT.....	116
8.5.3 Load-bearing capability above the DBTT.....	126
9. SUMMARY AND OUTLOOK.....	135
10. CONCLUSIONS.....	141
REFERENCES.....	XVII



**LIST OF ABBREVIATIONS**

---

AE	acoustic emission
bcc	body-centered cubic
BSE	back-scattered electron
CTE	coefficient of thermal expansion
CVD	chemical vapor deposition
DBTT	ductile-brittle transition temperature
DFT	density functional theory
DZ	diffusion zone
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy
EPMA	electron probe micro-analysis
fcc	face-centered cubic
FCT	furnace cyclic test
ISE	indentation size effect
IDZ	interdiffusion zone
LBC	load-bearing capability
LOM	light optical microscopy
LVDT	linear variable differential transformer
PGM	platinum-group metal
RE	reactive element
RT	room temperature
SE	secondary electron
SEM	scanning electron microscope
SRZ	secondary reaction zone
TBC	thermal barrier coating
TCP	topologically-close-packed



XII

TGO

thermally grown oxide

TMF

thermo-mechanical fatigue

XRD

X-ray diffraction

## LIST OF SYMBOLS

---

$\alpha$	thermal expansion coefficient
$\alpha_{zone}$	thermal expansion coefficient of a coating zone
$\alpha_{substrate}$	thermal expansion coefficient of the substrate
$\alpha_{\beta}$	thermal expansion coefficient of the $\beta$ -phase
$\alpha_{\gamma'}$	thermal expansion coefficient of the $\gamma'$ -phase
$A$	pre-factor
$A_{DZ}$	pre-factor for Al-loss in DZ
$A_{IDZ}$	pre-factor for Al-loss in IDZ
$A_c$	contact area
$a_{Al}$	thermodynamic activity of Al
$a_{Ni}$	thermodynamic activity of Ni
$B_{creep}$	temperature-dependent material constant
$C_{Al-DZ}$	Al-concentration in the DZ
$C_{Al-IDZ}$	Al-concentration in the IDZ
$\Delta d$	surface recession
$\Delta f_{\gamma'-zone}$	transformed fraction of the $\gamma'$ -phase in a coating zone
$\Delta m$	mass change
$\Delta T$	temperature change
$\Delta V$	volume change
$D$	intrinsic diffusivity
$D^*$	tracer diffusivity
$d$	inter-planar spacing
$d_{DZ}$	thickness of the DZ
$d_{IDZ}$	thickness of the IDZ
$d_{SRZ}$	thickness of the SRZ
$d_s$	thickness of the substrate
$d_b$	component thickness
$\varepsilon$	strain
$\varepsilon_a$	mechanical strain amplitude
$\varepsilon_f$	fracture strain

XIV

$\varepsilon_{mech}$	externally applied strain
$\varepsilon_{relax}$	creep deformation
$\varepsilon_{thermal}$	thermally induced strain
$\varepsilon_{transform}$	phase transformation induced strain
$\varepsilon_R$	outer fiber strain
$\varepsilon_y$	yield strain
$E$	elastic modulus
$E_R$	reduced elastic modulus
$E_{zone}$	elastic modulus of a coating zone
$E_{substrate}$	elastic modulus of the substrate
$E_{R-DZ}$	reduced elastic modulus of the DZ
$E_{R-IDZ}$	reduced elastic modulus of the IDZ
$E_{R-SRZ}$	reduced elastic modulus of the SRZ
$F$	load
$f$	area fraction
$f_{\beta-zone}$	area fraction of the $\beta$ -phase in a coating zone
$f_{\beta-DZ}$	area fraction of the $\beta$ -phase in the DZ
$f_{\beta-IDZ}$	area fraction of the $\beta$ -phase in the IDZ
$f_{\gamma'-zone}$	area fraction of the $\gamma'$ -phase in a coating zone
$f_{\gamma'-DZ}$	area fraction of the $\gamma'$ -phase in the DZ
$f_{\gamma'-IDZ}$	area fraction of the $\gamma'$ -phase in the IDZ
$f_{precipitates-zone}$	area fraction of the precipitates in a coating zone
$h$	height of the beam specimen
$K$	strain ratio
$K_{Ic}$	fracture toughness
$k0_{DZ}$	pre-factor for the change in thickness of the DZ
$k0'_{DZ}$	pre-factor for bond-coat swelling
$k0_{IDZ}$	pre-factor for the growth of the IDZ
$k0_{SRZ}$	pre-factor for the growth of the SRZ
$LBC_{T < DBTT}$	load-bearing capability of a coated component below the DBTT
$LBC_{T \geq DBTT}$	load-bearing capability of a coated component above the DBTT

$\nu$	Poisson's ratio
$\nu_{substrate}$	Poisson's ratio of the substrate
$\nu_{zone}$	Poisson's ratio of a coating zone
$n$	stress exponent
$Q$	activation energy
$Q_{loss-DZ}$	apparent activation energy for Al-loss in DZ
$Q_{loss-IDZ}$	apparent activation energy for Al-loss in IDZ
$Q_{DZ}$	apparent activation energy for the change in thickness of the DZ
$Q'_{DZ}$	apparent activation energy for bond-coat swelling
$Q_{IDZ}$	apparent activation energy for the growth of the IDZ
$Q_{SRZ}$	apparent activation energy for the growth of the SRZ
$Q_{zone}$	activation energy for creep of a coating zone
$\psi$	tilt angle
$R$	universal gas constant
$R_{pe/t-zone}$	creep strength of a coating zone
$R_{pe/t-substrate}$	creep strength of the substrate
$\sigma$	stress
$\sigma_B$	outer fiber bending stress
$\sigma_c$	partitioning of the applied gross stress to the coating
$\sigma_f$	fracture stress
$\sigma_{f-substrate}$	stress of the substrate at the RT yield strain
$\sigma_{gross}$	applied gross stress
$\sigma_{i-zone}$	intrinsic stress-state in a coating zone
$\sigma_{i-DZ}$	intrinsic stress-state in the DZ
$\sigma_\phi$	residual stress
$\sigma_s$	partitioning of the applied gross stress to the substrate
$\sigma_{t-zone}$	tolerable stress in a coating zone
$\sigma_{t-DZ}$	tolerable stress in the DZ
$\sigma_{thermal}$	thermally induced stress
$\sigma_{transform}$	phase transformation induced stress
$S$	contact stiffness

$S_0$	initial surface area
$\theta$	phase lag
$T$	temperature
$T_c$	creep test temperature
$t$	time
$V$	volume
$w$	width of the beam specimen
$x$	displacement