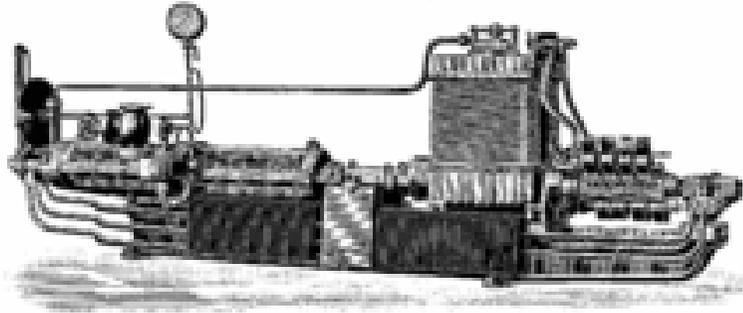


# Les superalliages base Nickel 80 années de développement

**Jean-Yves Guédou**

/ 20 mars 2015/

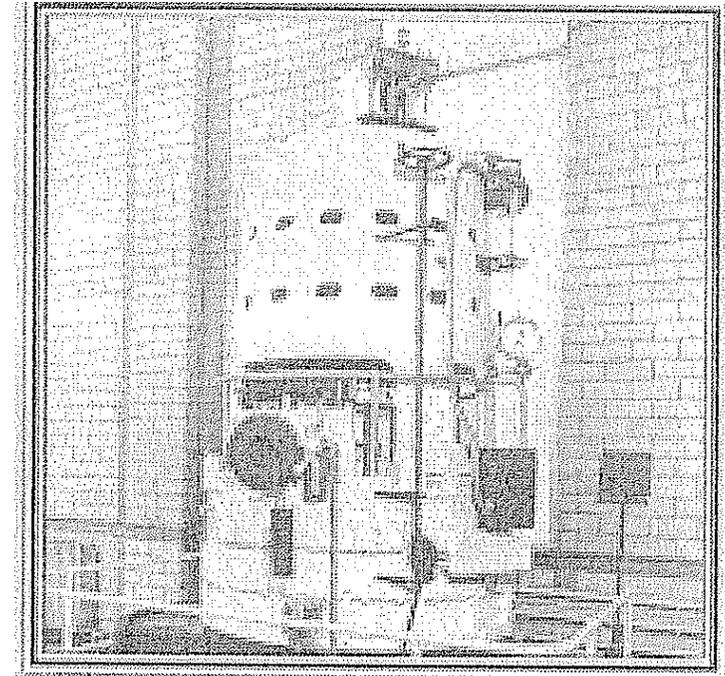
# Nécessité de matériaux pour hautes températures



Turbine à vapeur de C.Parsons (1887)



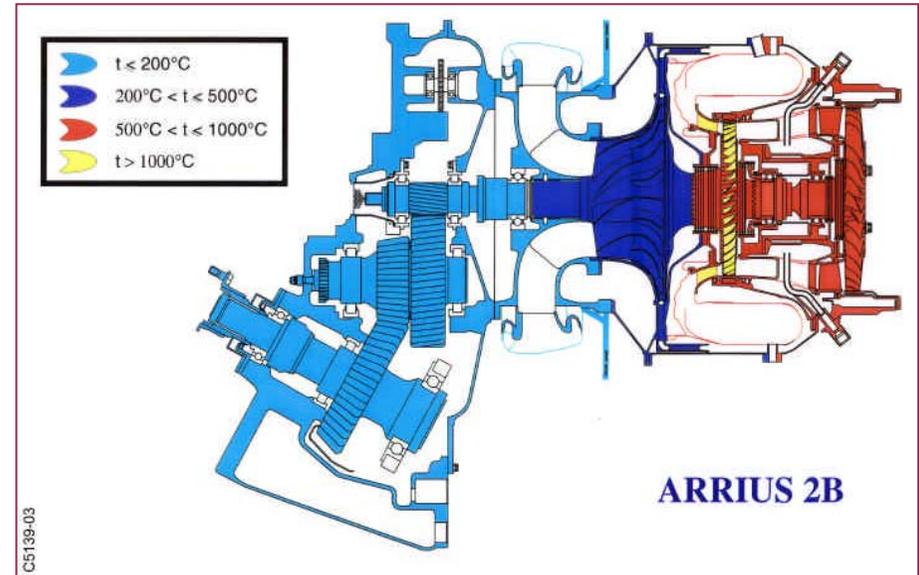
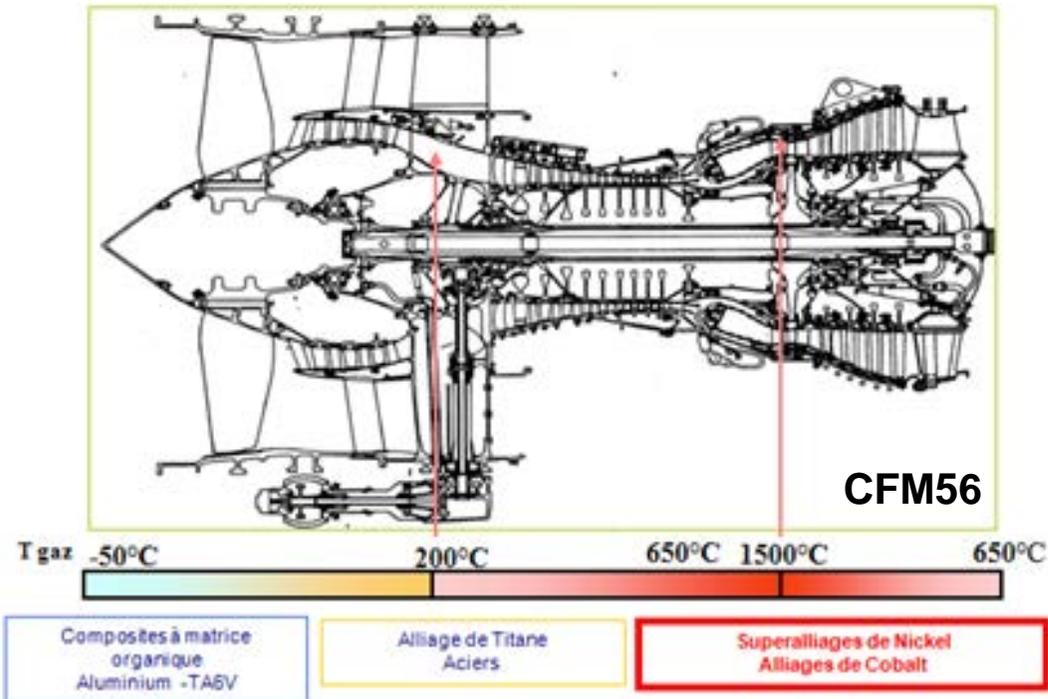
1er turboréacteur W2 de F.Whittle (1937)



The first vertical Curtis turbine placed in commercial service is now on permanent display at IPL's E.W. Stout Generating Station in Indianapolis.

1903

# Températures dans les moteurs modernes





# Le premier brevet « Superalliage »

Patented Feb. 9, 1926.

1,572,744

## UNITED STATES PATENT OFFICE.

PAUL D. MERICA, OF NEW YORK, N. Y., ASSIGNOR TO THE INTERNATIONAL NICKEL COMPANY, OF NEW YORK, N. Y., A CORPORATION OF NEW JERSEY.

NICKEL ALLOY AND METHOD OF MAKING THE SAME.

No Drawing.

Application filed June 26, 1923. Serial No. 647,911.

To all whom it may concern:

Be it known that I, PAUL D. MERICA, a citizen of the United States, residing in New York, in the county of New York and State of New York, have invented a new and useful Improvement in Nickel Alloys and Methods of Making the Same, of which the following is a full, clear, and exact description.

This invention relates to nickel alloys and method of making the same, and particularly to alloys of aluminum and nickel or of aluminum and Monel metal, which is a trade name for a natural nickel and copper alloy made by The International Nickel Company.

I have found that the addition of aluminum to nickel or nickel-bearing metals, such as Monel metal, has a great effect on the physical properties thereof. The resulting alloy has a high tensile strength and is highly resistant to erosion and corrosion. It is therefore particularly valuable for use in steam turbine blading or in other applications where these properties are desirable.

In the manufacture of this alloy, I take molten nickel or Monel metal and deoxidize it, preferably with magnesium. The deoxidized metal is then mixed with molten aluminum in the proper proportions. To facilitate a thorough mixing, I pour the principal melt, that is, the nickel or nickel-bearing metal, onto the aluminum. This pouring of the heavier metal onto the lighter insures thorough mixing and uniform composition.

The mixing of the metals produces a marked evolution of heat which raises the temperature of the ladle considerably. I utilize this extra heat by allowing the molten alloy to stand for a period of three to five minutes, thus giving the impurities an opportunity to rise to the surface and separate from the metal. The amount of heat evolved is roughly proportional to the percentage of aluminum added.

The clean metal is then poured into ingots which are reduced to shapes by the processes usual in nickel and Monel metal practice.

The surface of the ingots must be removed prior to rolling, and with an aluminum content of under 3% or 4% the surface may be chipped or planed off. When the aluminum content is higher, it is necessary to grind the ingots.

After heating and rolling, aluminum Monel alloys containing as much as 5% aluminum can be machined with ordinary tools.

The addition of aluminum increases both the hardness and tensile strength of the metal. The best mechanical properties are obtained with aluminum between 3% and 5%, although amounts above 1% are effective. The upper limit of the aluminum content depends largely on the properties desired. Good results may be had up to 10%, although there is great difficulty in grinding and reducing ingots containing so much aluminum. If the aluminum content is increased above 17%, the alloy is very brittle.

With an aluminum content between 3% and 5%, hot rolled rods may be produced with a true proportional limit of as high as 80,000 pounds per square inch, which would be reduced by dead annealing at 1650° F. to not less than 60,000 pounds per square inch. High temperature tests show that the alloy retains its strength very satisfactorily at 750° F., and in fact the percentage reduction in the proportional limit at this temperature as compared with ordinary temperatures is less than in the case of Monel metal. The resistance to corrosion is as great as, or greater than, in Monel metal.

The addition of carbon to the alloy between 0.1% and 0.5% exercises a marked effect in increasing the hardness and tensile strength.

While I prefer to use Monel metal, which is the natural alloy consisting of 68% to 70% nickel, a small percentage of iron and the remainder copper, I may use nickel and copper in other proportions, as, for example, 50% to 80% nickel and 20% to 40% copper, together with aluminum in the desired amount. The addition of 2.5% to 5% manganese is also desirable. The alloy apparently is not greatly affected by the presence of other metals in small amounts as may occur on account of impurities in the metals used.

While I have described the preferred embodiment of my invention, it will be understood that it is not limited thereto but may be otherwise embodied within the scope of the following claims.

I claim:

1. The method of making nickel alloys, which includes deoxidizing the principal

2

1,572,744

melt and then mixing it with molten aluminum.

2. The method of making nickel alloys, which includes deoxidizing the principal melt with magnesium and then mixing it with molten aluminum.

3. The method of making nickel alloys, which includes mixing the principal melt with aluminum and utilizing the evolved heat to maintain the alloy at or above a pouring temperature over a settling period, thereby giving impurities in the alloy time to separate therefrom.

4. The method of making nickel alloys, which includes deoxidizing the principal melt, mixing the principal melt with aluminum, and utilizing the evolved heat to maintain the alloy at or above a pouring temperature over a settling period, thereby giving impurities in the alloy time to separate therefrom.

5. The method of making nickel aluminum alloys, which includes pouring the nickel melt onto the aluminum.

6. An alloy containing the elements which go to make up Monel metal and aluminum, containing from 1% to 10% of aluminum.

7. An alloy containing the elements which go to make up Monel metal and aluminum, containing from 1% to 10% of aluminum and containing carbon from .1% to .5%.

8. An alloy containing 50-80% nickel, 20-40% copper, 1-10% aluminum, and 0.25-2.5% manganese.

9. An alloy containing 50-80% nickel, 20-40% copper, 1-10% aluminum, 0.25-2.5% manganese, and 0.1-0.5% carbon.

10. An alloy of nickel, copper and aluminum, wherein the content of nickel is in excess of 50% and the content of aluminum is not less than about 3% and not more than 17%, the predominant metal of the remaining content being copper.

11. An alloy of nickel, copper and aluminum, wherein the content of nickel is not less than 55%, the content of copper is not less than 18%, and the content of aluminum

is not less than about 3%, the three metals named forming the predominant percentages of the alloy.

12. An alloy of nickel, copper and aluminum, wherein the content of nickel is not substantially less than 50% and the content of aluminum is about 4% to 5%, the predominant metal of the remaining content being copper.

13. An alloy of nickel, copper and aluminum, wherein the content of nickel is 60% to 70% and the content of aluminum is 10% to 3%, the predominant metal of the remaining content being copper.

14. An alloy of nickel, copper and aluminum, wherein the content of nickel is in excess of 50% and the content of aluminum is not less than about 3% but is insufficient to destroy the malleability of the alloy for mechanical working, the predominant metal of the remaining content being copper.

15. An alloy of nickel, copper and aluminum, wherein the content of nickel is not less than 50% and the content of aluminum is between 1% and 17%, the remaining content consisting essentially of copper.

16. An alloy containing 1%-17% of aluminum, the remainder consisting essentially of nickel and copper with the nickel in excess of the copper, the copper being not less than 18%.

17. An alloy consisting essentially of 50%-80% nickel, 20%-40% copper, and 1%-10% aluminum.

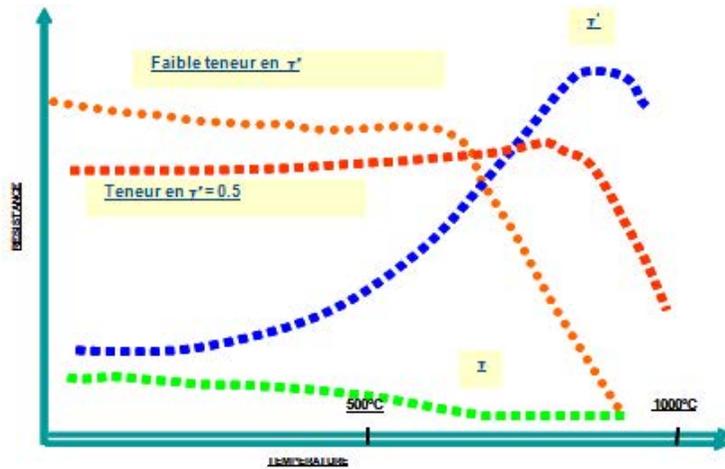
18. An alloy consisting essentially of 50%-80% nickel, 20%-40% copper, and 1%-10% aluminum, together with carbon not in excess of .5%.

19. An alloy containing the elements which go to make up Monel metal and aluminum containing from 1% to 10% of aluminum, together with carbon not in excess of .5%.

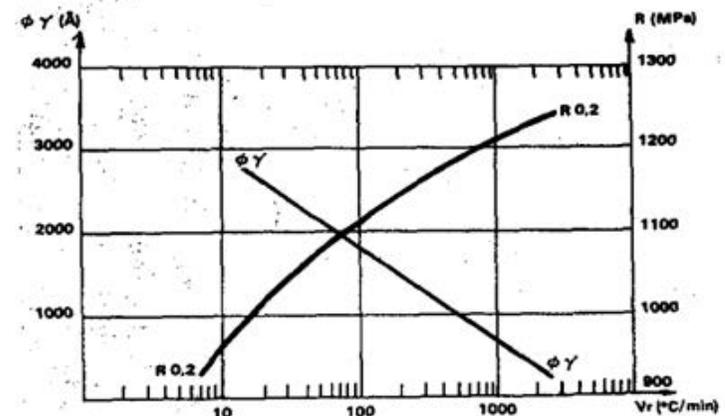
In testimony whereof I have hereunto set my hand.

PAUL D. MERICA.

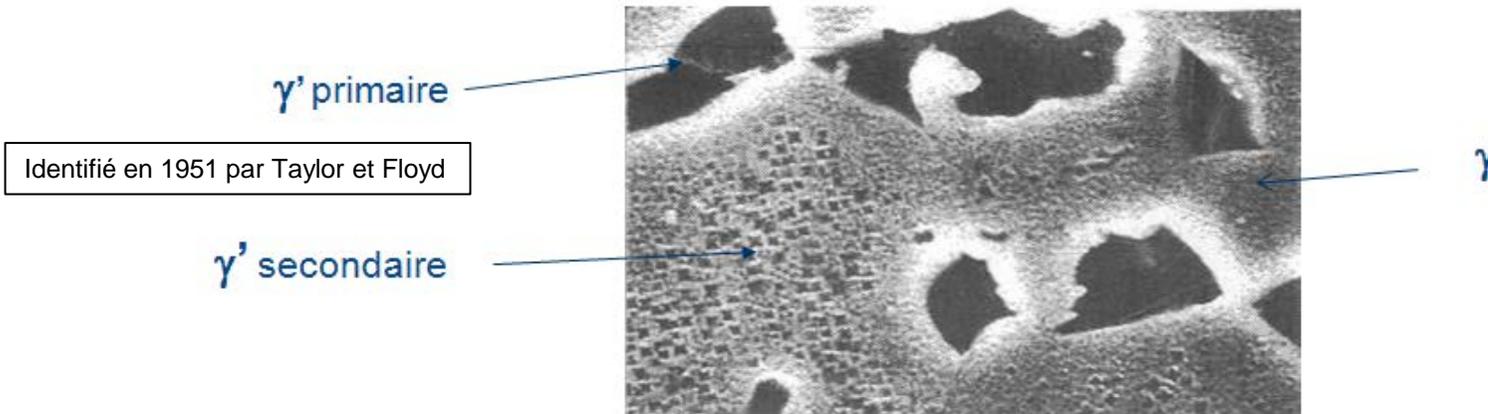
# Spécificité du durcissement des superalliages



Effet du taux de  $\gamma'$  sur la résistance

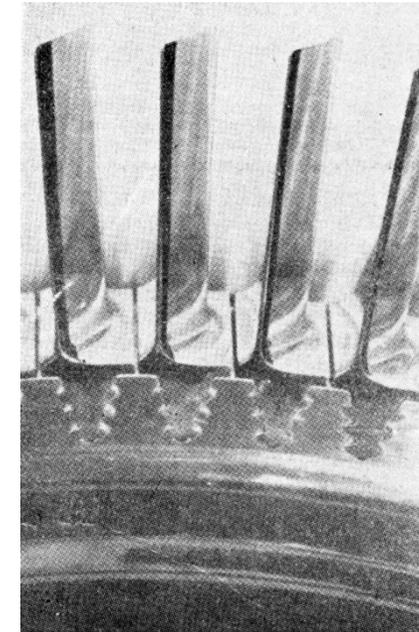
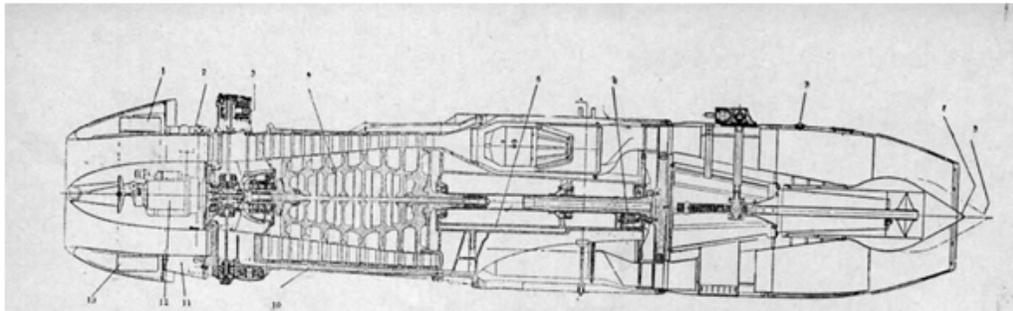


Relations entre vitesses de refroidissement, taille des  $\gamma'$  et R0,2



# Superalliages dans les moteurs d'avions

Le premier superalliage introduit dans les moteurs d'avions est le « TiNidur », dérivé de l'alliage P193 développé par la société allemande Krupp et utilisé pour la fabrication d'aubes de turbine forgées du JUMO004 de la société Junker (1936) qui équipera le Messerschmidt ME262 vers la fin de la 2<sup>e</sup> guerre mondiale

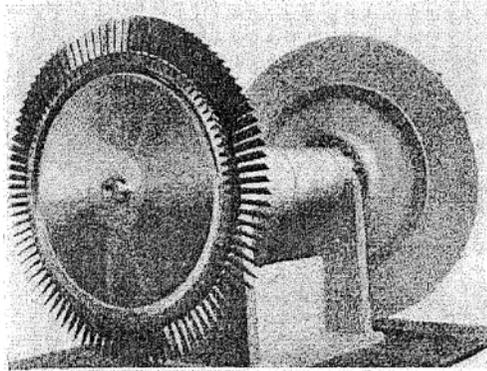


Composition : Fe – 30Ni – 15Cr- 2Ti – 0,8Si – 0,7Mn – 0,15C  
Al est remplacé par Ti pour le durcissement  $\eta$  ( $Ni_3Ti$ )

Cette composition sera optimisée par l'International Nickel Company aux USA pour développer l'A286, base d'une famille de superalliages FeNi.

# Superalliages dans les turboréacteurs

Parallèlement en UK, l'optimisation du Nimonic 80 par la société anglaise Wiggin permet de l'introduire dans le moteur Goblin De Havilland (1942) et d'augmenter sensiblement la température de la turbine: c'est le 1er véritable superalliage introduit dans les turboréacteurs juste après Guerre.



Composition: Ni - 20Cr - 2Ti - 1Al - jusqu'à 3Fe, 1Si et 1Mn  
Rupture en traction 1000MPa à 500° C

Advertisements FLIGHT NOVEMBER 21ST, 1945

## Nimonic 80

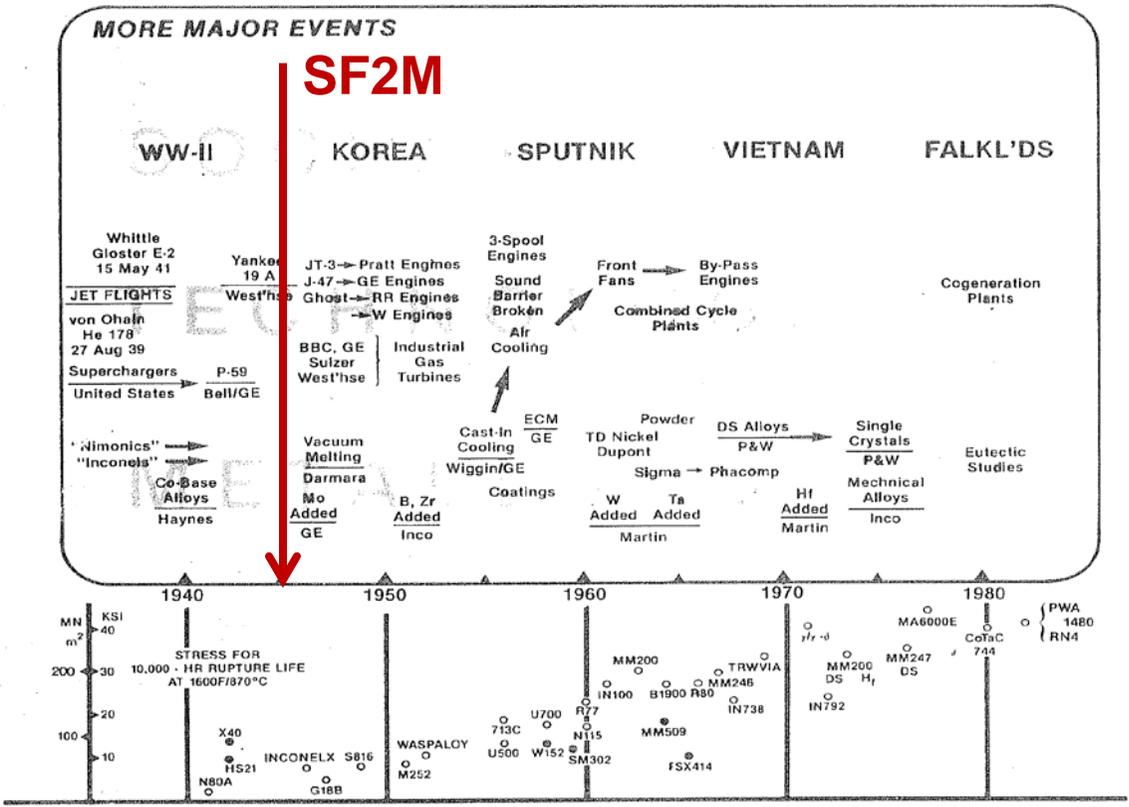
Nimonic 80\*, the new high-nickel, gas-turbine blading alloy that made jet-propelled aircraft a practicable proposition, is standardised for this purpose by all the leading engine makers because of its exceptional creep strength at red heat. Industrial progress often waits upon the introduction of new materials and many possible uses for Nimonic 80 will suggest themselves, particularly where great stresses at high temperatures are involved.

\*Nimonic 80 is obtainable as bar or blading and Nimonic 75 is sold in sheet form. Nimonic 80 and Nimonic 75 are Registered Trade Marks, and the alloys are the subjects of patent application.

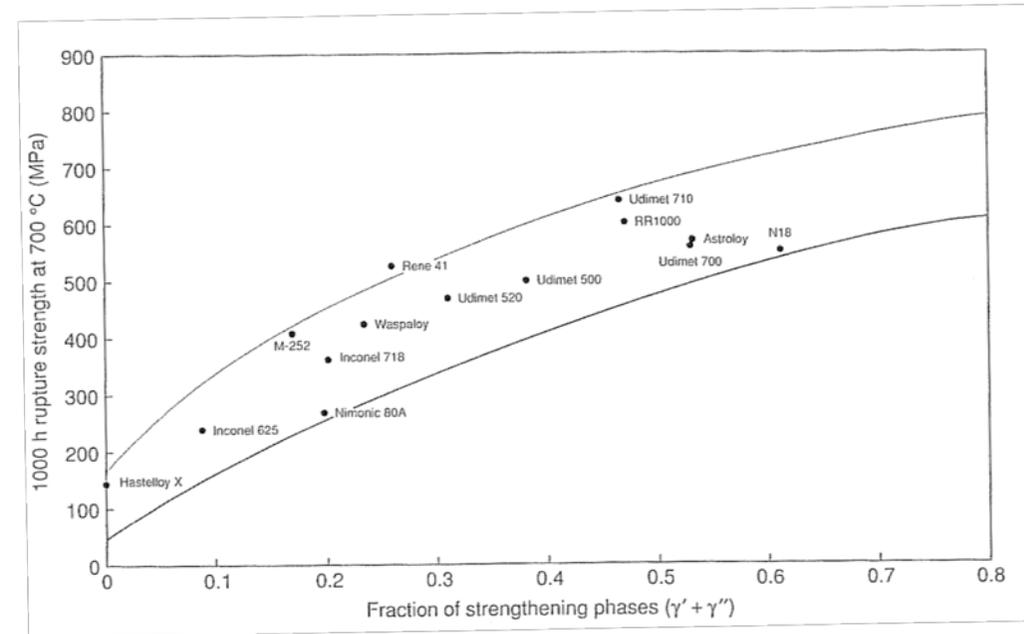
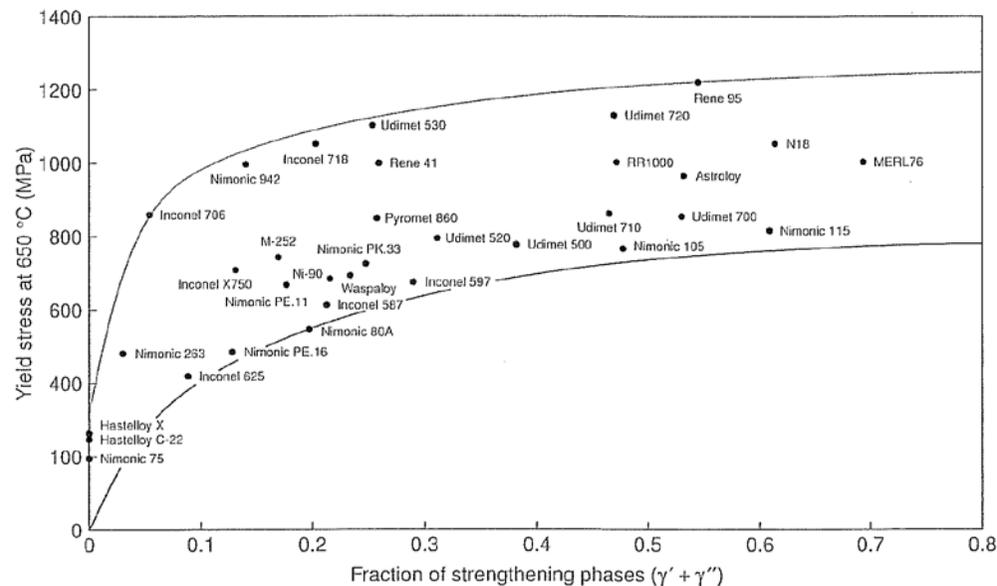
**Henry Wiggin and Company, Ltd.**  
Wiggin Street, Birmingham, 16

# Evolution des alliages base nickel au fil des événements

Des années 30 aux années 80, fort développement de nuances aux USA et en UK (Pilling et Merica déposent un brevet sur un alliage NiCrFeAl ,dès 1929, précurseur lointain de l'INCO718 (brevet de H Eiselstein - US 3 046 108 de 1962) et Allemagne par addition d'éléments rendue possible par les développements technologiques en métallurgie en particulier la coulée sous vide au début des années 50

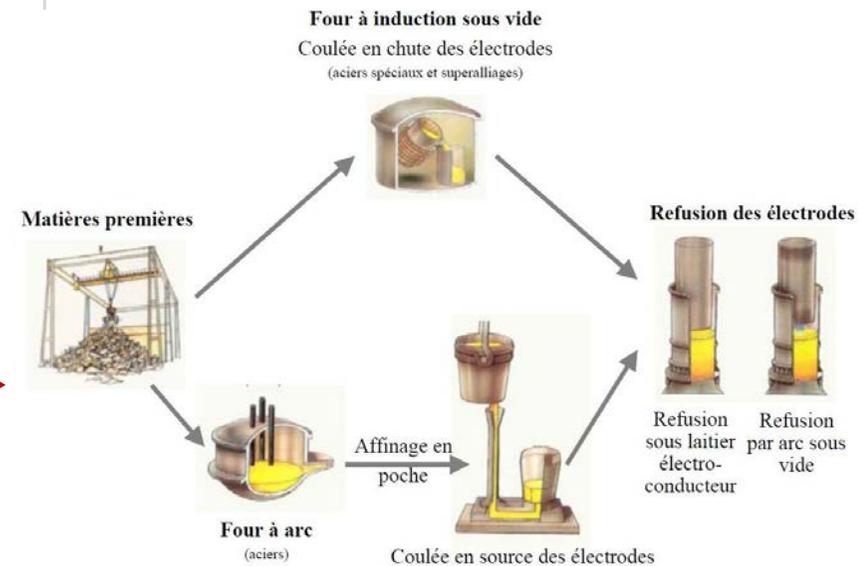
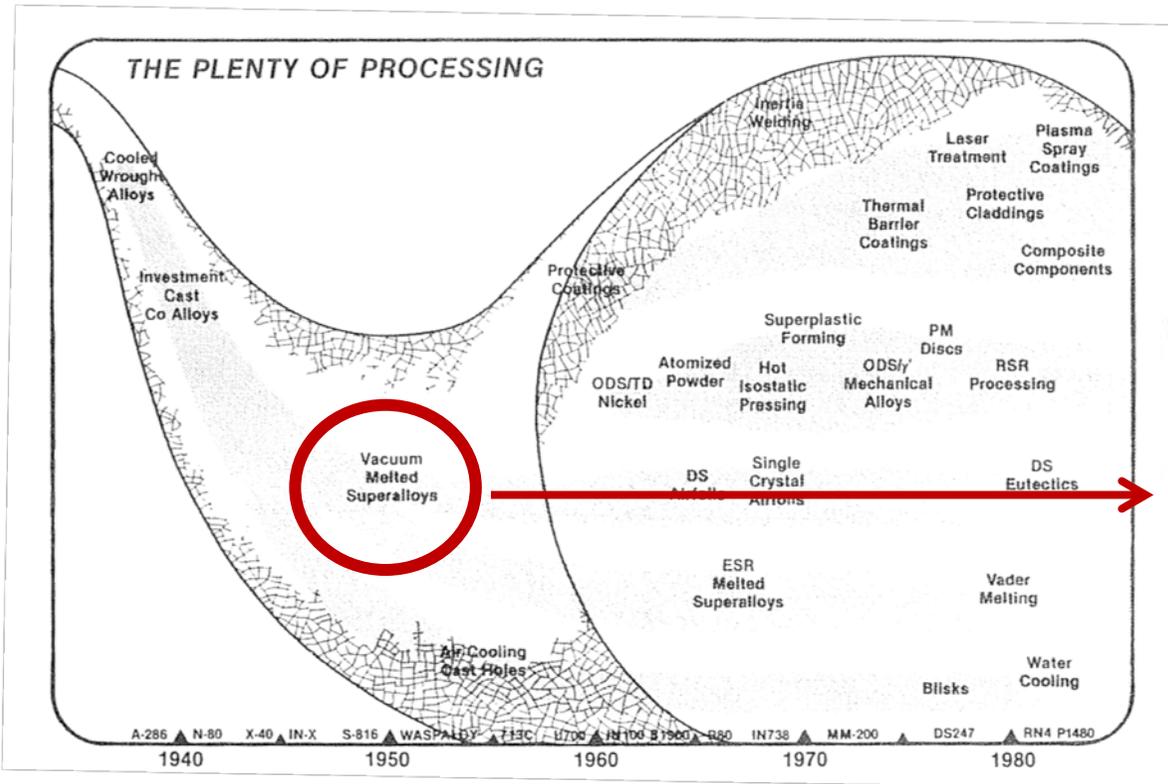


La possibilité d'augmenter significativement les taux des phases durcissantes  $\gamma'$  et  $\gamma''$  a permis d'augmenter considérablement la résistance statique à chaud des superalliages

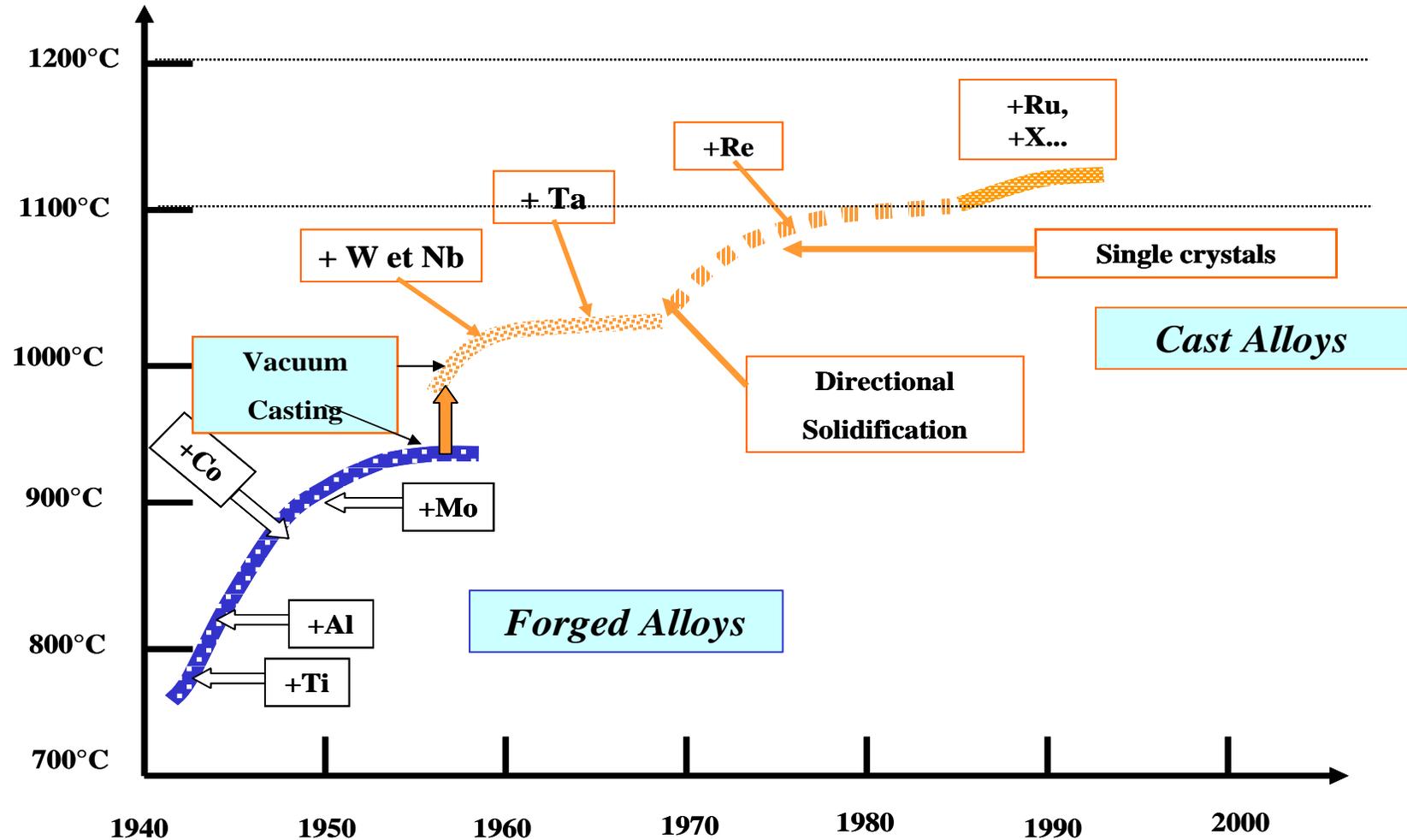


# L'explosion des procédés dans les alliages base nickel

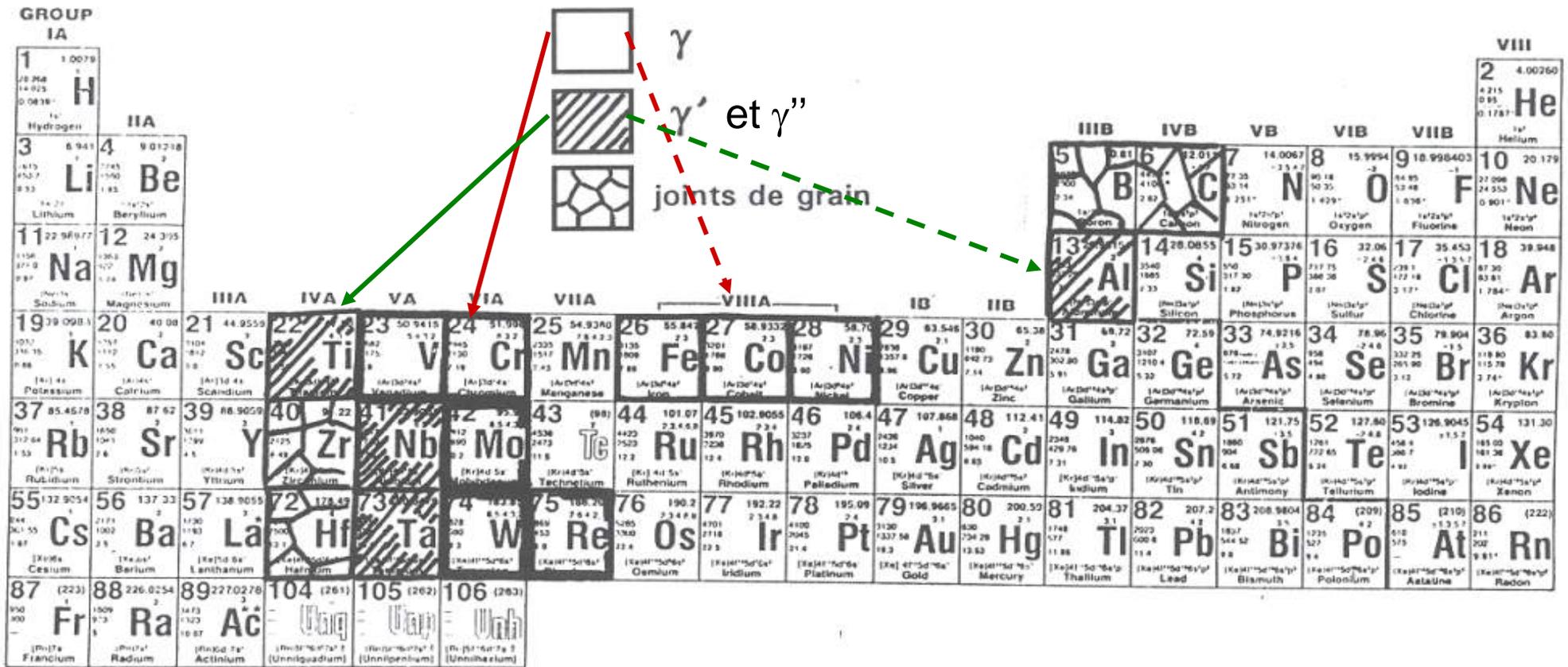
Des années 50 aux années 80, un immense effort de développement des procédés est accompagné d'une véritable « explosion » des superalliages surtout aux USA.  
En France, les travaux ne reprendront qu'en 1980 avec les besoins matériaux pour le Rafale



# Des alliages de plus en plus complexes

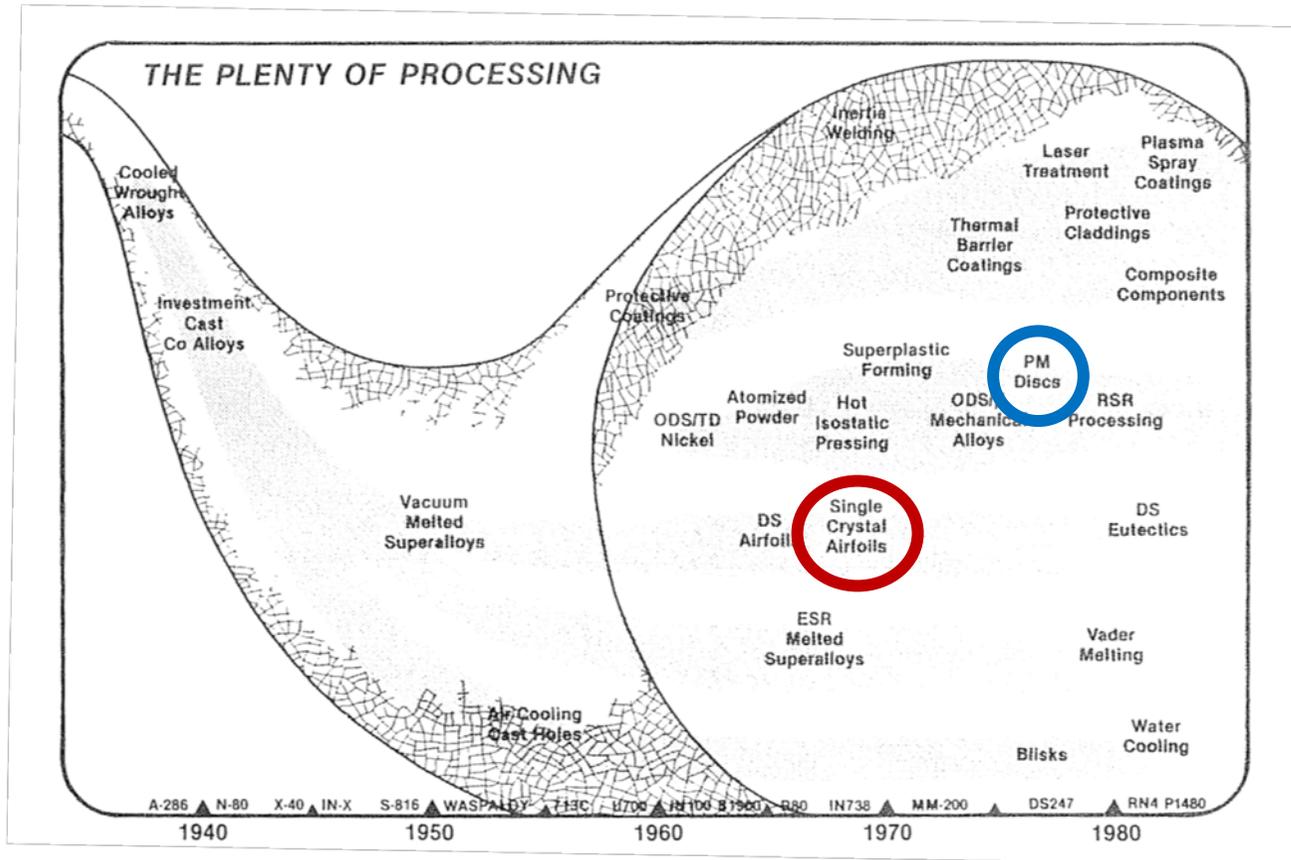


# Répartition des éléments constituant les alliages

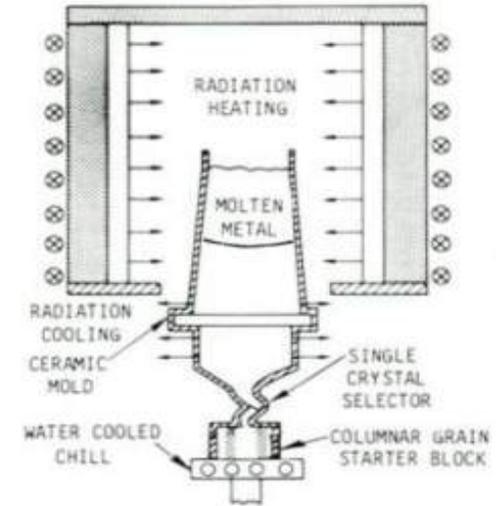
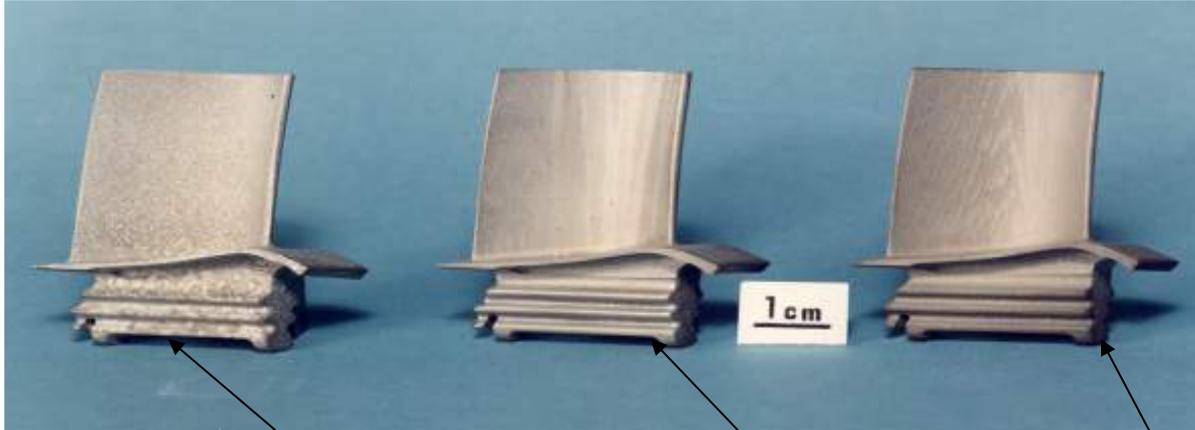


# Avancées majeures dans les alliages base nickel

La **solidification monocristalline** pour les alliages de fonderie et la **métallurgie des poudres** pour les alliages corroyés appliqués à l'échelle industrielle vont constituer un saut technologique dans les superalliages des années 1970-75

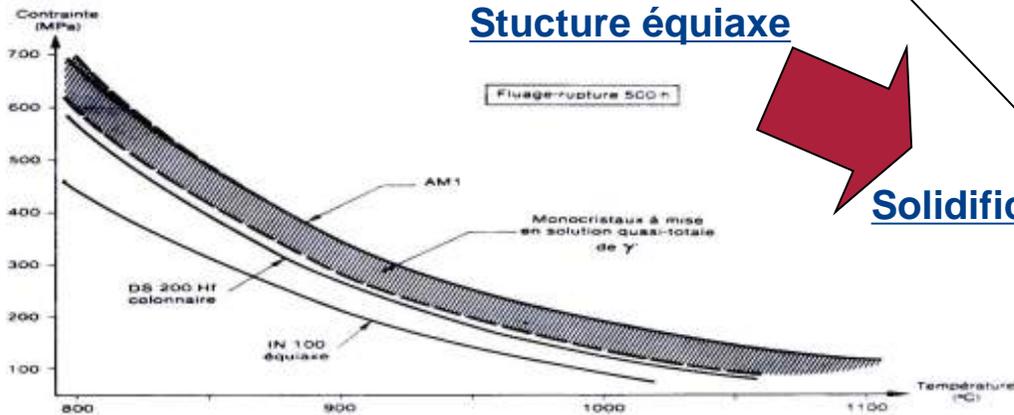


# Evolution des superalliages pour aubes de turbine HP



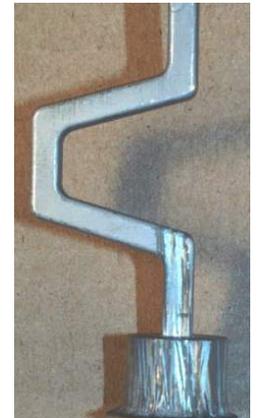
Four de solidification

Structure équiaxe



Solidification Dirigée

Sélecteur de grains

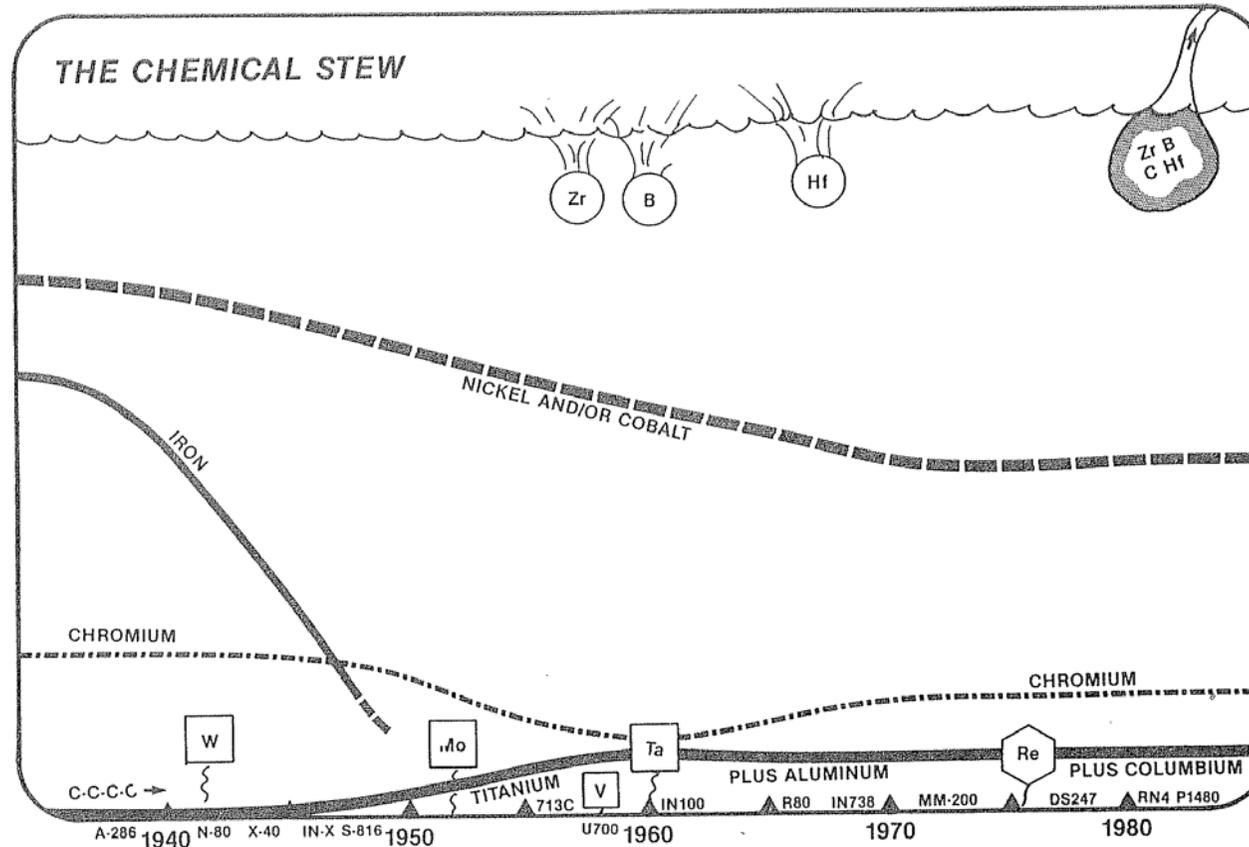


Monocristal

**Les superalliages monocristallins sont aujourd'hui mis en œuvre dans toutes les turbines HP**

# L'évolution de la chimie

Additions d'éléments entre 1950 et 1970 mais le développement de nouveaux procédés (ex solidification monocristalline) a entraîné le retrait de certains éléments depuis 1980



# La Métallurgie des poudres pour les disques très chargés

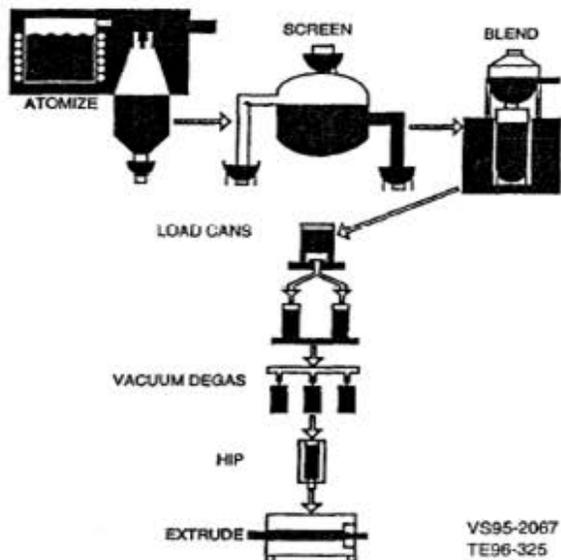
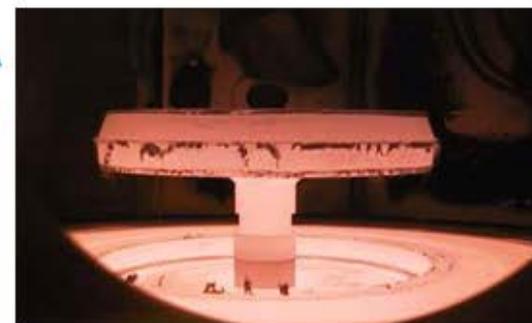
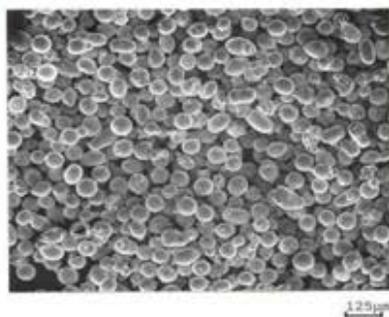


Figure 1: Process for producing HIP/extruded P/M billet.



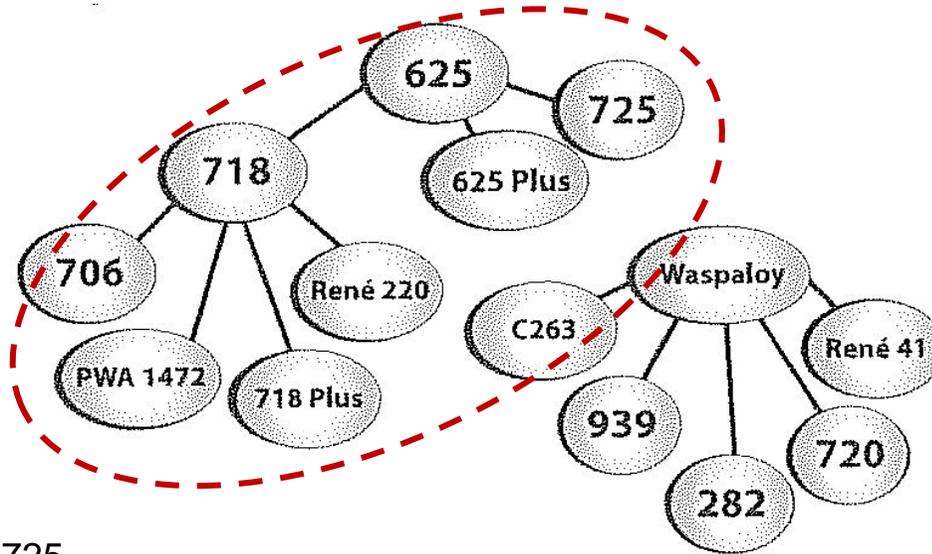
# Les superalliages «phares» : INCO718 et Waspaloy

Le **Waspaloy**, superalliage classique (durci par  $\gamma'$ ) a été breveté en 1960 (R Thielemann)  
 L'**INCO718** résulte de la découverte par H Eiselstein (Hungtington, rachetée par l'Internl. Nickel Company) du durcissement par introduction de Nb (phase  $\gamma''$ ) dans l'alliage 625.  
 Il a été breveté en 1962  
 L'INCO718 (et son prédécesseur l'INCO625) et le Waspaloy sont à l'origine d'une grande partie des superalliages forgés encore utilisés aujourd'hui



Herbert Eiselstein  
 Mort en 2011 à 92 ans

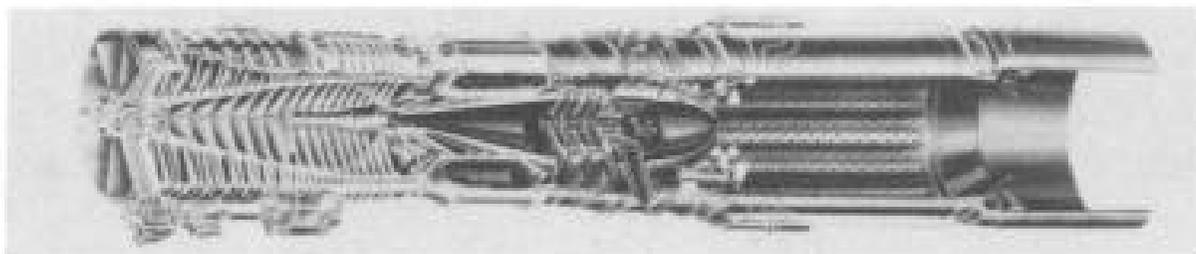
Inventeur du 625, 718, 706, 725...



Brevet de l'INCO718  
 Déposé le 24 juillet 1958

# Les premiers superalliages chez GE

## Materials Used in Early Engines



J93 Turbine Frame Rene' 41



### J79 Engine

Component	Compressor		Turbine	
	J79	J93	J79	J93
Blades	40355	A286	U500/M252	U700
Rotors	B5F5	Ti7-4/A286	A286/V57	Rene' 41
Frames/Casings	Chromoloy	Rene'41	A286	Rene'41

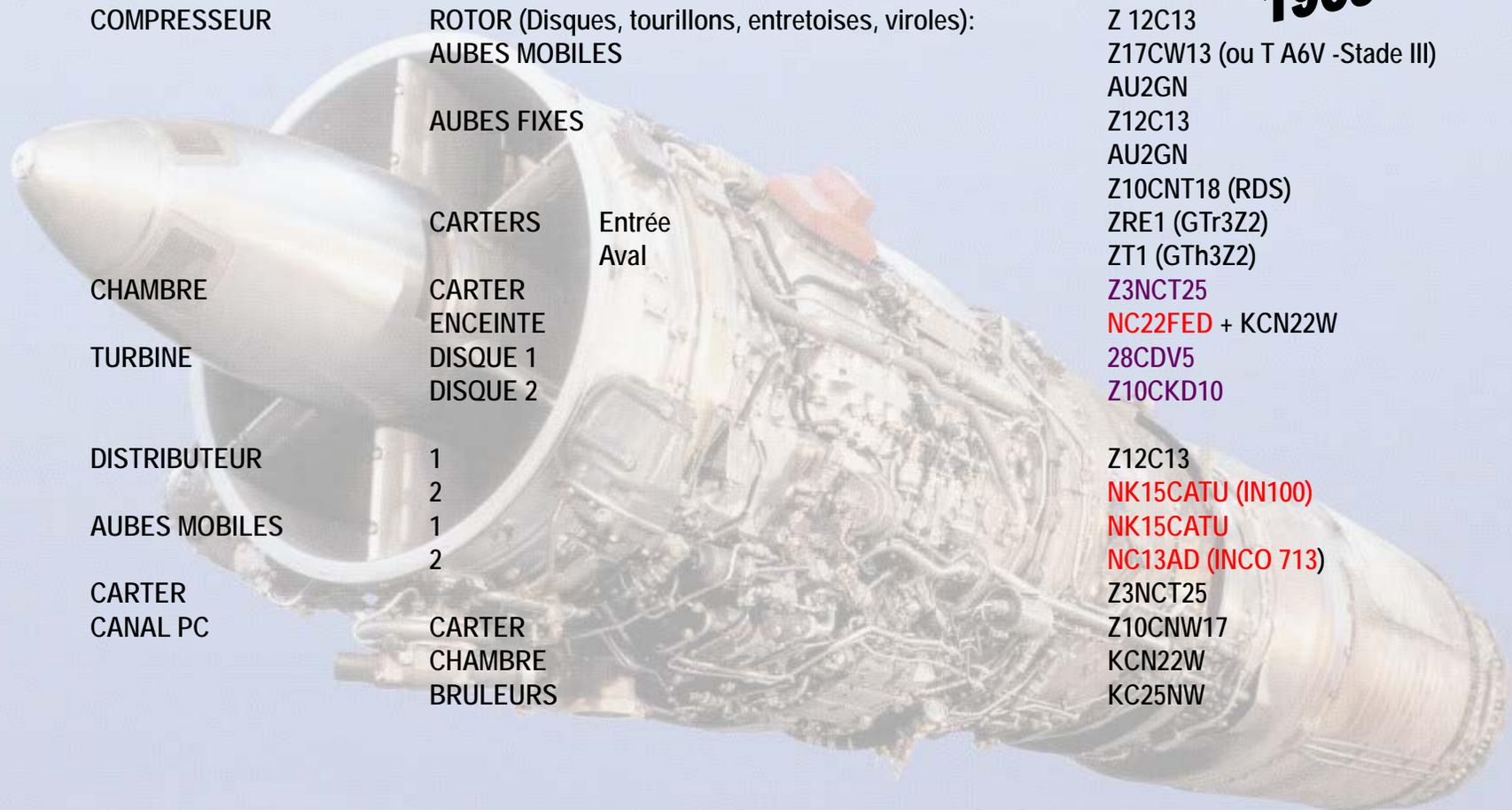
MAC 0 0000 01200

Welded Engine Frame Fabrication Prior To Machining Containing Alloy 718C Castings, Alloy 718 Outer Casing Skin and Inconel 722 Flanges, Struts, Etc.



# ATAR 9K50 - Matériaux principaux

**1969 - Mirage F1**



COMPRESSEUR

ROTOR (Disques, tourillons, entretoises, viroles):  
AUBES MOBILES

Z 12C13  
Z17CW13 (ou T A6V -Stade III)

AUBES FIXES

AU2GN

Z12C13

AU2GN

Z10CNT18 (RDS)

ZRE1 (GTr3Z2)

ZT1 (GTh3Z2)

CHAMBRE

CARTERS      Entrée  
Aval

Z3NCT25

NC22FED + KCN22W

TURBINE

CARTER  
ENCEINTE  
DISQUE 1  
DISQUE 2

28CDV5

Z10CKD10

DISTRIBUTEUR

1

Z12C13

NK15CATU (IN100)

AUBES MOBILES

2

NK15CATU

NC13AD (INCO 713)

1

2

CARTER  
CANAL PC

CARTER  
CHAMBRE  
BRULEURS

Z3NCT25

Z10CNW17

KCN22W

KC25NW

# M53 P2 Matériaux principaux

1985 - Mirage 2000



# M88-2 – Matériaux principaux

**1996 - Rafale**

COMPRESSEUR BP

ROTOR

Disque 1  
Disque 2 & 3

TA6V  
TA5CD4 (Ti17)  
TA6V

AUBES FIXES & MOBILES  
CARTER D'ENTREE  
CARTER ENVELOPPE

CARTER INTERMEDIAIRE  
CANAL FLUX FROID  
COMPRESSEUR HP

ROTOR 1

Disques

**NC19FeNb**  
TA6V  
TA6V  
PMR15  
TA5CD4 (Ti17)

CARTER AMONT  
CARTER AVAL  
DIFFUSEUR  
CHAMBRE  
CARTER DE CHAMBRE

Aubes mobiles et fixes

TA6Zr4DE (6242)  
**NK16CDTA (N18)**  
TA6Zr4DE  
Z12CNDV12  
**NC19FeNb (INCO718)**

TURBINE

DISQUES 1 & 2  
TOURILLON  
ARBRE  
AUBES MOBILES

1  
2  
1  
2

**NC19FeNb**  
KCN22W  
**NC19FeNb**  
**NK16CDTA**  
**NC19FeNb**  
Z12NKD18.8.5

AUBES FIXES

CARTER D'ECHAPPEMENT  
CANAL PC

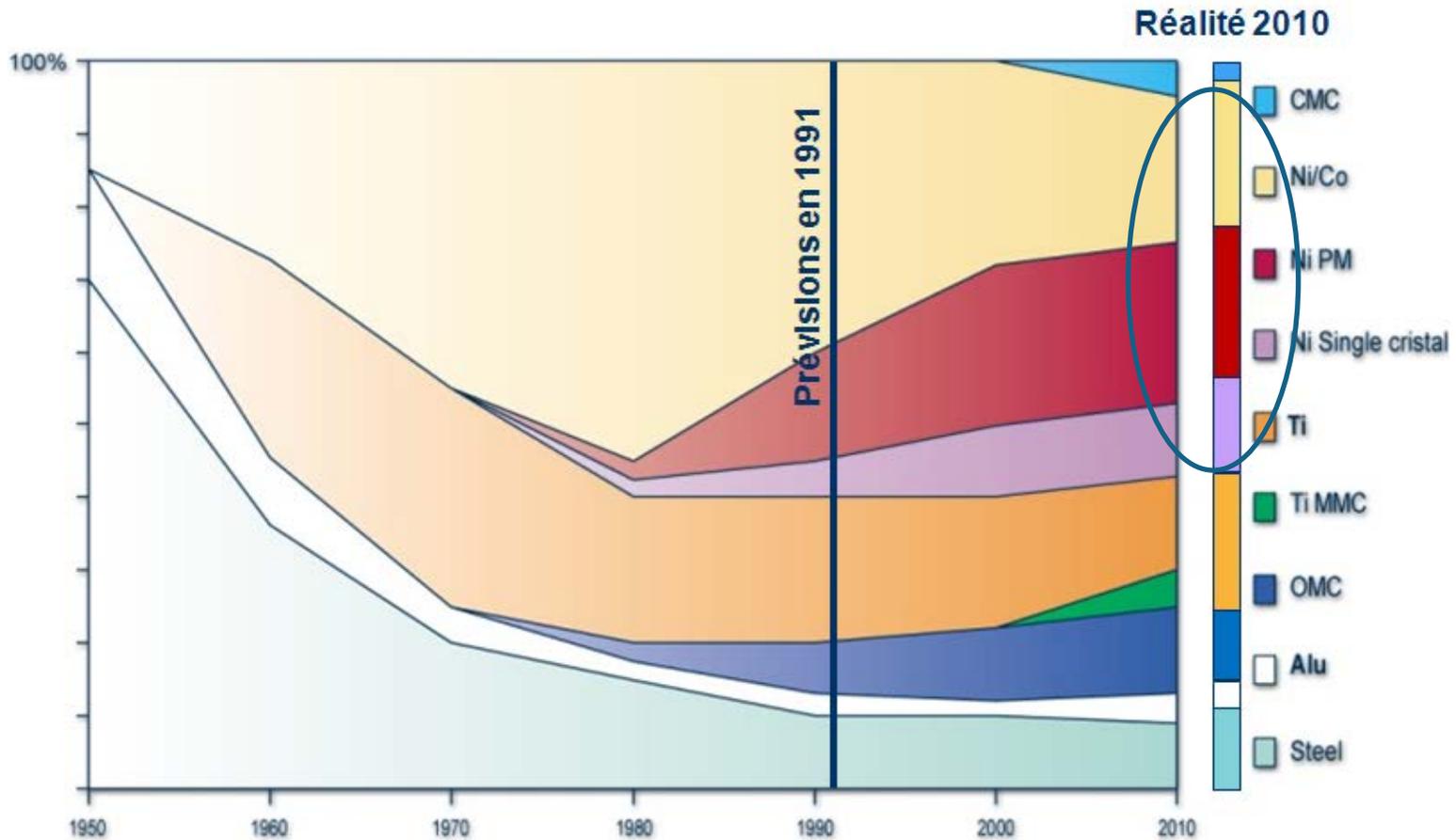
**NTa8CKWTA (AM1)**  
**NW12KCA + Hf (DS200Hf)**  
**NTa8CKWTA**

CHAMBRE PC  
TUYERE VOILETS FROIDS  
VOILETS CHAUDS

KC24NWTa  
NC19FeNb  
TA6V  
TA6Zr4DE (6242)  
KCN22W (HA188)  
Carbone SiC  
KCN22W

# L'évolution des superalliages de nickel depuis 1950

Développement de grande ampleur des superalliages depuis 1950  
→ ~50% de la masse d'un moteur

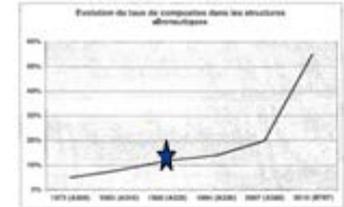


# Matériaux dans l'Aéronautique



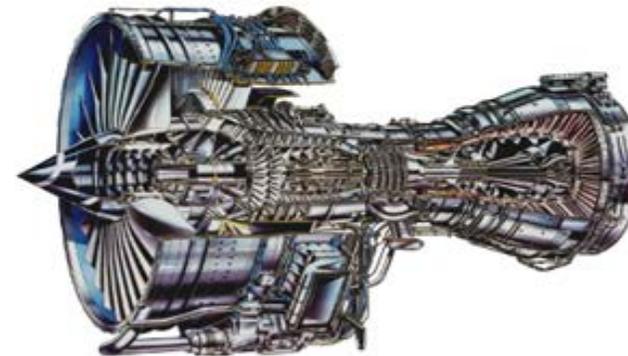
## CELLULES

- PIECES EN ALLIAGE D'ALUMINIUM 75 %
- PIECES EN ALLIAGE DE TITANE 10 %
- PIECES EN ACIER ET COMPOSITES 15%



## TURBOREACTEUR

- PIECES EN ALLIAGE DE NICKEL 45 %
- PIECES EN ALLIAGE DE TITANE 25 %
- PIECES EN ACIER 15 %
- PIECES EN ALLIAGE DE COBALT 6 %
- PIECES EN ALLIAGE D'ALUMINIUM 4 %
- PIECES COMPOSITES 5 %



# L'avenir des superalliages forgés dans l'Aéronautique

Les **superalliages forgés** offrent encore quelques pistes d'augmentation de résistance : ingénierie des joints de grains, multi structures, alliages base Ni-Co à double durcissement  $\gamma'$  , durcissement par d'autres phases ( $\eta$ )... Au-delà , les solutions hors superalliages base Ni n'apparaissent pas clairement

Besoin de matériaux résistant à des températures élevées ( $\rightarrow$  durcissement structural) avec de bonnes résistances statique (microstructure, durcissement) et cycliques (plasticité), montrant des capacités d'industrialisation (mise en forme et finition)



- Matériaux non métalliques (céramiques...) inadaptés
- Matériaux à renforcement (composites): problème de compatibilité avec la matrice ? (ex: incompatibilité matrice Ni / Fibres SiC)
- Aucun autre alliage réfractaire (base Cr, Nb, Mo ...) ne sera apte à offrir une telle palette de propriétés thermomécaniques



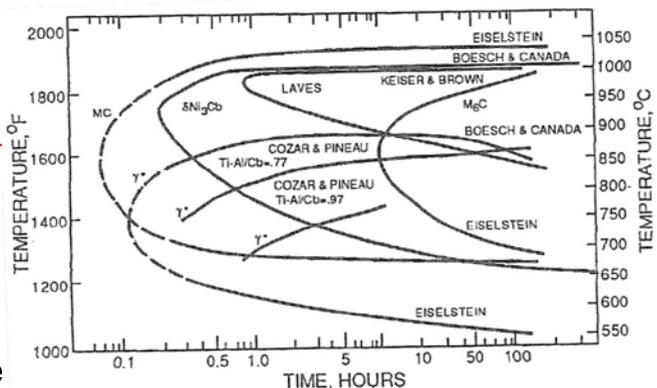
**Les superalliages base Ni sont destinés à être utilisés pour longtemps dans la fabrication des disques**

# L'INCO718 , un modèle de longévité

L'INCO 718 a fait l'objet depuis les années 60 de nombreuses études de base en parallèle à son introduction industrielle très rapide (ex Pratt et Whitney)

- **Etudes microstructurales** :  $\gamma''$  (Paulonis & al 1969) – morphologie compacte (Pineau - Cozar 1973) - phase  $\delta$  - phases de Laves carbo nitrures...

Diagramme TTT



- **Elaboration**

« White spots » (Mitchell), freckles..

- **Chimie** : effet de la teneur en Nb (Groh), de l'addition de Mg (Xie), de P, B, S et Si

- **Stabilité et tenue à chaud** : Loria, Radavitch, Barker, Wlodek, Andrieu..

- **Traitements thermo- mécaniques** : Revenu Direct (Krueger), vieillissements, gammes de forge, laminage circulaire...

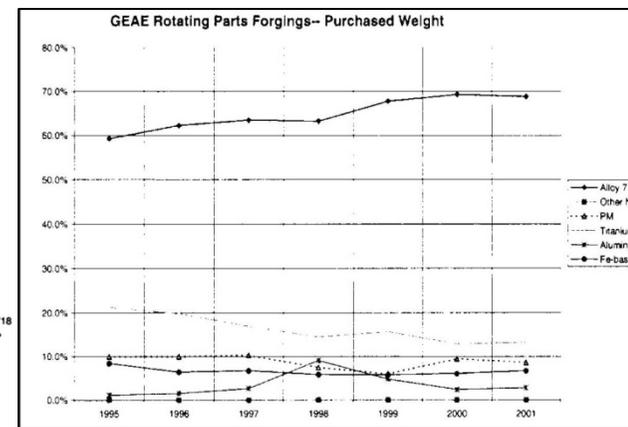
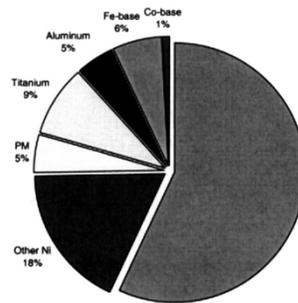
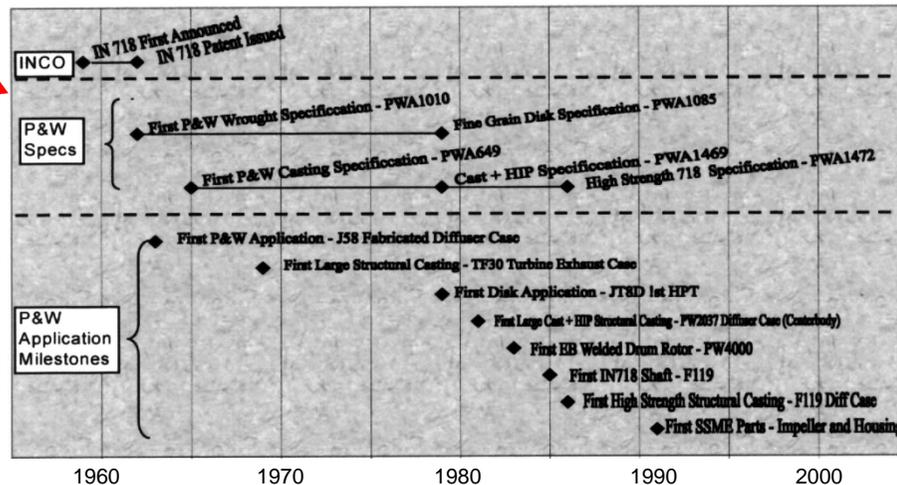
- **Applications cryogéniques** (Irving 1981), nucléaires, pétrolières...

- **Soudabilité, formabilité, usinabilité**

- **Mécanismes d'endommagement en service**

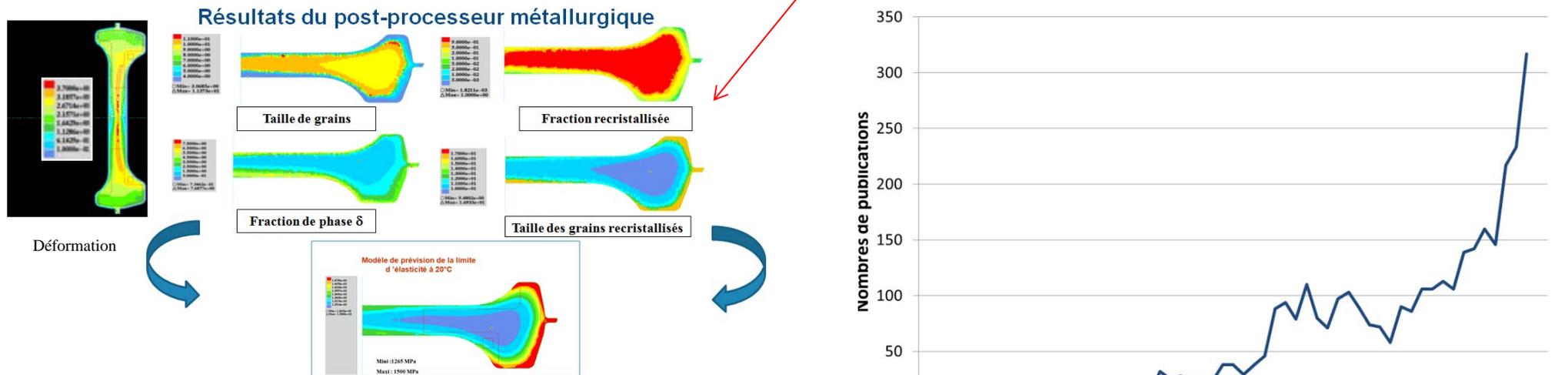
(mécanique et environnement)

L'INCO 718 représente aujourd'hui 70% des superalliages des turboréacteurs (ex GEAE)



# L'INCO 718 , un alliage d'avenir...

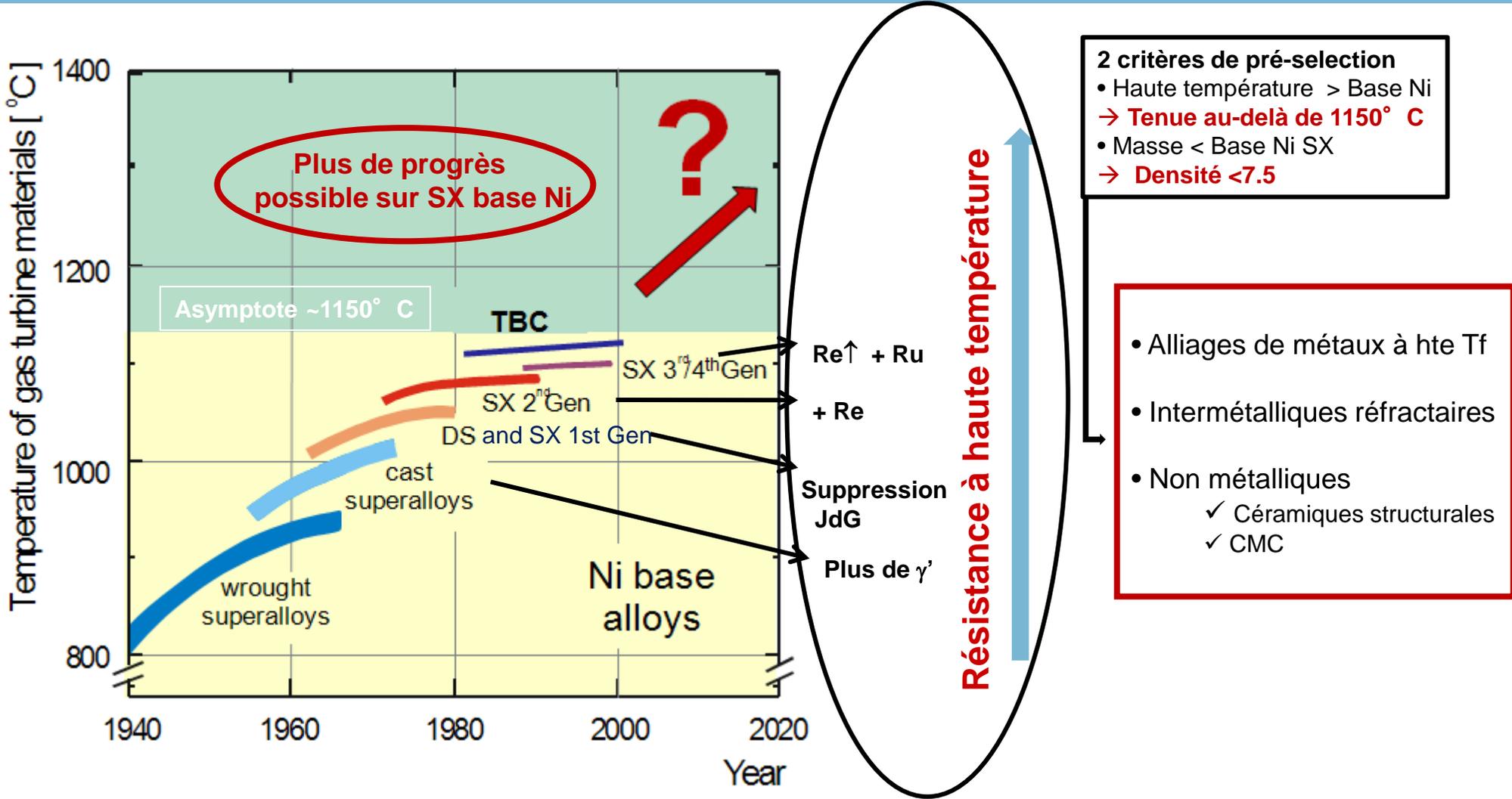
Au fil des années , la nuance a peu évolué en ce qui concerne sa composition chimique (elle-même associée aux modes de durcissement ) mais a été significativement améliorée en termes de propreté, de microstructure , de tenue mécanique grâce à une compréhension toujours plus poussée des mécanismes mis en jeu en parallèle au développement de moyens de mise en œuvre toujours plus précis. Sa capacité maximale en résistance et température est probablement atteinte  
Ces travaux ont permis en particulier de développer la **modélisation** de cet alliage , depuis son élaboration jusqu'aux modes de dégradation en passant par la mise en forme par forgeage et l'obtention de microstructures en adéquation avec les propriétés d'emploi .



Mais tout n'est pas compris dans cet alliage comme en témoigne la forte augmentation des **publications scientifiques** ces dernières années :

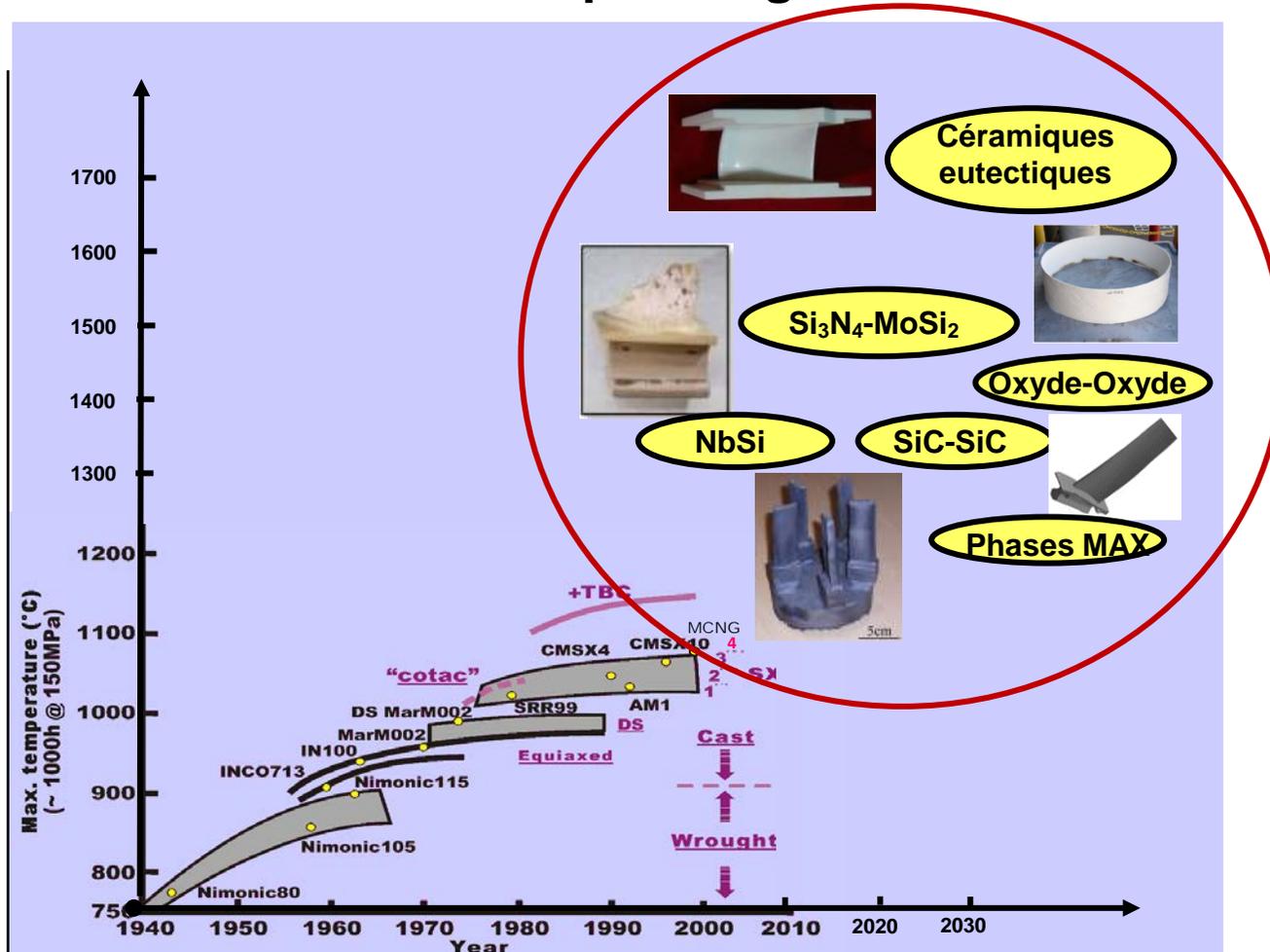
**L'INCO 718 serait-il toujours un alliage d'avenir ?**

# Au-delà des superalliages dans les hautes températures



# Les matériaux très chauds du Futur

## Matériaux au-delà des superalliages monocristallins



# Conclusion... les superalliages en 2030

