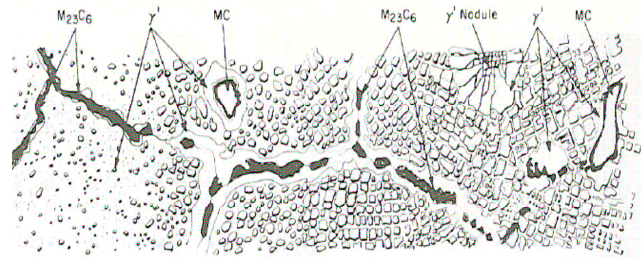
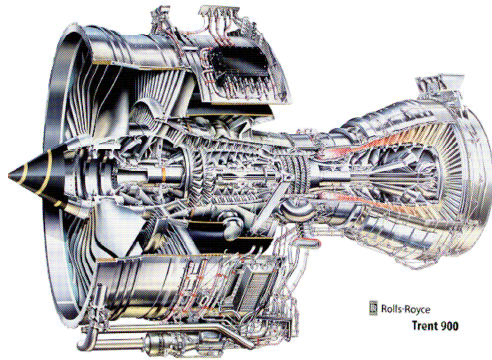


PRODOTTI METALLICI MULTI-FUNZIONALI E INNOVATIVI



Le superleghe

F. Bonollo

1

Le superleghe

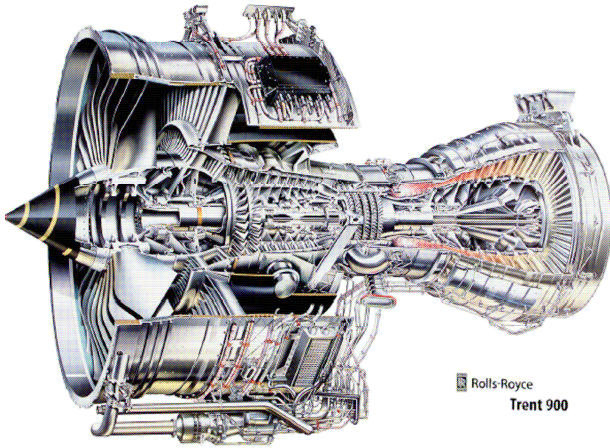
- 1** Introduzione
- 2** Tipologie principali
- 3** Superleghe a base Nichel
- 4** Superleghe a base Cobalto

2



Introduzione

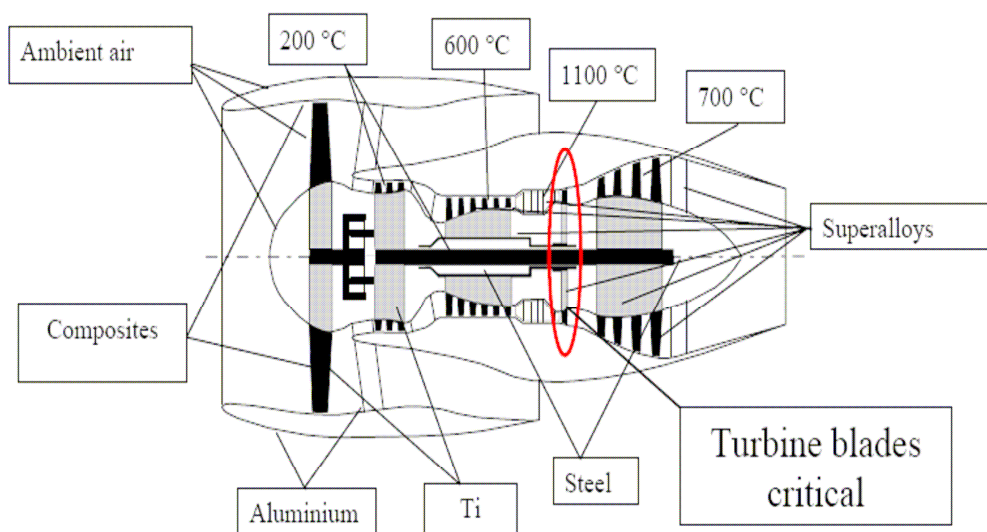
A Modern Aircraft Engine



3



Introduzione



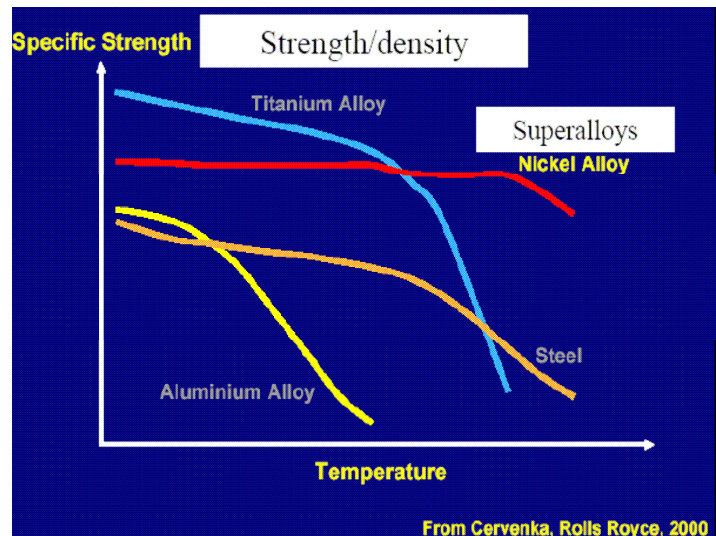
4



Introduzione

Selezione dei Materiali

- Requisiti meccanici differenziati
- Zone “fredde”: resistenza a fatica, rigidezza
- Zone “calde”: resistenza al creep
- Minimizzare comunque la densità:
'Specific Properties'



5



Introduzione

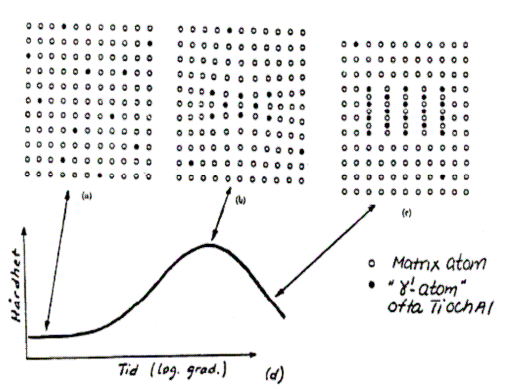
Superleghe

- Ad elevate temperature
 - resistenza a creep
 - resistenza all'ossidazione
- Rafforzamento
- Rafforzamento con stabilità termica
- Difficoltà di formatura
 - Fonderia
 - Powder metallurgy

6

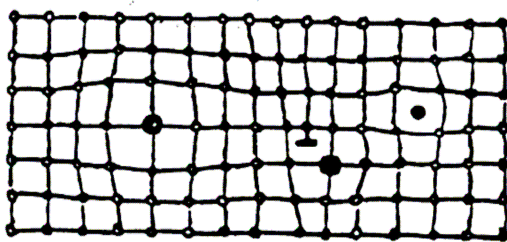


Introduzione



Rafforzamento
per precipitazione

- γ'
- γ''



Rafforzamento
per soluzione solida

7



Introduzione

Rafforzamento

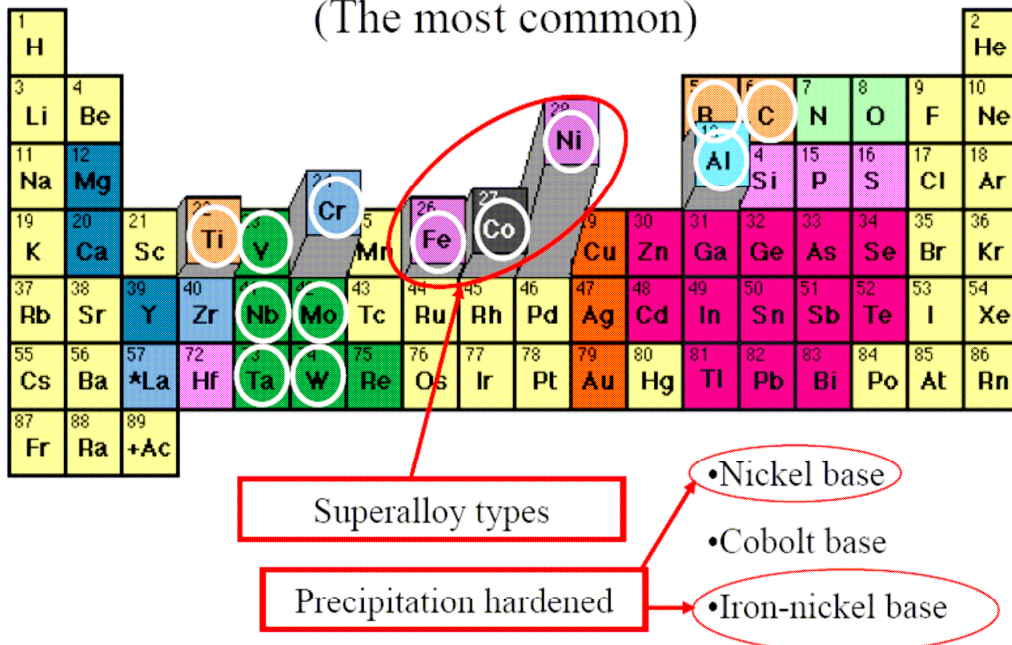
- Affinazione del grano
 - Resistenza meccanica
 - Resistenza al creep e ingrossamento del grano
 - Carburi a bordo grano per ridurre lo scorrimento
- Deformazione plastica – strain hardening

8

2 Tipologie principali

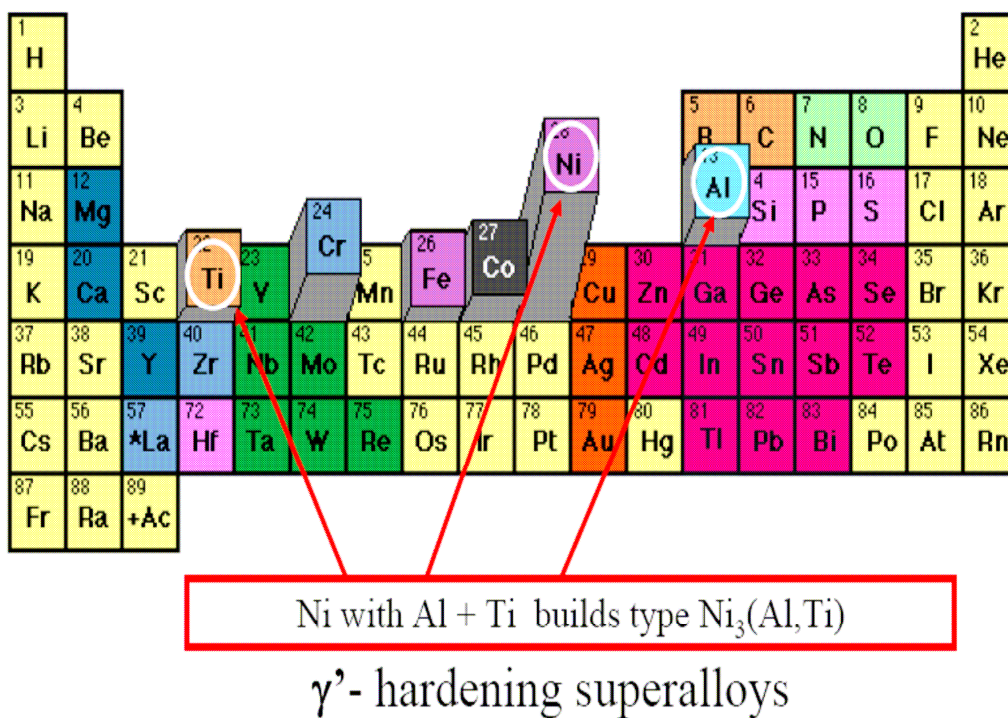
Elements in superalloys

(The most common)



9

2 Tipologie principali



10

2 Tipologie principali

Precipitation hardening elements

Periodic table showing elements that contribute to precipitation hardening. Elements highlighted include Ni, Nb, and Ta.

Ni with Nb + Ta builds type $\text{Ni}_3(\text{Nb,Ta})$

γ'' - hardening superalloys

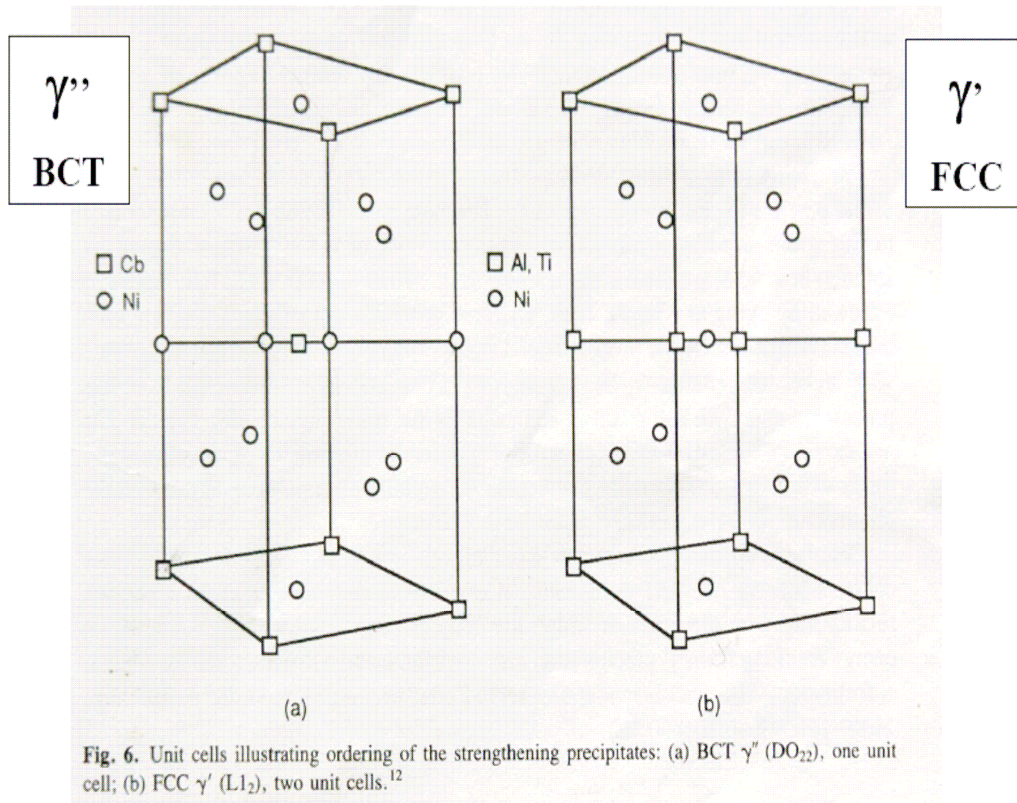
11

2 Tipologie principali

Phase	Chemical composition	Crystal structure	Type of precipitate
γ	(Ni) + Co, Cr, Mo, W	fcc-A1	Matrix phase
γ'	$\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$	fcc-L1 ₂	Coherent
γ''	Ni_3Nb	fcc-D0 ₂₂	Coherent
δ	Ni_3Nb	ortho-D0 _a	Incoherent
η	Ni_3Ti	hcp-D0 ₂₄	Incoherent
Carbides	MC, M ₂₃ C ₆ , M ₆ C, M ₇ C ₃		Incoherent
σ	(Fe,Mo) _x (Ni,Co) _y [x,y=1..7]	tetr-D8 _b	TCP
μ	(Fe,Co) ₇ (Mo,W) ₆	hR39	TCP
Laves	(Fe,Cr,Mn,Si) ₂ (Mo,Ti,Nb)	hP12	TCP

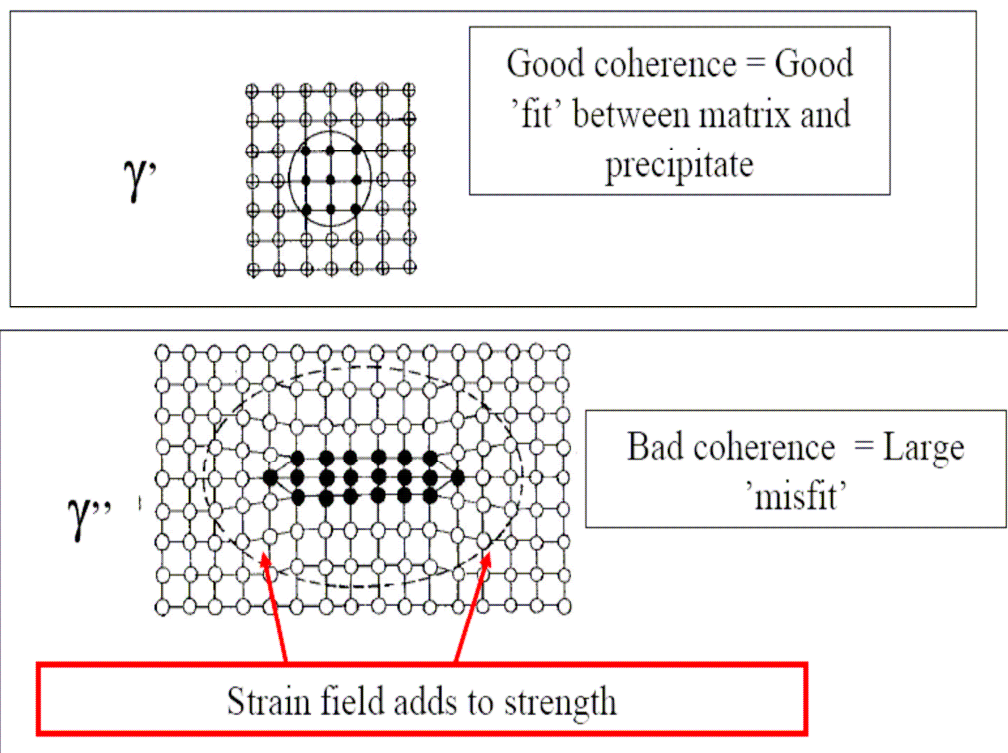
12

2 Tipologie principali



13

2 Tipologie principali



14

2 Tipologie principali

Superleghe rafforzate mediante γ'

- Coerenza dei precipitati γ'
 - Bassa energia superficiale
 - Bassa forza motrice per l'ingrossamento dei precipitati (e la perdita di rafforzamento)
 - Resistenza al creep
 - Stabilità termica
- Rafforzamento “rapido”
- γ' grossolano → resistenza al creep ad alta temperatura
- γ' fine → resistenza a bassa temperatura

15

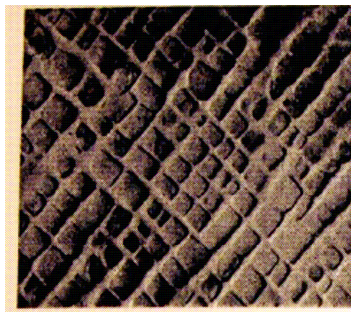
2 Tipologie principali

Superleghe rafforzate mediante γ''

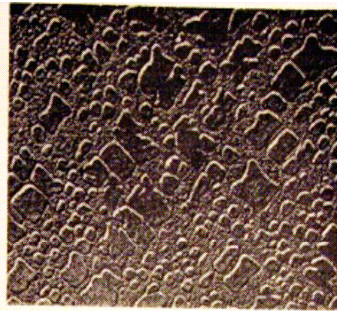
- Precipitati γ'' coerenti
 - Elevate energia di interfaccia (strain fields)
 - Elevata forza motrice per l'ingrossamento dei precipitati
 - γ'' grossolano → perdita di coerenza
 - Il campo di deformazione rende i precipitati più efficienti in termini di rafforzamento
- Sluggish hardening
- Perdita di resistenza a 650 °C

16

2 Tipologie principali



c. Typical Cubical γ' in IN-100 S-R Tested at 1500F (815C) 13,625X Mihalisin¹⁴



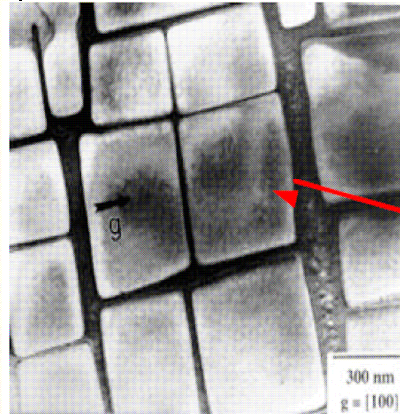
d. Fine, Medium and Coarse γ' in Heated-treated IN-738. 5,450X



g. Condensed γ' in U700 Aged 180 Days at 1900F (1040C) 545X



h. Dislocations Decorating γ' in U500 Tested at 1450F (790C). Transmission, 4,800X. Phillips¹⁶



$\text{Ni}_3\text{Al} (\gamma')$

17

2 Tipologie principali

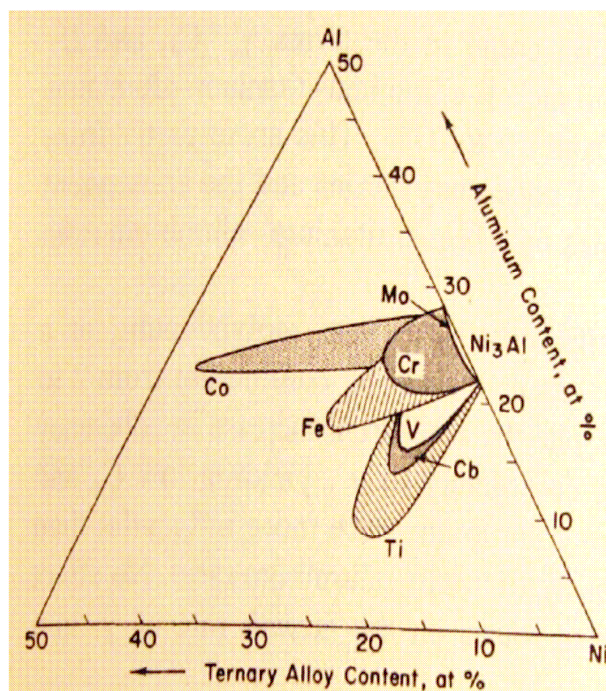


Fig. 5. Semischematic presentation of Ni_3Al solid-solution field at approximately 2100 °F (1100 °C) for various alloys.²

18

2 Tipologie principali

Microstructure design

- la frazione volumetrica di γ' è aumentata
 - la dimensione di γ' tipicamente intorno a 1mm
 - γ' è più “cubica”
 - Precipitazione secondaria di γ' molto fine
 - γ rafforzata per soluzione solida (Cr, Mo, W, Co, Fe, Ti, Al)
 - γ' ottenuta per trattamento di invecchiamento
- nelle superleghe a base Ni: $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ o $(\text{Ni, Co})_3(\text{Al,Ti})$

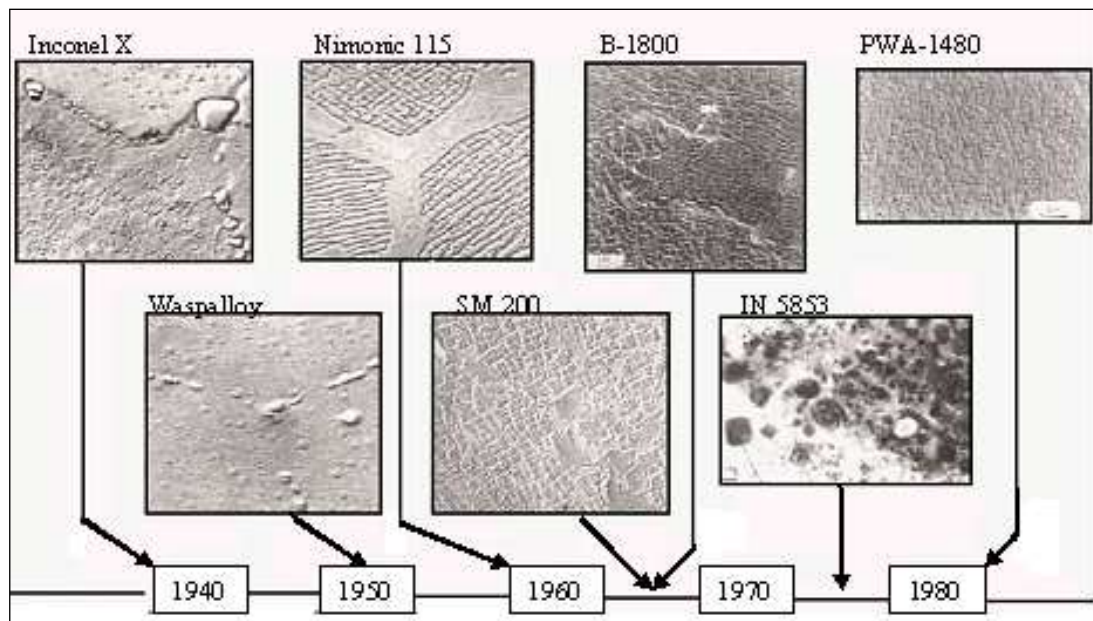
19

2 Tipologie principali

- Carburi: C compreso tra 0.02-0.2%
 - a bordo grano e all'interno
 - ottimizzazione della distribuzione
- In assenza di carburi: scorrimento a bordo grano
- “Catena” continua di carburi → perdita di resilienza
- “Catena” discontinua → ottimale

20

2 Tipologie principali



21

2 Tipologie principali

ELEMENTI	EFFETTI
Cromo	- aumenta la resistenza all'ossidazione e alla corrosione - forma carburi $M_{23}C_6$ e M_7C_3
Molibdeno Tungsteno	- induriscono per alligazione - promuovono la precipitazione delle fasi TCP (in particolare μ e σ) - formano i carburo M_6C e MC
Alluminio Titanio	- formano il composto intermetallico γ' [$Ni_3(Al,Ti)$] che indurisce per precipitazione e il carburo MC (soprattutto il Ti) - l'Al aumenta la resistenza all'ossidazione
Cobalto	innalza la temperatura di solubilizzazione di γ'
Boro Zirconio Afnio Magnesio	- inibiscono il coarsening dei carburi - incrementano la durezza del bordograno, la resistenza al creep e la duttilità Hf forma carburi MC e promuove la formazione di eutettici nelle leghe di getto
Carbonio	forma carburi MC, M_6C, $M_{23}C_6$
Niobio	formatori di precipitato Ni_3Nb (fase γ'') e il carburo MC
Tantalio	- indurisce per alligazione - forma carburi MC

22

3

Superleghe a base Nichel

Properties

- Silvery shiny appearance
- High toughness and ductility
- Good high and low temperature strength
- High oxidation resistance
- Good corrosion resistance
- Ferro-magnetic

Limitations

- Relatively high cost
- Not mixed with cheap alloying elements.



Crystal structure	FCC
Atomic number	28
Atomic weight	58.71
Density (g.cm ⁻³)	8.89
Melting point (°C)	1455

23

3

Superleghe a base Nichel

Nichel e leghe di Nichel

- 1) Nichel commercialmente puro
- 2) Leghe Nichel-Rame (Monel)
- 3) Leghe Nichel-Cromo
- 4) Superleghe a base Nichel
- 5) Superleghe a base Nichel-Ferro

24

3

Superleghe a base Nichel

Product form/alloy	Element (Wt.%)																
	Ni	Fe	Co	Cr	Mo	W	Ta	Nb	Al	Ti	V	C	B	Zr	Hf	Y	Re
<i>Cast/wrought</i>																	
In 718	50	30		18	3			5.2	0.6	0.8		0.05	0.006				
Waspaloy	58		13	19	4.3				1.3	3		0.08	0.006	0.06			
<i>Investment cast</i>																	
Rene 77	58		15	15	4.2				4.3	3.3		0.07	0.015	0.04			
Rene 80	60		9.5	14	4	4			3	5		0.17		0.03	0.8		
<i>Power metallurgy</i>																	
Rene 95	Bal		8.1	12.8	3.6	3.6		3.6	3.6	2.6		0.08	0.01	0.053			
N18	Bal		15.5	11.5	6.5				4.3	4.3		0.02	0.015		0.5		
IN 100	Bal		18.5	12.4	3.2				5	4.3	0.8	0.07	0.02	0.06			
Udimet 720	Bal		14.7	16	3	1.25			2	5		0.025	0.02	0.03			
<i>Cast single crystal</i>																	
CMSX-2	66		4.6	8	0.6	7.9	5.8		5.6	0.9		0.005					
CMSX-4	Bal		9	6	0.6	6	7		5.6	1					0.1		3
Rene N4	63		7.5	9.2	1.6	6	4	0.5	3.77	4.25							
PWA 1480	63		5	10		4	12		5	1.5							
PWA 1493 ^a	Bal		4.9	9	0	3.8	5		3.6	1		0.02	0.03	0.07	0	0.02	
			9	12	1.9	6.8	11.9		5.5	4.1		0.17	0.32	0.15	0.15	0.16	

^a Mo + Ta + W = or > 10%.

25

3

Superleghe a base Nichel

Superleghe a base Nichel

- Resistenza alle alte temperature (760-980°C).
- Buona resistenza alla corrosione.
- Buona resistenza all'ossidazione
- Microstrutture complesse (alliganti specifici)
- Componenti per aerei e veicoli spaziali
- Turbine a gas.
- Reattori nucleari, sottomarini.
- Impianti petrolchimici e di generazione energia

26

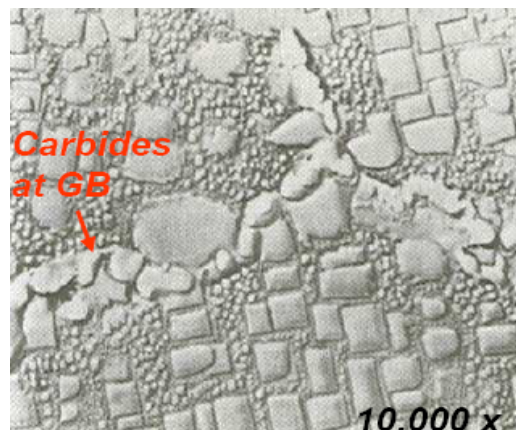
3

Superleghe a base Nichel

Fasi presenti nelle superleghe a base Ni:

- 1) γ – matrice austenitica continua
- 2) γ' – precipitato principale (cubico)
- 3) Carburi ($M_{23}C_6$ e MC)

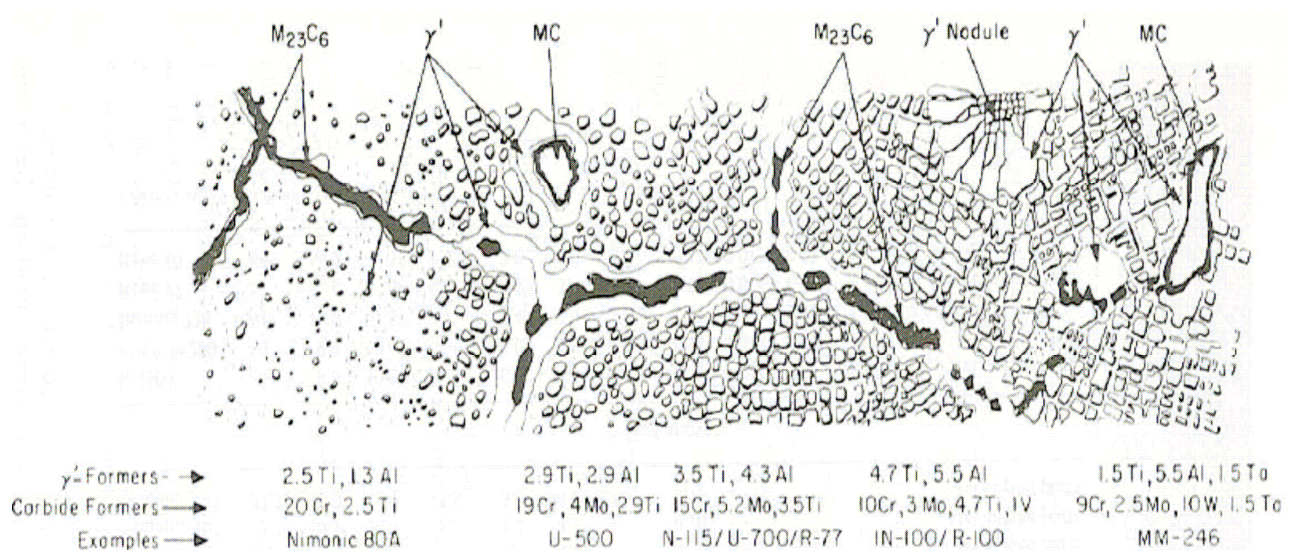
➔ a bordo grano: effetto su resistenza, duttilità, creep.



27

3

Superleghe a base Nichel



28

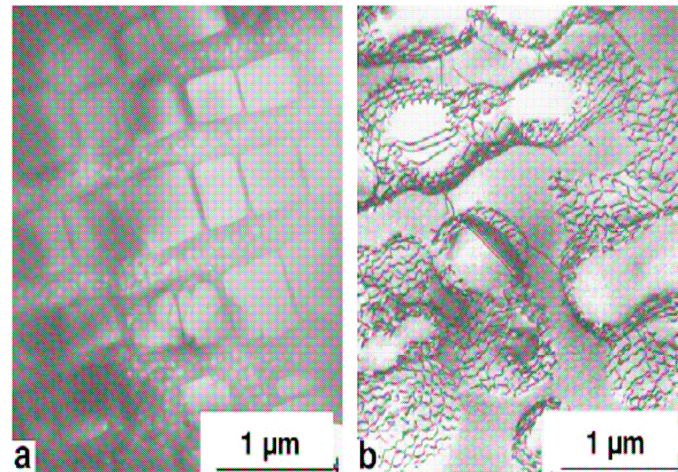


Fig. 6. Dark field TEM micrograph (a) showing initial microstructure of René 80 and (b) microstructure after LCF testing at 981 °C. Note the bimodal distribution of γ' in (a) and the interfacial dislocations in (b) which have been shown to be near-edge in character. The small precipitates have been consumed by the large ones during LCF testing at $\dot{\epsilon} = 0.46\%/min$ and $\Delta\epsilon_p = 0.196$ [28].

Superleghe a base Ni-Fe

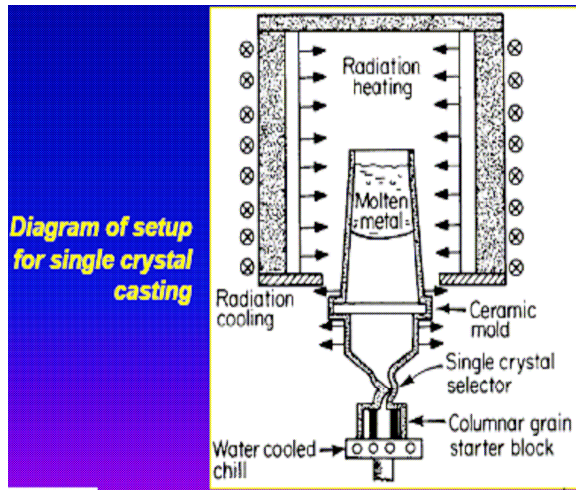
- Fe → diminuzione costi, abbassamento resistenza a caldo.
- 25-45%Ni e 15-60%Fe.
- Ni elevato: utilizzo fino a 815°C
- Microstruttura: matrice austenitica, rafforzata per soluzione solida (Mo, Cr) e per precipitazione (intermetallici a base Ti, Nb, Al)

3

Superleghe a base Nichel

Superleghe a base Ni

- Incremento della resistenza e del comportamento a caldo sfruttando la direzionalità dei grani o la presenza di un monocristallo

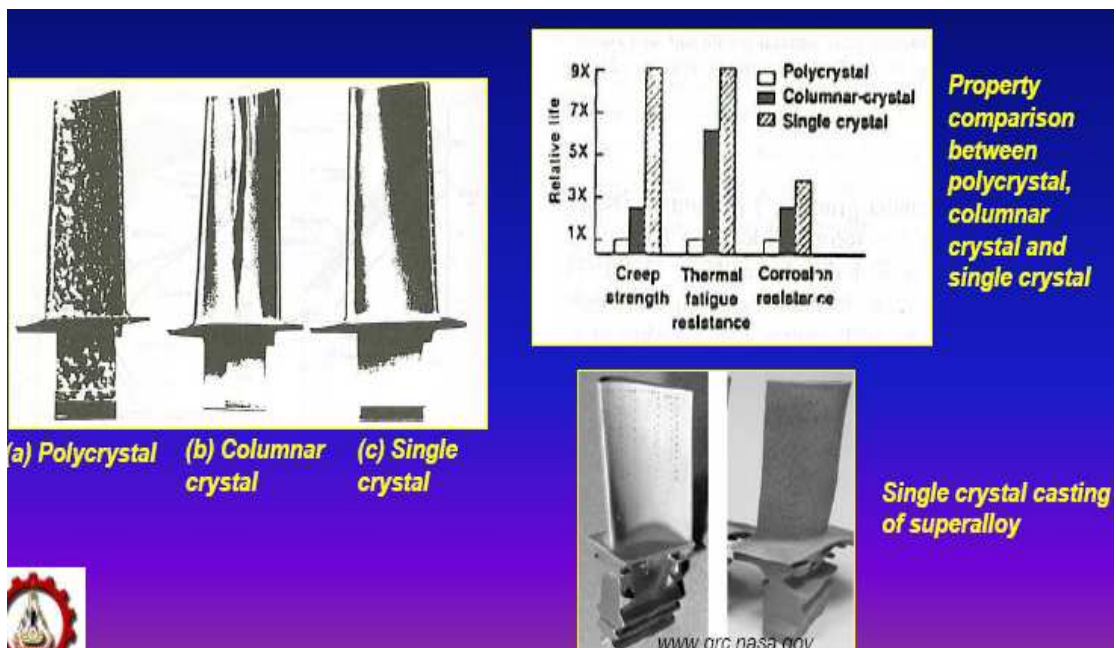


31

3

Superleghe a base Nichel

- Produzione di turbine a gas, con temperature di esercizio superiori di 50°C rispetto ai materiali “normali”



32

3

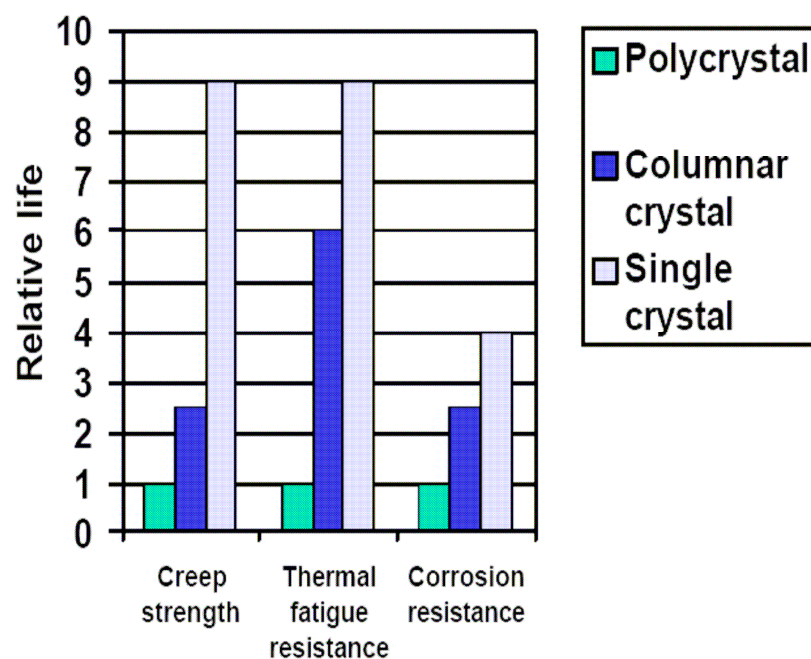
Superleghe a base Nichel

Alloy	Composition, %											
	Cr	Co	W	Mo	Ta	Nb	Ti	Al	Hf	B	Zr	C
Columnar grain alloys												
MAR-M200 + Hf	9	10	12			1.0	2.0	5.0	2.0	0.015	0.08	0.14
MAR-M246 + Hf	9	10	10	2.5	1.5		1.5	5.5	1.5	0.015	0.05	0.15
MAR-M247	8.4	10	10	0.6	3.0		1.0	5.5	1.4	0.015	0.05	0.15
Rene 80H	14	9.5	4	4			4.8	3.0	0.75	0.015	0.02	0.08
Single Crystal alloys												
PWA 1480	10	5	4		12		1.5	5				
PWA 1484 (3% Re)	5	10	6	2	8.7			5.6	0.1			
CMSX-2	8	5	8	0.6	6		1.0	5.5				
CMSX-3	8	5	8	0.6	6		1.0	5.5	0.15			
SRR99	8.5	5	9.5		2.8		2.2	5.5				

33

3

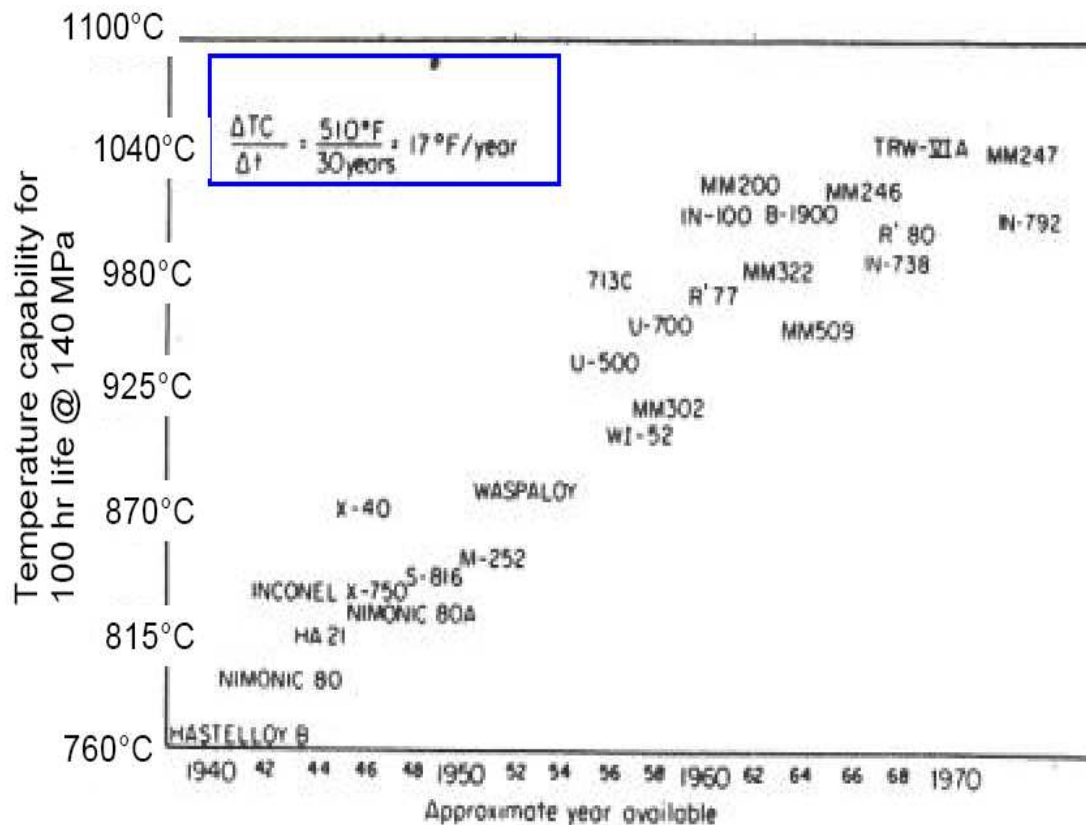
Superleghe a base Nichel



34

3

Superleghe a base Nichel



35

4

Superleghe a base Cobalto

- A temperatura ambiente: struttura esagonale compatta
- A 417°C → il Co passa a struttura FCC
- Composizione tipica:
 - 50-60 %Co, 20-30 %Cr, 5-10 %W, 0.1-1 %C
- Rafforzamento: soluzione solida e precipitazione di carburi
- Resistenza inferiore alle temperature intermedie
- Resistenza meccanica e alla corrosione a caldo fino a temperature di 980-1100°C
- Eventuale sostituzione delle superleghe a base Ni a temperature di 750°C
- Colabili in aria o in Ar

36

4

Superleghe a base Cobalto

Effect	Co-base	Ni-base
Solid-solution strengtheners	Nb, Cr, Mo, Ni, W, Ta	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta
Carbide forms: MC type M_7C_3 type $M_{23}C_6$ type M_6C type	Ti Cr Cr Mo, W	W, Ta, Ti, Mo, Nb Cr Cr, Mo, W Mo, W
Forms γ' $Ni_3(Al, Ti)$		Al, Ti
Oxidation resistance	Al, Cr, Ta	Al, Cr, Ta
Sulfidation resistance	Cr	Cr
Changes gb morphology, enhances creep-rupture properties	B, Zr	B, Zr

*If B present in large amounts, borides are formed