



R1060

Nederlands Instituut voor
Lastechniek

NIL PROJECT HOOGTEMPERATUURSOLDEREN

EEN LITERAATUURSTUDIE OVER DE EIGENSCHAPPEN,
HET REINIGEN EN HET HOOGTEMPERATUURSOLDEREN
VAN TITAN EN ENKELE TITANLEGERINGEN.

TC-I-A-392-88

Samengesteld door: K.M. Broek

Oktober 1988

NIL PROJECT HOOGTEMPERATUURSOLDEREN

**EEN LITERAATUURSTUDIE OVER DE EIGENSCHAPPEN,
HET REINIGEN EN HET HOOGTEMPERATUURSOLDEREN
VAN TITAN EN ENKELE TITANLEGERINGEN.**

TC-I-A-392-88

Samengesteld door: K.M. Broek

Oktober 1988

TC-I-A-392-88

EEN LITERATUURSTUDIE OVER DE EIGENSCHAPPEN,
HET REINIGEN EN HET HOOGTEMPERATUURSOLDEREN
VAN TITAN EN ENKELE TITANLEGERINGEN.

Samengesteld door: K.M. Broek

Namens de werkgroep "Hoogtemperatuursolderen van titaan en
titaanlegeringen" van de TC-I-A, bestaande uit:

A. Bolier	Depôt Straalmotoren KLu
M.W. Brieko	Energie-ond. Centrum Ned.
K.M. Broek en H.H. v.d. Sluis	Metaalinstituut TNO
W.H. Brouwer, A.F. Neuteboom en	
J.A. van Wel	FOM - Amsterdam
P. Hanenburg	Philips Machinefabriek
W. Kersbergen en W.J.J. Wolfis	FOM - Nieuwegein
G.A. Kool	NLR
J.H.F.G. Lipperts	Asea Brown Boveri
R. Peereboom	Vacuüm Soldeer Centrum
W.A. ter Schegget	AKZO Zoutchemie Ned.
G.W. Turk	H. Drijfhout & Zn.
J.M. v.d. Zel	Elephant Ceramics

Nederlands Instituut voor Lastechniek (N.I.L.)
Laan van Meerdervoort 2-B
2517 AJ Den Haag

28 oktober 1988

Het literatuuronderzoek werd uitgevoerd door het Metaalinstituut
TNO in opdracht van het Nederlands Instituut voor Lastechniek.

SAMENVATTING

Het gebruik van titaan en titaanlegeringen neemt nog steeds toe. De aantrekkelijkheid van deze materialen ligt in de gunstige sterkte-dichtheidsverhouding en in de uitstekende corrosie-eigenschappen. Het meest worden de ongelegeerde soorten en de legering Ti-6Al-4V toegepast. De praktische toepasbaarheid van een materiaal vereist mede geschikte verbindingstechnieken. De Technische Commissie I-A van het N.I.L. (TC-I-A) onderzoekt in haar huidige experimentele programma het hoogtemperatuursolderen van enkele titaansoorten. Het voorliggende rapport is bedoeld als ondersteuning van dit onderzoek. De volgende onderwerpen komen aan de orde: de eigenschappen van titaan en zijn legeringen, de aan het solderen voorafgaande reinigingsstappen en tenslotte het hoogtemperatuursolderen met een overzicht van de in de literatuur genoemde soldeermaterialen voor titaan. In de bespreking wordt een verband gelegd tussen de in de literatuur gevonden gegevens en de uitvoering van het experimentele programma.

Symbolen en afkortingen

E	- elasticiteitsmodulus
ELI	- extra low interstitials
G	- glijdingsmodulus
KSW	- kerfslagwaarde
liq	- liquidus
LME	- liquid metal embrittlement
MAC	- maximaal aanvaarde concentratie
MEK	- methyl-ethyl-keton
p.a.	- pro analyse
$R_{0,2}$	- rekgrens
R_m	- treksterkte
s.m.	- soortelijke massa
sol	- solidus
t	- tijd
T	- temperatuur
T_{op1}	- oplosloeitemperatuur
T_{prec}	- precipitatie temperatuur

	Samenvatting	1
	Symbolen en afkortingen	2
	Inhoud	3
1	INLEIDING	4
2	TITAAAN EN ZIJN LEGERINGEN	5
2.1	Classificatie	5
2.2	Basis-eigenschappen	10
2.3	Warmtebehandelingen	13
2.4	Corrosie-eigenschappen	17
3	REINIGINGSMETHODEN	22
4	HET SOLDEREN VAN TITAAAN EN ZIJN LEGERINGEN	31
4.1	Het solderen	31
4.2	Zilverbasissoldeermateriaal	34
4.3	Titaanbasissoldeermateriaal	37
4.4	Aluminiumbasissoldeermateriaal	38
4.5	Overige soldeermaterialen	39
5	BESPREKING EN CONCLUSIE	42
5.1	Bespreking	42
5.1.1	Resultaten van het literatuuronderzoek	42
5.1.2	Koppeling met het experimentele programma	44
5.2	Conclusie	48
	Literatuur	
	Figuren	
	Bijlagen	
1	Corrosiesnelheden voor ongelegeerd titaan (99,2%)	
2	Vergelijking tussen corrosiesnelheden voor Ti-0,2Pd (grade 7) en ongelegeerd titaan (grade 2)	
3	Corrosiesnelheden voor commercieel zuiver titaan en voor Ti-0,2Pd	
4	Overzicht van de in hoofdstuk 4 genoemde soldeersoorten met vermelding van de bindings-afschuifsterkte	

1

INLEIDING

In het driejarenprogramma '88-'90 van de Technische Commissie I-A is één van de aandachtspunten het HT-solderen van titaan en titaanlegeringen. Hierbij wordt ook aandacht geschonken aan de voorbereiding en reiniging van de te solderen delen. Het leek daarom wenselijk een literatuurstudie aan dit onderwerp te wijden, om zodoende een basis te leggen voor het experimentele onderzoek. De experimenten zouden aanvankelijk op titaan, Ti-0,2Pd, Ti-6Al-4V en Ti-8Al-1Mo-1V uitgevoerd worden, zodat aan deze materialen in elk geval aandacht besteed moest worden. Op voorstel van de werkgroep "Titaan en titaanlegeringen" werden twee sub-onderwerpen toegevoegd, te weten "De eigenschappen van titaan" en "Het solderen van titaan". Voor de invulling van deze onderwerpen werd gebruik gemaakt van de reeds in bezit zijnde literatuur, die verzameld was ten behoeve van het hoofdonderwerp.

2 TITAN EN ZIJN LEGERINGEN

2.1 Classificatie

Als vierde op de ranglijst van op aarde meest voorkomende metalen met commerciële betekenis staat titaan. De toepassingen in de industrie zijn echter beperkt gebleven ten gevolge van de hoge productiekosten van het metaal. Titaan wordt veelal gebruikt vanwege de goede corrosie-bestendigheid of om de gunstige sterkte- en massa-eigenschappen. Ter illustratie van het laatste staan in figuur 1 de rekgrens-dichtheidsverhouding van staal, aluminium en titaan uitgezet bij verschillende temperaturen. Als een goede weerstand tegen corrosie vereist is zal een door de ASTM genormeerde ongelegeerde soort gekozen worden. Voor een betere bescherming tegen spleetcorrosie komen een tweetal Ti-0,2Pd-soorten in aanmerking; ook deze worden nog tot de ongelegeerde typen gerekend. De soortelijke massa van titaan ligt met een waarde van $4,5 \text{ Mg/m}^3$ in tussen die van aluminium en staal. De sterkte-eigenschappen van ongelegeerd titaan zijn sterk afhankelijk van de hoeveelheid interstitiëlen (C, O, N) en van Fe. De invloed van interstitiëlen op sterkte en ductiliteit staat grafisch weergegeven in de figuren 2 en 3. Om de taaiheid te bevorderen worden het koolstof en stikstofgehalte tot een minimum beperkt. Zuurstof en ijzer worden in geringe mate extra toegevoegd om de sterkte te verhogen. In tabel 1 zijn de rekgrens en de treksterkte weergegeven, naast de zuurstof- en ijzergehalten. Uit de tabel vallen de hoge sterkte waarden op van de legering Ti-6Al-4V, hetgeen uit de toevoeging van tien procent legeringselementen verklaard kan worden. Uit de iets lagere sterkte van de ELI-kwaliteit (Extra Low Interstitials) blijkt weer de invloed van een lager gehalte aan zuurstof en ijzer. Door het uitvoeren van een geschikte warmtebehandeling kan de Ti-6Al-4V-legering zelfs een treksterkte van 1035 MPa verkrijgen. De corrosieweerstand van deze legering is goed, zij het wat lager dan de ongelegeerde titaansoorten. De aantrekkelijkheid van haar eigenschappen wordt weerspiegeld in de

productiecijfers: 45 procent van de wereldtitaanproductie bestaat uit Ti-6Al-4V, terwijl de ongelegeerde soorten 30 procent van het totaal uitmaken.

Tabel 1: Het zuurstof- en ijzergehalte met de rekgrens ($R_{0,2}$) en treksterkte (R_m) van ongelegeerd titaan en Ti-6Al-4V ("grades" volgens AWS-indeling).

Materiaal	%O _{max}	%Fe _{max}	R _{0,2} (MPa)	R _m (MPa)
Ti (grade 1 en 11)	0,18	0,20	170	240
Ti (grade 2 en 7)	0,25	0,30	275	345
Ti (grade 3)	0,35	0,30	380	450
Ti (grade 4)	0,40	0,50	485	655
Ti-6Al-4V	0,20	0,30	870	925
Ti-6Al-4V ELI	0,13	0,25	830	900

Titaan kan worden onderverdeeld in de volgende groepen:

1. Commerciëel zuiver
2. Legeringen met de (vrijwel) alfa-structuur
3. Mengvormen van de alfa- en bèta-structuur
4. Legeringen met de bèta-structuur

Ad 1: Classificatie van titaan is mogelijk op grond van minimaal vereiste mechanische eigenschappen en maximaal toelaatbare interstitiële verontreinigingen (koolstof, zuurstof en stikstof) en ijzer. Bij toenemende hoeveelheid van genoemde elementen stijgt de sterkte van het titaan. De structuur van zuiver titaan is tot ongeveer 885°C hexagonaal dichtstgepakt (alfa); boven deze temperatuur ontstaat de bcc-structuur (bèta). De overgangstemperatuur is sterk afhankelijk van de hoeveelheid verontreinigingen en varieert voor grade 1 tot 4 van 882°C tot 955°C. Indien een

betere corrosievastheid gewenst is kan titaan met 0,2 procent palladium genomen worden; van dit materiaal worden plaat en strip geleverd in de grades 7 en 11. In de AWS-classificatie komt, afgezien van het Pd-gehalte, de chemische samenstelling van grade 11 overeen met die van grade 1 en is grade 7 gelijk aan grade 2. De toepassingen van de grades 1 t.e.m. 4 liggen veelal in de lucht- en ruimtevaart, in de chemische procesindustrie en in maritieme omgevingen. De eerste twee grades zijn uitstekend vervormbaar en zeer geschikt voor toepassingen met een gematigde gebruiksbelasting. De nummers drie en vier zijn wat hoger te belasten en daardoor wat minder goed vervormbaar. Grade 4 is voor eenvoudige geometrieën nog goed te vervormen; bij complexere onderdelen zal voor warmvervorming gekozen moeten worden. Alle soorten hebben een goede lasbaarheid. Door het Metals Handbook [1A] worden enkele typische toepassingen genoemd. Grade 2 wordt veel gebruikt voor constructiedelen van vliegtuigen en raketten, alsmede in gasturbine-onderdelen voor lucht- en ruimtevaart. Als voorbeeld van een maritieme toepassing wordt het gebruik in zeewaterwarmtewisselaars aangehaald. Grade 3 wordt ingezet voor straalmotor-onderdelen, vliegtuighuiden en hitteschilden. Grade 4 tenslotte wordt in straalmotoren teruggevonden in de vorm van hitteschilden, tussenschotten, compressorhuizen, "shrouds" en straalpijpen. De chemische industrie gebruikt grade 4 voor pompen, kleppen, buizen en opslagtanks. Doordat hier sprake is van typische toepassingen van de genoemde titaansoorten, mogen er geen conclusies uit getrokken worden over de omvang van het gebruik van een bepaalde soort in één van de genoemde industriële takken.

De palladiumhoudende ongelegeerde titaansoorten worden toegepast in licht reducerende omgevingen of in tussen oxyderend en reducerend fluctuerende milieu's. De corrosieweerstand is in vergelijking met de grades 1 t.e.m. 4 hoger in zoutzuur-, fosforzuur- en zwavelzuuroplossingen. De overige materiaaleigenschappen zijn vergelijkbaar met die van de corresponderende Pd-vrije soorten.

Ad 2: De alfa-legeringen bevatten veelal aluminium, tin en/of zirkoon; ze worden gekozen vanwege hun hoge- en lage-temperatuurgedrag. In vergelijking met de alfa/bêta- en de bêta-legeringen zijn ze beter bestand tegen kruip bij hogere temperaturen. De ELI-kwaliteiten behouden hun taaiheid en vervormbaarheid ook bij cryogene temperaturen. Alfa-legeringen kunnen niet door een warmtebehandeling sterker gemaakt worden. Veelal worden door koudvervorming veroorzaakte inwendige spanningen met een gloeibehandeling genivelleerd. De smeedbaarheid van alfa-legeringen is slechter dan die van alfa/bêta en bêta. Dit wordt versterkt door de kleinere temperatuurmarges waarbinnen heet vervormd kan worden. De lasbaarheid van de alfa-legeringen is goed. Door de toevoeging van bêta-stabiliserende elementen komen in de zogenaamde "near-alpha-" of "super-alpha-alloys" kleine hoeveelheden bêta-fase voor, ter verbetering van de kruipsterkte en stabiliteit bij hogere temperatuur. Een voorbeeld van een dergelijk materiaal is de legering Ti-8Al-1Mo-1V. Als toepassingen ervan worden genoemd: plaat en smeedstukken voor constructiedelen van high-speed-vliegtuigen; gasturbine onderdelen; smeedstukken als compressor discs, "plates", naven; laadvloeren. De fabrikanten Timet [2] en Contimet [3] wijzen nog op de betere E-modulus van Ti-8Al-1Mo-1V: drie tot negen procent hoger dan de waarde voor de alfa/bêta-legering Ti-6Al-4V bij Timet en twaalf procent hoger bij Contimet. Het materiaal is niet genormeerd door de ASTM, wel door de AMS (nr. 4915 single annealed en nr. 4916 duplex annealed).

Ad 3: De alfa-bêta-legeringen bevatten zowel alfa- als bêta-stabiliserende elementen. Het bêta-gehalte is hoger dan bij de near-alpha-alloys; het percentage is afhankelijk van de hoeveelheid bêta-stabilisatoren en van de toegepaste warmtebehandeling. De alfa- en bêta-legeringen kunnen sterker gemaakt worden door een precipitatiebehandeling. Hierbij wordt met een gloeiing hoog in het $(\alpha+\beta)$ -gebied veel van de alfa-fase opgelost zodat het materiaal vrijwel volledig de bêta-struktuur aanneemt; daarna

moet in een geschikt koelmedium worden afgeschrikt. De β -fase wordt hierdoor ingevroren, al kan hij gedeeltelijk worden omgezet door bijvoorbeeld een martensitische reactie. Hierna volgt de precipitatiegloeijing tussen 480 en 650°C, waarbij de α -fase in een zeer fijne vorm wordt uitgescheiden. Op deze manier kan een sterkteverhoging van dertig tot vijftig procent ten opzichte van het zachtgegloeide materiaal bewerkstelligd worden. De bekende Ti-6Al-4V-legering (in zachtgegloeide toestand: grade 5) heeft een relatief laag gehalte aan β -stabilisatoren. Hierdoor verloopt de hardingsprocedure wat moeizamer: het afschrikken moet snel gebeuren en de dikte van het te harden materiaal is beperkt. Het Metals Handbook [1A] suggereert dat Ti-6Al-4V minder in geharde dan in zachtgegloeide toestand wordt toegepast; volgens [4] heeft het materiaal in laatstgenoemde toestand een goede kerftaaiheid. Als toepassingen van het materiaal worden door [1A] genoemd: vliegtuiggasturbinediscs en -schoepen, structurele vliegtuigcomponenten en andere toepassingen die een hoge sterkte bij temperaturen tot ongeveer 300°C nodig hebben. Ook wordt het toegepast in tandheelkundige implantaten en in apparatuur voor de chemische procesindustrie. Er wordt gewaarschuwd voor sterke richtingsgebonden fysische- en mechanische eigenschappen bij gewalste plaat.

Ad 4: Hoewel commerciële β -legeringen een hoog gehalte aan β -stabiliserende elementen bevatten, bestaan ze meestal niet volledig uit de β -fase. Bij kamertemperatuur is de β -fase in feite metastabiël, maar de omzetting van β naar α verloopt erg traag. Hierdoor zijn ze goed hardbaar: voor het verkrijgen van een volledige β -structuur na oplosgloeien volstaat het voor dunne stukken om het materiaal in lucht te laten afkoelen. Het vervolgens laten precipiteren van α in β wordt uitgevoerd bij temperaturen tussen 425 en 600°C; de sterkte van het materiaal is dan gelijk aan of beter dan die van geharde α/β -legeringen. De nadelen van een geharde β -legering in vergelijking met die van een α/β -legering van gelijke

sterkte zijn de hogere dichtheid, lagere kruipsterkte en lagere rek; een voordeel is de betere kerftaaiheid. Als het materiaal uitsluitend oplosgegloeid is, en dus voor honderd procent uit bêta bestaat, dan heeft het een goede rek en taaiheid, relatief lage sterkte en een uitstekende smeedbaarheid. In deze toestand kan het materiaal niet bij verhoogde temperaturen dienst doen omdat er dan uitscheiding van alfa kan optreden; sterke koudvervorming kan hier overigens ook toe leiden.

2.2 Basiseigenschappen

In deze paragraaf worden een aantal mechanische en fysische eigenschappen van ongelegeerd titaan (en Ti-0,2Pd: grades 7 en 11), Ti-6Al-4V en Ti-8Al-1Mo-1V in tabelvorm gepresenteerd. De gegevens zijn afkomstig uit het Metals Handbook [1].

Tabel 2: De rekgrens, treksterkte, rek en insnoering van een aantal titaansoorten.

Materiaal	R _{0,2} (MPa)	R _m (MPa)	Rek (%)	Insn. (%)	Opm.
Grade 1 en 11	>170	>240	>24	>30	
Grade 2 en 7	>275	>345	>20	>30	
Grade 3	>380	>450	>18		
Grade 3	450	550	25	50	T
Grade 4	>480	>550	>15		
Grade 4	550	620	20	40	T
Ti-6Al-4V ELI	825	895	(10)	(20)	T, A, 1
Ti-6Al-4V	870	925			T, A, 2
Ti-6Al-4V	965	1035	8	20	T, P, 3
Ti-8Al-1Mo-1V	825	965	14		T

Opmerkingen bij tabel 2:

T = Typische waarden

A = Annealed

P = Precipitatie-gehard

1 = Het betreft hier waarschijnlijk de ELI-kwaliteit

2 = Plaatmateriaal

3 = Voor een dikte van 25 tot 51 mm

Tabel 3: De hardheid, elasticiteitsmodulus (E), glijdingsmodulus (G) en kerfslagwaarde (KSW) van titaan en enkele tit-aanlegeringen.

Materiaal	Hardheid		E (GPa)	G (GPa)	KSW (J)
	Brinell	Rockwell			
Grade 1	120 HB	70 HRB	103		135
Grade 2	200 HB	80 HRB	103		135
Grade 3	225 HB	90 HRB	107	41	60
Grade 4	265 HB	100 HRB	107	41	25
Ti-6Al-4V		36-39 HRC	110		(24)
Ti-8Al-1Mo-1V			120		34

Opmerking bij tabel 3: De kerfslagwaarden van ongelegeerd titaan staan bij verschillende temperaturen weergegeven in figuur 4.

Tabel 4: De soortelijke massa (s.m.) en thermische uitzettingscoëfficiënt bij kamertemperatuur van titaan en enkele titaanlegeringen.

Materiaal	s.m.	uitz.coëf.
	(Mg/m ³)	(10 ⁻⁶ K ⁻¹)
Grade 1	4,50	8,35
Grade 2	4,50	8,35
Grade 3	4,50-4,54	8,35
Grade 4	4,50-4,54	8,35
Ti-6Al-4V	4,43	8,6-9,2
Ti-8Al-1Mo-1V	4,37	

Opmerking bij tabel 4: zie voor de thermische uitzettingscoëfficiënt ook figuur 5.

Tabel 5: Transformatietemperaturen van titaan en enkele titaanlegeringen.

Materiaal	T _{liq} of T _{sol} (°C)	T _(α+β) (°C)	T _β (°C)
Grade 1	1670 ± 5 (liq)	882	910 ±15
Grade 2	1665 ± 5 (liq)	890- 913	910 ±15
Grade 3	1660 ±10 (liq)	900- 920	945 ±15
Grade 4	1660 ±10 (liq)	905- 950	945 ±15
Ti-6Al-4V	1604 ±11 (sol) 1660 ±14 (liq)	955-1010	1000 ±20
Ti-8Al-1Mo-1V			1040 ±15

Opmerking bij tabel 5: de laatste kolom is afkomstig uit [1B], de andere twee uit [1A]. De kolom met T_(α+β) geeft de begrenzingen aan van het (α+β)-gebied; merk op dat T_β hierin (de hoogste van twee waarden) niet altijd overeenkomt met de T_β in de laatste kolom.

2.3 Warmtebehandelingen

Spanningsarmgloeien

Titaan en titaanlegeringen kunnen veelal spanningsarmgegloeid worden zonder dat dat de sterkte en rek ongunstig beïnvloedt. De temperatuur moet daarbij zodanig worden gekozen dat precipitatie of oververoudering bij de alfa/bêta- en bêta-legeringen vermeden wordt, evenals ongewenste rekristallisatie bij koudverstevigde éénfase legeringen. In tabel 6 staan de toe te passen temperatuur- en tijdsmarges aangegeven; bij een hoge temperatuur zal meestal een korte tijd gekozen worden. Voor de parameters van niet vermelde legeringen wordt verwezen naar [1B]; het verband

tussen gloeitemperatuur en -tijd van Ti-6Al-4V staat weergegeven in figuur 6.

Tabel 6: Aanbevolen spanningsarmgloeibehandelingen voor titaan en enkele titaanlegeringen. Na gloeiing dient langzaam afgekoeld te worden in oven of lucht.

Materiaal	T (°C)	t (uur)
Ongeleg. Ti	480-595	0,25 - 4
Ti-6Al-4V	480-650	1 - 4
Ti-8Al-1Mo-1V	595-705	0,25 - 4

De gloeiing van hooggelegeerde alfa/bêta-samenstelling en van bêta-legeringen moet uitgevoerd worden op een wijze die vergelijkbaar is met zachtgloeien, oplosgloeien, stabiliserend gloeien of precipiteren.

Zachtgloeien

Zachtgloeien van titaan en zijn legeringen dient voornamelijk ter verbetering van de breuktaaiheid, rek bij kamertemperatuur, vormen thermische stabiliteit en de weerstand tegen kruip. Veel fabrieksmateriaal wordt in deze toestand afgeleverd. De door het Metals Handbook aanbevolen zachtgloeicycli staan in tabel 7; ze worden waarschijnlijk overgenomen door de nieuwe Brazing Manual [4].

Tabel 7: Aanbevolen zachtgloeibehandelingen

Materiaal	T (°C)	t (uur)	Koeling	Opm.
Ongeleg. Ti	650-760	0,1 - 2	lucht	
Ti-6Al-4V	705-790	1 - 4	lucht of oven	1, 2
Ti-8Al-1Mo-1V	790	1 - 8	lucht of oven	1, 3
	790	0,25	lucht	4

Opmerkingen bij tabel 7 (zie kolom "Opm."):

1. Koeling in lucht kan een wat lagere treksterkte opleveren dan ovenkoeling. Als vervorming problemen geeft, dan uniform afkoelen tot ongeveer 300°C.
2. Als in de oven langzaam wordt afgekoeld kan dit Ti₃Al-vorming stimuleren, hetgeen de weerstand tegen spanningscorrosie verlaagd. Bij afkoeling tot 540°C met een snelheid van ongeveer 55°C/uur wordt de sterkte 30 tot 35 MPa hoger.
3. Maximale kruipweerstand voor Ti-8Al-1Mo-1V wordt verkregen met duplex-annealing; eerst hoog gloeien in het (α+β)-gebied, dan stabiliserend gloeien:
 - a. 985-1020 °C / minstens één uur / (snelle) luchtkoeling
 - b. 595 °C / acht uur
 (De bij b. genoemde temperatuur moet minimaal 55°C boven de maximale gebruikstemperatuur van het voorwerp liggen).
4. Deze gloeiing wordt alleen bij dunne en dikke plaat uitgevoerd na de op de erbovenstaande regel genoemde gloeiing van één tot acht uur.

Oplosgloeien en precipiteren

Tabel 8: Oplosgloeï- en precipitatiecyclus van twee titaanlegeringen.

Materiaal	T _{opl} (°C)	t (hr)	Koeling	T _{prec} (°C)	t _{prec} (hr)	Opm.
Ti-6Al-4V	955 - 970	1	water	480 - 595	2 - 8	1, 2
	955 - 970	1	water	705 - 760	2 - 4	
Ti-8Al-1Mo-1V	980 - 1010	1	olie/water	565 - 595		3, 4

Opmerkingen bij tabel 8 (zie kolom "Opm."):

1. Met deze behandeling ontstaan optimale trekeigenschappen.
2. Oplosgloeicyclus voor dunne plaat: 890°C / 0,5 à 6 uur / water.
3. Deze behandeling komt sterk overeen met die ter verbetering van de kruipeigenschappen onder punt 3 van tabel 7.
4. Gebruik voor sommige producten een oplosttemperatuur van 890°C met afkoelen in lucht of sneller.

Voor de behandeling van niet vermelde titaanlegeringen wordt weer verwezen naar de bron van de gegevens: Metals Handbook [1B]. Het oplosgloeien van alfa/bêta-legeringen gebeurt veelal 30 tot 85°C onder de β -transformatietemperatuur; voor bêta-legeringen gloeit men daarentegen boven deze temperatuur. Met name bij deze eenfaseleringen moet de gloeitijd niet te lang gekozen worden i.v.m. de relatief snelle korrelgroei.

Voor Ti-6Al-4V worden nog een drietal speciale warmtebehandelingen genoemd:

1. Oplosgloeien en oververouderen (twee stappen)
 - a. 955°C / 1 uur / water
 - b. 705°C / 2 uur / lucht

Door bij punt b. op de zachtgloeitemperatuur te gaan zitten ontstaat een oververouderde structuur. De voordelen ten

opzichte van het zachtgegloeide uitgangsmateriaal zijn verbeterde sterkte bij kerfwerking, breuktaaiheid en kruipsterkte bij een vergelijkbaar sterkteniveau.

2. Rekristalliserend gloeien

925-955°C / 4 uur / koeling in drie stappen:

a. tot 760°C met afkoelsnelheid kleiner dan 55°C/uur

b. tot 480°C met afkoelsnelheid kleiner dan 30°C/min

c. tot kamertemperatuur luchtkoeling

Hiervan liggen de voordelen in de verbeterde breuktaaiheid en in de verminderde scheurgroeisnelheid bij vermoeiing; het sterkteniveau ligt wat lager dan bij conventioneel zachtgloeien.

3. Bêta-annealing (twee stappen)

a. 1010-1040°C / 5 min tot 1 uur / lucht tot 650°C (afkoelsnelheid moet groter zijn dan 85 °C/min)

b. 730-790°C / 2 uur / lucht

Dit geeft verbeterde breuktaaiheid, high-cycle vermoeiingssterkte en weerstand tegen spanningscorrosie in waterig milieu.

2.4 Corrosie-eigenschappen

Titanium en zijn legeringen worden hoofdzakelijk gebruikt vanwege de begeerde mechanische eigenschappen (bijvoorbeeld de hoge sterkte/dichtheidsverhouding); met name in de chemische industrie zal echter de corrosieweerstand tot de verbeelding spreken.

Ongelegeerd titaan is zeer resistent tegen corrosieve aantasting door vele natuurlijke omgevingen inclusief zeewater, lichaams-, fruit- en groentensappen. Een aan zeewater blootgesteld stuk titaan was na achttien jaar alleen wat oppervlakkig verkleurd.

Voor waarden van de corrosiesnelheid in diverse milieu's en bij verschillende temperaturen wordt verwezen naar de bijlagen 1, 2 en 3. Titaan heeft een beperkte oxydatieweerstand in lucht bij

temperaturen boven 650°C (N.b.: de sterkte begint al bij 300°C terug te lopen); chlorides en hydroxydes op het oppervlak kunnen de aantasting versnellen. Bij blootstelling van titaan aan vloeibaar of gasvormig zuurstof, stikstoftetroxyde (N_2O_4) of rood rokend salpeterzuur kan een heftige reactie ontstaan bij stootbelasting. In bepaalde omstandigheden kan droog chloor leiden tot spontane ontbranding van titaan.

Titaan is chemisch erg reactief, de dunne oxydehuid op het oppervlak is relatief ondoorlaatbaar en werkt daardoor beschermend. Als in bepaalde omstandigheden de corrosieweerstand gering is, komt dat doordat de oxydefilm niet meer beschermt. De oxydefilm kan aangetast worden door reducerende condities, door zeer krachtig oxyderende milieu's en door de aanwezigheid van fluoride-ionen. De toevoeging van inhibitoren aan het milieu kan de oxydehuid in deze omstandigheden stabiel en onaantastbaar maken.

Galvanische corrosie

Het verbinden van gepassiveerd titaan (dat edeler is dan zuiver titaan) aan minder edele metalen laat de corrosiesnelheid van de laatste toenemen, behalve in reducerende milieu's waar het titaan niet gepassiveerd wordt en dan vaak minder edel is dan het andere metaal. Onder reducerende omstandigheden heeft titaan een galvanische potentiaal die vrijwel gelijk is aan die van aluminium; dit resulteert in een hogere corrosiesnelheid bij koppeling aan meer edele metalen. Omdat titaan meestal aan de kathodische zijde van een electrochemisch element zit, zal er waterstof aan het oppervlak gevormd worden. Dit kan leiden tot de vorming van oppervlaktehydridefilms die over het algemeen stabiel zijn en geen problemen veroorzaken. Bij temperaturen boven 75°C zal waterstof echter in het metaal kunnen diffunderen, waar het brosheid zal veroorzaken.

Het legeren van titaan heeft uiteraard ook invloed op de corrosie-eigenschappen; een verbetering van de corrosieweerstand ontstaat als de legeringselementen zorgen voor een verlaging van

de anode-activiteit. Dit kan gebeuren door relatief edele elementen als platina, palladium en rhodium die de corrosiepotentiaal van de legering naar de positieve richting schuiven (kathodisch legeren). De elementen nikkel, molybdeen en wolfram verhogen de thermodynamische stabiliteit van de legering zodat titaan minder snel anodisch oplost. Een derde groep elementen met zirconium, tantaal, chroom en mogelijk molybdeen verhoogt de neiging van titaan om te passiveren.

De toevoeging van 0,2% Pd aan ongelegeerd titaan geeft een betere corrosiebestendigheid in reducerende milieu's en in omstandigheden waarin sprake is van fluctuaties tussen oxyderend en reducerend. Er ontstaat ook een betere weerstand tegen spleetcorrosie.

Spleetcorrosie

In brakke zuurstofhoudende oplossingen heeft titaan last van spleetcorrosie. Dit wordt veroorzaakt doordat t.g.v. een chemische reactie de zuurstof in de spleet sneller verbruikt wordt dan er door diffusie vanuit de bulk kan worden aangevoerd. Via een paar reactie-stappen wordt uiteindelijk in de spleet een kleine hoeveelheid zoutzuur gevormd, die plaatselijk de pH zelfs tot de waarde één kan verlagen (N.b.: brosheid kan optreden vanaf $\text{pH} < 3$). Spleetcorrosie kan optreden op in chloride-, jodide-, bromide- en sulfaatoplossingen; bij lagere pH-waarden of, als de temperatuur boven 120°C komt, ook bij neutrale pH.

Putvormige corrosie

Putvormige corrosie of pitting begint bij onregelmatigheden in de oxydehuid en het verschijnsel vertoont enige verwantschap met spleetcorrosie. Beide fenomenen treden dan ook voornamelijk op bij gepassiveerde metalen zoals aluminium, RVS en titanium. Pitting zal optreden in chloride-ionen bevattende milieu's. Er wordt gewaarschuwd voor de pittingstimulerende werking van ijzerdeeltjes in een (beschadigde) oxydehuid; deze kunnen er bijvoorbeeld bij onzorgvuldige montagetechnieken in aangebracht worden. Het anodiseren van titaandelen na de montage kan zorgen voor

verwijdering van deze ijzerdeeltjes, terwijl er tevens een dikke re passieve huid gevormd zal worden.

Erosie-corrosie en cavitatie

Titaan blijkt over het algemeen een uitstekende weerstand te bezitten tegen zowel erosie-corrosie als tegen cavitatie.

Spanningscorrosie

Ongelegeerd titaan is vrijwel ongevoelig voor spanningscorrosie zolang het zuurstofgehalte beneden 0,3 procent blijft (grades 1 en 2). Deze corrosievorm is aangetoond in droog heet zoutzuur, zoutzuuroplossingen, gechloreerde oplosmiddelen, methanol, zeewater, stikstoftetroxyde, kwik en cadmium. Een belangrijke factor is de legeringssamenstelling. Aluminium verhoogt de gevoeligheid voor spanningscorrosie; legeringen met meer dan zes procent aluminium zijn er in het algemeen gevoelig voor. Ook toevoegingen van tin, mangaan en cobalt bevorderen spanningscorrosie, terwijl zirconium neutraal lijkt te zijn. Bêta-stabiliserende elementen als molybdeen, vanadium en niobium hebben een gunstige uitwerking op het materiaal. Gevoeligheid voor spanningscorrosie kan ook beïnvloed worden door een warmtebehandeling.

Heet-zout-corrosie

Bij temperaturen vanaf 260°C kunnen halogeencomponenten pitting of spanningscorrosie veroorzaken. Berucht in dit verband is NaCl, maar ook resten van gechloreerde oplosmiddelen, chloorresten uit leidingwater en vingerafdrukken hebben inmiddels een negatieve reputatie opgebouwd.

Liquid Metal Embrittlement (LME)

Sommige titaanlegeringen scheuren onder trekspanning bij contact met vloeibaar cadmium, kwik of zilversoldeersoorten. Het verschil met spanningscorrosie is dat LME veroorzaakt lijkt te worden door diffusie langs de korrelgrenzen, waarbij brosse fasen gevormd worden die de ductiliteit reduceren. Bij titaan blijkt zelfs

Solid Metal Embrittlement te kunnen optreden. Een voorbeeld hiervan is de soldeerverbinding met zilver, die bij een temperatuur boven ongeveer 300°C onder trekspanning kan bezwijken. Veel onderzoekers menen dat ook hier het mechanisme van de korrelgrensdiffusie een rol speelt.

3

REINIGINGSMETHODEN

Het soldeerproces vereist een schoon, vet- en oxydevrij oppervlak. Op blank titaan zal aan lucht momentaan een dunne oxydehuid gevormd worden met een dikte van 1,2 à 1,6 nm. Deze goed afsluitende laag zal bij normale bewaaromstandigheden slechts langzaam verder groeien; na vier jaar is hij ca. 25 nm (bron: TIMET). Een noodzakelijke stap in de reiniging van het te solderen oppervlak is de ontvetting. De oxydehuid kan in vacuüm bij hogere temperaturen verminderd worden, waardoor beitsen misschien niet nodig is. Door kort voor het solderen te beitsen zal het werkstuk weliswaar niet oxydevrij de oven ingaan, maar slechts met een zeer dunne laag. Vooral bij soldeersoorten met een relatief lage werktemperatuur en mogelijk bij alle soldeersoorten zal een beitsbad het eindresultaat naar verwachting positief beïnvloeden. De speurtocht naar artikelen over de reiniging van titaan heeft geen werk opgeleverd waarin verslag wordt gedaan van een onderzoek naar reinigingsmethoden ten behoeve van hoogtemperatuursolderen. In elk artikel waarin de toegepaste reinigingsmethode beschreven staat, wordt vaak een bepaald ontvettingsmiddel genoemd en een beitsbad op basis van een waterige oplossing van waterstoffluoride (1-5%) en salpeterzuur (20-45%). Omdat de keuze-motivering voor baden en samenstellingen veelal ontbreekt, moet volstaan worden met het geven van een opsomming van de verschillende reinigungsstappen. Hierbij kan opgemerkt worden dat de soldeerders blijkbaar voldoende vertrouwen in de toegepaste procedures hadden. Om de lezer snel een indruk van de gevonden resultaten te geven, volgt eerst een samenvatting van de gevonden reinigungsstappen; elke uitspraak wordt gevolgd door één of meerdere literatuurverwijzingen. Het schoonmaken van het metaaloppervlak wordt in vijf stappen onderverdeeld: mechanische reiniging, ontvetting, spoelen + drogen, beitsen en nogmaals spoelen + drogen.

1. Mechanisch reinigen

- Bij zware oxydehuid: stralen of schuren [1],[4],[5],[6]
- Bij zware oxydehuid: dompelen in gesmolten zoutbaden [1],[5],[6]
- Schuren [8],[14]

2. Ontvetten

- Niet gechloreerd ontvettingsmiddel [1],[4],[5],[6]
- Aceton [9]
- Eerst aceton, dan een alcohol-ether-mengsel [10]
- Eerst een commerciëel ontvettingsbad, dan een heet alkalibad [12]
- Eerst trichlooretheen, dan aceton [8]

3. Spoelen en drogen

- Niet met leidingwater spoelen [4]
- Wel met leidingwater spoelen [12]
- Drogen met pluisvrije doek [9]

4. Beitsen

- Nee [8]
- Ja, met commerciëel HF+HNO₃-bad (Turco 5578) [11]
- Ja, met HF+HNO₃ (zonder water) [6]
- Ja, met HF+HNO₃+H₂O (zie onderstaande tabel)

Tabel 9: Samenstelling van de in de literatuur genoemde beitsbaden.

lit.	%HF	%HNO ₃	%H ₂ O
[1]	2	20-45	rest
[4]	2-4	30-40	rest
[6]	2-3	20-30	rest
[7]	1	29	rest
[9]	4	30	rest
[10]	2	20	rest
[12]	2-5	20-23	rest
[13]	?	?	?
[14]	?	?	?
[15]	2	30	rest
[16]	?	?	?

5. Spoelen en drogen

- Gedeïoniseerd water [4]
- Gedestilleerd water
- Drogen met pluïsvrije doek [9]
- Twee maal spoelen met water
- Drogen met gefilterde perslucht [11]
- Eerst kraanwater, dan gedestilleerd water
- Drogen aan rustige lucht [12]
- Water [13]
- Eerst resten verwijderen met niet-etsend salpeterzuur, dan spoelen [14],[16]

Veel geraadpleegde werken op het gebied van HT-solderen en metaalverwerking zijn de Brazing Manual (3^e editie [5], concept voor de 4^e editie [4]) en het Metals Handbook (8^e editie [6], 9^e

editie [1]). Deze zijn mogelijk ook door de onderzoekers uit de overige literatuur geraadpleegd, en het lijkt verstandig om eerst te zien wat deze handboeken over reinigingsprocedures van titaan vermelden.

Over de vervuiling van titaan schrijft het Metals Handbook [6] dat het metaal een sterke affectie vertoont voor de gassen waterstof, stikstof en zuurstof. Waterstof wordt geabsorbeerd uit waterdamp, beitszuur, olie en andere koolwaterstoffen, voornamelijk bij hogere temperatuur. In het beitsbad moet de verhouding tussen salpeterzuur en waterstoffluoride minimaal 10:1 zijn in verband met de absorptie van waterstof. Als bruikbare concentratie wordt 2 tot 3 procent HF en 20 tot 30 procent HNO₃ in water genoemd. Als een ander probleem voor titaniumproducten wordt de blootstelling aan lucht bij temperaturen boven 650°C genoemd; hierbij vormt zich een brosse laag op het oppervlak die door beitsen verwijderd moet worden. In een gedeelte over de reiniging van titaan ten behoeve van het booglassen wordt gesproken over het verwijderen van een dikke oxydehuid, die volgens opgave nu gevormd wordt bij een temperatuur boven 540°C. De verwijdering kan plaatsvinden in gesmolten zoutbaden of langs mechanische weg door stralen. Chemisch reinigen kan volgens dit later verschenen deel van het Metals Handbook door een beitsing van 1 à 20 minuten in 2 tot 4 procent HF en 20 tot 47 procent HNO₃ in water of puur HNO₃ met HF (minder dan tien procent); de badtemperatuur bedraagt ca. 25 tot 70°C. Voor het ontvetten worden de volgende methoden genoemd:

- met stoom
- alkalisch
- d.m.v. dampontvetting
- met een niet-chloorhoudend oplosmiddel

Voor de dampontvetting wordt het niet-chloorhoudende toluen aangeraden; chloorresten kunnen aanleiding geven tot spanningscorrosie. Als oplosmiddel kan gedacht worden aan MEK (methyl-ethyl-keton; MAC-waarde is 200 ppm), toluen (MAC = 100 ppm; vermijdt huidcontact), aceton (MAC = 750 ppm) en andere. De MAC-

waarde geeft de Maximaal Aanvaarde Concentratie aan; bij de genoemde stoffen is bescherming tegen inademing nodig. Er wordt gewaarschuwd voor het gebruik van methylalcohol, eveneens in verband met het mogelijk optreden van spanningscorrosie.

De Brazing Manual [5] geeft ook aan dat de zware, boven 540°C gevormde oxydehuid verwijderd kan worden langs mechanische weg of door dompeling in gesmolten zoutbaden. Het beitsen van lichte oxydehuiden kan in een waterige oplossing van 2 procent HF en 20 tot 45 procent HNO₃; een lager salpeterzuurgehalte wordt afgeraden vanwege waterstofabsorptie door het titaan. Opmerkelijk is dat ontvetten wordt aanbevolen als dat nodig is. In dat geval moet weer gebruik worden gemaakt van niet-gechloreerde oplosmiddelen zoals aceton, MEK en alcohol; een waarschuwing tegen methylalcohol wordt niet gegeven.

De nieuwere uitgave van het Metals Handbook [1C] geeft in het gedeelte over solderen vrijwel hetzelfde verhaal over de reiniging van titaan als het bovenvermelde stuk in de Brazing Manual [5], nu echter met de tip om ethylalcohol te gebruiken in plaats van methylalcohol.

Het concept voor een nieuwe Brazing Manual [4] geeft aan dat de te solderen vlakken gereinigd en gedroogd moeten worden. Het verwijderen van olie, vingerafdrukken, vet, coatings en andere ongerechtigheden kan met een geschikt niet-gechloreerd oplosmiddel. Voor het spoelen van titaandelen moet geen gebruik worden gemaakt van gewoon leidingwater. Chlorides en andere schoonmaakresten op het titaanoppervlak kunnen bij een temperatuur boven ca. 290°C in het titaan spanningscorrosiescheuren veroorzaken. Resten van koolwaterstoffen kunnen leiden tot bevlekking en verbrossing van het metaal. Een zware oxydehuid, gevormd boven ca. 600°C is moeilijk chemisch te verwijderen; daarom wordt een mechanische verwijdering aanbevolen. Hierna moet worden gebeitst om het oppervlak ook te ontdoen van eventueel achtergebleven vreemde metaalresten. Bij een lichte oxydehuid voldoet een beitsing in 2 tot 4 procent HF en 30 tot 40 procent HNO₃ in water, tot het oppervlak schoon is. Waterstofopname is meestal geen

probleem zolang de temperatuur van het zuurbad beneden 60°C blijft. Na het beitsen wordt gespoeld in gedeïoniseerd water en moet het materiaal gedroogd worden. Bij eventuele opslag wordt aanbevolen om de behandelde delen in afgesloten zakken met een droogmiddel te stoppen of om ze te bewaren in een ruimte met een gecontroleerd vochtigheidsniveau. In het concept wordt geconstateerd dat de beschreven beitsbehandeling soms vervangen wordt door een mechanische verwijdering van de oppervlaktelaag, gevolgd door spoelen in een geschikt oplosmiddel. Tenslotte wordt opgemerkt dat ook het fixatie-gereedschap grondig gereinigd en ontvet moeten worden.

In een Duits studieboek over solderen door Dorn e.a. [7] wordt geciteerd uit DVS-Merkblatt 2606 "Hinweise über mögliche Oberflächenvorbereitungen für das Hochtemperaturlöten in Sonderfällen". Als beitsbad voor titaan wordt de volgende aanbeveling gedaan: 1% HF, 29% HNO₃ en 70% H₂O, te gebruiken bij kamertemperatuur maar in elk geval beneden 50°C in verband met waterstofopname. Men waarschuwt weer tegen het gebruik van chloorhoudende oplosmiddelen; aceton, alcohol en MEK worden aanbevolen (N.b.: een specifieke waarschuwing tegen methyl-alcohol wordt hier niet gegeven).

Door Suezawa [8] werden voor het soldeeronderzoek aan Ti-6Al-4V een zilverbasis- en een zirkoonbasissoldeermateriaal gebruikt: Ag-4Al-0,5Mn en Zr-14Ni-14Cu. Hij heeft ondermeer gekeken naar het effect van schuren met 60 mesh en 600 mesh schuurpapier op de treksterkte en de kerfslagwaarde van een gesoldeerde verbinding. Beide grootheden bleken wat hogere waarden te hebben bij de fijn geschuurde oppervlakken. Hoewel het schuren tot doel had om de oppervlakteruwheid op een bepaalde waarde te brengen, kan het tevens als onderdeel van de reinigingsprocedure gezien worden. De procedure werd vervolgd met een ontvetting in trichlooretheen en een reiniging met aceton; er werd niet gebeitst.

Tucker en Wilson [9] bestudeerden de invloed van soldeertijd en -temperatuur op de penetratiediepte in dunwandig Ti-6Al-4V (0,25 mm). De soldeermaterialen waren op zilverbasis: Ag-7,5Cu,

Ag-7,3Cu-0,2Li en Ag-5Al. De reiniging van de Ti-6Al-4V-strips vond plaats door spoelen met analytisch zuiver aceton gedurende één minuut. Hierna werden de stukjes met een pluisvrije doek afgedroogd. Vervolgens werden ze gedompeld in een beitsbad met 4% HF en 30% HNO₃ in water; de beitstijd bedroeg 1,5 min. Na twee minuten spoelen in gedestilleerd water en één minuut in aceton p.a. werden de stukken weer met de pluisvrije doek gedroogd. Ook de reiniging van de soldeerfolies werd beschreven. Eerst werden ze licht geschuurd met SiC-schuurpapier nr. 320, daarna werden ze schoongemaakt met aceton p.a. en afgedroogd (reiniging en droging vonden vier maal plaats). Zowel de gereinigde titaanlegering als het soldeermateriaal werden tot het solderen in poly-ethyleen-zakken bewaard; de opslagtermijn van het Ti-6Al-4V bedroeg maximaal zeven uur.

Een speurtocht naar een nieuw lage-temperatuursoldeer voor Ti-6Al-4V door Héberard e.a. [10] leidde tot de legering 65Ag-30Al-5Cu en een soldeertemperatuur van 680°C. Bij dit onderzoek werd de volgende reinigingsprocedure toegepast:

- drie minuten ontvetten in aceton
- drie minuten ontvetten in een mengsel van alcohol en ether
- één minuut beitsen in 2% HF, 20% HNO₃ en 78% water (mogelijk was hier sprake van gewichtsprocenten)
- dubbele spoeling in water
- drogen met gefilterde perslucht.

Voor het HT-solderen van Ti-6Al-4V onderzocht Lesgourgues [11] de volgende soldeermaterialen: Ag-9Ga-9Pd, Ti-43Zr-12Ni-2Be en Ti-15Cu-15Ni. De summiere beschrijving van de reinigingsmethode beperkt zich tot de mededeling dat de proefstukken licht aangeëtst werden in een heet nitraat-waterstoffluoridebad; de commerciële naam ervan is Turco 5578. De temperatuur van het bad bedroeg 90°C en de beitstijd was 20 minuten; zowel de temperatuur als de tijd hebben hier een hoge waarde.

De reiniging van Ti-6Al-4V ten behoeve van het diffusiesolderen komt ter sprake in een artikel van Freedman [12]. Bij dit proces wordt tussen de te verbinden delen een dunne film koper aange-

bracht met een laagdikte van ca 1,4 tot 8,6 μm (in de vorm van folie of electrolytisch neergeslagen op het werkstuk). De toegepaste reinigingsvolgorde voor Ti-6Al-4V ving aan met het ontvetten en/of borstelen van met een commerciële cleaner. Daarna volgde reiniging in een heet alkalisch bad met aansluitend hierop spoelen in leidingwater. Het beitsen vond plaats bij kamertemperatuur gedurende één tot drie minuten in 2-5% HF, 20-23% HNO_3 , rest water. Hierna volgde spoelen met leidingwater en naspoelen met gedestilleerd water. Het drogen vond plaats aan rustige lucht. De gebruikte koperfolie met een dikte van 8,6 μm werd eerst ontvet in MEK. Daarna werd hij één tot drie minuten in een op kamertemperatuur zijnde waterige oplossing gehouden met 187 kg/m^3 kopersulfaat en 60 kg/m^3 zwavelzuur; dit is een bad dat gebruikt wordt voor het electrolytisch neerslaan van koper. Als laatste werd weer gespoeld in leidingwater, nagespoeld met gedestilleerd water en gedroogd aan rustige lucht.

Een praktijkvoorbeeld van het hoogtemperatuursolderen van een titaanonderdeel met BAg-19 wordt beschreven door Dilley [13]. De reinigingsprocedure wordt slechts kort aangestipt. Na het bewerken van het onderdeel en het laten verminderen van de inwendige spanningen wordt het onderdeel gebeitst in een mengsel van waterstoffluoride en salpeterzuur; er wordt grondig nagespoeld met water.

Bij het samenstellen van laminaten uit Ti-6Al-4V en Ag-5Al-0,5Mn-soldeer door Key e.a. [14] werd eerst geschuurd met een bandschuurmachine. Daarna werd ontvet, gebeitst in HF/ HNO_3 , gevolgd door een eindreiniging in niet-etsend salpeterzuur en spoelen. Wells [15] heeft gezocht naar een soldeermateriaal om met titaanlegeringen laminaten te vormen. Het doel was te komen tot een laminaat met een gunstig scheurgroei gedrag. De reinigingsprocedure bestond uit ontvetten, boenen met cleaner, spoelen, drogen en beitsen in 2% HF en 30% HNO_3 . Het soldeer werd ontvet als dat nodig was.

Het solderen van titanium honingraatdelen met Al 3003 wordt beschreven door Elrod e.a. [16]. De stijve titaandelen (onder-

meer Ti-6Al-4V) werden gereinigd met een "standaard" beitsbad van salpeterzuur en waterstoffluoride; er is niet aangegeven of hier sprake is van een waterige oplossing. De kern van de constructie, de celstructuur, kon vanwege zijn dunwandigheid niet aan een beitsbad blootgesteld worden. Deze werd gereinigd door een hogedrukspoeling met perchlooretheen, gevolgd door een alkalische reiniging. Hierna volgde een onderdompeling van dertig minuten in een salpeterzuurbad (35%). Een grondige spoeling sloot de schoonmaakbehandeling af.

4 HET SOLDEREN VAN TITAN EN ZIJN LEGERINGEN

4.1 Het solderen

In dit hoofdstuk zullen eerst de algemene aspecten van het solderen van titaan aan de orde komen; hierna wordt een overzicht gegeven van de in de literatuur genoemde soldeersoorten. De informatie is weer grotendeels afkomstig uit het Metals Handbook [1C] en het concept voor een nieuwe Brazing Manual [4], twee werken die op dit gebied veel gemeenschappelijk hebben.

Uit hoofdstuk 2 is al duidelijk geworden dat titaan een erg reactief element is dat normaal met een gesloten oxydehuid bedekt is. Bij verhoogde temperatuur kunnen met veel metalen brosse intermetallische verbindingen gevormd worden; ook bij de selectie van het soldeermateriaal moet hieraan gedacht worden. De gevoeligheid voor met name de interstitiële opname van verbrossende elementen waterstof, stikstof en zuurstof vereist een soldeeratmosfeer bestaande uit vacuüm of droog inert gas. De opgegeven maximaal toelaatbare vacuümdruk variëert van $1,3 \cdot 10^{-3}$ mbar*) in de oude Brazing Manual [5] tot $1,3 \cdot 10^{-4}$ à $1,3 \cdot 10^{-5}$ mbar*) in het Metals Handbook [1B]; in de concept Brazing Manual [4] wordt $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar*) of beter aanbevolen. Het inerte gas dient volgens de Brazing Manual [2,4] een dauwpunt van -54°C of beter te hebben om verkleuring van titaan in het temperatuurbereik van 760°C tot 930°C tegen te gaan. Hieraan wordt toegevoegd dat op grond van de zuiverheid het beste argongas gebruikt kan worden dat in vloeibare toestand in een cryogeen opslagvat bewaard wordt.

Als het toe te passen soldeer snel met titanium legeert, verdient het aanbeveling om een hoog-frequent inductief verwarmingssysteem te gebruiken. De meeste verbindingen komen tot stand in een oven, bijvoorbeeld een koude-wand-vacuüm-oven, maar er kan ook een afgesloten retort genomen worden die in een luchtoven wordt opgewarmd. Bij de laatstgenoemde oplossing moet nog meer dan bij de vacuümoven rekening gehouden worden met lange cyclustijden,

*) 1 mbar = 100 Pa

die in het algemeen ongunstig voor de soldeerverbinding zullen zijn. Men moet altijd alert zijn op het uitdampen van bijvoorbeeld de ovenwanden, waarop stoffen uit vorige soldeercycli neergeslagen kunnen zijn. Om te voorkomen dat uitdampingsproducten het titaanoppervlak bereiken en daarmee contamineren, kan om het werkstuk een beschermende folie van ongelegeerd titaan aangebracht worden. Ook fixeringshulpstukken e.d. kunnen aanleiding geven tot ongewenste contaminaties, doordat titaan reageert met legeringsbestanddelen in de betreffende voorwerpen. Een berucht voorbeeld in dit verband is het laagsmeltende eutecticum dat titaan met nikkel (in bijv. inconel) vormt bij 955°C (ca. 28 wt% Ni); een ander voorbeeld is dat van titaan met ijzer (eutectische temperatuur: 1086°C).

Bij het verbinden van titaan moet rekening worden gehouden met het optreden van galvanische corrosie. Nog afgezien van het soldeermateriaal kunnen ook de gesoldeerde niet-titaandelen aangetast worden. Hoewel titaan een erg actief element is, wordt zijn activiteit sterk geremd in een oxyderende omgeving doordat het oppervlak gepassiveerd wordt. In contact met staal zal de corrosiesnelheid van titaan in het algemeen niet beïnvloed worden. Het edeler gedrag van titaan kan daarentegen consequenties hebben voor het andere materiaal. Zo zal bijvoorbeeld koper aan titaan zeer snel corroderen in oxyderende omstandigheden. Het gebruik van koper als legeringselement in soldeermateriaal legt daardoor beperkingen op aan de uiteindelijke omgevingscondities van het werkstuk.

Het uitvoeren van een soldering kan een grote invloed hebben op het werkstukmateriaal, zeker als dat een aantal aantrekkelijke eigenschappen ontleent aan een warmtebehandeling. Voor de α - en near- α -legeringen heeft de soldeercyclus niet zoveel consequenties; uiteraard zal een te hoge dan wel te langdurige verhitting resulteren in bijvoorbeeld ongewenste korrelgroei. Een β -legering is in de zachtgegloeide toestand ook vrij ongevoelig voor een soldeercyclus, zolang de soldeertemperatuur maar onder de β -overgangstemperatuur blijft; deze ligt voor β -legerin-

gen overigens lager dan voor $(\alpha+\beta)$ -legeringen (tussen 720 en 805°C). De beste ductiliteit voor een β -legering wordt volgens de concept Brazing Manual [4] verkregen door gloeien op T_β ; daarboven kan de taaiheid snel afnemen. In de warmtebehandelde toestand is de legering uiteraard wel gevoelig voor de soldeercyclus. Uit de door het Metals Handbook [1B] opgegeven precipitatie-temperaturen blijkt dat een temperatuur van 450 à 500°C al invloed kan hebben.

Het soldeerproces zal een grote invloed hebben op een precipitatiegeharde $(\alpha+\beta)$ -legering zoals Ti-6Al-4V. Uit tabel 8 kan afgelezen worden dat al rond de 500°C invloed op de precipitatiestructuur verwacht kan worden; de tijd speelt hierin natuurlijk ook een belangrijke rol. Gelet op het feit dat de laagst bekende soldeertemperatuur voor vacuümsolderen van titaan ligt op 680°C, kan verwacht worden dat er tijdens het solderen volledige oververoudering zal optreden. Als het Ti-6Al-4V zoals vaak voorkomt zachtgegloeid is, dan is het aan te raden om de bestaande microstructuur te behouden door onder de β -transformatietemperatuur (980 à 1020°C) te gloeien, aldus de concept Brazing Manual [4]. Als het gewenst is na het solderen de bestaande zachtgloeistruktuur te behouden dan moet de soldeertemperatuur beneden de zachtgloeitemperatuur blijven (705 - 790°C volgens tabel 7). Bij de hoogtemperatuursoldeermaterialen is dat niet mogelijk. Om na het solderen een zachtgloeistruktuur te krijgen kan opnieuw gegloeid worden; ook kan men tijdens het afkoelen na solderen een wachttijd inbouwen op de zachtgloeitemperatuur. De concept Brazing Manual [4] raadt aan om in het belang van de ductiliteit altijd minimaal 40 tot 65°C onder T_β te blijven.

De groeiende belangstelling voor het gebruik van titaan weerspiegelt zich in het verschil in omvang van het betreffende hoofdstuk in de huidige Brazing Manual [5] en het concept voor de nieuwe [4]. In [5] worden alleen wat toepassingen van soldeerverbindingen genoemd; in [4] wordt eerst een overzicht gegeven van mogelijk toepasbare soldeermaterialen. Opvallend is weer de gelijkennis tussen de paragraaf toepassingen in de concept Brazing Manual

[4] en het Metals Handbook [1C]. Als in het hiernavolgende toepassingen ter sprake komen die in beide voorkomen, dan zal verwezen worden naar het algemeen toegankelijke Metals Handbook. De in de literatuur genoemde soldeersoorten zijn in vier groepen verdeeld op basis van het voornaamste legeringselement: zilver, titaan, aluminium en overigen. Ter bevordering van de overzichtelijkheid is in bijlage 4 een alfabetische lijst met in het onderhavige hoofdstuk voorkomende soldeersoorten opgenomen. Bij de schaars vermelde sterktegegevens moet bedacht worden dat deze niet onderling vergelijkbaar zijn, door het ontbreken van een standaard meetmethode voor de afschuifsterkte. Opvallend goede waarden worden overigens genoemd voor Ag-25Cu-25In, Ag-30Al-5Cu en Ti-15Cu-15Ni.

4.2 Zilverbasissoldeermateriaal

De concept Brazing Manual [4] geeft aan dat titaan met zuiver zilver en met zilverlegeringen als Ag-5Al en Ag-7,5Cu (BAg-19) gesoldeerd kan worden. Deze geven bruikbare sterktes tot ongeveer 430°C. De gevormde intermetallische verbindingen zijn Ti-Ag en Ti-Cu; de eerste is redelijk ductiel maar de tweede niet. Daarom moet het kopergehalte laag gehouden worden. Lithiumtoevoegingen neigen tot versnelling van de diffusie en opmenging van zilverbasissoldeersoorten met titaan. Het soldeermateriaal Ag-5Al-0,5Mn heeft een goede weerstand tegen zout-sproei-spanningscorrosie en geeft uitstekende schuifsterkten in titaanverbindingen (tot 210 MPa). Het soldeer heeft een soldeertemperatuur die ligt tussen 870 en 900°C. De gevormde diffusielaag op het soldeer/titaangrensvlak is een relatief ductiele Ag-Al-Ti-mengvorm. De verbindingen hebben een goede vermoeiingsweerstand bij afschuif- en trekbelastingen (zie ook Kaarlela en Margolis [17] en Key e.a. [14]). Als laatste wordt het soldeermateriaal Ag-9Pd-9Ga genoemd. Dit vloeit goed uit op titanium en ook de sterkte en de corrosie-

en oxydatieweerstand vallen in de categorie goed. Het soldeertraject loopt van 880 tot 920°C; het soldeerproces zou in een inerte gasatmosfeer moeten plaatsvinden vanwege de lage dampspanning van zilver en gallium bij de soldeertemperatuur. De afschuifsterkte ligt in de orde van 180 MPa.

Het Metals Handbook [1C] geeft als voorbeeld van de toepassing van 90Ag-10Pd het solderen van 250 verbindingen tussen titaanbuizen en Ti-6Al-4V fittingen voor een wide-body straalvliegtuig. In een programma voor het solderen van Ti-3Al-1,5Mn aan Cu-0,8Cr werden drie zilverbasissoldeersoorten gebruikt: Ag-28Cu (eutectisch), Ag-40Cu-35Zn en Ag-27Cu-5Sn. Er werd vijf minuten gesoldeerd bij 827°C (d.w.z. 826 à 830°C) in vacuüm. Het gebruik van zink in een vacuümomgeving is overigens nogal ongebruikelijk; mogelijk is hier sprake van een drukfout en wordt Sn bedoeld. Met deze werkwijze werden schuifsterktes van 196 tot 264 MPa verkregen. Het Ag-27Cu-5Sn werd nogmaals toegepast, nu tussen met koper geplaatst Ti-3Al-1,5Mn en (1) koper, (2) RVS en (3) een nikkelbasislegering. De soldeertemperatuur lag tussen 760 en 816°C gedurende 15 tot 20 minuten. De gemiddelde afschuifsterkte was 193 MPa.

Eén van de twee door Suezawa [8] gebruikte soldeersoorten van Ti-6Al-4V was Ag-4Al-0,5Mn met een soldeertemperatuur van 930°C. Er werden stompe verbindingen gesoldeerd met spleetbreedten tot 0,45 mm. In de figuren 7 en 8 staan respectievelijk de treksterkte en de kerfslagwaarde als functie van de spleetbreedte uitgezet. De treksterkte was met ongeveer 300 MPa het best bij een kleine spleet van ongeveer 0,05 mm, de kerfslagwaarde vertoonde een optimum bij 0,2 mm. Een grof geschuurd oppervlak (60 mesh papier) gaf een vergelijkbaar of slechter resultaat in de gemeten mechanische eigenschappen dan een een fijn geschuurd oppervlak (600 mesh papier). De diffusie van legeringselementen was hoger bij de grof geschuurde proefstukken door het grotere contactoppervlak. Op de korrelgrenzen naast het grensvlak vormde zich enigszins een laag met aluminiumrijke precipitaten; het leek erop dat de ontstane harde laag de verbindingsterkte verlaagde.

Tucker en Wilson [9] onderzochten de penetratiediepte in dunwandig Ti-6Al-4V (0,25 mm) als functie van de soldeertijd en -temperatuur (882 tot 954°C). Er werd gesoldeerd met sterling-zilver (Ag-7,5Cu), sterling-lithium (Ag-7,3Cu-0,2Li) en met zilver-aluminium (Ag-5Al) in een argonatmosfeer (dauwpunt -65°C). De opmengingsdiepte steeg logaritmisch met de tijd voor alle drie. De diepte nam tevens toe met toenemende temperatuur voor sterling-zilver en sterling-lithium, maar hij was ongevoelig voor temperatuurvariaties bij zilver-aluminium in het bestudeerde bereik. De onderzoekers vonden Ag-5Al het beste soldeer van de drie voor dunwandig Ti-6Al-4V.

Hébéard e.a. [10] waren geïnteresseerd in lage-temperatuur soldeermateriaal voor titaan. Uit een literatuurstudie kwam Ag-25Cu-25In naar voren; dit heeft een soldeertemperatuur van 700°C. De treksterkte van proefstukken was 470 MPa en de afschuifspanning bedroeg 370 MPa. Uit metallografisch onderzoek kwam naar voren dat er relatief dikke lagen met Ti-Cu-intermetallische verbindingen aanwezig waren, die een negatieve invloed op ondermeer de taaiheid hebben. Ter voorkoming hiervan hebben Hébéard e.a. het indium vervangen door aluminium; er werden twintig samenstellingen met zilver, aluminium en koper getest. Hun inspanningen leidden uiteindelijk tot de ontwikkeling van Ag-30Al-5Cu dat op Ti-6Al-4V goede resultaten boekte. Met een spleetbreedte van 50 μm en een soldeertemperatuur van 680°C gedurende 15 minuten, bedroeg de treksterkte 800-1000 MPa en de afschuifsterkte 470 MPa. De verbinding was echter niet erg ductiel en evenmin bestand tegen zoutmilieu's.

In een onderzoek van Lesgourgues [11] aan drie soldeermaterialen voor Ti-6Al-4V werd ook een zilverbasissoldeer getest. De resultaten voor een proefstaaf met een spleet van 0,05 mm waren matig: een afschuifsterkte van 135 MPa en een buighoek van twee graden. De soldeeromstandigheden waren goed: een vacuüm van 10^{-5} mbar en een soldeertijd van vijf minuten.

Lison [18] vergeleek het vloeigedrag van drie zilversoldeersoorten op ondermeer titaan. De ovencondities waren volgens hem

onvoldoende om titaan door Ag-31,5Cu-10Pd en Ag-27Cu-13In te laten bevochtigen. Zeer goede bevochtiging werd met Ag-33Pd-3Mn bereikt; het smeltgebied ligt echter erg hoog: 1180-1200°C. Bij een soldeertijd van vijf minuten trad slechts een geringe reactie met het titaan op. Bij een stijgproef trad daarentegen een sterke reactie op met het basismateriaal.

Dilley [13] geeft een praktijkvoorbeeld van een ongelegeerd titaan-onderdeel dat met Ag-7,5Cu (BAg-19) gesoldeerd werd.

4.3 Titaanbasissoldeermateriaal

Voor een hoge corrosievastheid en voor een eveneens hoge sterkte tot ca. 540°C beveelt de concept Brazing Manual [4] aan om Ti-48Zr-4Be of Ti-43Zr-12Ni-2Be te gebruiken. De eerstgenoemde legering is ook geschikt om titaan aan koolstofstaal, austenitisch RVS, refractory en andere reactieve metalen te solderen. De soldeertemperaturen liggen in de orde van 870 tot 1095°C. Ze zijn niet commercieel verkrijgbaar vanwege de giftigheid van het element beryllium. In de elektro- en hoogvacuümtechniek worden vaak koper, keramiek en magnetische legeringen aan titaan gesoldeerd. Hiervoor wordt veelal een binaire Ti-Be-legering gebruikt; Ti-49Cu-2Be is eveneens bruikbaar.

Bij de toepassingen in het Metals Handbook [1C] wordt Ti-15Cu-15Ni als soldeermateriaal vermeld; dit heeft een smelttraject van 910 tot 960°C. Ook Ti-48Zr-4Be wordt genoemd als soldeermateriaal voor titaan aan koolstofstaal en austenitisch RVS.

Héberard e.a. [10] geven op basis van een literatuurstudie aan dat titaan en titaanlegeringen het best met Ti-15Cu-15Ni gesoldeerd kunnen worden omdat er dan breuk plaatsvindt in het basismateriaal. Als nadeel geldt de hoge soldeertemperatuur zodat het gebruik ervan voor veel titaanlegeringen minder interessant is.

Een artikel van Burrow en O'Keefe [19] noemt als vloeitemperatuur voor Ti-15Cu-15Ni ca. 996°C en voor Ti-48Zr-4Be ca. 982°C. Ze soldeerden Ti-6Al-4V met Ti-15Cu-15Ni; de soldeertemperatuur was ongeveer gelijk aan de β -overgangtemperatuur van het moedermateriaal. De auteurs waren er overigens van op de hoogte dat de vorming van β -fase een snelle terugval in ductiliteit en een buitensporige korrelgroei kunnen opleveren. Er werd gesoldeerd in vacuüm bij een druk van $6,5 \cdot 10^{-5}$ mbar*). Een drietal proefstukjes leverden een gemiddelde afschuifsterkte van ongeveer 250 MPa op. Het bevochtigingsvermogen van het soldeer werd beperkt gevonden.

Lesgourges [11] onderzocht naast een zilverbasissoldeer twee titaanbasissoldeermaterialen: Ti-43Zr-12Ni-2Be (BTi43ZrNiBe 795-816) en Ti-15Cu-15Ni (BTi70CuNi 900-940). In een bevochtigingsproef met een soldeertijd van 15 minuten gaf de eerstgenoemde het beste resultaat. De afschuifsterkte was echter met 152 MPa slechts tien procent beter dan het zilverbasissoldeer en de buighoek was even slecht (twee graden). Bij dezelfde spleetbreedte (0,05 mm) gaf Ti-15Cu-15Ni een schuifsterkte van 547 MPa en een buighoek van 36 tot 45 graden. Een vergroting van de spleet tot 0,25 mm leverde een schuifsterkte op van 325 MPa en een buighoek van drie tot vijf graden. Bij de nauwe spleet bleek een diffusiestructuur te zijn ontstaan met een hardheid die vergelijkbaar was met het Ti-6Al-4V.

4.4 Aluminiumbasissoldeermateriaal

Voor het solderen van titaan kan ook van aluminium gebruik worden gemaakt. De concept Brazing Manual noemt de typen Al 1xxx (ca. 100% Al), Al 3003 (ca. 97% Al; 1 tot 1,5% Mn) en Al 4043 (ca. 93% Al; 4,5 tot 6,0% Si). De afschuifsterkte is goed tot ongeveer 260°C en de materialen bezitten een goede corrosieweerstand. De

*) 1 mbar = 100 Pa

soldeertemperatuur kan variëren van 650°C tot 690°C, afhankelijk van de liquidustemperatuur van het soldeer.

Een toepassing van Al 3003 ligt volgens Elrod e.a. [16] in het solderen van titaanhoningraatstructuren aan Ti-6Al-4V-huiden. De binding is hierbij gebaseerd op de vorming van $TiAl_3$ op het grensvlak. Om de vorming van deze brosse intermetallische verbinding te beperken werden de te solderen werkstukken maximaal één uur op een temperatuur hoger dan 635°C verwarmd. De onderzoekers waren tevreden over de mechanische eigenschappen en het corrosiegedrag van de verbinding.

Wells [15] beschrijft een programma waarin laminaten gevormd werden door een drietal platen titaanlegering op elkaar te solderen. In dergelijke laminaten kunnen ontstane scheuren mogelijk gestopt worden. Er werd onderzoek verricht aan ondermeer Al-Cu-Ag-soldeermateriaal en naar een soldeer met een kern van (niet-smeltend) Al 6951 en een platering van Al-7,5Si.

4.5 Overige soldeermaterialen

Het palladiumbasissoldeer Pd-14,3Ag-4,6Si vloeit goed op titaan en heeft ook een goede sterkte, alsmede een goede corrosie- en oxydatieweerstand; een soldeertemperatuur wordt niet opgegeven (concept Brazing Manual [4]). Koper- en nikkelbasissoldeer wordt niet aanbevolen voor titanium. Deze legeringen vormen brosse intermetallische verbindingen en laagsmeltende eutectica. Wel kan ten behoeve van diffusiesolderen een dunne laag koper op titaan worden aangebracht; tijdens het soldeerproces diffundeert het koper in het titaan.

Het Metals Handbook [1C] maakt melding van het gebruik van Au-18Ni om Ti-6Al-4V aan RVS 304L te bevestigen. Hiervoor was een goede procesbegeleiding en controle noodzakelijk om de vorming van brosse intermetallische verbindingen tot een minimum te beperken. Voor het verbinden van titaan aan RVS-buizen werd

Pd-9Ag-4,2Si gebruikt; bij een soldeertemperatuur van 738°C werden goede resultaten geboekt.

In 4.2 werd al vermeld hoe Suezawa [8] een zilverbasissoldeer heeft onderzocht. Een tweede soldeer in zijn programma was Zr-14Ni-14Cu (soldeertemperatuur 930°C). Ook hiervan zijn de treksterkte en kerfslagwaarde als functie van de spleetbreedte uitgezet (fig. 9 en 10). De waarde van de mechanische eigenschappen is van dezelfde orde of iets minder dan bij Ag-4Al-0,5Mn. De beste treksterkte werd ook hier behaald bij een kleine spleetbreedte (0,05 tot 0,1 mm); een fijn geschuurd oppervlak gaf telkens een beter resultaat dan een grof oppervlak. Het optimum voor de kerfslagwaarde lag bij een spleet van 0,15 à 0,20 mm. Bij een onderzoek naar de bevochtiging van een aantal soldeersoorten op ondermeer titaan gebruikte Lison [18] naast een paar zilverbasissoldeermaterialen

Au-18Ni	met een smeltpunt van	950°C,
Zr-5Be	met een smeltpunt van	780°C,
Pd-35Co	met een smelttraject van	1230 tot 1235°C,
Au-25Pd-25Ni	met een smelttraject van	1102 tot 1125°C,
Ni-19Cr-10Si	met een smelttraject van	1085 tot 1135°C.

De bevochtiging van de vijf soorten was goed, maar alleen de twee eerstgenoemde vertoonden geen of weinig opmenging met het titaan; Ni-19Cr-10Si (BNi-5) gaf een zeer sterke reactie te zien. Bij een stijgproef werd ook bij Au-18Ni een sterke reactie waargenomen. Tenslotte geven Elrod e.a. [16] een globale, edoch interessante vergelijking tussen verschillende soldeersoorten voor titaan in tabel 10.

Tabel 10: Vergelijking tussen soldeersystemen [16].

Soort legering	Prijs	Soldeer-temp.	Corrosie-weerstand	Sterkte	Verbinding met titaan
Zilverbasis (Ag, Ag-Al)	hoog	matig	slecht	hoog	goed
Edelmetaal (Au, Pd)	zeer hoog	hoog	goed	hoog	goed
Ti-basis	hoog	hoog	uitstekend	hoog	verbrossend
Koperbasis	laag	hoog	goed (na diffusie)	hoog	verbrossend
Aluminium	laag	laag	goed	matig	goed

5 BESPREKING EN CONCLUSIE

5.1 Bespreking

5.1.1 Resultaten van het literatuuronderzoek

In het hoofdstuk "Titaan en zijn legeringen" worden de basis-eigenschappen, de warmtebehandelingen en de corrosie-eigenschappen kort behandeld. Het blijkt dat titaan zich in een toenemende populariteit mag verheugen; dertig procent van de wereldproductie bestaat uit ongelegeerd titaan en 45 procent uit Ti-6Al-4V.

De oogst aan artikelen die de reiniging van titaan ten behoeve van het hoogtemperatuursolderen behandelen was gering. In slechts een dozijn werken, waaronder het Metals Handbook [1,6] en de Brazing Manual [4,5], komt de reiniging ter sprake. Er is geen artikel gevonden waarin verslag wordt gedaan van een vergelijkend onderzoek naar reinigingsmethoden. Uit de handboeken valt een trend te bespeuren om een zware, bij hogere temperatuur gevormde brosse oxydehuid langs mechanische weg te verwijderen (bijvoorbeeld door stralen). Het schuren van titaan met een dunne oxydehuid zal soms gedaan worden om een bepaalde oppervlakteruwheid te verkrijgen. De snelgevormde oxydehuid is na schuren waarschijnlijk even dik als na beitsen. Het lijkt dus minder zinvol om na een schuurbehandeling ook nog te beitsen. Ontvetten zal altijd nodig zijn; er worden vier methoden genoemd: met stoom, alkalisch, d.m.v. dampontvetting en last but not least met een niet-chloorhoudend oplosmiddel. Hoewel men in de gevonden artikelen meestal geen chloorhoudende oplosmiddelen toepaste, werd dat in één geval toch gedaan. Mogelijk zat hier de gedachte achter dat de chloorionen later in het reinigingsproces alsnog weggespoeld zouden worden. Het mag niet worden uitgesloten dat de handboeken uitsluitend uit angst voor het onvoldoende naspoelen de chloorhoudende middelen afraden. Een gelijklopende redenering kan opgaan voor het afraden van het gebruik van methylalcohol.

Slechts in één artikel wordt melding gemaakt van het niet beitsen van titaan; overigens was het te solderen oppervlak hier wel vlakgeslepen. Voor het beitsbad wordt van een al dan niet waterige oplossing van waterstoffluoride en salpeterzuur gebruik gemaakt. De door de handboeken [4], [6] en [1] genoemde samenstelling variëert enigszins. De samenstelling met twee procent waterstoffluoride en dertig procent salpeterzuur in water is de enige mengverhouding die binnen de grenzen van alle drie valt. Bovendien voldoet dit beitsbad aan de eis van [6] dat de hoeveelheid waterstoffluoride minder dan tien procent van de hoeveelheid salpeterzuur moet zijn, dit in verband met waterstofabsorptie door titaan. Voor de badtemperatuur wordt veelal kamertemperatuur aangeraden; een temperatuur hoger dan 50 à 70°C wordt afgeraden. Na het beitsen wordt twee maal het gebruik van een (niet-etsend) salpeterzuurbad vóór het spoelen genoemd. Het spoelen gebeurt in het algemeen met zuiver water. Slechts in één geval wordt expliciet het gebruik van leidingwater genoemd; hier wordt alleen bij de laatste spoeling gedestilleerd water gebruikt.

Hoofdstuk 4 van dit rapport "Het solderen van titaan en zijn legeringen" geeft algemene informatie over het solderen onder argon of vacuüm van titaan en zijn legeringen. De galvanische corrosie wordt als een belangrijke aantastingsvorm genoemd in verband met de keuze van het soldeermateriaal: er moet bijvoorbeeld opgepast worden voor koper in de soldeerlegering. In 2.4 werden de corrosie-eigenschappen van titaan besproken; hierbij kwam ook de mogelijkheid ter sprake van Liquid of Solid Metal Embrittlement door zilverbasissoldeersoorten.

Uit de bespreking van de invloed van de ovencyclus op het werkstukmateriaal, blijkt dat dit voor ($\alpha+\beta$)-legeringen de meeste problemen kan opleveren.

Bij de beschrijving van de in de literatuur gevonden soldeersoorten moet bedacht worden dat uitsluitend gebruik is gemaakt van de voor het hoofd-onderwerp "reinigingsmethoden" verzamelde literatuur. De soldeersoorten en hun toepassingen zijn dus zeker niet

uitputtend behandeld. Het aantal genoemde zilverbasissoldeersoorten was relatief hoog. Er werden weinig mechanische eigenschappen gevonden; in een beperkt aantal gevallen werd de afschuifsterkte genoemd. Op grond van hun afschuifsterkte vielen een drietal soldeersoorten op, te weten Ag-25Cu-25In, Ag-30Al-5Cu en Ti-15Cu-Ni met waarden van respectievelijk 370 MPa, 470 MPa en 547 MPa. De eerste twee hebben bovendien een aantrekkelijk lage soldeertemperatuur: respectievelijk 700 en 680°C. Bij de derde was sprake van een diffusiezone in de soldeernaad, hetgeen gepaard ging met een goede buighoek van de verbinding (36 à 45 graden). Overigens hebben de vermelde sterktes een geringe vergelijkingswaarde doordat ze niet op dezelfde wijze gemeten zijn.

5.1.2 Koppeling met het experimentele programma

In het experimentele deel van het onderzoek zal ondermeer worden nagegaan wat de invloed van de soldeercyclus op het basismateriaal is, en hoe toepasbaar de gekozen soldeermaterialen zijn. Er zal hier in kort bestek getracht worden om een relatie te leggen tussen de gegevens in de literatuur en de twee genoemde punten.

Invloed van de soldeercyclus

Er wordt gewerkt met drie basismaterialen, te weten:

- Ti grade 2,
- Ti-0,2Pd grade 7,
- Ti-6Al-4V annealed.

De eerste twee zijn qua structuur (alfa) en mechanische eigenschappen vrijwel identiek. Het derde materiaal heeft de ($\alpha+\beta$)-structuur; het is niet precipitatiegehard maar zachtgloeid. Het solderen op hoge temperatuur zal kunnen leiden tot korrelgroei, spanningsarm- c.q. zachtgloeien en tot het verdwijnen van

de precipitatiestructuur bij Ti-6Al-4V. Omdat het Ti-6Al-4V in de gebruikelijke zachtgloeiconditie wordt toegepast, is het laatste punt voor ons niet van belang.

Van de korrelgroeisnelheid kan gesteld worden dat deze groter wordt bij toenemende temperatuur en tijd. Bij Ti-6Al-4V kan de korrelgroei sterk toenemen boven de β -transformatietemperatuur ($1000 \pm 20^\circ\text{C}$), omdat de structuur dan uit één fase bestaat.

Bij het hoogtemperatuursolderen worden de drie basismaterialen altijd spanningsarm gegloeid. In veel gevallen zal ook worden zachtgegloeid; alleen voor Ti-6Al-4V zal dit bij een soldeertemperatuur beneden ca. 800°C niet of onvolledig gebeuren. Uit tabel 7 kan afgeleid worden dat voor het zachtgloeien van Ti-6Al-4V een verblijftijd van vier uur op 705°C of één uur op 790°C nodig is. Stel dat de soldeercyclus bij een soldeertemperatuur van 800°C als volgt verloopt: opwarmen met $25^\circ\text{C}/\text{min}$, 15 minuten op soldeertemperatuur en afkoelen met $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Dan is de verblijftijd op een temperatuur boven 705°C circa een half uur, en boven 790°C ongeveer een kwartier. Hoewel de voorgeschreven gloeitijd eerder te ruim dan te krap in de literatuur vermeld zal staan, mag aangenomen worden dat bij Ti-6Al-4V op een kwart van de nominale tijd geen volledige zachtgloeistruktuur ontstaan zal zijn. De aanbevolen tijden en temperaturen voor een zachtgloeibehandeling van ongelegeerd titaan liggen volgens tabel 7 op een lagere waarde. Een zelfde temperatuurcyclus als hierboven geschetst zal de benodigde combinatie van zachtgloeitemperatuur en -tijd zeker overschrijden.

De soldeermaterialen

De werkgroep toonde belangstelling voor de volgende tien soldeermaterialen:

1.	Ag-30Al-5Cu	soldeertemp.	680°C
2.	Al-1,5Mn	smelttraject	643- 654°C
3.	Al	smeltpunt	660°C
4.	Ag-30Cu-10Sn	smelttraject	602- 718°C
5.	Ag-28Cu	smeltpunt	780°C
6.	Ag-5Al	smelttraject	780- 810°C
7.	Ag-27Cu-5Pd	smelttraject	807- 810°C
8.	Ag-9Ga-9Pd	smelttraject	845- 880°C
9.	Ti-15Cu-15Ni	smelttraject	910- 960°C
10.	Ag-10Pd	smelttraject	1000-1065°C

Het materiaal met de laagste soldeertemperatuur (nr. 1) werd door Héberard e.a. [10] ontwikkeld. Het levert bij een aantrekkelijk lage soldeertemperatuur een hoge sterkte. De verbinding met titaan is echter bros en het soldeer is waarschijnlijk niet commercieel verkrijgbaar. De soldeersoorten 2 en 3 bestaan vrijwel uitsluitend uit aluminium. Het zijn genormeerde commerciële materialen die niet ten behoeve van het soldeerproces ontwikkeld zijn. Zo is ook de toevoeging van 1,2 à 1,5% Mn aan nummer 2 niet bedoeld om de soldeereigenschappen te verbeteren, maar om de sterkte van het materiaal op te voeren. Toepassingen van aluminiumbasissoldeer worden genoemd in de concept Brazing Manual [4] en door Elrod [16]. Soldeer nummer 9, Ti-15Cu-15Ni, werd besproken door Lesgourgues [11]. Bij een juiste warmtecyclus ontstaat er een sterke en taaie verbinding. Tot de nadelen van het soldeer moeten de hoge liquidustemperatuur (m.n. voor Ti-6Al-4V) en het voor corrosieve milieu's ongewenste kopergehalte gerekend worden. Alle nog niet besproken soldeermaterialen uit het lijstje zijn op zilverbasis. Nummer 4 heeft het voordeel van een lage soldeertemperatuur. Het soldeer werd eenmaal genoemd in het Metals Handbook [1C], maar dan in een wat andere mengverhouding: Ag-27Cu-5Sn. Eutectisch koper-zilver (nr. 5) heeft het voordeel van een breed toepassingsgebied; het is makkelijk verkrijgbaar en relatief goedkoop. Door het hoge kopergehalte kan het veelal niet in corrosieve milieu's gebruikt worden. Zilver met ca. 5% aluminium

(nr. 6) wordt vier maal genoemd, namelijk tweemaal in de concept Brazing Manual [4], eenmaal door Suezawa [8] en eenmaal door Tucker en Wilson [9]. Er wordt slechts eenmaal een afschuifsterkte genoemd voor een Ti-6Al-4V-verbinding: deze is lager dan 210 MPa met het soldeer Ag-5Al-0,5Mn [4]. Een variant op nummer 7 uit de lijst wordt genoemd door Lison [18]: Ag-31,5Cu-10Pd. Ook hier is sprake van een hoog kopergehalte, hetgeen beperkingen oplegt aan het toepassingsmilieu. Van het galliumhoudende zilverbasis-soldeer Ag-9Ga-9Pd wordt tweemaal de afschuifsterkte vermeld. De concept Brazing Manual [4] noemt een afschuifsterkte van 180 MPa op Ti-6Al-4V en Lesgourgues [11] geeft een waarde van 135 MPa op voor dezelfde combinatie. Gallium heeft een hoge dampspanning, zodat men er in een vacuümomgeving altijd mee moet oppassen. Overigens hebben de andere legeringselementen in het soldeer veelal een grote invloed op de waarde van de dampspanning, zodat men er uiteindelijk weinig last van hoeft te hebben. Het Metals Handbook [1C] noemt eenmaal het gebruik van zilver met 10% palladium als soldeermateriaal (nr. 10). De hoge soldeertemperatuur maakt het ongeschikt voor Ti-6Al-4V, terwijl bij de ongelegeerde titaansoorten op ongewenste korrelgroei gerekend moet worden.

5.2 Conclusie

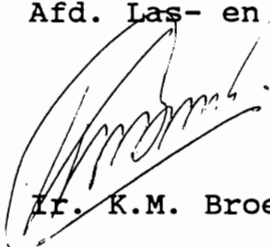
Het literatuuronderzoek naar de reiniging van titaan leverde op dat alleen bij een zware oxydehuid, gevormd boven 540 à 600°C, mechanische verwijdering ervan moet plaatsvinden. Het soldeeroppervlak kan desgewenst vlakgeschuurd worden om de oppervlakteruwheid een bepaalde waarde te geven. Na de eventuele schuurbehandeling zal ontvet moeten worden, hetgeen op verschillende manieren kan gebeuren. Het gebruik van chloorhoudende reinigingsmiddelen en van methylalcohol wordt afgeraden. Na spoelen met water kan gebeitst worden in 2% HF, 30% HNO₃ en 68% H₂O bij kamertemperatuur. Dit beitsbad bevat géén door grondig onderzoek vastgestelde optimale mengverhouding; het is meer een compromis tussen de in verschillende handboeken aangeraden beitsbadsamstellingen. Er moet grondig nagespoeld worden om alle reinigings- en beitsbadresten te verwijderen; er wordt meestal afgeraden om van leidingwater gebruik te maken. De laatste spoeling(en) moet(en) in ieder geval in een zuivere stof als gedestilleerd water plaatsvinden.

Het subonderwerp "Titaan en zijn legeringen" leverde in het kort een overzichtelijk beeld op van eigenschappen, toepassingen en behandeling van titaan.

Een tweede subonderwerp "Het solderen van titaan(legeringen)" gaf algemene informatie over het solderen, alsmede een incompleet overzicht van toegepaste of mogelijk toepasbare soldeermaterialen voor titaan en zijn legeringen.

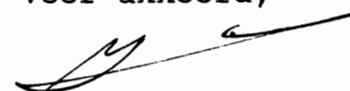
METAALINSTITUUT TNO

Afd. Las- en Materiaaltechnologie



Ir. K.M. Broek

Voor akkoord,



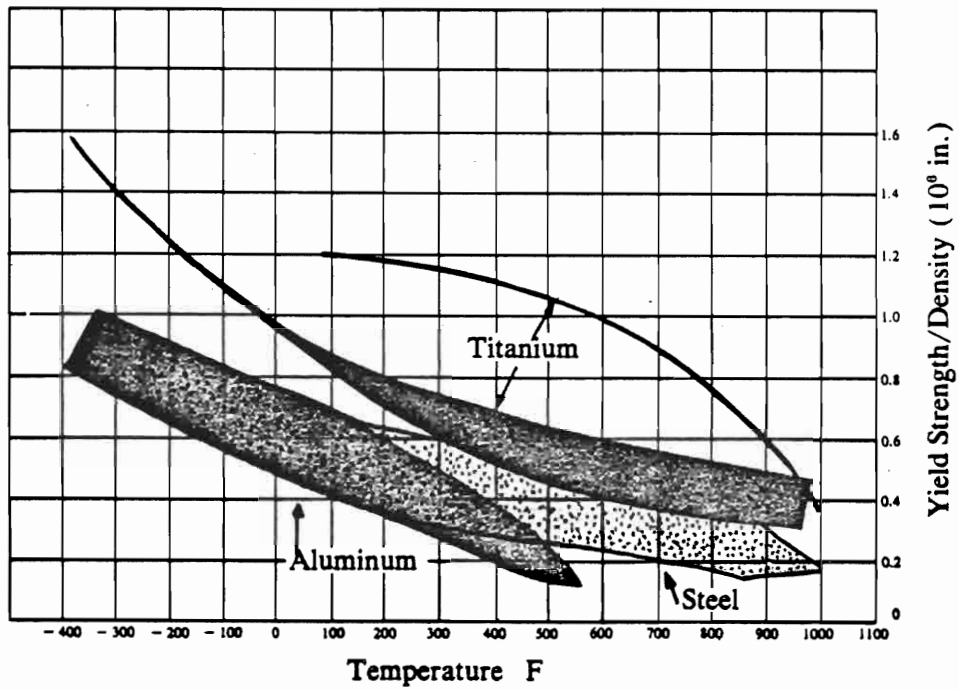
Ir. H.H. van der Sluis

Literatuur

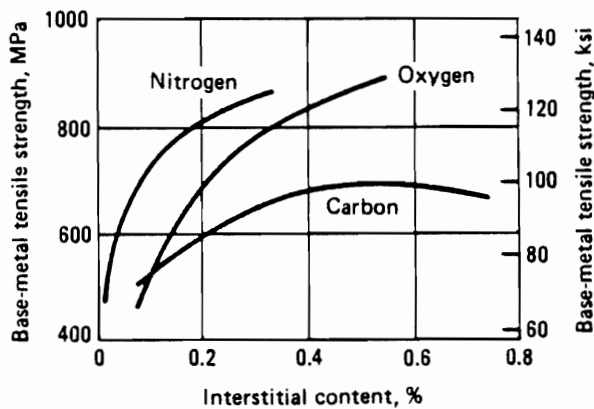
- 1 Metals Handbook 9^e ed.
ASM
Metals Park, Ohio, USA
A Properties and selection: Stainless steels, tool materials and special-purpose metals
3, 1980, pp. 351-417
B Heat treating, 4, 1981, pp. 763-774
C Welding, brazing, and soldering, 6, 1983, pp. 1049-1054
- 2 Brochure "How to use titanium"
Timet
Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1983(?)
- 3 Brochure "Eigenschaften von Titan und Titanlegierungen"
Contimet GmbH
Krefeld, BRD, mei 1970
- 4 Concept Brazing Manual 4^e ed.
AWS
USA, 1987, hfd. 24
- 5 Brazing Manual 3^e ed.
AWS
Miami, Florida, USA, 1975, hfd. 20
- 6 Metals Handbook 8^e ed.
ASM
Metals Park, Ohio, USA
A Properties and selection of metals, 1, 1961, 1147-1156
B Welding and brazing, 6, 1971
- 7 L. Dorn e.a.
Hartlöten, Grundlagen und Anwendungen
Expert Verlag
Sindelfingen, BRD, 1985
- 8 Y. Suezawa
An investigation of silver alloy brazing of titanium alloy
Proc. 4th Int. Conf. on Titanium
Kyoto, Japan, 19-22 mei 1980
- 9 M.S. Tucker en K.R. Wilson
Attack of Ti-6Al-4V by silver base brazing alloys
Weld. Res. Suppl., 1969, pp. 522-s e.v.
- 10 X. Héberard e.a.
Low Temperature brazing (680°C) to Ti-6Al-4V titanium alloy
Proc. 4th Int. Conf. on Titanium
Kyoto, Japan, 19-22 mei 1980

- 11 J. Lesgourgues
Brasage haute temperature de l'alliage de titane TA6V
I.I.W. - Annual assembly, Copenhagen 1977
- 12 A.H. Freedman
Basic properties of thin-film diffusion brazed joints in
Ti-6Al-4V
Weld. Res. Suppl. 1971, pp. 343-s e.v.
- 13 D.C. Dilley
Vacuum brazed titanium lowers section weight by 44%
Metal Progress, 1968, pp. 115-116
- 14 R.E. Key e.a.
Titanium structural brazing
Weld. Res. Suppl., 1974, 426-s - 431-s
- 15 R.R. Wells
Low temperature large-area brazing of damage tolerant
titanium structures
Weld. Res. Suppl., 1975, 348-s - 356-s
- 16 S.D. Elrod
Aluminium brazed titanium honeycomb sandwich structure -
a new system
Weld. Res. Suppl., 1973, pp. 425-s - 432-s
- 17 W.T. Kaarlela en W.S. Margolin
Development of the Ag-Al-Mn brazing filler metal for
titanium
Weld. Journ., 1974, pp. 629-636
- 18 R. Lison
Lötungen an metallischen Sonderwerkstoffen und Werkstoff-
paarungen mit einem Sonderwerkstoff
DVS-bericht 69
Proc. Int. Conf. "Brazing, high temperature brazing and
diffusion welding", Essen BRD, 21-22 sept. 1981
Uitgever: DVS, Düsseldorf BRD, 1981, pp. 77-82
- 19 C.F. Burrows en R. O'Keefe
Evaluation of braze alloys for vacuum treating -
gas quenching
Weld. Res. Suppl., 1972, 53-s - 89-s

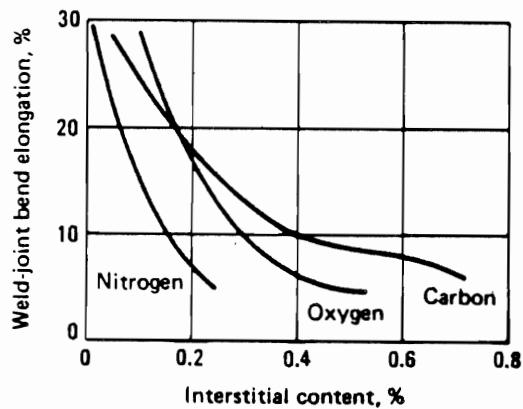
FIGUREN



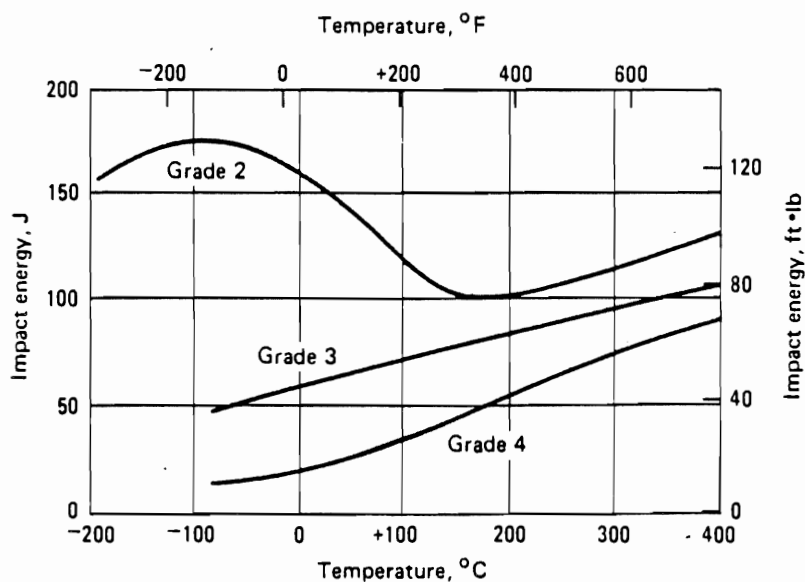
Figuur 1:
Sterkte/dichtheidsverhouding voor titaan,
aluminium en staal als functie van de tempera-
tuur (in °F). [2]



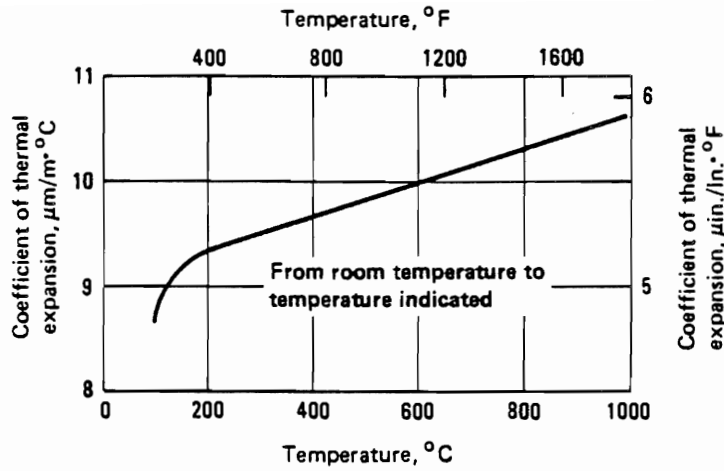
Figuur 2:
Invloed van het gehalte aan interstitiëlen op
de sterkte van ongelegeerd titaan. [1A]



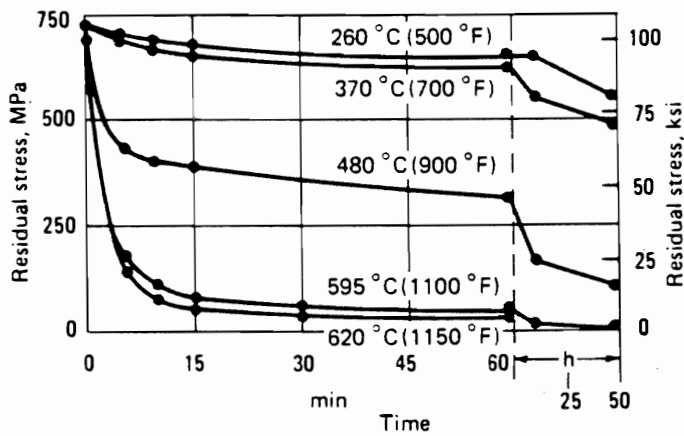
Figuur 3:
Invloed van het gehalte aan interstitiëlen op de buigrek van ongelegeerd titaan. [1A]



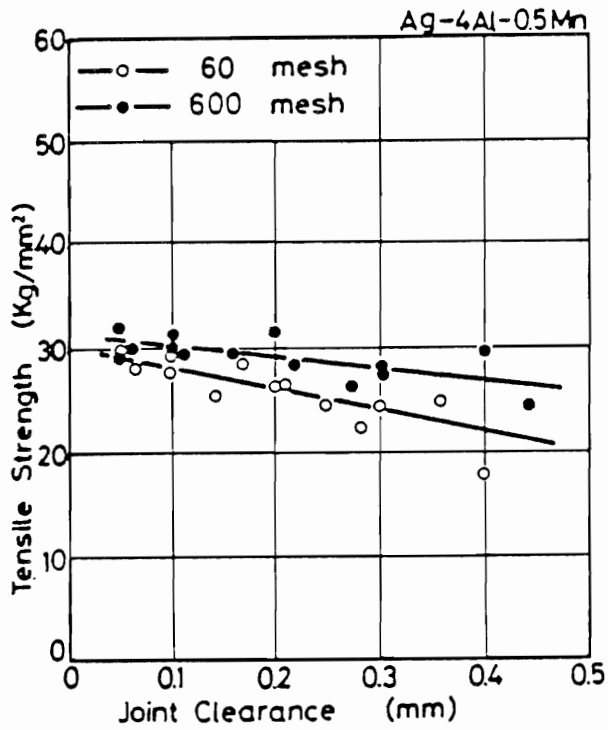
Figuur 4:
Kerfslagwaarde (Charpy-V) van titaan grade 2, 3 en 4 als functie van de temperatuur. [1A]



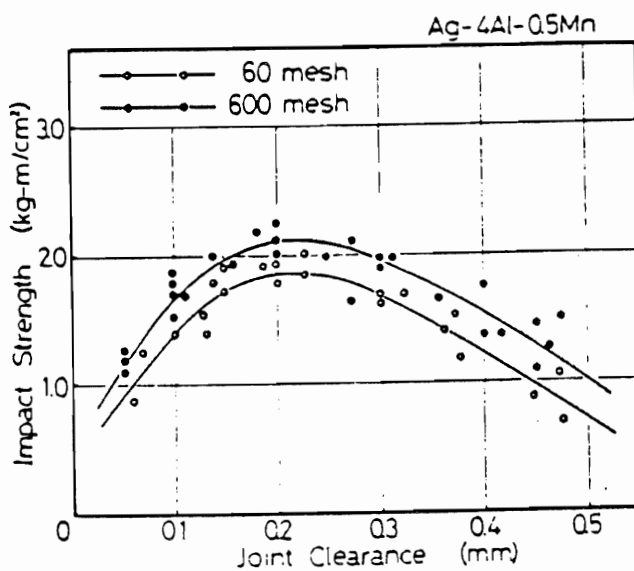
Figuur 5:
 Thermische uitzettingscoëfficiënt voor ongele-
 geerd titaan als functie van de temperatuur.
 [1A]



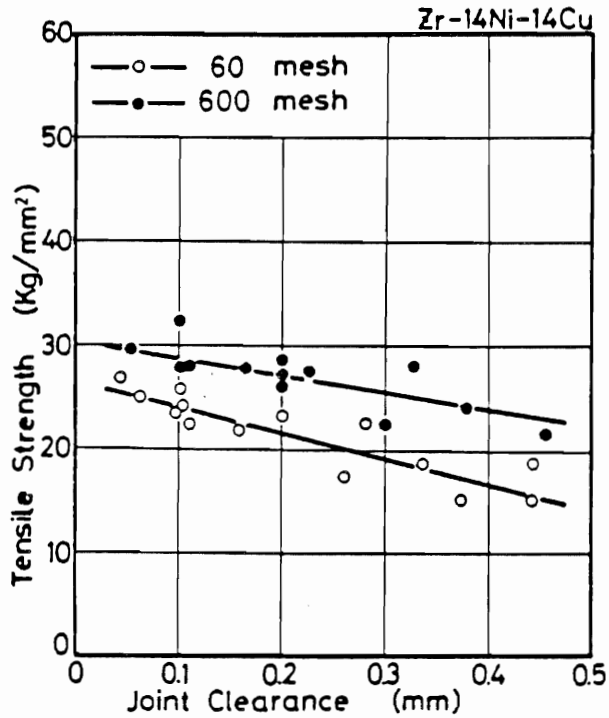
Figuur 6:
 Verband tussen gloeitijd op een bepaalde
 temperatuur en de hoeveelheid restspanningen.
 [1B]



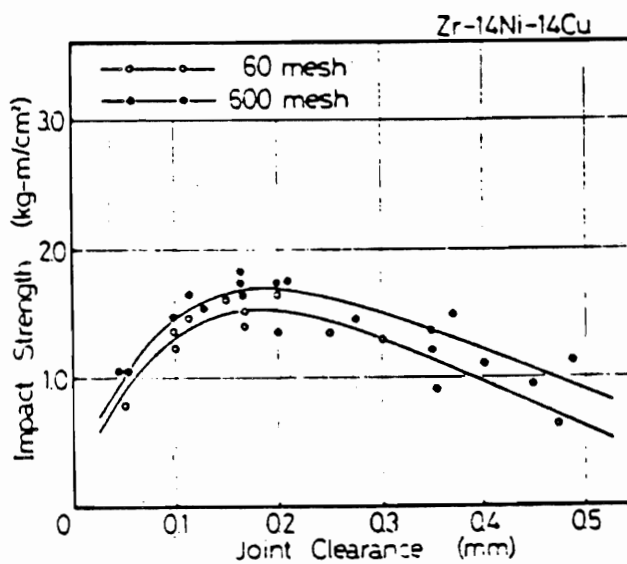
Figuur 7:
De treksterkte als functie van de spleetafstand na het solderen van Ti-6Al-4V met Ag-4Al-0,5Mn. [8]



Figuur 8:
De kerfslagwaarde als functie van de spleetafstand na het solderen van Ti-6Al-4V met Ag-4Al-0,5Mn. [8]



Figuur 9:
De treksterkte als functie van de spleetafstand na het solderen van Ti-6Al-4V met Zr-14Ni-14Cu. [8]



Figuur 10:
De kerfslagwaarde als functie van de spleetafstand na het solderen van Ti-6Al-4V met Zr-14Ni-14Cu. [8]

BIJLAGEN

Bijlage 1: Corrosiesnelheden voor ongelegeerd titaan 99,2% (komt overeen met grade 1). [1A]

Corrodent	Concentration, %	Temperature		Corrosion rate			
		°C	°F	µm/yr	mils/yr		
Acetic acid	5, 25, 75	100	212	Nil	Nil		
	50, 99.5	100	212	0.25	0.01		
Aluminum chloride, aerated	25	25	77	<2	<0.1		
	5, 10	60	140	<2.5	<0.1		
	10	100	212	<2.5	<0.1		
Ammonium chloride	1, 10, saturated	20-100	68-212	<13	<0.5		
Ammonium sulfate	5	25	77	Nil	Nil		
	Saturated + 5% H ₂ SO ₄	25	77	25	1		
Aqua regia (3:1)	100	25	77	Nil	Nil		
	100	77	170	890	35		
Calcium chloride	28	100	Boiling	Nil	Nil		
	5, 10, 20			<25	<1		
Calcium hypochlorite	Saturated	25	77	Nil	Nil		
		100	212	1.3	0.05		
Chlorine	Saturated with H ₂ O	25	77	125	5		
		More than 0.013% H ₂ O	79	175	Nil	Nil	
		Dry	32	90	Rapid	Rapid	
Copper nitrate	Saturated	25	77	Nil	Nil		
Cupric chloride	20, 40	100	Boiling	Nil	Nil		
Ferric chloride	10, 20			25	77	Nil	Nil
	5	60	140	Nil	Nil		
	10 to 40	100	Boiling	Nil	Nil		
	30			93	200	Nil	Nil
	10 to 30			100	212	<13	<0.5
	5 + 10% NaCl	100	212	<13	<0.5		
Ferric sulfate	10	25	77	Nil	Nil		
Ferrous sulfate	Saturated	25	77	Nil	Nil		
Hydrochloric acid	5	35	95	<50	<2		
	10	35	95	1000	40		
	20	35	95	4400	175		
Hydrochloric acid plus copper sulfate	10 + 0.05	65	150	<50	<2		
	10 + 0.1	65	150	<25	<1		
	10 + 0.2, 0.25 or 0.5	65	150	Nil	Nil		
	10 + 1	65	150	<25	<1		
Hydrogen sulfide	Saturated water	25	77	<125	<5		
Lactic acid	10 to 85	100	212	<125	<5		
	10 to 100	100	Boiling	<125	<5		
Lead acetate	Saturated			25	77	Nil	Nil
Magnesium chloride	5 to 40	100	Boiling	Nil	Nil		
	5 to 40			212	<125	<5	
Nitric acid	5	100	212	<25	<1		
	10	100	212	<50	<2		
	40 to 50, 69.5	100	212	<25	<1		
	65	175	347	<125	<5		
	40	200	392	<1250	<50		
	70	270	518	<1250	<50		
	20	290	554	300	12		
Phosphoric acid	5 to 30	25	77	<50	<2		
	35 to 85	25	77	<1250	<50		
	85	38	100	1000	40		
	5 to 35	60	140	<1250	<50		
	10	79	175	1250	50		
	5	100	212	<1250	<50		
Seawater		25	77	Nil	Nil		
Silver nitrate	50	25	77	Nil	Nil		
Sulfuric acid	15	25	77	Nil	Nil		
	1	60	140	Nil	Nil		
	3	60	140	1.3	0.05		
	5	60	140	730	29		
		Saturated	25	77	Nil	Nil	
Zinc chloride	10	100	Boiling	Nil	Nil		
	20			212	<125	<5	

Bijlage 2:
Vergelijking tussen corrosiesnelheden voor
Ti-0,2Pd, grade 7, en ongelegeerd titaan,
grade 2. [1A]

Corrodent	Concentration, %	Tempera- ture, °C °F		Corrosion rate			
				Grade 7		Grade 2	
				mm/yr	mils/yr	mm/yr	mils/yr
Aluminum chloride	10	100	212	<0.025	<1	<0.025	<1
	25	100	212	0.025	1	50	2020
Chlorine (wet)	Room		<0.025	<1	<0.025	<1
Citric acid	50	Boiling		<0.025	<1	0.4	17
Hydrochloric acid, (N ₂ saturated)	3	190	374	0.025	1	>28	>1120
	5	190	374	0.1	4	>28	>1120
	10	190	374	8.8	350	>28	>1120
	15	190	374	40	1620
Hydrochloric acid, (O ₂ saturated)	3	190	374	0.13	5	>28	>1120
	5	190	374	0.13	5	>28	>1120
	10	190	374	9.2	368	>28	>1120
Sodium chloride	Brine	93	200	<0.025	<1
	10	190	374	<0.025	<1
	23(a)	Boiling		Nil	Nil
Sulfuric acid, (N ₂ saturated)	1	100	212	7	282
	1	190	374	0.13	5
	5	100	212	26.5	1060
	5	190	374	0.13	5
	10	190	374	1.5	59
Formic acid	50	Boiling		0.075	3	3.6	143
Hydrochloric acid	5	Boiling		0.18	7	>10	>400
Oxalic acid	1	Boiling		1.13	45	45	1800
Phosphoric acid	50	70	158	1.8	71	10	405
	10	Boiling		3.2	127	11	439
Sulfuric acid	5	Boiling		0.5	20	48	1920

(a) Acidified: pH 1.2.

Bijlage 3:
Corrosiesnelheden voor commerciële zuiver
titaan en voor Ti-0,2Pd. [2]

These data were obtained from a variety of sources, including laboratory testing where conditions could be closely controlled. TIMET recommends testing of titanium samples in the actual media where titanium is to be used before titanium is specified. Samples are available on request.

C = Concentrate percent
T = Temperature, F
R = Corrosion Rate, Mils/Year

COMMERCIAL PURE GRADES			
MEDIA	C	T	R
Acetaldehyde	75	300	0.02
Acetic Acid	5 to 99.7	255	Nil
Adipic	67	450	Nil
Adiponitrile	Vapor	700	0.3
Aluminum Fluoride	Saturated	Room	Nil
Aluminum Nitrate	Saturated	Room	Nil
Aluminum Sulfate	Saturated	Room	Nil
Ammonia, Anhydrous	100	104	< 5.0
Ammonium Chloride	Saturated	212	< 0.5
Ammonium Fluoride	10	Room	4.0
Ammonium Hydroxide	28	Room	0.1
Ammonium Nitrate	28	Boiling	Nil
Ammonium Perchlorate	20	190	Nil
Ammonium Sulfate	10	212	Nil
	10	Boiling	Nil
Aqua Regia	3:1	Room	Nil
Barium Chloride	5	212	Nil
	20	212	0.01
Barium Nitrate	10	Room	Nil
Barium Fluoride	Saturated	Room	Nil
Benzene	Liquid	Room	Nil
Bromine Vapor, Dry	—	70	Rapid
Bromine Vapor, Moist	—	70	< 4
	Vapor	86	< 0.1
Butyric Acid	Undiluted	Room	Nil
Calcium Bisulfite	Cooking	79	0.02
Liquor			
Calcium Carbonate	Saturated	Boiling	Nil
Calcium Chloride	5	212	0.02
Calcium Hydroxide	Saturated	Room	Nil
Calcium Hypochlorite	2	212	0.05
	18	212	0.05
	18	70	Nil
Carbon Dioxide	100	—	Excellent
Chlorine Gas, Wet	> 0.7 H ₂ O	Room	Nil
	> 0.95 H ₂ O	284	Nil
	> 1.5 H ₂ O	392	Nil
Chlorine Saturated Water	Saturated	207	0.27
Chlorine Gas, Dry	< 0.5 H ₂ O	Room	May react
Chlorine Dioxide	5 in Steam	210	0.2
	Gas + H ₂ O and air	180	< 0.1
Chlorine Dioxide in Steam	5	210	Nil
Chloroacetic Acid	30	180	< 5.0
	100	Boiling	< 5.0
Chloroform	Vapor and Liquid	Boiling	0.01
Chromic Acid	10	Boiling	0.1
	15	180	0.6
	50	180	1.1
Citric Acid	10	212	0.36
	50	140	0.01
Copper Nitrate	Saturated	Room	Nil
Copper Sulfate	50	Boiling	Nil
Cupric Chloride	20	Boiling	Nil
	40	Boiling	0.2
Cupric Cyanide	Saturated	Room	Nil
Cuprous Chloride	50	194	< 0.1
Dichloroacetic	100	212	< 0.5
	100	Boiling	0.29
Ethyl Alcohol	95	Boiling	0.5
	100	Room	Nil
Ferric Chloride	10-20	Room	Nil
	10-30	212	< 0.5
Ferrous Sulfate	Saturated	Room	Nil
Fluoboric Acid	S-20	Elevated	Rapid
Fluorine, Commercial	Gas-Liquid	18-34	—109
Food Products	—	Ambient	No attack
Formaldehyde	37	Boiling	0.1-5

COMMERCIAL PURE GRADES			
MEDIA	C	T	R
Formic Acid, Aerated	25	212	0.04
	50	212	0.4
Glue, Polyvinyl Resin	—	Room	Nil
Glycerine	—	Room	Nil
Hydrobromic Acid	40	Room	Nil
Hydrochloric Acid	1	Boiling	> 100
Hydrochloric Acid ①	3	374	< 1
Chlorine Saturated	5	374	< 1
Hydrochloric Acid ②	5	200	3.6
Plus 1% HNO ₃	5	200	1.2
Plus 5% HNO ₃	5	200	7.2
Plus 10% HNO ₃	8.5	176	2.0
Plus 3% HNO ₃	1	Boiling	2.9
Plus 5% HNO ₃	1	Boiling	2.9
Hydrochloric Acid, Plus 2.5% NaClO ₂	10.2	176	0.37
Plus 5.0% NaClO ₂	10.2	176	0.25
Hydrochloric Acid, Plus 0.5% CrO ₃	5	200	1.2
Plus 1% CrO ₃	5	200	1.2
Hydrochloric Acid, Plus 0.05% CuSO ₄	5	200	3.6
Plus 5% CuSO ₄	5	200	2.4
Hydrofluoric Acid	1-48	Room	Rapid
Hydrogen Peroxide	3	Room	< 5
	6	Room	< 5
	30	Room	< 12
Hydroxy-acetic Acid	—	104	1.2
Lactic Acid	10-85	212	< 5.0
Lead Acetate	Saturated	Room	Nil
Lithium Chloride	50	300	Nil
Magnesium Chloride	5-20	212	< 0.4
Magnesium Sulfate	Saturated	Room	Nil
Manganous Chloride	5-20	212	Nil
Mercuric Chloride	10	212	0.04
Mercuric Cyanide	Saturated	Room	Nil
Mercury	100	Room	Nil
Nitric Acid, Aerated	10	Room	0.19
	30	Room	0.17
	40	Room	0.08
	50	Room	0.08
Nitric Acid, Aerated	10	104	0.10
	20	104	0.21
	30	122	0.61
	40	122	0.64
	50	140	1.46
Nitric Acid, Non-Aerated	35	176	2-4
	70	176	1-3
Nitric Acid	17	Boiling	3-4
	35	Boiling	5-20
White Fuming	—	180	6.0
		320	< 5.0
Nitric Acid, Red Fuming ③	< Abt 2% H ₂ O	Room	Ignit. sens.
	> Abt 2% H ₂ O	Room	Not ignit. sens.
Nitric Acid, + 0.1% K ₂ Cr ₂ O ₇	40	Boiling	Nil-0.62
Nitric Acid, + 10% NaClO ₂	40	Boiling	0.12-1.40
Oxygen, Pure ④	—	—	Ignit. sens.
Phosphoric Acid	10-30	Room	0.8-2
Photographic Emulsions	—	—	< 5.0
Potassium Bromide	Saturated	Room	Nil
Potassium Chloride	Saturated	Room	Nil
	Saturated	140	< 0.01
Potassium Dichromate	—	—	Nil
Potassium Hydroxide	50	80	0.4
Potassium Permanganate	Saturated	Room	Nil
Potassium Sulfate	10	Room	Nil
Sea Water	—	—	Nil

COMMERCIAL PURE GRADES			
MEDIA	C	T	R
Silver Nitrate	50	Room	Nil
Sodium	100	To 1100	Consd. good
Sodium Acetate	Saturated	Room	Nil
Sodium Carbonate	25	Boiling	Nil
Sodium Chloride	Saturated	Room	Nil
Sodium Chloride, pH 1.5	23	Boiling	Nil
Sodium Chloride, Titanium in Contact with Teflon	23	Boiling	Corr. attack in crevice
Stannic Chloride, Molten	100	150	Nil
Stannous Chloride	Saturated	Room	Nil
Sulfur, Molten	100	464	Nil
Sulfur Dioxide, Water Saturated	Near 100	Room	< 0.1
Sulfuric Acid, Aerated With Air	1	140	0.3
	3	140	0.5
	5	140	190
Sulfuric Acid, Non Aerated	0.5	100	7.2
	0.5	200	144
	1.0	100	14.4
	1.0	200	180
Sulfuric Acid Plus 0.25% CuSO ₄	30	100	2.4
0.25% CuSO ₄	30	200	3.48
Sulfuric Acid Plus 10% Nitric Acid	90	Room	18
30% Nitric Acid	70	Room	25
50% Nitric Acid	50	Room	25
Tannic Acid	25	212	< 5.0
Tartaric Acid	10-50	212	< 5.0
	10	140	0.10
	25	140	0.10
Terephthalic	77	425	Nil
Tin, Molten	100	930	Resist.
Trichloroethylene	99	Boiling	0.1-5
Uranium Chloride	Saturated	70-194	Nil
Urea-Ammonia Reaction Mass	—	Elevated Temp. and Pressure	No attack
Urea Plus 32% Ammonia, 20.5% Water, 19% Carbon Dioxide	28	360	3.1
Water, Degassed	—	600	Nil
X-Ray Developer Solution	—	Room	Nil
Zinc Chloride	20	220	Nil
	50	302	Nil
Zinc Sulfate	Saturated	Room	Nil

Ti-0.20 Pd

Aluminum Chloride	10	212	< 1
	25	212	1
Chlorine, Wet	—	Room	Slight gain
Hydrochloric Acid, N ₂ Saturated	1 to 15	Room	< 1
	20	Room	4
	25	Room	11
Hydrochloric Acid, Air Saturated	1 and 5	158	1
	10	158	2
	15	158	6
Sodium Chloride Brine	—	200	0.0006
Sodium Chloride	10	374	< 1
Sulfuric Acid, N ₂ Saturated	5	Room	< 1
	10	Room	1
	40	Room	9
Sulfuric Acid, N ₂ Saturated	5	158	6
	10	158	10
Sulfuric Acid, O ₂ Saturated	1	374	5
	5	374	3
	10	374	5

NOTES:
 ① Attack is greatly reduced when inhibitors such as metal salts, nitric or chromic acids are present.
 ② Titanium may exhibit pyrophoric tendencies in exposure to red fuming nitric acid, depending upon water content and concentration of nitrogen dioxide. It is recommended that TIMET Market Development Department be contacted before titanium is employed in this environment.
 ③ Pure oxygen may cause a pyrophoric reaction under certain impact conditions.

Bijlage 4: Overzicht van de in hoofdstuk vier genoemde soldeersoorten met vermelding van de verbinding-afschuifsterkte.

Nr.	SOLDEER	LIT.	AFSCHUIFSTERKTE (MPa)	MATERIAAL
1	Ag-5Al	4		
2	Ag-5Al	9		
3	Ag-30Al-5Cu	10	470	Ti-6Al-4V
4	Ag-4Al-0,5Mn	8		
5	Ag-5Al-0,5Mn	4	<210	Ti-6Al-4V
6	Ag-7,5Cu	4		
7	Ag-7,5Cu	9		
8	Ag-7,5Cu	13		
9	Ag-28Cu	1	(1)	
10	Ag-25Cu-25In	10	370	Ti-6Al-4V
11	Ag-27Cu-13In	18		
12	Ag-7,3Cu-0,2Li	9		
13	Ag-31,5Cu-10Pd	18		
14	Ag-27Cu-5Sn	1	(1)	
15	Ag-40Cu-35Zn	1	(1)	
16	Ag-9Ga-9Pd	11	135	Ti-6Al-4V
17	Ag-10Pd	1		
18	Ag-9Pd-9Ga	4	180	Ti (?)
19	Ag-33Pd-3Mn	18		
20	(Al 1000)	4		
21	(Al 3003)	4		
22	(Al 3003)	16		
23	(Al 4043)	4		
24	(Al 6951)+ Al-7,5Si	15		
25	Al-Cu-Ag	15		
26	Au-18Ni	4		
27	Au-18Ni	18		
28	Au-25Pd-25Ni	18		
29	Ni-19Cr-10Si (2)	18		
30	Pd-9Ag-4,2Si	4		
31	Pd-14,3Ag-4,6Si	4		
32	Ti-15Cu-15Ni	1		
33	Ti-15Cu-15Ni	10		
34	Ti-15Cu-15Ni	19	250	Ti-6Al-4V
35	Ti-15Cu-15Ni	11	325 en 547	Ti-6Al-4V
36	Ti-49Cu-2Be	4		
37	Ti-43Zr-12Ni-2Be	4		
38	Ti-43Zr-12Ni-2Be	11		
39	Ti-48Zr-4Be	4		
40	Ti-48Zr-4Be	1		
41	Ti-48Zr-4Be	19		
42	Zr-5Be	18		
43	Zr-14Ni-14Cu	8		

Opmerkingen: (1) Sterkte van de nummers 9, 14 en 15 loopt van 196 tot 264 MPa. Materiaal: Ti-3Al-1,5Mn aan Cu-0,8Cr.
 (2) BNi-5.