

R1098

Nederlands Instituut
voor Lastechniek

Krimkade 20
2251 KA Voorschoten

Vestiging Apeldoorn (Onderzoek)
Postbus 541 7300 AM Apeldoorn

Onderzoeksprojecten

NIL project:

HOOGTEMPERATUURSOLDEREN

"Nieuwe en verbeterde verbindings-
technieken voor geavanceerde materialen
en toepassingen" (4e fase)



Auteur: ir. H.H. van der Sluis - TNO-MI

Embargo tot

01.04.1995

doc.nr.: TC-I-A-545-94

April 1994

In dit rapport worden de resultaten van het door de NIL Subcommissie van de TC-I-A "Hoogtemperatuursolderen" uitgevoerde onderzoek- en kennisoverdrachtproject samengevat en geëvalueerd. De activiteiten zijn uitgevoerd in het kader van het Experimenteel Onderzoekprogramma Hoogtemperatuursolderen (4^e fase) 1991-1994 (effectief vanaf 1e kwartaal 1991 t/m 1e kwartaal 1994), dat gefinancierd wordt door het NIL, TNO en de TC-I-A bedrijfsleden. De in de loop van het onderzoek getrokken conclusies en opgestelde aanbevelingen hebben geleid tot het opzetten van het vervolgp programma "Hoogtemperatuursolderen" (5^e fase) dat in de periode 1995-1997 wordt uitgevoerd. De navolgende bedrijven/instituten hebben zitting in de TC-I-A en hebben als zodanig bijgedragen in het programma:

AKZO Zoutchemie Ned. BV	-	W.A. ter Schegget
ABB	-	J.H.F.G. Lipperts
Elephant Ceramics	-	J.M. van der Zel, B. van Dijk
Energie Onderzoek Centrum Nederland	-	M.W. Brieko, K.M. Broek
FOM Instituut Amolf	-	W.H. Brouwer
Hardingscentrum LHP Hauzer BV	-	Chr. van Stiphout
Holland Industrial Ceramics BV	-	C.A.M. Siskens
Holec BV	-	J. Kamans, J. Hilderink
Inst. v. Plasma Fysica FOM Rijnhuizen	-	L. de Jong, W. Kersbergen
KEMA	-	E. Kokmeijer
Kon.Shell Lab. Amsterdam	-	M. de Wit, M. Oosterveld
TNO Metaalinstituut	-	H.H. van der Sluis, A. Arun Junai, C.C.J. Kaasschieter
Mamesta BV	-	J.J. Wammes, A.W.M. Peeters
NLR	-	G.A. Kool
Philips Metaalwarenfabriek Nederland BV	-	P. Hanenburg
Philips Nat. Lab.	-	S. van Heusden
J.W. Staps Metaalharderij	-	W. de Vleeschouwer, R. Gijswijt, Th. van Heijst
Thomassen International BV	-	R.J. Zaalberg
TNO-CTK	-	G.H.M. Gubbels
Vacuum Soldeer Centrum vof	-	R. Peereboom, P.Th.H. Steege, H.J. Bruggeman
Vliegbasis Woensdrecht/DMVS-Klu	-	W. van Soelen, A.M.J.H.M. Goossens
Velterop BV	-	F.M. Velterop

Het Ministerie van Economische Zaken heeft in belangrijke mate bijgedragen in de financiering van het programma.

SAMENVATTING

Geavanceerde materialen zoals technische keramiek, hittebestendige superlegeringen en roestvast staal, titaanlegeringen en speciale aluminiumlegeringen vragen bij het verbinden ervan om speciale verbindingstechnieken. Hoogtemperatuursolderen in de vorm van actief vacuümsolderen, "wide gap" solderen of diffusie solderen is een methode om deze materialen met succes op een betrouwbare en reproduceerbare manier te verbinden, vooral als het hoogwaardige toepassingen betreffen. Om deze technieken in de industrie geïntroduceerd te krijgen, is onderzoek uitgevoerd. In dit project is getracht de belemmeringen weg te nemen teneinde het gebruik van genoemde materialen en de daartoe noodzakelijke verbindingstechnieken voor het bedrijfsleven toegankelijk te maken. Hierbij spelen zaken als kwaliteits-/procesbeheersing een belangrijke rol; in het onderhavige onderzoek is daaraan veel aandacht besteed. Voorts is in het project een voorlichtingsbijeenkomst gehouden hetgeen vooral van belang werd geacht voor de kleine en middelgrote ondernemingen.

Enige uitkomsten van het project zijn:

1. Het diffusieverbinden van moeilijk of niet-lasbare materialen zoals titaan, superlegeringen en keramiek is een potentieel bruikbare methode gebleken.
2. Het aanbrengen van slijtvaste deklagen op niet slijtvaste metalen d.m.v. de "wide gap" soldeertechniek is een geschikte methode voor oppervlakte verbetering voor vlakke materialen en onder bepaalde omstandigheden ook voor cilindrische constructies. Voor het verbinden van metaal aan keramiek waarbij het verschil in uitzettingsgedrag een rol speelt, is het aanbrengen van een dikke soldeerlaag d.m.v. "wide gap" solderen gunstig voor het afbouwen van restspanningen; als bijkomend voordeel geldt dat met ruimere toleranties van de hechtingsvlakken gewerkt kan worden, waardoor dure bewerkingen op met name het keramiekoppervlak achterwege kunnen blijven.
3. Het onderzoek naar het vacuümsolderen van keramiek-metaalverbindingen bedoeld voor hoge temperatuur toepassingen heeft voor een aantal keramiek-metaalcombinaties geleid tot een inzicht in het sterkte-gedrag bij 500°C.
Door (nog) onvoldoende beheersing van het soldeergedrag van nog hogersmeltende soldeermaterialen bedoeld voor dergelijke verbindingen, die in te zetten zijn bij beproevingstemperaturen van 700°C of hoger, is de doelstelling n.l. het sterkte-gedrag bij die temperaturen te kennen, nog niet bereikt.

4. Het onderzoek naar het vacuümsolderen van titaan en de titaanlegering Ti6Al4V aan austenitisch roestvast staal én naar het vaststellen van het corrosiesgedrag van dergelijke verbindingen heeft voor de combinatie Ti6Al4V-RVS enige bruikbare resultaten opgeleverd. De toegepaste zilverbasissoldeersoorten voor de combinatie Ti-RVS blijken niet geschikt te zijn voor een sterke, corrosievaste verbinding.
5. Het onderzoek naar de soldeerbaarheid van laagsmeltende aluminiumlegeringen heeft zich beperkt tot literatuurstudie; momenteel zijn er nog geen geschikte soldeermaterialen commercieel verkrijgbaar. Weliswaar worden geschikt geachte soldeermaterialen thans in onderzoek ontwikkeld.
6. Het hoogtemperatuursolderen van hoogwaardige materialen kan leiden tot degradatie van bijv. mechanische eigenschappen. Nagegaan is of het ovensoldeerproces zodanig te beheersen is dat deze materialen in ieder geval aan hun minimum eisen blijven voldoen. Daarbij is ook nagegaan wat de invloed is van het uitvoeren van extra warmtebehandelingen voor het herkrijgen van de vereiste mechanische eigenschappen.
7. De eisen zijn opgesteld om constructies op daartoe geschikte wijze bij hoge temperatuur in een vacuümoven te kunnen solderen.
8. Voor de stuurgroep is een overzicht van in Nederland aanwezige hoogtemperatuursoldeerovens opgesteld met als achtergrond over oveengegevens van loonbedrijven te kunnen beschikken, ervaringen met eigen produktmakers te kunnen uitwisselen en onderzoek (oven) faciliteiten te kennen.
9. In oktober 1992 is een voorlichtingsdag "Hoogtemperatuursolderen van hoogwaardige materialen" gehouden waar aspecten van het solderen van technische keramiek, titaan/titaanlegeringen, roestvast staal en gasturbine materialen zijn besproken; voorts zijn onderwerpen als soldeerontwikkeling en kwaliteitsbeheersing bij het hoogtemperatuursolderen aan de orde geweest. Tevens is het voorlichtingsblad "Hoogtemperatuursolderen" op deze dag gepresenteerd.

INHOUDSOPGAVE

	pag.
SAMENVATTING	2
INHOUDSOPGAVE	
1. INLEIDING	5
2. DOELSTELLINGEN	7
3. ONDERZOEKSRESULTATEN	8
3.1 Verbindingsprocessen	8
3.1.1. Diffusie-verbinden	8
3.1.2. Wide gap solderen	12
3.2 Materialenonderzoek	17
3.2.1. Actief solderen in vacuüm van technische keramiek aan metalen	17
3.2.2. Het verbinden van ongelijksoortige metalen door middel van hoogtemperatuursolderen	20
3.2.3. Het vacuümsolderen van aluminium en aluminiumlegeringen	23
3.3 Kwaliteitsborging: te stellen constructieve eisen aan ovensoldeerverbindingen	23
3.4. Procesbeheersing: beïnvloeding van het basismateriaal door de soldeercyclus	26
4. VOORLICHTING EN KENNISOVERDRACHT	30
5. EVALUATIE VAN HET ONDERZOEK	31
6. REFERENTIELIJST	34
7. BIJLAGEN	

1. INLEIDING

De jaaromzet in Nederland voor hoogtemperatuursolderen als toegevoegde waarde werd in 1987 geraamd op f 50-60 miljoen, terwijl de produktwaarde tussen f 600 miljoen en f 1000 miljoen ligt. Dit betekent dat bij het hoogtemperatuursolderen in Nederland direct ca. 800 man betrokken zijn en indirect zal dit een veelvoud bedragen (NIL rapp. TC-I-A-366-87). In 1978 werd geschat dat ca. 80 man op dat moment direct betrokken waren bij het hoogtemperatuursolderen in Nederland. (Lastechniek nr. 2 1978); dit betekent binnen 10 jaar een tienvoudige groei. Ook het aantal vacuümovens dat voor het hoogtemperatuursolderen wordt toegepast neemt jaarlijks gestadig toe. Een uitgevoerde studie (NOM; 1990) leert dat in de periode 1987-1992 een verwachte toename in ovens in Nederland ligt tussen 2,3-5,9% per jaar; landen als Japan en de USA vertonen een nog grotere groei: 3,5-8,5% jaarlijks (het eerste cijfer slaat op conventionele, het tweede cijfer op high-techovens). Het hoogtemperatuursolderen van geavanceerde materialen en toepassingen voor de chemische, de petrochemische, de medische en voedingsmiddelenindustrie, voorts voor de elektrotechniek, gasturbinebouw/reparatie en de massafabricage is voor de Nederlandse economie van aanzienlijke belang. Het Nederlands Instituut voor Lastechniek (NIL) onderkent dit belang en ondersteunt dan ook al jaren het onderzoek- en voorlichtingswerk op het gebied van het hoogtemperatuursolderen.

Uit een enquête gehouden onder de bedrijven die aan de NIL Technische Commissie I-A deelnemen is behoefte gebleken naar onderzoek en ontwikkeling op het gebied van de verbeterde verbindingstechnieken. Vooral daar waar geavanceerde materialen worden toegepast die hun specifieke verbindingproblemen kennen. Materialen als technische keramiek, superlegeringen, roestvast staal, titaan- en aluminiumlegeringen hebben namelijk met elkaar gemeen dat zij moeilijk of niet-smeltlasbaar zijn, waardoor hun eigenschappen in toepassingen niet altijd ten volle te benutten zijn (sterkte-, corrosie-eigenschappen e.d.). Dit vormt een ernstige belemmering voor de toepassing van deze geavanceerde materialen in hoogwaardige constructies (verbrandingsmotoren, gasturbines, warmtewisselaars etc.). Om deze materialen toch met succes te kunnen inzetten zijn vaak andere verbindingstechnieken noodzakelijk. Nieuwe en verbeterde verbindingstechnieken zijn in principe voorhanden voor deze materialen. Echter het probleem is dat kennis van en ervaring met deze technieken in Nederland in zeer geringe mate aanwezig is. En dan nog vooral bij enkele specialistische bedrijven, terwijl aan enkele technische universiteiten meer fundamenteel onderzoekwerk wordt verricht. De technieken waaraan gedacht wordt zijn van het hoogtemperatuursolderen afgeleide of aangrenzende, zoals wide gap solderen, actief solderen en de diffusieverbinden (-solderen, -lassen). Binnen de NIL TC-I-A was bij de start van het project enige kennis en ervaring opgedaan met deze technieken; deze is met het onderhavige onderzoek verder uitgebouwd.

Door de NIL TC-I-A is een onderzoekprogramma uitgevoerd, gebaseerd op de uitkomsten van de enquête, dat erop gericht is de nieuwe ontwikkelingen op materiaal- en verbindingengebied, te onderzoeken op hun profijtelijkheid voor de Nederlandse industrie. Proces- en kwaliteitsbeheersingsaspecten zijn daarbij ook aan de orde gekomen.

2. DOELSTELLINGEN

In dit onderzoek- en kennisoverdrachtprogramma zijn de volgende doelstellingen nagestreefd:

- t.a.v. de verbindingprocessen, het vaststellen van nut en betekenis van het diffusie solderen en het "wide gap" solderen voor het verbinden van geavanceerde materialen bedoeld voor hoogwaardige toepassingen.
- t.a.v. het materialenonderzoek, het vaststellen van de soldeerbaarheid van:
 - . technische keramiek m.b.v. hoogsmeltende actieve soldeersoorten
 - . ongelijksoortige materialen (m.n. metalen)
 - . aluminium en aluminiumlegeringen met laagsmeltende recent ontwikkelde toevoegmaterialen
- het nastreven van kwaliteitsborging/procesbeheersing bij het hoogtemperatuursolderen
- het overdragen van kennis en ervaring d.m.v. een voorlichtingsdag en publikaties in de vaktijdschriften (na afloop van het onderzoek).

3. ONDERZOEKSRESULTATEN

Hieronder volgen in samengevatte vorm de resultaten van de onderzoeken met enkele verbindingprocessen (diffusieverbinden, "wide gap" solderen) en van het materialen onderzoek (w.o. technische keramiek aan metaal, roestvast staal aan titaan/titaanlegering, aluminium).

Ook worden enkele aspecten van de kwaliteitsborging en de procesbeheersing bij het hoogtemperatuursolderen gerapporteerd met name de te stellen eisen aan ovensoldeerverbindingen en de beïnvloeding van de eigenschappen van het basismateriaal t.g.v. het doorlopen van de soldeercyclus.

3.1 Verbindingsprocessen

3.1.1 Diffusieverbinden

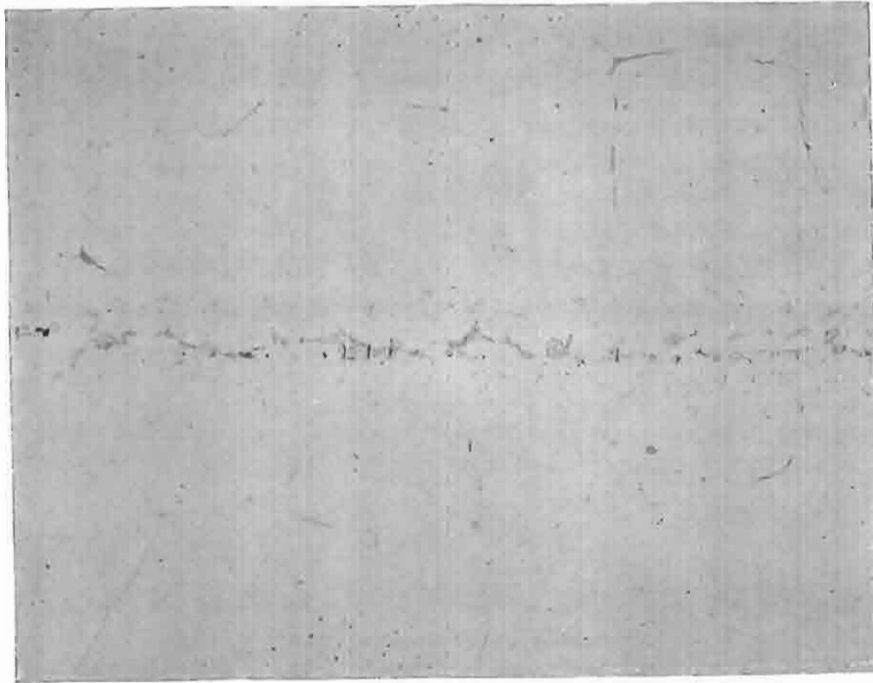
3.1.1.1 Superplastisch diffusielassen van Ti en Ti6Al4V

Onderzoek is verricht naar het superplastisch diffusielassen van Ti aan Ti en van Ti-6Al-4V aan Ti-6Al-4V. Onder bepaalde condities bezitten deze materialen superplastische eigenschappen. Hierdoor kan de lastijd aanzienlijk bekort worden. De lasproeven zijn in vacuüm uitgevoerd in een vacuümoven en in een HF-inductieve verhittingsinstallatie. De lasdruk is met "dode" gewichten aangebracht. Bij het diffusielassen gebruikmakend van isotherme superplasticiteit werd alleen in lasdruk gevarieerd, de andere lasparameters zoals: temperatuur, tijd, oppervlaktegesteldheid en ovenatmosfeer zijn constant gehouden. Bij het transformatie superplastisch diffusielassen werd ook de tijd gevarieerd. De afmetingen van cilindrische proefstukjes waren: diameter van 3 mm en een lengte van 20 mm (per proefstaafhelft 10 mm). De verbindingen zijn op sterkte beproefd en microscopisch onderzocht. Het pendelen rond de fase-transformatie temperatuur van titaan tijdens het diffusielassen gaf geen korrelverfijning, wat een voorwaarde voor superplastische vervorming is. Desondanks werden bij het transformatie superplastisch diffusielassen bij een lasdruk van 0,5 MPa wel verbindingen verkregen met een continue structuurovergang. Bij een lasdruk van 1,4 MPa werd een treksterkte van 709 Mpa behaald. Het isotherm superplastisch diffusielassen is uitgevoerd met het materiaal Ti-6Al-4V, met een fijnkorrelige uitgangsstructuur van 6,0 µm; dit materiaal gedraagt zich wel superplastisch tijdens het lassen. De verbindingen bij Ti-6Al-4V met lasparameters: 850°C, 600s, 3 en 4 MPa vertoonden een continue verbinding. Verbindingen vervaardigd bij een druk van 3 MPa hadden een treksterkte van 881 MPa.

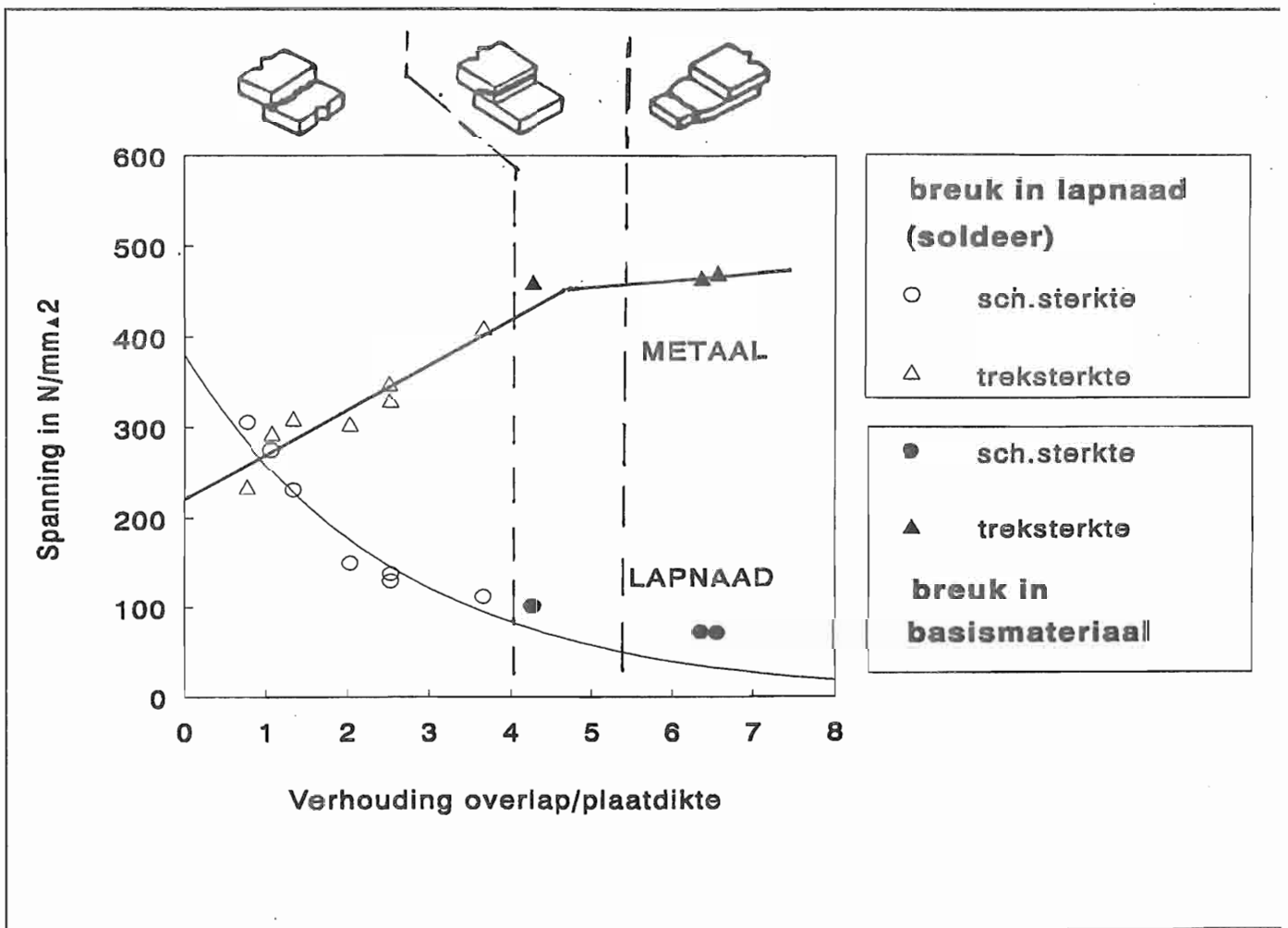
3.1.1.2 Diffusielassen van superlegeringen

Als onderdeel van onderzoek op het gebied van diffusieverbinden van diverse materialen, volgens verschillende procesvormen, zijn er experimenten uitgevoerd op de metalen A286 en IN-100, waarbij amorf gestolde folies (MBF 75A en MBF 80B) zijn toegepast voor het diffusiesolderen volgens het "Transiënt Liquid Phase (TLP) Bonding" proces. Uit het vooronderzoek op de twee metaalsoorten A286 en IN-100 in combinatie met de twee foliesoldeertypen bleek het A286 wel en het IN-100 geen goede resultaten op te leveren met MBF75A foliesoldeer terwijl het foliesoldeer MBF 80A een onvoldoende hechting te zien gaf. De keuze voor het bepalen van de mechanische eigenschappen van diffusieverbindingen is derhalve gemaakt voor de combinatie A286 aan A286 met het foliesoldeer MBF 75A. Verder kan worden vermeld, dat de combinatie IN-100 aan IN-100 niet mechanisch onderzocht is, daar in het vooronderzoek materiaaldefecten (scheuren, poriën) in het IN-100 zijn geconstateerd, waardoor verkeerde conclusies uit het breukgedrag zouden kunnen worden getrokken. De combinatie A286 aan A286 met het foliesoldeer MBF 75A geeft als resultaat:

- de diffusieverbinding vertoont nog een geringe hoeveelheid restsoldeerelementen, hetgeen er op duidt dat het diffusieproces nog niet volledig is verlopen (zie figuur 1);
- de grens van òf breuk in het metaal òf breuk in de overlapnaad ligt bij een overlapverhouding van ca. 6d (d=plaatdikte) (zie figuur 2);
- de schuifspanning in de lapnaad is gelijk aan de trekspanning in het metaal (ca. 260 N/mm²) bij een overlapverhouding van ca 1d (d= plaatdikte);
- de maximum sterkte in het metaal na het solderen is gemiddeld 467 N/mm², hetgeen ca. 47% bedraagt van de sterkte van het metaal in uitgangstoestand (gemiddeld 1000 N/mm²); deze daling in sterkte wordt toegeschreven aan sterke korrelgroei in A286 (zie figuur 2).



Figuur 1: Doorsnede van een diffusieverbinding van A286 aan A286 gesoldeerd met foliesoldeertype MFB-75A (50 μm). V= 64x (fotonr. M2475)



Figuur 2: Resultaten afschuifproeven op diffusieverbindingen van A286 aan A286 met foliesoldeertype MBF-75A (50 μm)

3.1.1.3. Diffusielassen van IN-100 aan IN-100

Superlegeringen zijn moeilijk lasbaar met behulp van smeltlasprocessen; de kans op het ontstaan van krimp- en/of warmscheuren is groot. Ook zijn deze legeringen afhankelijk van het aanwezige Al- en Ti-gehalte, lastig in vacuüm te solderen. Onderzoek, eerder uitgevoerd in het programma 1991-1993 naar het diffusiesolderen volgens het TLP Bonding-proces van legeringen als A286 en IN100 is voor het laatstgenoemde materiaal niet succesvol verlopen ten gevolge van bevochtgingsproblemen die optraden; met de toegepaste nikkelbasissoldeersoorten konden geen geslaagde verbindingen worden verkregen.

Bij het diffusielassen van metalen spelen bevochtgingsproblemen (zoals optredende ontvochtiging) geen rol. De te verbinden materialen c.q. toevoegmaterialen komen tijdens het diffusielassen niet in de smeltfase. Uitgaande van deze optie kon onderzocht worden of bepaalde superlegeringen zich door middel van diffusielassen laten verbinden, zoals bijvoorbeeld het hoog Al- en Ti-houdend IN100. In de literatuur worden slechts twee publikaties aangetroffen over het diffusielassen van IN100 aan Astroloy respectievelijk Udimet 700. Als lasparameters werden gegeven: 1150°C 2 respectievelijk 2 uur - druk 2-4 respectievelijk 3-7 MPa, uitgevoerd in vacuüm, zonder gebruik van toevoegmateriaal. In het hier gerapporteerde onderzoek is voor IN100 aan IN100 van deze parameters uitgegaan.

Uit het onderzoek is aangetoond dat IN100 goed aan IN100 is te verbinden door middel van diffusielassen bij een temperatuur van 1150°C en een duur van 2 uur in een vacuümoven.

De toegepaste druk tijdens het diffusielassen is belangrijk: een druk van 7 MPa doet het proefstaafmateriaal ontoelaatbaar vervormen in tegenstelling tot een toegepaste lagere druk van 3 of 5 MPa.

Bij drukken van 3 of 5 MPa worden verbindingen verkregen met een sterkte (R_m) die 70-63% van de sterkte van het basismateriaal bedragen, ongeacht of dit de uitgangstoestand of de gediffusielaste toestand betreft; in het laatste geval is na diffusielassen wel een nawarmtebehandeling noodzakelijk. Uit het REM-onderzoek zijn aanwijzingen gekomen dat Ti in verhoogde mate in de diffusielasnaad aanwezig is; ook zuurstof wordt aangetoond. Welke rol Ti op de hechting heeft, is niet eenduidig vast te stellen.

3.1.1.4 Diffusielassen van keramiek aan metaal

Onderzoek is uitgevoerd naar het diffusielassen van keramiek aan metaal. Als keramiek is toegepast Al_2O_3 en SiC HIP. Als metaal is hoofdzakelijk roestvast staal AISI 316L gebruikt en incidenteel Vacon 12 en Haynes 230. Het tussenmateriaal is Cu (plaat, folie, galvanisch aangebrachte laag) en CuNi (plaat, folie, galvanisch aangebrachte laag). Het onderzoek heeft geleerd dat voor het diffusielassen van keramiek aan metaal de vaststelling van de juiste parameters tijd-temperatuur en druk zeer belangrijk is.

Al₂O₃-AISI 316L met Cu-tussenlaag

Een te hoge druk tijdens het diffusiëren bij 1020°C doet scheuren ontstaan in het keramiek; verlaging van de druk en verlenging van de tijd resulteerden niet in geslaagde verbindingen. Een hogere temperatuur (1050°C) en een diffusiëertijd van 60 min. bij een druk van 5 MPa leverde een goede verbinding op tussen keramiek en metaal.

SiC-AISI 316L met Cu-tussenlaag

Bij een druk van 5 MPa, een lastemperatuur van 950°C en lastijd van 360 min werden handvaste tot vaste verbindingen tussen keramiek en metaal verkregen; echter de tussenlaag maakt een gesmolten indruk.

SiC-AISI 316L met CuNi-tussenlaag

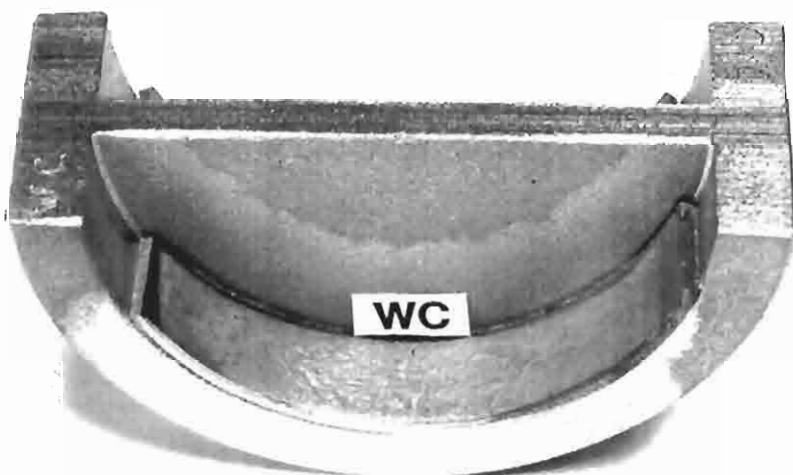
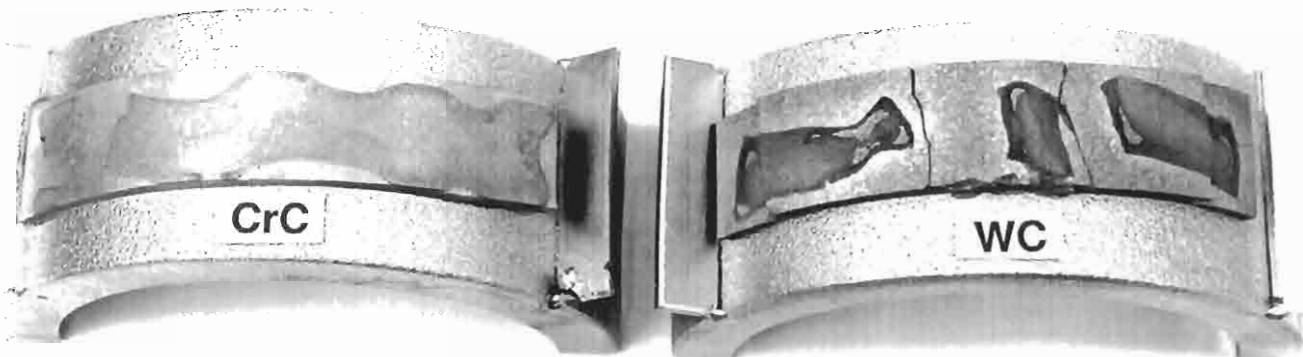
Variatie in lastemperatuur (tussen 925 en 975°C), in lastijd (tussen 27 en 260 min) bij een lasdruk van 5 MPa heeft voor CuNi10-tussenlaag niet geleid tot geslaagde keramiekverbindingen. Voor een tussenlaag van CuNi5 is bij één lastijd (360 min) gevarieerd in lastemperatuur (968-975°C en lasdruk (5-7,5 MPa); in geen van de gevallen is een vaste verbinding tussen keramiek en metaal gerealiseerd.

3.1.2. Wide gap solderen**3.1.2.1. Deklagen**

Voor het solderen van verbindingen met brede spleten kan gebruik gemaakt worden van het zogenaamde "wide gap" solderen. De ontwikkelde "wide gap" soldeertechnieken worden meestal gebruikt bij reparatiewerkzaamheden van gescheurde of van beschadigde oppervlakken of van niet geheel gevulde brede soldeernaden. In analogie met het "wide gap" solderen is gedacht aan de mogelijkheid om slijtvaste lagen op metaaloppervlakken aan te brengen door middel van technieken verwant aan dit "wide gap" solderen. Het aanbrengen van slijtvaste deklagen op ongelegeerde of laaggelegeerde staalsoorten kan op verschillende manieren plaatsvinden. De in dit onderzoek gevolgde methode is sterk verwant aan het "wide gap" solderen. Hierbij wordt een slijtvast poeder van W-carbiden met een binder aangebracht op het metaaloppervlak en daar bovenop voorzien van een laag nikkelbasissoldeer. Na het uitstoken van de binder in de vacuümoven, waardoor capillaire kanalen ontstaan tussen de gesinterde poederkorrels, wordt het soldeer bij hoge temperatuur tot smelten gebracht. Het vloeibare soldeer zal tussen de poederkorrels dringen en bij afkoelen hechting geven tussen de poederkorrels onderling en tussen de laag gevormd door deze poederkorrels en het substraat oppervlak. Het gehele proces (uitstoken, sinteren en solderen) wordt in één cyclus uitgevoerd. Kenmerk van deze methode is dat zowel het poeder als het soldeer worden toegepast in buigzame plakken, waarbij de dikte van de plakken met poeder of soldeer kan variëren van 0,5 tot 3 mm. In het kader van het onderzoek naar het aanbrengen van deklagen met een grote slijtvastheid op ongelegeerde en laaggelegeerde staalsoorten, zijn proeven uitgevoerd met

Fe 360 waarop Cr-carbidenlagen en W-carbidenlagen zijn gesoldeerd met BNi-2 soldeer volgens het "Braze coat Verfahren".

De uit de literatuur afgeleide soldeerparameters leiden niet zondermeer tot goede resultaten. In de deklagen ontstaan tijdens het afkoelen aan het oppervlak scheuren als gevolg van inwendige spanning door verschil in uitzettingscoëfficiënt van het substraat en de carbidenlaag in combinatie met vorming van brosse fasen in de restsoldeerlaag. Bij het aanbrengen van lagen op gekromde oppervlakken aan de buitenkant (convex) worden deze effecten nog versterkt, die bij toepassing van een W-carbidenlaag ongunstiger uitwerken dan bij een Cr-carbidenlaag; voor een W-carbidenlaag kan dit leiden tot het losspringen van de laag. Bij het aanbrengen van lagen op gekromde oppervlakken aan de binnenkant (concaaf) wordt de invloed van deze effecten sterk verminderd, waardoor bij toepassingen van zowel Cr-carbiden als van W-carbidenlagen goed hechtende lagen zijn aan te brengen, mits aan een aantal voorwaarden wordt voldaan (zie figuur 3).



Figuur 3 Soldeerproeven op gekromde oppervlakken

3.1.2.2 Oppervlakte-reparatie

Bij het herstellen van oppervlakte defekten - in de vorm van weggeërodeerd/gecorrodeerd materiaal, scheuren en dergelijke - van onderdelen van stoom- en gasturbines wordt, naast het lassen, gebruik gemaakt van de "Wide Gap" soldeertechniek. Hierbij kan van verschillen methoden gebruik worden gemaakt zoals:

- solderen in het smelttraject van het toegepaste soldeer;
- solderen met een mengsel van een soldeer en een metaalpoeder, waarbij het toegepaste mengsel een nieuw smelttraject geeft waarin gesoldeerd wordt;
- solderen onder toepassing van een soldeer en vul(metaal)poeder, waarbij het soldeer op het vulpoeder wordt geplaatst.

Vooraf deze laatste methode biedt in het eerder uitgevoerde "wide gap" programma (zie rapport TC-I-A-502-92) goede perspectieven. Echter onvoldoende kon toen worden vastgesteld wat de optimale verhoudingen tussen de hoeveelheid soldeer en het vulpoeder waren teneinde aanvaardbaar gevulde oppervlakte-defecten te kunnen verkrijgen.

Bij de te volgen methode is uitgegaan van de ervaring opgedaan in het vorige programmadeel (1991), waarbij slijtvaste lagen op metaal werden gesoldeerd.

In dit programmadeel is het de bedoeling om beschadigde oppervlakken met behulp van vulmateriaalpoeder op te bouwen, die daarna bedekt worden met een laag soldeerpoeder, waarbij het vulmateriaal door het soldeer moet worden geïmpregneerd tijdens het solderen.

De bedoeling van dit programmadeel is om het soldeer en het vulmateriaal in de vorm van plakken te kunnen aanbrengen en deze plakken zelf samen te kunnen stellen uit metaalpoeders en bindmiddelen, opdat met deze methode oppervlakte-defecten kunnen worden hersteld.

Van het uitgevoerde onderzoek kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Het is niet gelukt metaalpoeder- of soldeerpoederplakken te maken met diverse bindmiddelen zoals Polyethyleenglycol (P.E.G.), Methylcellulose, Nicrobraz Cement en Paraffine, die voldoende plastisch zijn om goed aan te kunnen brengen op het metaaloppervlak (ook gekromde oppervlakken); de plakken gemaakt met binder Polyethyleenglycol (P.E.G.) geven nog het beste resultaat, qua vervormbaarheid en hanteerbaarheid na eerst gedurende 1 uur op 100°C gedroogd te zijn;
- De uitgevoerde solderingen op 1175°C of 1250°C - 20 min in "Laag" vacuüm op staal en roestvaststaal leveren in geen van de gevallen een goed resultaat op; het oppervlak is zeer ruw is en bevat veel poriën. De hechting op het metaal is slecht; het metaalpoeder en het soldeerpoeder is in sommige gevallen sterk uitgevloeid.

3.1.2.3 Wide gap solderen van keramiek aan metaal en keramiek aan keramiek

Het betreft hier het kunnen solderen van verbindingen met brede spleten (ca. 0,5 mm), hetgeen het "wide gap" solderen ook beoogt. Voor de keramiek/keramiekverbindingen is gedacht aan het verbinden van (dicht)keramiek en (poreus)keramiek, beide van het Al_2O_3 -type; voorts aan het "Wide Gap" solderen van technische keramiek-metaalverbindingen met brede spleten. In het laatste geval worden zowel oxydische (bijvoorbeeld Al_2O_3 en ZrO_2) als niet-oxydische (Si_3N_4 en SiAlON) typen toegepast in het onderzoek.

De gebruikte metalen zijn AISI 316L en Fernico (VACON 12).

Voor het "wide gap" solderen van keramiek aan metaal wordt de methode gebruikt van het eerst actief metalliseren van het keramiek en daarna solderen aan het metaal.

Voor het "wide gap" solderen van keramiek aan keramiek wordt gebruik gemaakt van het solderen met soldeerglazen en/of smeltkeramieken.

Van het uitgevoerde onderzoek voor de diverse projectonderdelen kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

KERAMIEK-METAALVERBINDINGEN

- Bij één soldeercharge heeft er een aantasting van het metaal, in de vorm van een donkere verkleuring, plaatsgevonden waardoor een aantal resultaten sterk achterblijven ten opzichte van de verwachting;

voor Fernico gesoldeerd met SCP2 (58,5Ag-31,5Cu-10Pd)

- In combinatie met Al-99, een soldeerhoeveelheid gelijk aan 7x het naadvolume en een soldeertemperatuur van 875°C, is een redelijk resultaat behaald, gezien de gehaalde breukkracht van respectievelijk 8600 N en 13700 N, hetgeen een sterkte oplevert van respectievelijk 143 en 228 MPa (gerelateerd aan het buisoppervlak) of 41 en 57 MPa (gerelateerd aan het soldeermeniscus-oppervlak);
- In combinatie met de andere keramieken Al-P, HPSN, SiAlON en ZrO_2 wordt het resultaat enigszins vertroebeld door de opgetreden aantasting tijdens het solderen, zodat over de maximale haalbare sterkte moeilijk een oordeel gegeven kan worden; alleen het ZrO_2 geeft onder de gegeven omstandigheden nog een redelijke sterkte (3870 en 6900 N).

voor AISI 316L gesoldeerd met SCP2 (58,5Ag-31,5Cu-10Pd)

- In combinatie met Al-99, een soldeerhoeveelheid gelijk aan 21x het naadvolume en een soldeertemperatuur van 900°C en het RVS vernikkeld, is een goed resultaat behaald, gezien de breukkracht van 32300 N, hetgeen een sterkte oplevert van 538 MPa (gerelateerd aan het buisoppervlak) of 135 MPa (gerelateerd aan het soldeermeniscus-oppervlak);
- In combinatie met de keramieken Al-P, HPSN en ZrO_2 , een soldeerhoeveelheid gelijk aan 7x het naadvolume en een soldeertemperatuur van 875°C, waarbij het RVS niet vernikkeld is, wordt het resultaat waarschijnlijk sterk beïnvloed door de opgetreden aantasting tijdens het solderen, waardoor de naad nauwelijks tot niet gevuld is, zodat over de maximale haalbare sterkte moeilijk een oordeel gegeven kan worden;

- In combinatie met het keramiek SiAlON, een soldeerhoeveelheid gelijk aan 21x het naadvolume en een soldeertemperatuur van 875°C en het RVS vernikkeld, wordt een redelijk resultaat verkregen van respectievelijk 4400 N en 7000 N, dat een sterkte oplevert van respectievelijk 73 MPa en 117 MPa (gerelateerd aan het buisoppervlak) of 24 MPa en 33 MPa (gerelateerd aan het soldeermenisclus-oppervlak).

KERAMIEK-KERAMIEKVERBINDINGEN

- De oxydische keramieken Al-99, Al-P en ZrO₂ vertonen met het toegepaste smeltkeramiek een betere verbinding dan de niet oxydische keramieken HPSN, SiAlON en SiC.
- De soldeernaad bevat bij alle proefstukken veel poriën.
- De in vacuüm gesoldeerde proefstukken vertonen grote langgerekte poriën met in totaal een groter volume dan de poriën in de aan de lucht gesoldeerde proefstukken, waarbij de poriën meer rond zijn.
- De niet oxydische keramieken vertonen een slechte hechting met het smeltkeramiek, hetgeen afgeleid wordt uit het losbreken van de helften bij het doorslijpen; tevens vertonen ze een lage vullingsgraad.

3.2 Materialen onderzoek

3.2.1. Actief solderen in vacuüm van technische keramiek aan metalen

3.2.1.1. Keramiek-metaalverbindingen voor toepassingen tot 500°C

In het onderzoek op het gebied van het actief solderen in vacuüm van technische keramiek aan metalen, is het accent gelegd op het door middel van titaanhoudende soldeerfolie en soldeerpasta verbinden van deze materialen. Daartoe werd het bevochtigings- en hechtingsgedrag van een zestal titaanhoudende soldeersoorten bepaald op een vijftal keramieken, te weten Al₂O₃ 99,7, Al₂O₃P (poreus), Si₃N₄ HPSN (heetgeperst), Sialon 201 en met Y₂O₃ gestabiliseerd ZrO₂. Als soldeertypen zijn toegepast het foliesoldeer CB1, CB2, CB4, CB5, en CB6 en het pastasoldeer Lucanex 721 LXB; alle soldeertypen zijn op zilverbasis. Het belangrijkste aspect van het onderzoek is het bepalen van de mechanische sterkte van keramiek/metaalverbindingen bij kamertemperatuur en bij 500°C. Als resultaat van het bevochtigingsonderzoek is een keuze gemaakt voor het soldeertype CB4, waarmee soldeerverbindingen zijn gemaakt met de hierboven genoemde keramieksoorten aan RVS AISI 316L en Fernico, een ijzernikkelcobalt legering. Bij het sterkte-onderzoek werd gebruik gemaakt van een soldeerproefstuk bestaande uit een metalen buis die op een keramiek schijf wordt gesoldeerd. Een aan de buis gelaste ring zorgt ervoor dat het proefstuk getrokken kan worden.

Belangrijkste uitkomsten van dit onderzoek zijn:

Bevochtigings- en hechtingsgedrag

De foliesoldeertypen CB1, CB2, CB4, CB5 en het pastasoldeer LXB721 geven een goed bevochtigings- en hechtingsgedrag te zien op alle onderzochte keramieken, met een lichte voorkeur voor CB4.

Sterkte metaal/keramiëksoldeerverbindingen (zie ook figuur 4)

Bij kamertemperatuur (KT):

- de combinatie AISI 316L / keramiek levert ten opzichte van de combinatie Fernico/keramiek gemiddeld een lagere sterkte op;
- door het grote verschil in uitzettingscoëfficiënt tussen het RVS en de keramieken treedt in de meeste gevallen breuk op in het keramiek; bij het Fernico is het verschil in uitzettingscoëfficiënt ten opzichte van de keramieken veel kleiner, hetgeen in de meeste gevallen resulteert in breuk in de overgang van keramiek en soldeer;
- opvallend zijn de hoge sterktewaarden, die voor de combinaties AISI 316L / ZrO_2 en Fernico / ZrO_2 bereikt worden.

Bij 500°C:

- levert de combinatie AISI 316L / keramiek voor het Al 99,7, het Al P en het HPSN nog nauwelijks sterkte op; voor het Sialon 201 ligt dit op hetzelfde niveau ten opzichte van de proeven bij KT, terwijl bij het ZrO_2 de sterkte tot ongeveer 2/3 daalt bij 500°C ten opzichte van die bij KT. Voor de combinatie AISI 316L / keramiek treedt voor het Al 99,7, Al P, HPSN en Sialon 201 in hoofdzaak breuk in het keramiek op, terwijl dit voor het ZrO_2 hoofdzakelijk in het grensvlak tussen keramiek en soldeer het geval is;
- levert de combinatie Fernico / keramiek voor het Al P nog nauwelijks sterkte op, de sterkte voor het Al 99,7 ligt hoger dan bij KT, de sterkte voor het HSPN ligt ook hoger dan bij KT, voor het Sialon 201 ligt deze iets lager dan bij KT en voor het ZrO_2 ligt dit aanzienlijk lager (op 25%) dan de sterkte bij KT. Het breukuiterslijk geeft voor het Al P nog een geringe breuk in het keramiek en de rest in de overgang van keramiek en soldeer te zien, terwijl dit bij het HSPN en het ZrO_2 geheel in het grensvlak tussen keramiek en soldeer ligt; bij het Sialon 201 ligt de breuk voor 65% in het grensvlak tussen keramiek en soldeer en voor 20% in de overgang van soldeer en metaal.

Keramik/Fernico-soldeerverbinding soldeer: CB4

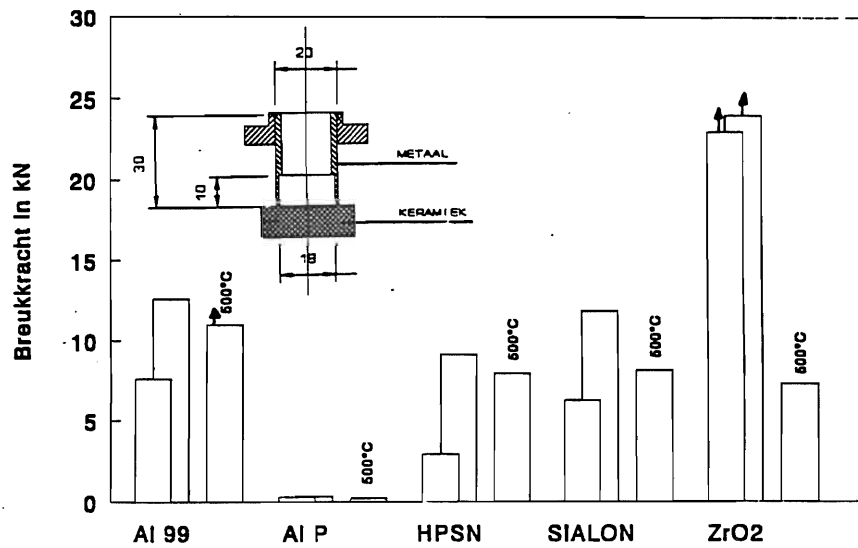


Fig 4: Het sterktegedrag bij kamertemperatuur en bij 500 C van enkele gesoldeerde keramiek- metaalverbindingen [9].

(Al99 = Al_2O_3 99,7; AlP = Al_2O_3 poreus; HPSN = Si_3N_4 heet geperst; SIALON = Sialon type 201; ZrO_2 = Y_2O_3 - partially stabilized zirconia).

3.2.1.2. Keramiek-metaalverbindingen voor toepassingen bij 700°C en hoger

Als voortzetting van het onderzoek op het gebied van het actief solderen in vacuüm van technische keramiek aan metalen, is onderzoek uitgevoerd naar het maken van keramiek-metaalverbindingen, die bij een hoge temperatuur (700°C of hoger) nog een aanzienlijke sterkte bezitten. Als soldeersoort is hierbij gekozen voor een Pd-Ni-Ti type. Allereerst is het bevochtigings- en hechtingsgedrag van een Pd60 Ni37,75 Ti2,25 soldeer in folievorm bestudeerd op een zestal keramieken, namelijk Al₂O₃ 99,7 Al₂O₃ poreus, SSN, HPSN, Sialon 201 en Y₂O₃ gestabiliseerd ZrO₂. Aangezien de hechting van het soldeer op alle keramieken slecht is en de fabricage en de kwaliteit van het PdNiTi-soldeer problemen opleveren, is er overgestapt naar een andere methode. Via de literatuur werd de aandacht gevestigd op een patentaanvraag (DE 41 05 569 A1), waarin gesproken wordt van een tweestaps-methode, waarbij het keramiek eerst gemetalliseerd wordt met een titaanhoudend soldeer en er vervolgens gesoldeerd wordt met een PdNi-soldeer. Aan de hand van resultaten van eerder uitgevoerd onderzoek is voor het metalliseren van het keramiek de keuze gemaakt voor het soldeertype CB4. Als hoogtemperatuursoldeer is gekozen voor het PdNi60/40 in draadvorm. Soldeerverbindingen werden gemaakt tussen bovengenoemde keramieksoorten en AISI 316L, Fernico en Haynes 230. Aangezien de resultaten van het sterkte-onderzoek bij kamertemperatuur van de op deze wijze gesoldeerde keramiek-metaalverbindingen ver achterbleven bij die van in eerder onderzoek vervaardigde keramiek-metaalverbindingen, werd het beproeven op sterkte bij hoge temperatuur 700°C weinig zinvol geacht en zodoende niet uitgevoerd. Belangrijkste uitkomsten van het onderzoek zijn:

Sterkte metaal-keramieksoldeerverbindingen bij kamertemperatuur:

- de tweestapsmethode uitgevoerd met het CB4- en PdNi60/40 soldeer, levert voor ca. de helft van de keramiek-metaalcombinaties verbindingen op, die los zitten na het solderen; de overige verbindingen zitten wel vast maar bezitten een geringe sterkte;
- ook variaties in de soldeermethode, waarbij zowel de twee als de eenstapsmethode is toegepast, alsmede variaties in de vacuümdruk waarbij eerst onder vacuüm en daarna onder deeldruk werd gesoldeerd, leverden geen duidelijke verbetering van de sterkte van de verbindingen op;
- de combinatie keramiek met Fernico leverde gemiddeld betere sterkteresultaten op dan de combinatie keramiek met AISI 316L en met Haynes 230, echter in de meeste gevallen trad scheurvorming in het soldeer op; de combinatie met Haynes 230 vertoonde het slechtste resultaat, daar bijna alle verbindingen met keramiek los lagen na het solderen;

3.2.2 Het verbinden van ongelijksoortige metalen d.m.v. hoogtemperatuursolderen

In het Materialenonderzoek is als deelonderwerp het vacuümsolderen van ongelijksoortige metalen onderzocht. Het gaat hier om het verbinden van titaan en Ti6Al4V aan AISI 316L. Het verschil in uitzettingsgedrag van deze materialen dat bij het onderling

verbinden tot uiting komt en het feit dat soldeertemperaturen tot ca. 1000°C nodig zijn, vormen hier het probleem. Het titaan en het Ti6Al4V laten nl. een maximale soldeertemperatuur van respectievelijk 882°C en 960°C toe. Boven deze temperatuur treden ongewenste structuurveranderingen op. Daarnaast is het AISI 316L pas goed bevochtigbaar bij een temperatuur boven 950-1000°C, tenzij een zeer lage vacuümdruk ($<10^{-5}$ mbar) kan worden gerealiseerd, nodig om de op het AISI 316L aanwezige chromoxydehuid te verwijderen. De structureigenschappen en/of samenstellingen van de te onderzoeken materialen beperken de keuze van het soldeermateriaal.

Laagsmeltende soldeermaterialen, die in staat zijn zowel het titaan/Ti6Al4V als het roestvast staal te bevochtigen, verdienen de voorkeur.

Als soldeermateriaal is een keuze gemaakt voor een vijftal soldeersoorten op AgCu-basis en een tweetal op TiCuNi-basis met een soldeertemperatuurgebied van 800-960°C.

Allereerst is het vloeigedrag van het soldeer bepaald op T-vormige plaatplaatproefstukken. Hierbij is de dikte van de metalen gevarieerd, waarbij combinaties zijn gemaakt in de vorm van dun (staander, AISI 316L, ca. 0,5 mm) aan dun (ligger, titaan of Ti6Al4V, ca. 0,5 mm), dun aan dik (ca. 0,5 mm en ca. 2,5 mm) en dik aan dik (beide ca. 2,5 mm).

Vervolgens is met een selectie van soldeermaterialen (een op AgCu-basis en een op TiCuNi-basis) het vloeigedrag van het soldeer op pijp-plaatproefstukken bepaald. Het pijpmateriaal is AISI 316L (\varnothing 30x2 mm; wanddikte bij de soldeernaad is 0,6 mm); als plaatmateriaal is titaan (3,5 mm) en Ti6Al4V (2,5 mm) toegepast. Een drietal T-verbindingen in de combinatie dik aan dik en een tweetal verbindingen in de combinatie dik aan dun zijn, tevens onderworpen aan een expositieproef in een aangezuurde zoutoplossing (c.f. ASTM G85-85), voor het bepalen van het corrosiegedrag van de soldeerverbinding.

Het vacuümsolderen van titaan/Ti6Al4V aan AISI 316L blijkt vanwege het verschil in uitzetting een moeilijke zaak. Dit verschil in uitzetting heeft het kromtrekken van de T-verbindingen tot gevolg.

Het kromtrekken van de proefstukken ligt, voor alle combinaties in plaatdikte, in de orde grootte van 0,4 - 0,5 mm gemeten in het midden van het T-proefstuk bij een lengte van 95 mm. Afhankelijk van de mate van hechting van het soldeer aan de metalen en de ductiliteit van het soldeer kan er een verbinding gemaakt worden, die de optredende inwendige spanningen kan opvangen, althans visueel beoordeeld; uit microscopisch onderzoek blijkt dat nagenoeg dat alle T-verbindingen (dik aan dik) inwendig (in de soldeernaad) scheuren bevatten die niet doorlopen tot aan de meniscus. Bij variatie van de dikte van de toe te passen metalen kunnen zich vooral bij de dun op dun combinatie nog andere problemen voordoen. Zo kunnen de onderdelen bij het opwarmen vervormen, waardoor er een variatie in spleetbreedte kan ontstaan, hetgeen het capillair vloeien van het soldeer negatief zal beïnvloeden.

In de onderstaande tabellen wordt een algemene beoordeling gegeven van het vloei-, hechtings- en het corrosiegedrag van de onderzochte soldeersoorten in combinatie met titaan, Ti6Al4V en AISI 316L.

Soldeertype	Soldeer-samenstelling	Sold-temp. °C	Ti/AISI 316L				Hecht-ings-gedrag	Corr.be-stendig-heid
			Vloeidrag					
			pl-pl du-du	pl-pl di-du	pl-pl di-di	pl-pij di-du	pl-pl di-di	pl-pl di-di (dagen)
Braze 580	Ag57Cu33Sn7Mn3	800	matig	goed*	goed	red.	slecht	---
Braze 655	Ag65Cu28Mn5Ni2	850	matig	goed	goed	goed	slecht	2** slecht
EL101	Ag72Cu28	850	goed	goed	goed	goed	slecht	12** slecht
CB4	Ag68Cu27Ti5	875	goed	goed	goed	---	---	---
SCP7	Ag52Cu28Pd20	885	matig	matig	red.	---	---	---

Soldeertype	Soldeer-samenstelling	Sold-temp. °C	Ti6Al4V/AISI 316L				Hech-tings-gedrag	Corr. bestendig-heid
			Vloeigedrag					
			pl-pl du-du	pl-pl di-du	pl-pl di-di	pl-pij di-du	pl-pl di-di	pl-pl di-di (dagen)
Braze 580	Ag57Cu33Sn7Mn3	800	red.	goed	goed	red.	matig	---
Braze 655	Ag65Cu28Mn5Ni2	850	goed	goed	goed	goed	goed	10** slecht
EL101	Ag72Cu28	900	goed	red.	goed	goed	slecht	30** matig
CB4	Ag6868Cu27Ti5	900	red.	goed	goed	---	---	---
SCP7	Ag52Cu28Pd20	900	slecht	slecht	slecht	---	---	---
TiCuNi(60)	Ti60Cu20Ni20	940	red.	matig	red.	goed	slecht	>70 goed
TiCuNi(70)	Ti70Cu15Ni15	960	red.	red.	goed	---	---	---

* wel scheurvorming

** na het aangegeven aantal dagen gebroken; --- niet bepaald;
grijs gearceerde velden geven het beste resultaat aan;

pl - plaat; pij - pijp
du - dun; di - dik

3.2.3 Het vacuümsolderen van aluminium en aluminiumlegeringen

In het Materialen onderzoekprogramma is als deelonderwerp een literatuur onderzoek uitgevoerd naar het (vacuüm) solderen van Al- en Al-legeringen met laagsmeltende soldeersoorten. Onder laagsmeltend wordt verstaan: soldeersoorten met smeltpunten rond 500°C. Een belangrijk voordeel van deze laagsmeltende soldeersoorten is dat een grote groep constructieve Al-legeringen met lage smeltpunten (T_s liggend tussen 540 en 600°C) én met aantrekkelijke mechanische of corrosiebestandheidseigenschappen gesoldeerd kunnen worden.

Het literatuuronderzoek is uitgevoerd aan de hand van gegevens uit:

- literatuurartikelen, publikaties
- octrooien
- fabrikanten informatie

Uit het uitgevoerde literatuuronderzoek blijkt dat voor:

- het vacuümsolderen van Al-legeringen met een laag smeltpunt een aantal soldeermaterialen worden ontwikkeld; het gaat hier om soldeermaterialen van de systemen Al-Ge-Ag en Al-Ge-Si. Een belangrijke beperking voor de toepassing van deze materialen zijn de relatief dure metalen als Ag en Ge.
- het solderen onder beschermgas wordt thans een soldeer ontwikkeld in het systeem Al-Cu-Si-Ni; een samenstelling die als foliesoldeer beschikbaar komt is het AlCu₂₀Si₅Ni₂-X (X= smeltpuntverlagend element) dat toegepast kan worden op Al-legeringen met een laag smeltpunt (soldeertemperaturen tussen 500 en 540°C). Afhankelijk van het element X zou dit soldeertype ook geschikt zijn voor vacuümsoldeertoepassingen.
- het hardsolderen met vloeimiddel is mogelijk bij temperaturen rond 550°C met AlZn₄₅Si₅ resp. AlZn₄₀Cu₅Si₅; wel dient beschikt te kunnen worden over een bij die temperaturen bruikbaar vloeimiddel. Ook typen op AlCu- en AlMg-basis bieden als soldeer mogelijkheden. Weinig is bekend over de praktische toepasbaarheid van de systemen Al-Si-Cu, Al-Si-Sn, Al-Sn-Mg en Al-Cu-Mg als laagsmeltend soldeermateriaal.

3.3 Kwaliteitsborging: te stellen constructieve eisen aan ovensoldeerverbindingen

Veelal is niet direct duidelijk voor ontwerpers en constructeurs of een te ontwerpen constructie geschikt is om in een (vacuüm)oven te worden gesoldeerd. Om een beter inzicht te krijgen is een handleiding opgezet in de vorm van een (uitgebreide) checklist. Aspecten als soldeerbaar zijn van de constructie zowel uit oogpunt van het materiaal als bezien vanuit de geometrie (vorm, afmeting), inspecteerbaar zijn (vooraf en achteraf) van de constructie én de functionaliteit van de gesoldeerde constructie worden daarbij in beschouwing genomen.

Bij het beoordelen van een gesoldeerde constructie dient men zich zoveel als mogelijk is te

bedienen van bestaande normen (MIL, ASME e.d.) en classificatie-systemen (zoals beschreven bijvoorbeeld in DIN 8515 Teil 1, DIN 32515), zo geldt dit ook in deze checklist. Wil de constructie functioneel dan zal het ontwerp van de gesoldeerde c.q. te solderen verbinding aan specifieke eisen moeten voldoen.

Enige belangrijke factoren zijn:

- Samenstelling van basis- en soldeermateriaal (gelijk- of ongelijksoortige materialen kunnen in een constructie zijn toegepast)
- Type en ontwerp van de verbinding (naad)
- Bedrijfseisen: mechanische of elektrisch belast, temperatuurbestendig, corrosiebestendig, lek dicht zijn etc.

Meer in detail worden hieronder de volgende aspecten en effecten, zoals in de handleiding uitgewerkt, gegeven.

1 Keuze van het basismateriaal

- Effect van de ovencyclus op de mechanische en corrosie-eigenschappen en de beheersing daarvan.
- Invloed van de sterkte van het basismateriaal op de sterkte van de gesoldeerde verbinding (naad).

2 Keuze van het soldeermateriaal

- Effect van soldeersamenstelling op mechanische en corrosie-eigenschappen
- Bevochtigings-, vloe- en hechtingseigenschappen van het soldeer op het basismateriaal.

3 Keuze van de spleetbreedte afmeting

- Effect van de spleetbreedte op de sterkte
- Invloed van de temperatuur op spleetbreedte (vervorming, uitzetting)
- Effect van de oppervlaktegesteldheid op de spleetbreedte
- Effect van de interactie soldeer-/basismateriaal op de spleetbreedte
- Effect van het basismateriaal op de spleetafmeting
- Effect van het soldeermateriaal op de spleetafmeting
- Effect van de naadlengte op de spleetafmeting
- Effect van de beheerste atmosfeer op de spleetafmeting
- Effect van ongelijksoortige basismaterialen op de spleetafmeting

4 Keuze van de uitvoering van het naadtype

- Effect van het naadtype op de sterkte, spleetbreedte, inspecteerbaarheid
- Effect van de mechanische belastingwijze (aard, grootte) op de naaduitvoering in verband met een gunstige spanningsverdeling
- Effect van de uitvoering van het naadtype op de drukdichtheid (druk of vacuüm)

5 Keuze van de reinigingsmethode

- Effect van het als dan niet reinigen van het te solderen oppervlak op de eigenschappen van de verbinding.
- Effect van de diverse reinigingsmethoden als voorbehandeling op de eigenschappen van de verbindingen.

6 Keuze van de fixatie-/assemblagemethode

- Effect op soldeer- en inspecteerbaarheid
- Effect van stelgereedschap/soldeermallen op de uitvoering van het solderen
- Effect van de diverse doseervormen op het solderen

7 Keuze van de inspectiemethode

- Effect van de constructie c.q. naadtype op de inspectiemethode
- Effect van het fouttype/grootte op de gekozen inspectiemethode
- Effect van de te beoordelen eigenschappen op de inspectiemethode

Bij het doornemen van deze checklist kan nuttig gebruik gemaakt worden van de in de handleiding aanwezige uitwerking en toelichting (met bijlage en produktvoorbeelden).

3.4 Procesbeheersing

3.4.1 Procesbeheersing; Beïnvloeding van het basismateriaal door de soldeercyclus

Voor het optimaal solderen van materialen liggen vaak de soldeertemperatuur en -tijd vast. Deze soldeerparameters kunnen de structuur en de mechanische eigenschappen van het te solderen materiaal op negatieve wijze beïnvloeden. Ten einde de structuur de mechanische eigenschappen van de uitgangstoestand van het materiaal (leverings-toestand) terug te krijgen wordt het materiaal, indien nodig, weer warmtebehandeld bijvoorbeeld in de vorm van een normaalgløei-, ontlaat- of precipitatiegløei-behandeling. Of het materiaal na een dergelijke behandeling nog aan zijn minimale specificaties voldoet, dient bepaald en getoetst aan de geldende eisen te worden.

Voor de materialen X20Cr13 (1.4021), 17-4 PH (1.4548), Ti-6Al-4V (AMS 4928) en AISI 316L (1.4404) is deze exercitie uitgevoerd, waarbij de materialen aan een voor deze materialen gebruikelijke soldeercyclus zijn onderworpen, gevolgd door een nawarmtebehandeling als daartoe aanleiding bestond; zie ook onderstaande figuren 5 t/m 12.

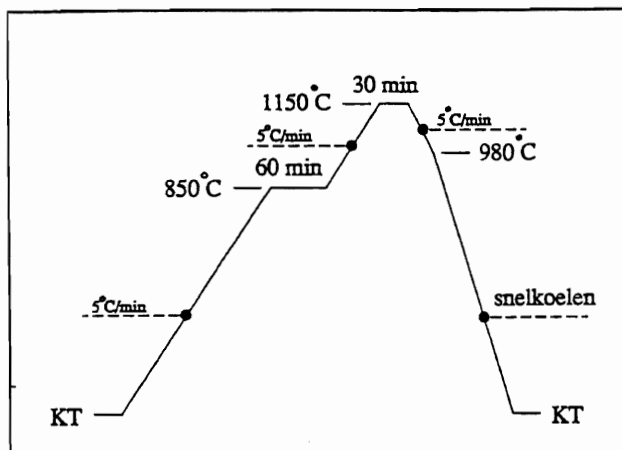


Fig. 5 Gesimuleerde soldeerbehandeling voor X20Cr13 (1.4021)

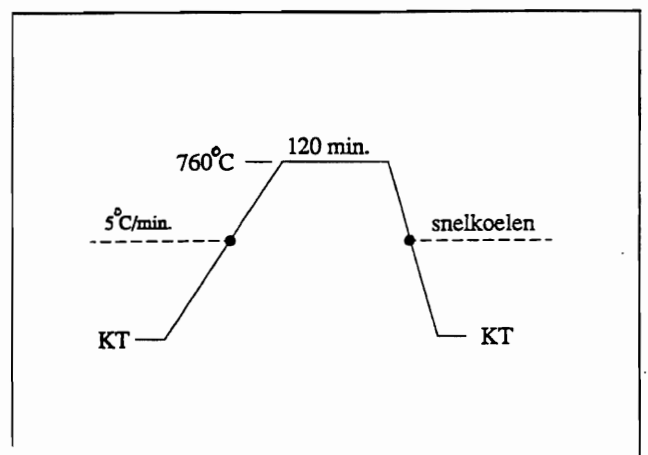


Fig. 6 Warmtebehandeling (ontlaten) voor X20Cr13 (1.4021)

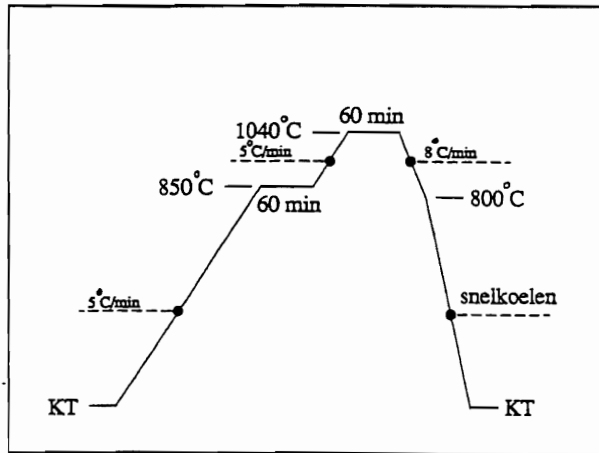


Fig. 7 Gesimuleerde soldeerbehandeling voor 17-4-PH (1.4548)

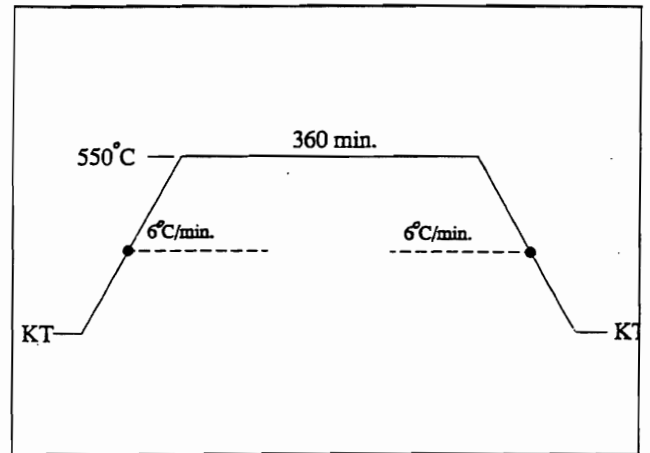


Fig. 8 Warmtebehandeling (prec. harden) voor 17-4-PH (1.4548)

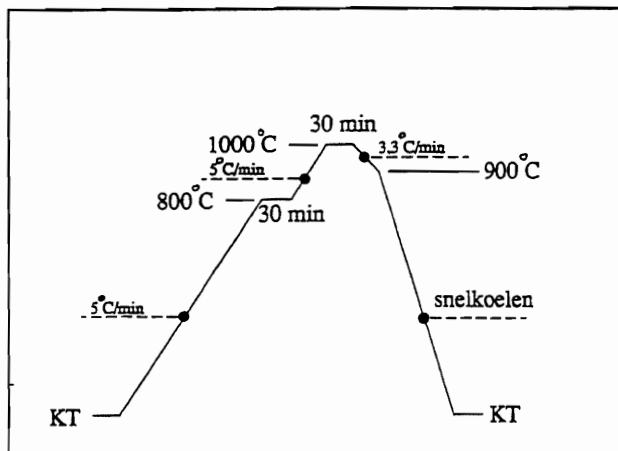


Fig. 9 Gesimuleerde soldeerbehandeling voor Ti6Al4V (AMS 4928)

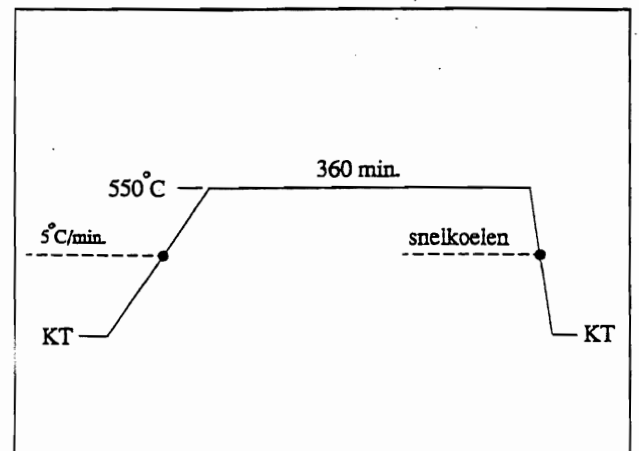


Fig. 10 Warmtebehandeling (ontlaten) voor Ti6Al4V (AMS 4928)

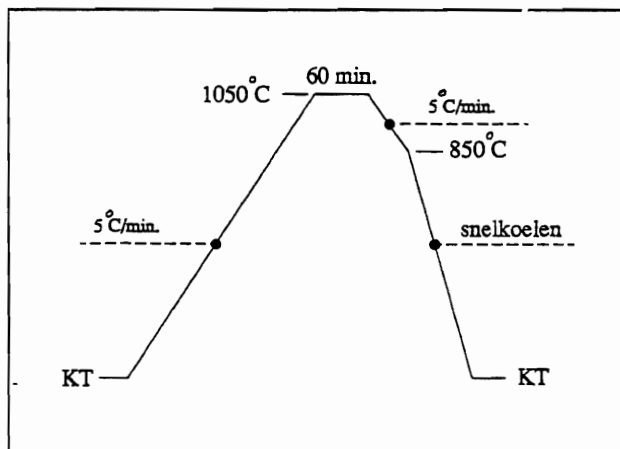


Fig. 11 Voorwarmtebehandeling voor AISI 316L (1.4404)

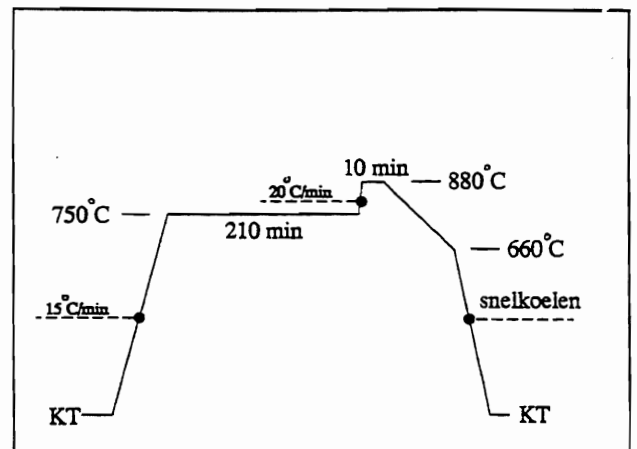


Fig. 12 Gesimuleerde soldeerbehandeling voor AISI 316L

Als referentiekader is aangehouden de (eventuele) veranderingen in de structuur en de mechanische eigenschappen als hardheid en kerfslagwaarde van de materialen.

Voor de vier onderzochte materialen, te weten het X20Cr13 (1.4021), 17-4 PH (1.4548), Ti6Al4V (AMS 4928) en het AISI 316L (1.4404), kan het volgende worden geconcludeerd:

X20Cr13 (1.4021)

De opgetreden korrelgroei, na de gesimuleerde soldeerbehandeling op 1150°C-30 min. gevolgd door een ontlaatgloeibehandeling op 760°C-2h, is verantwoordelijk voor het afnemen van de kerfslagwaarde (van 69 naar 34J); korrelgrootteafname is met behulp van een gloeibehandeling niet meer te bereiken. De hardheid is na ontlaten nauwelijks toegenomen (251 naar 255Hv).

17-4-PH (1.4548)

De structuur komt na de gesimuleerde soldeerbehandeling op 1040°C-1h gevolgd door een precipitatie-gloeibehandeling op 550°C-6h nagenoeg weer overeen met die van het materiaal in uitgangstoestand, hetgeen zich ook uit in het gelijkblijven van de kerfslagwaarde (13 resp. 14J). Ook de hardheid verloopt nauwelijks (366 naar 368 Hv). Wel dient te worden opgemerkt dat de kerfslagwaarde van het uitgangsmateriaal niet aan de norm voldoet (>30J).

Ti6Al4V (AMS 4928)

De kerfslagwaarden na de soldeercyclus op 1000°C-30 min. en de ontlaatbehandeling op 550°C-6h liggen enigszins hoger dan de waarden in uitgangstoestand (29 resp. 25J). Het materiaal na de soldeercyclus + de ontlaatbehandeling voldoet nog steeds aan de gestelde eisen, maar vertoont wel een aanzienlijke korrelgroei. Deze korrelgroei geeft geen aanleiding tot een lagere hardheid (346 t.o.v. 336 Hv in uitgangstoestand).

AISI 316L

De kerfslagwaarden van het materiaal na het warmtebehandelen op 1050°C-1h én de soldeerbehandeling geven slechts kleine veranderingen te zien. De hardheid en de kerfslagwaarde liggen 8% lager: 48 t.o.v. 160 Hv resp. 203 t.o.v. 220J. Het materiaal voldoet echter nog steeds aan de gestelde eisen.

3.4.2 Overzicht van HT-soldeerovens binnen de TC-I-A-groep

Voorafgaand op het maken van een overzicht van alle HT-soldeerovens in Nederland, is onder de TC-I-A-leden een enquête gehouden voor het inventariseren van de aanwezige HT-ovensoldeerovens. Er blijkt een grote variatie in ovens naar modellen, uitvoering, verwarmingswijze, atmosferen etc. te bestaan. Al deze facetten zijn verwerkt in één overzicht, waarbij onderscheid gemaakt is in de toepassing.

Dit heeft geresulteerd in het maken van drie groepen:

- Groep 1 eigen produktmakers
- Groep 2 opleidings- en onderzoekcentra
- Groep 3 loonbedrijven

In het overzicht zijn de ovens per groep gerangschikt naar oplopende afmetingen van de oven. Het overzicht is samengebracht op 2 uitvouw-A3-bladen, waarin tevens de gegevens van de bijbehorende bedrijven zijn meegenomen, inclusief de contactpersonen.

4 VOORLICHTING EN KENNISOVERDRACHT

In het kader van het programma is voorlichting en kennisoverdracht verzorgd. Op 1 oktober 1992 is in het Nederlandse Congresgebouw in Den Haag een voorlichtingsdag georganiseerd. Op deze dag zijn de resultaten van het programma 1988-1990 gepresenteerd in de vorm van een zestal voordrachten. Binnen deze voordrachten is ook aandacht besteed aan onderwerpen van onderzoek van het programma 1991-1993. Voor een overzicht van de voordrachten gehouden op de voorlichtingsdag "Hoogtemperatuursolderen van hoogwaardige materialen" wordt verwezen naar de bijlage van dit rapport. Op deze dag werd ook het nieuwe voorlichtingsblad "Hoogtemperatuursolderen" (VM82 NIL/FME uitgave) gepresenteerd. Tevens werd op deze dag door een aantal TC-I-A-leden deelgenomen aan een postershows, waar onderzoeksresultaten en produkten van de deelnemende bedrijven werden getoond. De dag werd bijgewoond door 75 deelnemers, waarvan velen uit het midden- en kleinbedrijf. Voorts is door een aantal leden uit de TC-I-A regelmatig in de vakpers gepubliceerd en/of deelgenomen aan symposia, seminars e.d. op gebieden die raakvlak hebben met het hoogtemperatuursolderen.

5 EVALUATIE VAN HET ONDERZOEK

In dit onderzoek- en kennisoverdrachtprogramma zijn de volgende doelstellingen nagestreefd:

- t.a.v. de verbindingprocessen, het vaststellen van nut en betekenis van het diffusiesolderen en het "wide gap" solderen voor het verbinden van geavanceerde materialen bedoeld voor hoogwaardige toepassingen
- t.a.v. het materialenonderzoek, het vaststellen van de soldeerbaarheid van:
 - . technische keramiek m .b.v. hoogsmeltende actieve soldeersoorten
 - . ongelijksoortige materialen (m.n. metalen)
 - . aluminium en aluminiumlegeringen met laagsmeltende recent ontwikkelde toevoegmaterialen
- het nastreven van kwaliteitsborging/procesbeheersing bij het hoogtemperatuursolderen
- het overdragen van kennis en ervaring d.m.v. een voorlichtingsdag en publikaties in de vaktijdschriften (na afloop van het onderzoek).

Binnen het onderwerp Verbindingsprocessen zijn de potentiële mogelijkheden van het diffusieverbinden onderzocht voor moeilijk of niet-smeltlasbare materialen zoals titaan, superlegeringen en keramiek. Het transformatie superplastisch diffusiessen van titaan blijkt in de praktijk lastig realiseerbaar daar de noodzakelijke korrelverfijning niet optrad. Daarentegen is het isotherm superplastisch diffusiessen van Ti6Al4V beter uitvoerbaar en houdt duidelijk mogelijkheden in voor industriële toepassing. Een niet-onderzochte maar aantrekkelijke optie is het Ti6Al4V als toevoegmateriaal toe te passen voor het superplastisch diffusiessen van materialen als roestvast staal, superlegeringen en (mogelijk) keramiek.

Transient Liquid Phase Bonding (TLPB) is een interessant verbindingproces voor hittebestendige, kruipvaste superlegeringen: korrelgroei t.g.v. het langdurig op hoge temperatuur verkeren van het materiaal tijdens het diffusieproces zal in deze materialen nauwelijks optreden. Dit kenmerk houdt meteen een beperking in voor de toepassing ervan voor korrelgroeigevoelige materialen zoals bijvoorbeeld roestvast staal of titaan. Vanwege de lange duur van het TLPB-proces is het om economische reden niet aantrekkelijk; dit in tegenstelling tot het superplastisch diffusiessen dat gekenmerkt wordt door een korte procestijd.

Een middenweg tussen beide genoemde processen is het uni-axiaal diffusiessen van superlegeringen zonder tussenmateriaal te gebruiken. IN100 is bij hoge temperatuur (1150°C) en een lastijd van 2 uur goed verbindbaar.

Het diffusiessen van keramiek aan metaal lijkt beter uitvoerbaar voor oxydische dan voor niet-oxidische keramiek. De chemische instabiliteit van laatstgenoemde type bij hoge temperatuur speelt een negatieve rol bij het verkrijgen van betrouwbare verbindingen. Deze keramieksoorten laten zich bij lagere temperatuur (<600°C) goed verbinden aan metaal volgens het thermocompressieproces; bijkomend voordeel zijn de korte procestijden (minuten) zo blijkt uit een ander onderzoekprogramma binnen de TC-I-A.

Het "wide gap" solderen van keramiek aan metaal volgens de methode van het actief metalliseren en vervolgens solderen met een soldeer met een smelttraject biedt mogelijkheden om spanningen t.g.v. het verschil in uitzettingsgedrag af te bouwen m.b.v. een (0,5 mm) dikke soldeerlaag. De voorbereidingen op het keramiekoppervlak kunnen achterwege blijven hetgeen tijd- en kostenbesparend is. Keerzijde is echter het groter verbruik aan soldeermateriaal. Het verbinden van keramiek aan keramiek m.b.v. smeltkeramiek op oxydische basis blijkt meer geschikt voor oxydische keramiek dan niet-oxydisch keramiek. Dit onderwerp vereist nog verder onderzoek.

Het "wide gap" solderen als methode voor het verbeteren of repareren van oppervlakken van metalen heeft in onderzoek aangetoond met commercieel verkrijgbare middelen in de vorm van slijtvaste lagen - in beperkte mate - bruikbare resultaten op te leveren. Daarbij voldoen Cr-carbidelagen op staal beter dan W-carbidelagen. Het in eigen beheer vervaardigen van dergelijke lagen t.b.v. reparatiedoeleinden heeft tot nog toe geen bruikbare resultaten opgeleverd; in nader onderzoek moet worden vastgesteld hoe hechting en uiterlijk (ruwheid, poreusheid) zijn te verbeteren.

In het Materialenonderzoek is het actief solderen van technische keramiek uitgevoerd met als doelstelling keramiek-metaalverbindingen te vervaardigen die bij hoge temperatuur toegepast kunnen worden. Vooral daarbij toegepaste soldeermaterialen op zilverbasis en die titaanhoudend zijn met smelttemperaturen van ca. 800°C blijken bij 500°C verbindingen te leveren met een niet al te hoge sterkte. Gunstige uitzondering vormt de verbinding ZrO₂-AISI 316L die bij 500°C een sterkte heeft 2/3 van die bij kamertemperatuur. Voor toepassingen bij hogere temperaturen (700°C) worden in het onderzoek soldeermaterialen met hoge smelttemperaturen ingezet (1240°C) waarbij het keramiekoppervlak vooraf met een actief soldeer gemetalliseerd werd (950°C). Het nieuwe soldeersysteem, dat op deze wijze ontstond, bleek niet beheersbaar te zijn bij het solderen in vacuüm; keramiek-metaalverbindingen met lage sterkte bij kamertemperatuur waren het gevolg.

Het hoogtemperatuursolderen van titaan en Ti6Al4V aan rvs AISI 316L in het kader van het verbinden van ongelijksoortige materialen heeft geleerd dat het vloeigedrag voor enkele zilverbasissoldeer soorten goed is. Ten gevolge van het verschil in uitzettingsgedrag en het optreden van intermetallische lagen in de soldeernaad wordt de hechting echter nadelig beïnvloed: door constructieve aanpassingen en het optimaliseren van de soldeercyclus kan hier verbetering worden behaald.

Echter het corrosiegedrag van de verkregen verbindingen met de zilverbasissolderen is ronduit slecht. Hier scoren de TiCuNi-soldeersoorten beter met corrosievaste verbindingen.

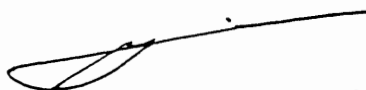
Het vacuümsolderen van Al en Al-legeringen met laagsmeltende soldeermaterialen blijkt volgens de literatuur mogelijk met soldeer op basis van AlCuSiNi. De toegepaste soldeertemperaturen liggen tussen 500 en 540°C. In het vervolgonderzoek zullen ervaringen worden opgedaan met dit recent ontwikkelde soldeermateriaal.

Het onderwerp Kwaliteitsborging heeft een handleiding voor ontwerper/constructeur opgeleverd waarin de constructieve eisen voor ovensoldeerverbindingen worden gegeven. Deze handleiding in combinatie met het voorlichtingsblad Hoogtempertuursolderen biedt goede mogelijkheden voor ontwerper/constructeur vanaf de tekentafel constructies te ontwerpen die ovensoldeervriendelijk zijn.

Een als zeer nuttig ervaren onderzoek kan genoemd worden het bestuderen van de invloed van de soldeercyclus op de eigenschappen van het basismateriaal. Vooral het onderzoek naar het mogelijk herstellen van de eigenschappen van het basismateriaal was zeer leerzaam. Het teruglopen van bijvoorbeeld mechanische of corrosie-eigenschappen van het basismateriaal ten gevolge van het solderen behoeft niet altijd als een voldongen feit worden geaccepteerd. In vervolgonderzoek zal hieraan de nodige aandacht worden besteed.

Het presenteren van een ovenoverzicht en het houden van een voorlichtingsdag wordt door de TC-I-A als een positieve bijdrage van kennisoverdracht waarmee een belangrijke doelstelling wordt vervuld.

TNO-Metaalinstituut



ir. H.H. van der Sluis

6 REFERENTIELIJST

1. Het superplastisch diffusiëren van Ti en Ti6Al4V (literatuur- en experimenteel onderzoek) P. Houdijk, H.H. van der Sluis. Doc.nr. TC-I-476-92
2. Het superplastisch diffusiëren van Ti en Ti6Al4V (mechanisch onderzoek), H.H. van der Sluis. Doc.nr. TC-I-A-537-94
3. Transient Liquid Phase Bonding van A286 en IN-100, C.C.J. Kaasschieter. Doc.nr. TC-I-A-500-92
4. Het diffusiëren van IN-100 aan IN-100, C.C.J. Kaasschieter, H.H. van der Sluis. Doc.nr. TC-I-A-540-94.
5. Het diffusiëren van keramiek aan metaal, H.H. van der Sluis. Doc.nr. TC-I-A-541-94
6. Wide Gap solderen/Deklagen, C.C.J. Kaasschieter. Doc.nr. TC-I-A-502-92
7. Wide gap solderen/oppervlaktereparatie, C.C.J. Kaasschieter. Doc.nr. TC-I-A-544-94
8. Wide Gap solderen/keramiek aan metaal- en keramiek aan keramiek, C.C.J. Kaasschieter. Doc.nr. TC-I-A-539-94
9. Actief vacuümsolderen van technische keramiek, C.C.J. Kaasschieter. Doc.nr. TC-I-A-501-92
10. Actief vacuümsolderen van technische keramiek II, C.C.J. Kaasschieter. Doc.nr. TC-I-A-538-94.
11. Het vacuümsolderen van titaan en Ti6Al4V aan AISI 316L, C.C. J. Kaasschieter. Doc.nr. 503-92
12. Het vacuümsolderen van titaan en Ti6Al4V aan AISI 316L vervolg, C.C.J. Kaasschieter. Doc.nr. TC-I-A-543-92
13. Vacuümsolderen van Al- en Al-legeringen met laagsmeltende soldeersoorten, H.H. van der Sluis. Doc.nr. TC-I-A-532-93.

14. De constructieve eisen aan ovensoldeerverbindingen, H.H. van der Sluis.
Doc.nr.TC-I-A-517-93
15. Overzicht van HT-soldeerovens binnen de TC-I-A groep, C.C.J. Kaasschieter.
Doc.nr.TC-I-A-526-93
16. Procesbeheersing: Beïnvloeding van het basismateriaal door de soldeercyclus,
C.C.J. Kaasschieter. Doc.nr. TC-I-A-504-92
17. Procesbeheersing: Beïnvloeding van het basismateriaal door de soldeercyclus
(vervolg) C.C.J. Kaasschieter. Doc.nr. TC-I-A-542-94.

VOORLICHTINGS DAG
HOOGTEMPERATUURSOLDEREN
VAN
HOOGWAARDIGE MATERIALEN
1992

DONDERDAG 1 OKTOBER 1992
NEDERLANDS CONGRESGEBOUW
DEN HAAG

INHOUD

INTRODUCTIE	3
ACTIEF SOLDEREN VAN TECHNISCHE KERAMIEK <i>ir. H.H. van der Sluis, ing. C.C.J. Kaasschieter,</i> Instituut voor Produktie en Logistiek TNO, Apeldoorn	7
ACTIEF SOLDEREN VAN METAAL-KERAMIEKVERBINDINGEN: EEN PRAKTIJKVOORBEELD <i>dr.ir. H. Schellekens en J. Kamans, Holec Hengelo</i>	19
HOOGTEMPERATUURSOLDEREN VAN TITAN EN TITANLEGERINGEN <i>ir. K.M. Broek, Energieonderzoek Centrum Nederland ECN, Petten</i>	31
HOOGTEMPERATUURSOLDEREN VAN RVS EN GASTURBINEMATERIALEN <i>G.A. Kool, Nationaal Lucht- en Ruimtevaart Laboratorium NLR, Ermelo</i>	43
ONTWIKKELING VAN ACTIEVE HOOGTEMPERATUURSOLDEERMATERIALEN <i>dr.ir. J.M. van der Zel en B. van Dijk, Elephant, Hoorn</i>	55
KWALITEITSBEHEERSING BIJ HET HOOGTEMPERATUURSOLDEREN <i>ing. H.J. Bruggeman, Vacuum Soldeer Centrum, Diemen</i>	65