

Titaan, een geweldenaar?

E.W. Schuring (**ECN**)

Maart 2016

ECN-L--16-014

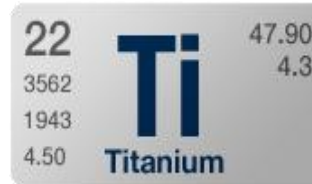


Titaan, een geweldenaar?

NH-Materialenkring-Slim toepassen van
constuctiematerialen

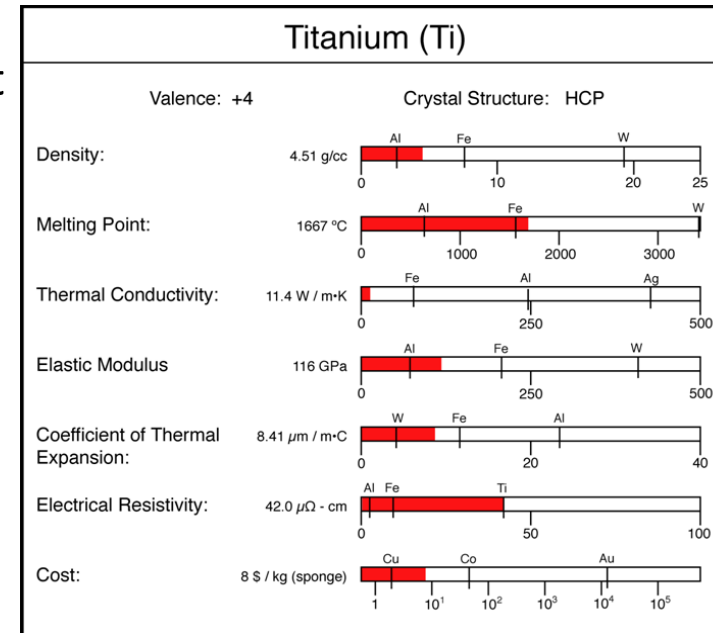
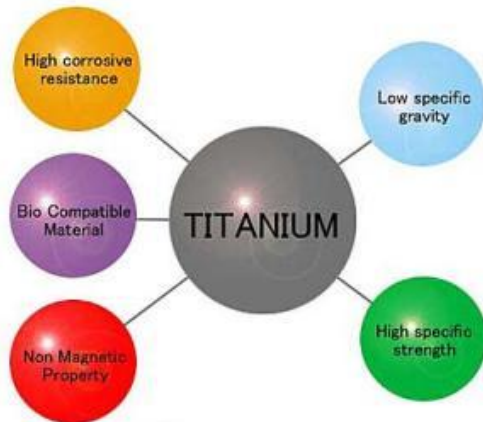


Harderwijk
22 maart 2016
Erik W. Schuring-IWE



Wat weet u na deze presentatie?

- Wat voor metaal is Titaan eigenlijk, vergelijking met Al en RVS
- Waarom zou u Titaan kunnen kiezen?
- Wanneer zou u Titaan kunnen kiezen?
- Hoe kan u Titaan verbinden en bewerken
- Wat kan er fout gaan als u de verkeerde keuze maakt



Titaan Geschiedenis

- 1791 – Ontdekking van het metaal door William Gregor (Menaccanite)
- 1793 – Bevestiging en naamgeving door M.H. Klaproth (rutiel → Titaan)
- 1910 – Matthew A. Hunter ontwikkeld methode om Ti te onttrekken aan de erts (Titaan 0,6% van de aardkorst, 4e constructie metaal)
- 1938 – William Kroll ontwikkeld (economisch) proces om Ti te extraheren (→ industriële productie vanaf 1940)
- 1947 – Two ton Titaan geproduceerd
- 1948 – VS start met stimuleren titaan productie
- 1953 – Jaarlijkse productie bereikt 1 miljoen kg
- 1965 – Per-Ingvar Brånemark plaatst eerste Titaan implantaat (dental)
- 2010 – Jaar productie meer dan 6 miljoen ton



Titaan Eigenschappen



Properties

- Immune to Corrosion
- Non-magnetic
- 50% lighter than steel
- Melting Point 1660 °C / 2030 °F
- Boiling Point 3287 °C / 5949 °F

Uses

- Aircraft Manufacturing
- Surgical Instruments
- Dental Implants
- Firearms
- Structural Engineering

Electron configuration [Ar] 3d² 4s²

TITANIUM PROCESSING CENTER

Legeren met gassen: O, N, H (zeer weinig)

- Bescherming: Ar, He, vacuum
- Limiteerd max temperatuur in lucht
- Zuiver werken bij lasbewerkingen
- ELI :Extreme Low Interstitials → zeer zuiver

Fase overgang (zuiver Ti):

Tot 882°C: Hex dichtsgepakt , HCP (α)

Boven 882°C: Kubisch Ruimtelijk, KRG (β)

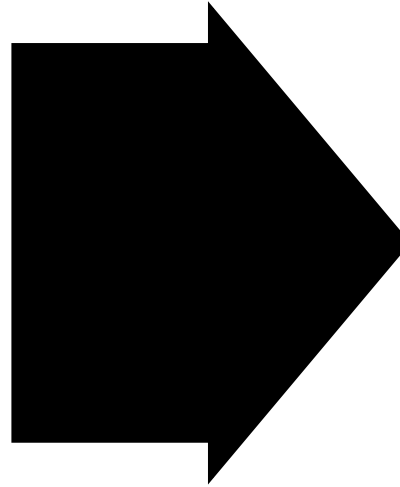
Sterke koudverstevinging:

- impact bestendig → Lage stapelfout energie
- Bewerken met scherp goed snijdend gereedschap + juiste aanzet

Materiaalkeuze vs Toepassing

- **Functie:**

- Corrosiebestendigheid
- Slijtvastheid
- Hoge temperatuur
- Sterkte
- Taaiheid
- Massatraagheid



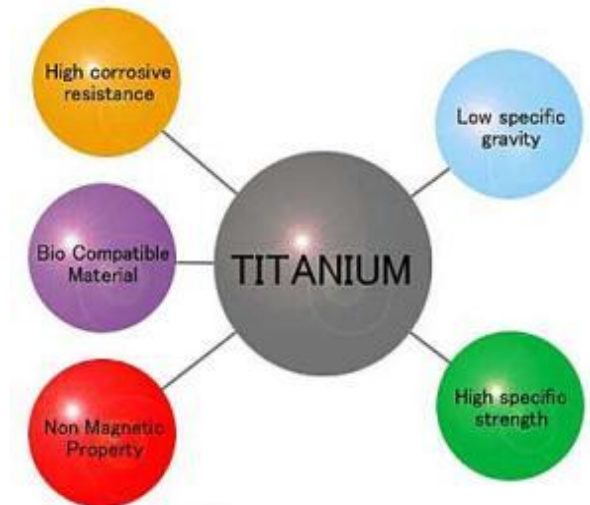
Gebruikscondities bepalen
materiaalkeuze (systeem
materiaal-milieu-belasting)

- **Fabricage**

- Werkbaarheid (lassen, solderen, draaien, frezen, enz.)

- **Diverse**

- Prijs
- Beschikbaarheid: materiaal en vorm

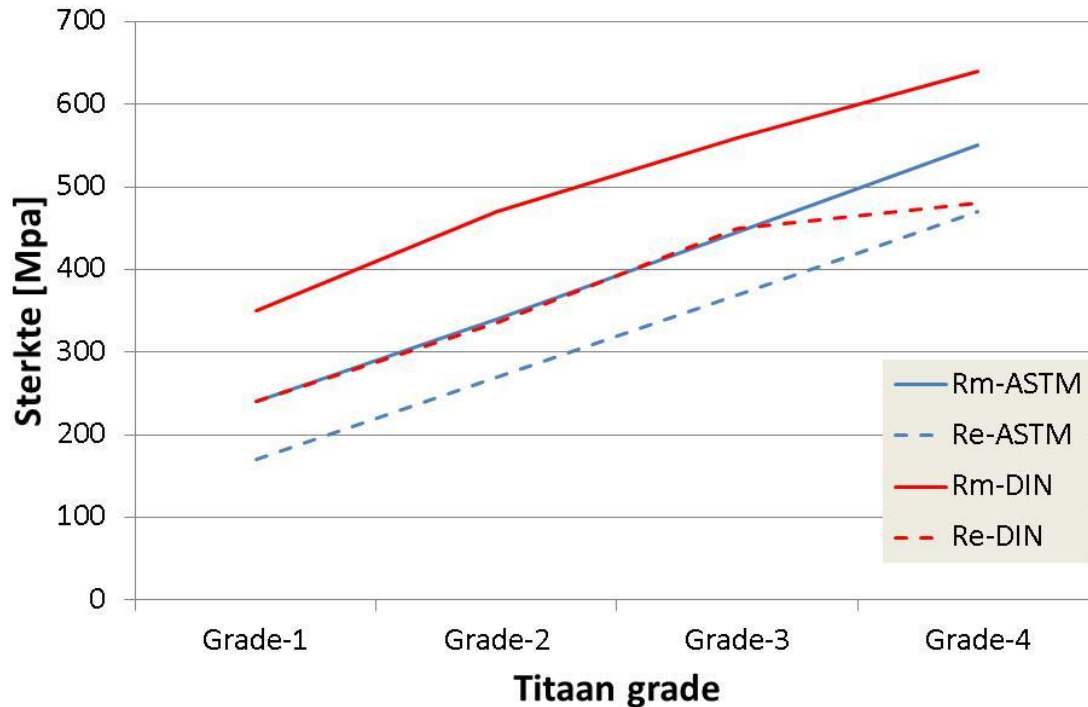


Zuiver Titaan (>99,5% Ti)

Mechanische eigenschappen



α -Titaan grades (>99,5%Ti) vs 'verontreiniging'



	ASTM-G1	ASTM-G2	ASTM-G3	ASTM-G4
C	0,08	0,08	0,08	0,08
N	0,03	0,03	0,05	0,05
O	0,18	0,25	0,35	0,40
H	0,015	0,015	0,015	0,015
Fe	0,20	0,30	0,30	0,50

$$O_{eq} = \%O_2 + 2 \times \%N_2 + 2/3 \times \%C$$

$$VHN = 65 + 310\sqrt{O_{eq}}$$

$$\sigma_{Rm} = 130 + 620\sqrt{O_{eq}}$$

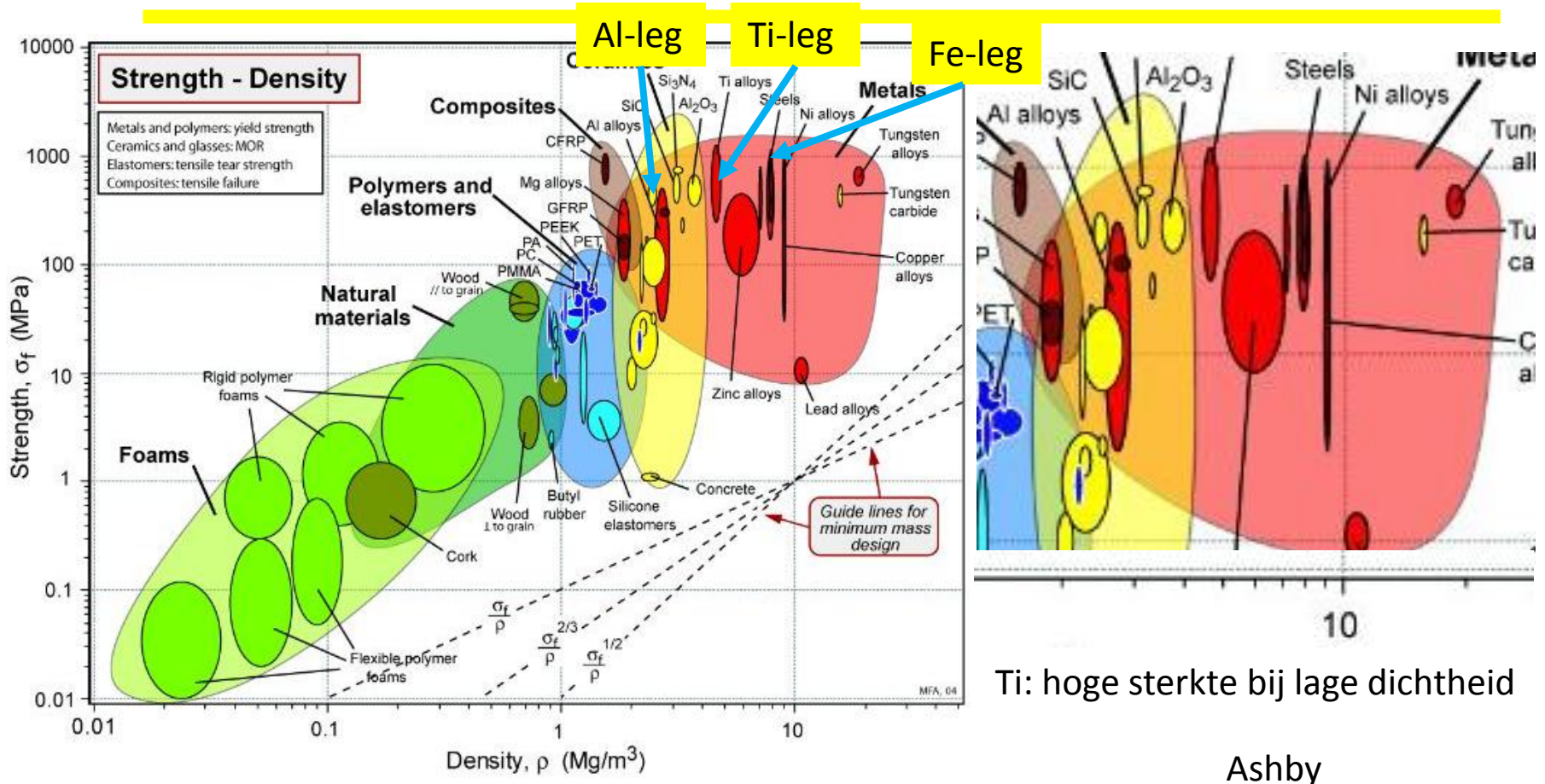
Vergelijking tussen Al-Ti-RVS

Fysische & Mechanische eigenschappen (bij 20°C)

	Dichtheid [g/cm ³]	Smeltpunt [°C]	CTE [μm/m.°C]	Warmte geleiding [W/m.K]	Electrische geleiding [nΩ.m]	SW[J/Kg.K]	E-mod [Gpa]	Rm [MPa]	Re [Mpa]	Max bedrijfs temp –lucht [°C]
Ti (α/β)	4,4-4,8	1570- 1700	7.7- 11.7	6-11	42	368- 670	105- 125	825- 1580	759- 1410	315- 480
Ti (β)	5,5-5,1	1550- 1750	7,1- 10,4	6,2-8,7		490- 710	63-128	700- 1700	290- 1520	288- 816
Al (AA5000)	2,7	568- 657	21,8- 26,1	105- 205	32-66	857- 960	69-73	110- 590	40-540	100
RVS (aust)	8,0	1230- 1540	14,2- 20,5	11,6- 18,7	74	450- 502	193	550	240	450 (950)

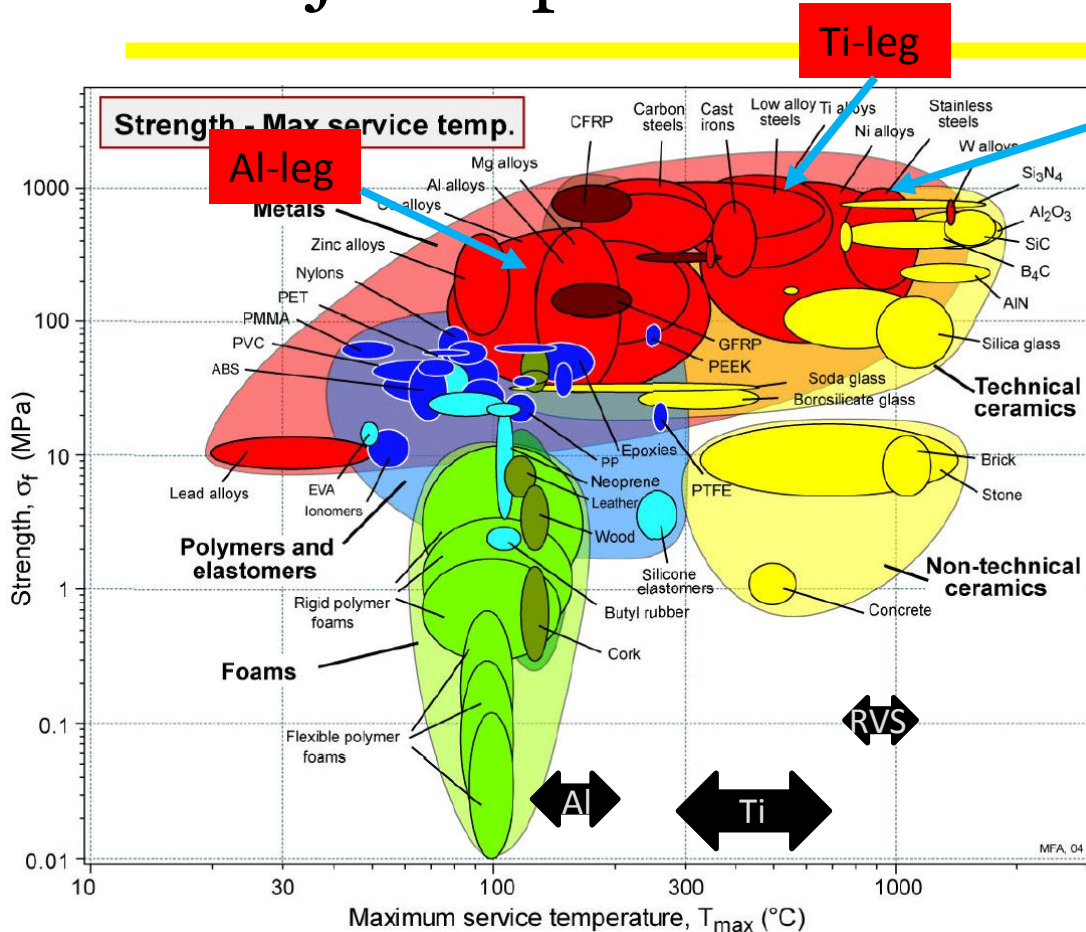
Vergelijking tussen Al-Ti-RVS

Sterkte vs dichtheid



Ti: hoge sterkte bij lage dichtheid

Vergelijking tussen Al-Ti-RVS bedrijfstemperatuur



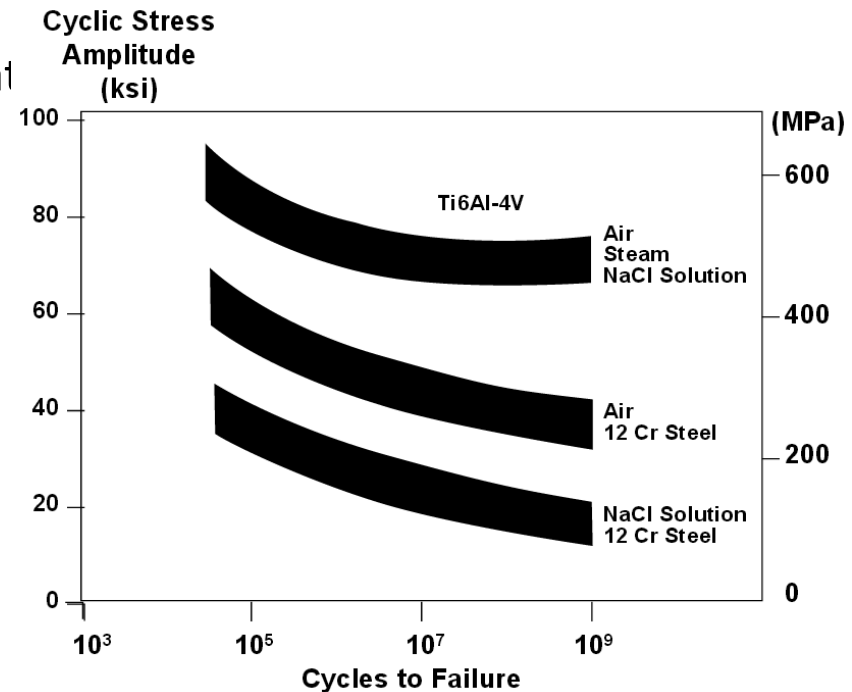
- RVS hogere bedrijfs temp dan Ti (en Al)
- Ti vergelijkbaar met laag gelegeerd-staal
- Beperkt door gasopname (O en N) uit de lucht → verbrossing

Waarom Titaan of Titaanlegering?

- Hoge sterkte bij lage dichtheid, 56% van staal, 50% van Ni en Cu (massa traagheid, gewicht)
- Hoge sterkte/dichtheid tot 600°C
- Corrosiebestendigheid (Chlorides, zeewater)
- Vermoeiingseigenschappen
- Fysische eigenschappen
- Lichaamsvriendelijk (non-toxic)

Vermoeiing in lucht

[RTI-Titanium-Alloy-Guide.pdf](#)



Waarom Titaan of Titaanlegering Corrosiebestendigheid

Bestand in/tegen:

- Zeewater
- Oxiderende zuren
- Salpeterzuur
- Citroenzuur
- Melkzuur
- Fosforzuur

Pitting

Ti-oxide is zeer stabiel en vormt een beschermende oxide huid, zuurstof nodig!

Pd, Ru, Ni, Mo:

verhoogd weerstand:

- in verdunde reducerende zuren en spleetcorrosie $\geq 75^\circ\text{C}$ Cl/Halogenen
- Tegen SCC

Gassen:

H_2 opname in α -Titaan fase,
TiH-vorming \rightarrow scheurvorming

Aantasting in:

Reducerend

- Droog Cl-gas
- Droog HF

Spleetcorrosie

- Halogenen en zwavelhoudende milieus

SCC

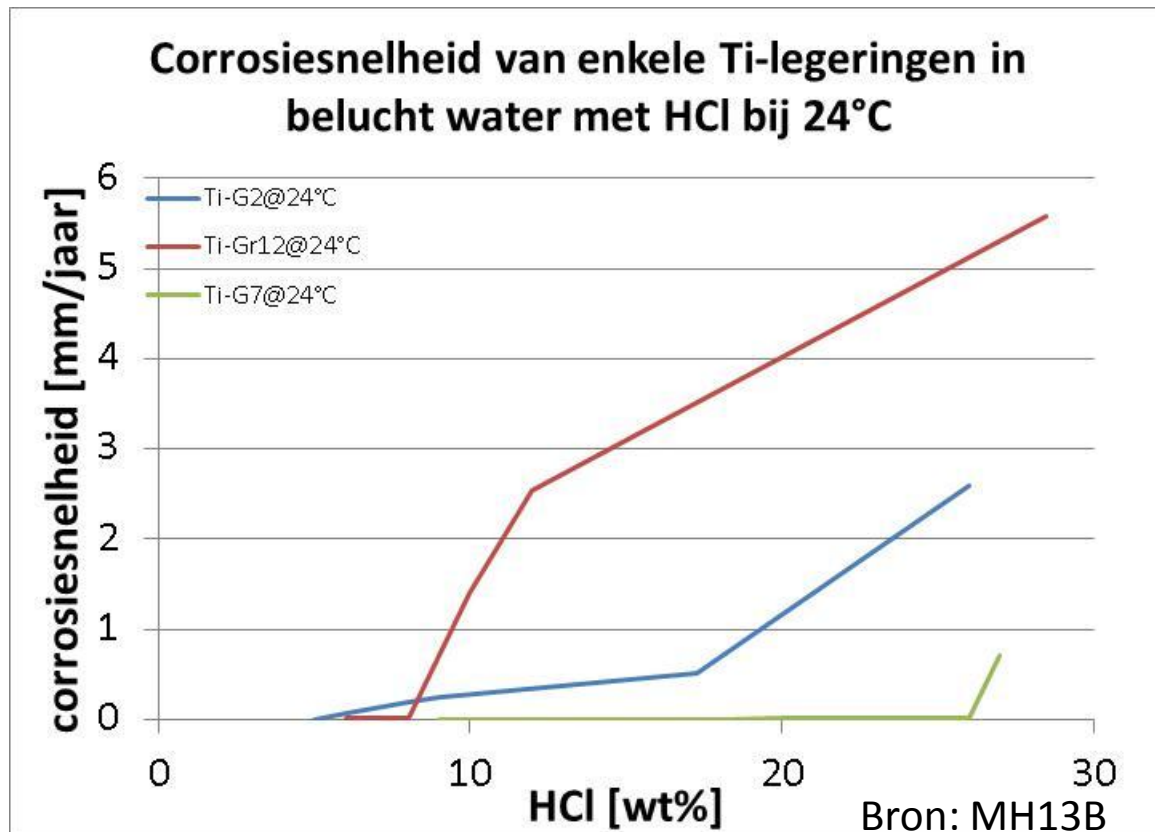
- Droog anhydriet Methanol

Gassen:

- H_2 , N_2 , CO_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 , NO

Waarom Titaan of Titaanlegering

Corrosiebestendigheid



Ti-G7: 0,12-0,25Pd

Ti-G12: 0,2-0,4Mo, 0,6-0,9Ni

Pd verbeterd corrosie
bestendigheid

Hoge bestendigheid in Cl
houdende milieus $3 < \text{pH} < 12$

Waarom Titaan of Titaanlegering Corrosiebestendigheid-Gassen

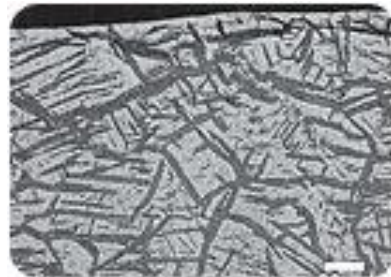


Gassen-Waterstof:

H₂ opname in α -Titaan fase, TiH-vorming
→scheurvorming →beperkt temperatuur
 β -Ti minder gevoelig voor waterstof

Voorwaarden voor waterstofopnamen

- Waterstof vorming, bv tgv galvanische koppeling
- Temperatuur $>80^{\circ}\text{C}$ → waterstof diffundeert snel (in α -Ti)
- pH lager dan 3 of hoger dan 12



Gassen-Zuurstof:

- Opname zuurstof verlaagd taaiheid
Beperkt temperatuur voor α -Titaan en α/β -Titaan ($\rightarrow O_{\text{eq}} > 0,2$ rekafname $> 90\%$)
- Zuurstof zorgt ook voor corrosiebescherming: stabiele Ti-oxidehuid, al gevormd bij 20-100 ppm Zuurstof

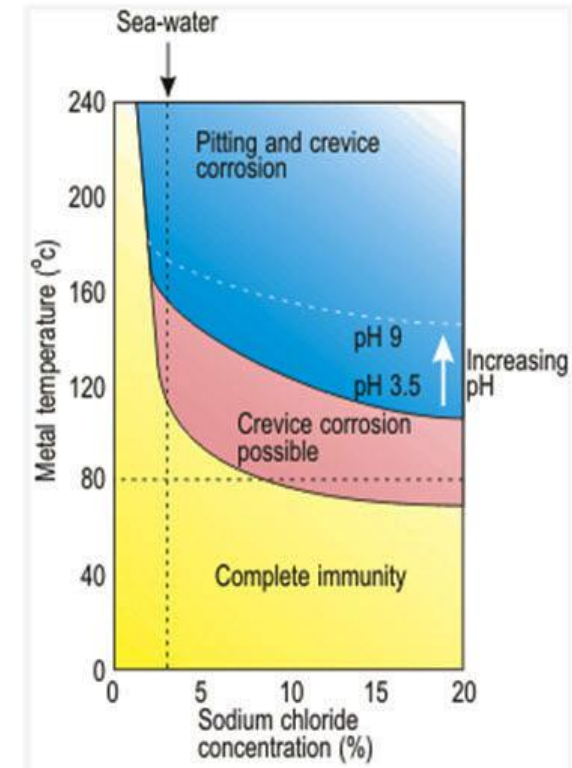
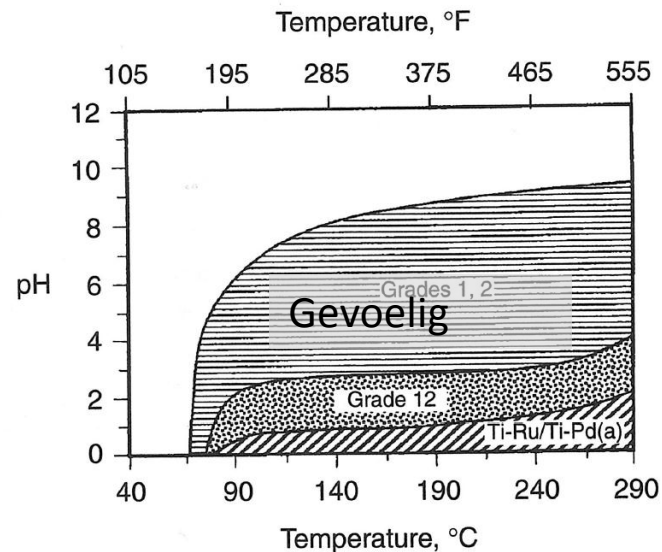
Waarom Titaan of Titaanlegering

Corrosiebestendigheid-Spleetcorrosie



- Halogenen (Cl, F, Br)
- Temperatuur
- pH
- Oxiderende condities (Ti-oxide vorming)
- Legering (Pd, Ru, Ni verbeteren bestendigheid)

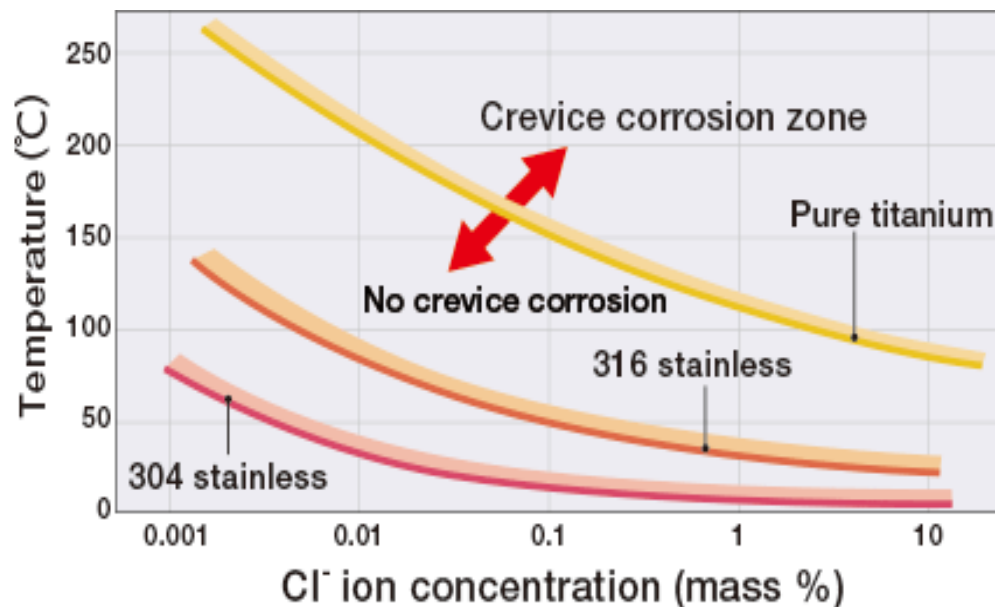
Relatie temperatuur-pH voor spleetcorrosie in een belucht NaCl rijk zout [MH13B]



Waarom Titaan of Titaanlegering Corrosiebestendigheid-Spleetcorrosie



- Pitting en spleetcorrosie: Aust RVS vs Puur Titaan



<http://www.neomax-materials.co.jp/eng/product/titan/topics.html>

Waarom Titaan of Titaanlegering Corrosiebestendigheid-SCC

α -Titaan (Grade 1, 2, 9, 12, 28, en -Pd, -Ru gelegeerd.) redelijk ongevoelig voor SCC, behalve in:

- Droog Methanol anhydride
- Stikstof tri-oxide (N_2O_3)
- N-dampen
- Vloeibaar of vast natrium
- Kwik

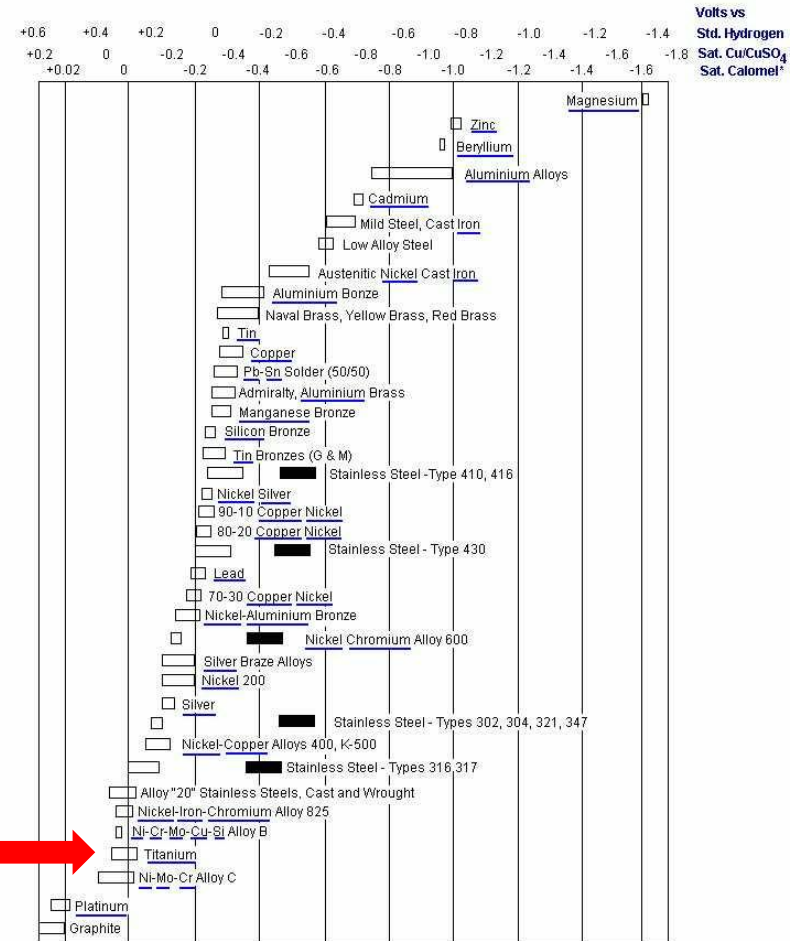
Titaan-luchtvaart legeringen: zware laboratium testen (hoge spanningen) in waterige oplossing van halogenen. (Cl, F, Br enz)

Waarom Titaan of Titaanlegering

Corrosiebestendigheid-Galvanische corrosie



- Primair onder reducerende condities waarbij geen repassivering optreedt
- Gekoppeld aan edeler legeringen. Hoewel Ti van zich elf vrij edel is → risico galvanisch corrosie van ander actief metaal (bv actief RVS)
- Ook risico waterstof opname (zie hiervoor)



Waarom Titaan of Titaanlegering Slijtvastheid



Titaan heeft:

- goede erosie en erosie-corrosie bestendigheid in (snel) stromende media
→ stabiele oxidehuid (20-100ppm O₂ is voldoende) Ti is zuurstof getter
- Goede bestendigheid tegen cavitatie (Koud versteviging)
- Verwachtte redelijke bestendigheid tegen impact onder grote hoek (koud versteviging)

Titaan heeft matig tot slechte:

- Adhesive slijtage (gaat graag verbindingen aan met veel metalen)
- Fretting (zie adhesive slijtage)

Waarom Titaan of Titaanlegering Slijtvastheid

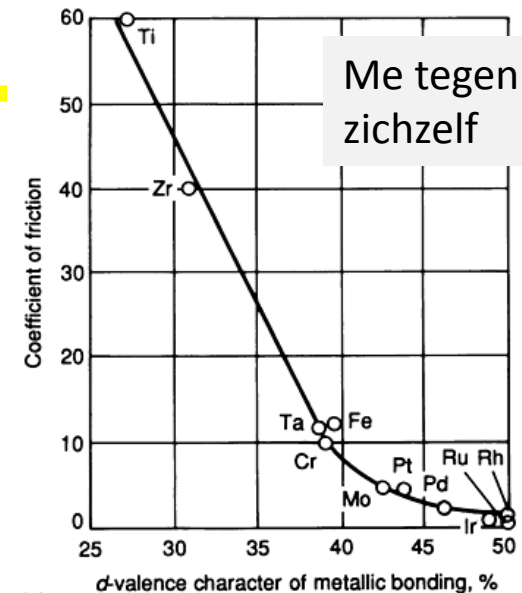


- Titaan heeft een hoge wrijvingsweerstand

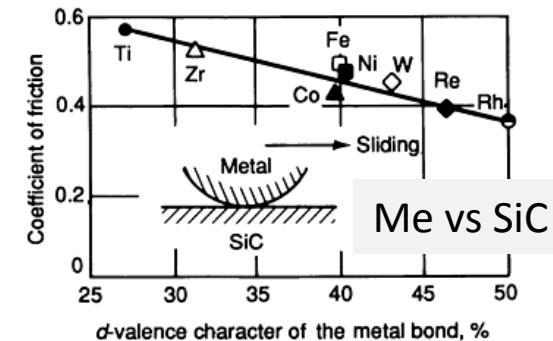


Voor verbeteren van slijtage eigenschappen: oppervlakte behandelingen:

- Ionen implantatie
- Nitrenen, boreren, carboneren
- Coaten (dunne lagen)
- enz



(a)



(b)

Fabricage – Solderen (HT-vacuüm)

Invloed soldeercyclus op mechanische eigenschappen basismateriaal

Structuur	grade	Plaat								
		Sterkte			taaiheid					
		Rm			rek			insnoering		
		Mpa			%			%		
		geleverd	Sold	Sold+ aging	geleverd	Sold	Sold+ aging	geleverd	Sold	Sold+ aging
alfa	Ti-Gr2	366,7	340,1	NVT	35%	46%	NVT	57%	34%	NVT
alfa-beta	Ti-Gr5	886,4	771,7	765,6	8%	12%	12%	13%	13%	12%
beta	15-3-3-3	818,2	761,0	1067,5	15%	19%	4%	28%	18%	5%
		Staf								
alfa	Ti-Gr2	451,3	405,4	NVT	34%	37%	NVT	34%	30%	NVT
alfa-beta	Ti-gr5	1122,3	955,2	951,0	13%	17%	16%	24%	31%	27%
beta	15-3-3-3	NVT	NVT	NVT	NVT	NVT	NVT	NVT	NVT	NVT

Ti-Gr2: gering effect soldeercyclus

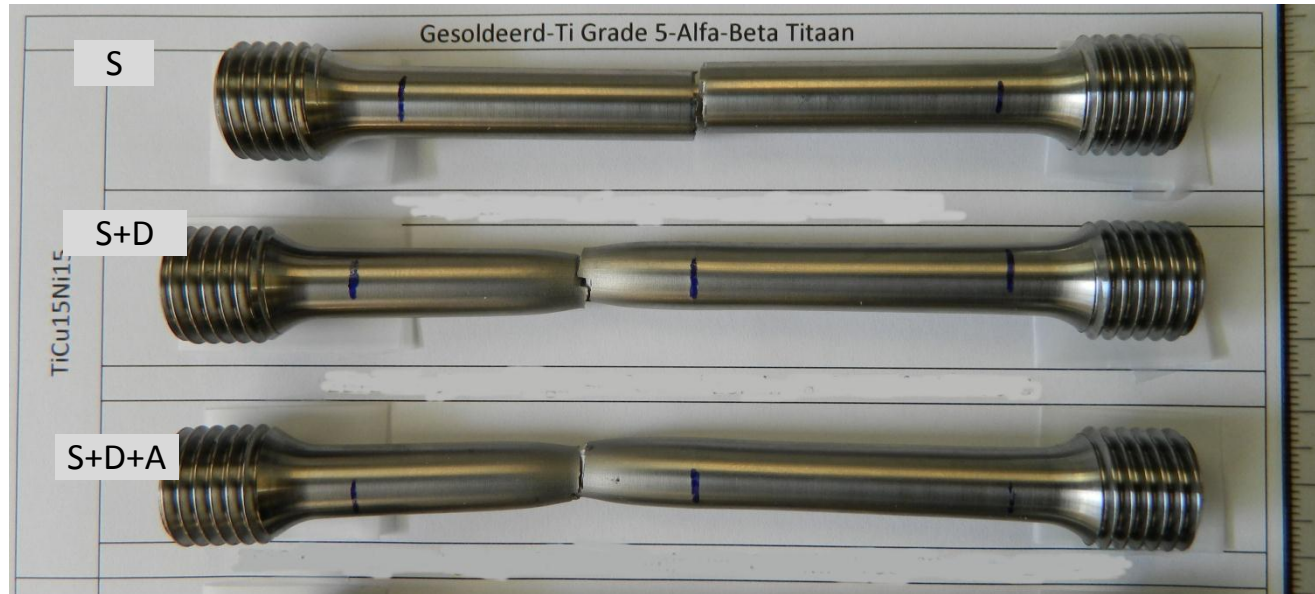
Ti-Gr5: afname sterkte, toename taaiheid

15-3-3-3: beperkte afname sterkte, herstel na aging van sterkte + sterke afname taaiheid!

Bron:
BvM-TC1a

Ti Grade 5, α/β : Sterkte-Soldeer BTi1-Ti-15Cu-15Ni

BM: Lev @1122MPa – soldeercyclus + Diff @ 955MPa



Soldeernaad @ 946 MPa

BM @ 946 MPa

BM @ 949 MPa

- Na soldeer cyclus: breuk in soldeernaad met weinig plastische vervorming
- Na Diff en Diff+Aging: breuk in BM
- Sterkte al goed zonder Diff en Aging, maar lage plastische vervorming ongewenst

Bron:
BvM-TC1a

Ti Grade 5, α/β : Sterkte Soldeer TiCuNi-60-20-20



BM: Lev @1122MPa – soldeercyclus + Diff @ 955MPa



- Gesoldeerd op 980°C (zie ook microstructuur)
- Breuk in BM alle condities, geen invloed Diff en Aging op sterkte
- Diff en Aging, geringe toename rek (zie ook BM resultaten)

Bron:
BvM-TC1a

Fabricage – Solderen (HT-vacuum)



Conclusies-Solderen-soldeerkeuze (2)

soldeer		Sterkte			corrosie	Opmerkingen
Soort	Sold temp.[°C]	α	α - β	β	α	
AA3003 (Al 97 Mn1,2)	710					Beperkt inzetbaar, sterkte-corrosie
Al88Si12 (AlSi12)	680					Beperkt inzetbaar, sterkte-corrosie
Ag95Al5	870-900					Beperkt inzetbaar, sterkte
Gapasil-9 (Ag82Pd9Ga9)	930	1				
BTi1 Ti-15Cu-15Ni	980-1050		2(-DIFF)	1-DIFF		α - β : Mits Diff behandeling
BTi2 Ti-15Cu-25Ni	930-960			2-DIFF		
BTi3 Ti37,5Zr-15Cu-10Ni	850-880					Beperkt inzetbaar, sterkte
BTi4 Ti-24Zr-16Cu-16Ni-0,5Mo	880-920					Beperkt inzetbaar, sterkte
BTi5 Ti-20Zr.20Cu-20Ni	870-900	2	3-DIFF			α - β : Mits Diff behandeling
TiCuNi 60-20-20	940-980		1			
CuSil	820					Beperkt inzetbaar, corrosie

- Beste keus
- Alternatief
- Niet geschikt

X
X(-DIFF)
X-DIFF

Geen warmte nabehandeling nodig

Warmte nabehandeling gewenst (mechanische eigenschappen)

Warmte nabehandeling noodzakelijk (mechanische eigenschappen)

Bron:

BvM-TC1a

Fabricage - Lassen

- Lasprocessen:
 - **TIG**, MIG, OP, EB, Laser (goede controle smeltbad!)
 - Weerstandlassen, Ultrasoonlassen, Explosieflassen (Ti-gladlagen), wrijvingslassen
- Laskanten zeer schoon (vetvrij,)
- Lasbad afgeschermd houden tot ca 200°C
- Violet, blauw of groen verkleuring (oxidatie) indicatie voor te veel gasopname (zuurstof) in het smeltbad en daarmee samengaannde verbrossing → **Verwijderen zinloos, want O in de las!**
- Lastoevoegmateriaal: Matching maar ELI variant
- Schermgas: zeer zuiver Ar, Ar/He (of He)

- Titaan aan andere metalen: let op vorming intermetallische brosse verbindingen/fasen (Ti-Al, Fe-Al) mn in relatie tijd-temp → explosief lassen



Fabricage

Mechanische bewerkingen



- Taaiheid en koudversteving van Titaan vragen om:
- Continu goed snijdend gereedschap
- Gevaar voor 'plakken' van de (lange) krullen
- Lage bewerkingsnelheden
- Overvloedig smeren/koelen (slechte thermische geleider)
- Lage E-mod (vervormen dus rigide opstelling nodig)
- Hoge aanzet (per passage weghalen van koudgedeformeerde zone)
 - Gevaar voor 'geen' grip meer van het snijgereedschap
 - Hoge chemische reactiviteit

Dan goed bewerkbaar:

- Draaien, Frezen, Boren, Tappen, Schuren, Zagen
- Waterstraalsnijden (hoge snelheden haalbaar! Weinig effect koudverstevinging)
- EDM



Fabricage

Mechanische bewerkingen

Gemiddelde vermogen specificaties for draaien, boren, frezen van titaan vergeleken met andere legeringen (let op am maatvoering!)

MATERIAL	HARDNESS BHN (3000 kg)	Unit power for sharp tools (a) hp/in. ³ /min		
		TURNING HSS & CAR-BIDE TOOLS	DRILLING HSS DRILLS	MILLING HSS & CARBIDE TOOLS
Steels	35-40 R _C	1.4	1.4	1.5
Titanium Alloys	250-375	1.2	1.1	1.1
High-Temperature Nickel & Cobalt Base Alloys	200-360	2.5	2.0	2.0
Aluminum Alloys	30-150 (500 kg)	0.25	0.16	0.32

(a) Power requirements at spindle drive motor, corrected to 80% spindle drive efficiency.
Dull tools may require 25% more power.

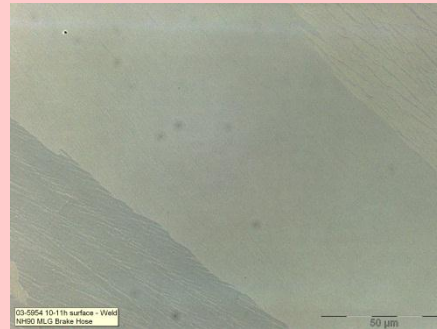
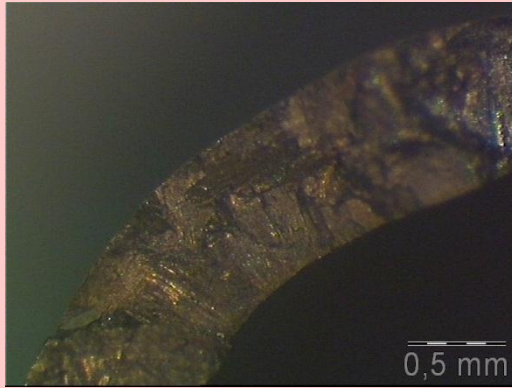
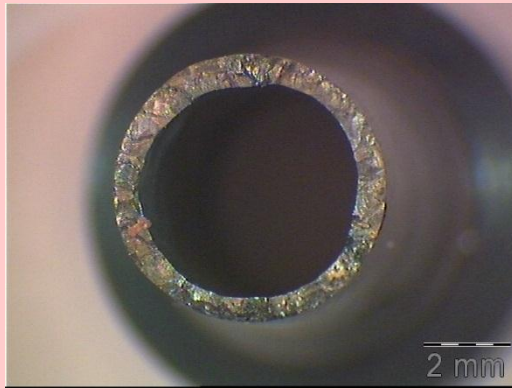
Fabricage

Omvormen

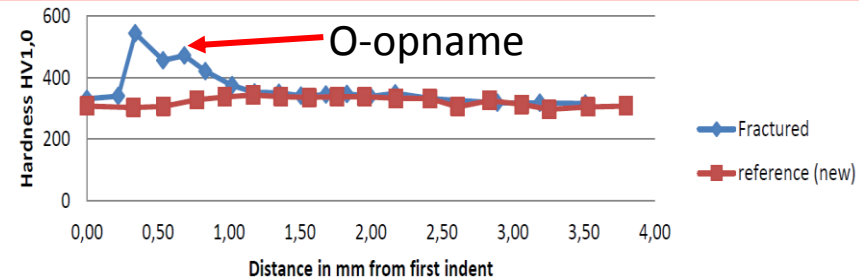
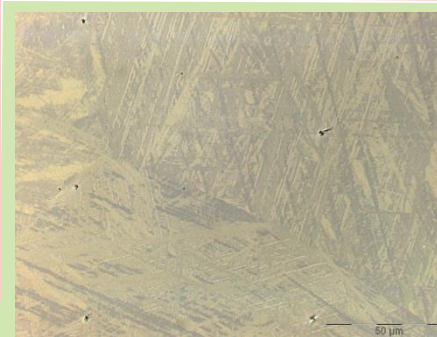
- Lage ductiliteit bij kamertemperatuur (α -HCP)
- Warmvervormen 200-300°C of 480-800°C
 - Let op boven 590-620°C gevaar voor diffusie H_2 en O_2
- Gevaar voor vreten met meeste materialen → gecoat/oppervlakte behandeld gereedschap en/of smeermiddelen met MoS_2 .
- Oppervlak moet glad en vrij van krassen zijn
- Oxiden verwijderen (scheur initiatie)
- Soms spanningsarm gloeien nodig (480-650°C/30-60 min)

Voorbeeld van schadegeval - lassen

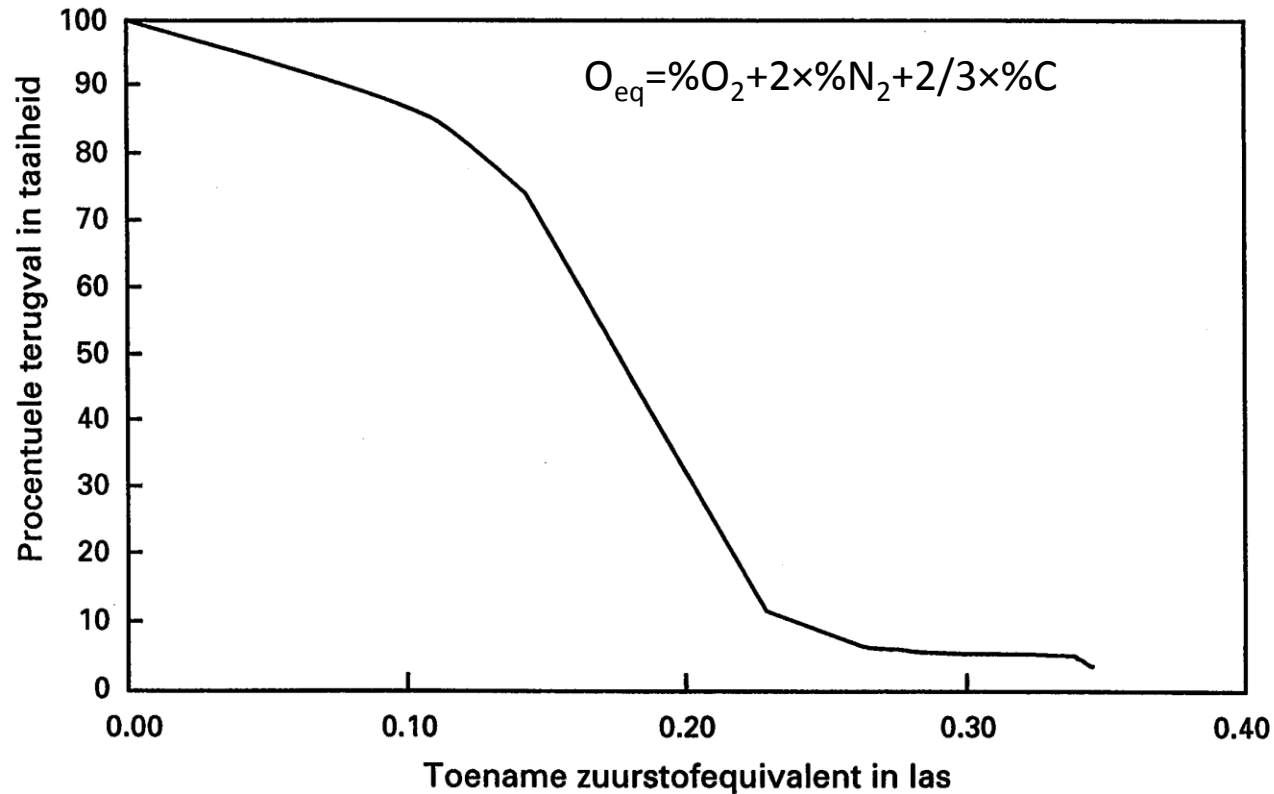
- Zuurstof opname tijdens het lassen Ti6Al4V (α/β) \rightarrow verbrossing door O



O-opname tijdens
lassen: Grove dendriet
structuur



Titaan-effect zuurstofequivalent in de las op de taaiheid



Voorbeelden toepassingen



TiN-Slijtvast en meer grip

Corrosie-warmtegeleiding (dun)



Warmte wisselaars

Sterkte



USSR-Alfa class sub 1969



Voorbeelden toepassingen

Gewicht



Gewicht en sterkte bij hoge temperatuur

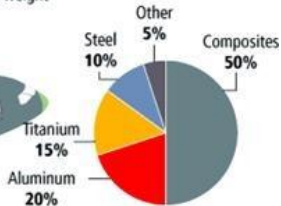


Materials used in 787 body

- Fiberglass
- Aluminum
- Carbon laminate composite
- Carbon sandwich composite
- Aluminum/steel/titanium



Total materials used
By weight



By comparison, the 777 uses 12 percent composites and 50 percent aluminum.



Ti-huid: rek tot 25cm tijdens de vlucht (wrijving)

Voorbeelden toepassingen

Sport & Recreatie : Gewicht & Uitstraling



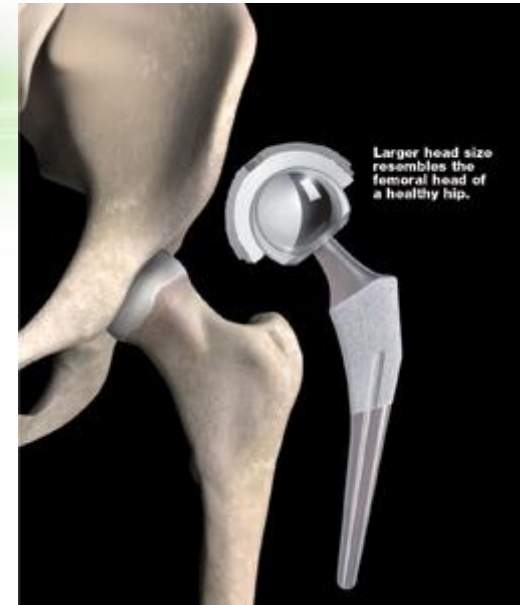
Voorbeelden toepassingen



www.Thehospitalgroup.com



www.TubeHollows.com



Dank voor uw aandacht

Deze presentatie werd samengesteld in nauwe samenwerking met:

Noordhollandse Materialenkring

ECN

Westerduinweg 3

1755 LE Petten

The Netherlands

P.O. Box 1

1755 ZG Petten

The Netherlands

T +31 88 515 49 49

F +31 88 515 44 80

info@ecn.nl

www.ecn.nl

ECN

Westerduinweg 3
1755 LE Petten

Postbus 1
1755 ZG Petten

T 088 515 4949
F 088 515 8338
info@ecn.nl
www.ecn.nl

