



Mede dankzij titaan kon de legendarische Blackbird vliegen met een snelheid van meer dan Mach 3. Het benodigde materiaal importeerde de Verenigde Staten, tijdens het hoogtepunt van de Koude Oorlog, uit de Sovjet Unie (foto: USAF/Judson Brohmer)

Prijs titaan bepaald door energie

Titaan is een licht en zeer corrosiebestendig metaal met een zilverachtige kleur dat bepaald niet schaars aanwezig is in de aardbodem. Het is namelijk op vier elementen na het meest voorkomende element in onze aardkorst. De vraag is dan ook gerechtvaardigd waarom dit metaal dan zo relatief duur is en dat komt voor een groot deel door de kostbare winning.

Alle on-edele metalen worden in de regel gedolven als een metaaloxide en naarmate de normaalpotentiaal van het metaal lager wordt in de edelheidreeks, des te moeilijker het wordt het metaal van de gebonden zuurstof te scheiden. Het metaal ijzer heeft een potentiaal van $-0,44$ V en laat zich vrij gemakkelijk scheiden van de gebonden zuurstof. Dit is voor te stellen met de reductieformule $2\text{FeO} + \text{C} + e \rightarrow 2\text{Fe} + \text{CO}_2$. Deze reactie speelt zich af in een hoogoven en de 'e' in de formule staat voor de benodigde energie, want men moet energie toevoegen om



DOOR: KO BUIJS

MATERIALEN

Snijkant koelen met vloeibare stikstof

Door gebruik te maken van vloeibare stikstof met een temperatuur van $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ lukt het machineleverancier MAG om de verspanbaarheid van moeilijk te verspanen metalen drastisch te verbeteren. Zeker in combinatie met een minimaalsmering. Koeling met vloeibare stikstof door de hoofdspil in combinatie met een MMS-smering is interessant bij het verspanen van 'moeilijke' metalen als titaan, nikkellegeringen, nodulair gietijzer en vermiculair gietijzer. Dit najaar tijdens de IMTS 2010 in Chicago (USA) is het stikstof-procedé gedemonstreerd.



Een blok titaanlegering TiAl4 vorig jaar tijdens een verspaningsdemonstratie bij Makino. Het blok werd bewerkt met een spil met een koppel van 1000 Nm (15% inschakelduur) (foto: Reinold Tomberg)

deze reductie mogelijk te maken. Past men dit mechanisme toe op titaanoxide, dat ook wel rutiel wordt genoemd, dan gebeurt er helemaal niets want titaanoxide moet heel anders worden behandeld om deze twee sterk gebonden elementen van elkaar los te krijgen. Dat proces verloopt als volgt:

1. Rutiel (TiO_2) wordt met cokes gechloreerd waardoor titaantetrachloride (TiCl_4) en koolzuur (CO_2) ontstaat.
2. Titaantetrachloride is een kleurloze vloeistof die nog gezuiverd wordt.
3. Daarna wordt aan dit titaantetrachloride magnesium of natrium toegevoegd in een inerte omgeving.
4. Daardoor ontstaat de volgende chemische omzetting:
5. $\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$. Zo ontstaat er uiteindelijk titaanspons en magnesiumchloride.
6. Titaanspons wordt geperst tot blokken en daarna inert gesmolten tot gietelingen, eventueel aangevuld met legeringelementen en schroot.
7. De gietelingen worden daarna gewalst tot allerlei halffabrikaten zoals platen en staven.

Het zal inmiddels wel duidelijk zijn hoeveel energie het kost om titaan uit zijn erts te bevrijden en daar komt ook nog een keer bij dat het veel energie kost om magnesium of natrium te bereiden. Daarom is een groot deel van de titaanprijs bepaald door de energiekosten.

Titaan is een reactief metaal met een normaal-potentiaal van $-1,63\text{ V}$ en dat is zo'n vier keer meer negatief dan de negatieve potentiaal van ijzer. Toch gedraagt dit zeer on-edele metaal zich zo enorm edel omdat de titaanoxidehuid

zo'n geweldig goede bescherming geeft. Titaan is zo reactief dat zich spontaan een titaanoxidehuid zal vormen aan de lucht zonder een waterig milieu. Dat in tegenstelling tot ijzer, want dat heeft wel vocht en lucht nodig om te gaan oxideren. Daarom is ijzer geen reactief maar een actief metaal.

Eigenschappen titaan

De fysische eigenschappen van het metaal titaan zijn:

- smeltpunt = $1660\text{ }^{\circ}\text{C}$
- dichtheid = 4510 kg/m^3
- uitzettingscoëfficiënt = $8,9 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
- elektrische weerstand bij $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ = $48,2\text{ micro-ohmcm}$
- normaal potentiaal = $-1,63\text{ V}$
- Elasticiteitsmodulus is 105.000 N/mm^2

In het kort kan men de algemene eigenschappen van titaan als volgt samenvatten:

- relatief laag soortelijk gewicht;
- hoge corrosiebestendigheid;
- grote erosieweerstand;
- goede efficiënte warmteoverdracht;
- gunstige sterkte/gewichtverhouding;
- geringe thermische uitzetting;
- esthetisch fraai uiterlijk;
- harde gladde oxidehuid;

Deze laatstgenoemde eigenschap belemmert in hoge mate vuilafzetting en bevordert een druppelvormige condensatie wat van belang is ten behoeve van het rendement van condensoren en warmtewisselaars.

Zeewater

Factoren zoals een laag soortelijk gewicht, goede mechanische waarden en corrosiebestendigheid zijn belangrijke aspecten die het ge-



Het Guggenheim-museum in Bilbao is een mooi voorbeeld van de toepassing van titaan als gevelbekleding (foto: Ahisgett/Flickr)

bruik van titaan snel zullen rechtvaardigen. In de afgelopen 50 jaar heeft titaan zich bijzonder goed bewezen als een optimale materiaalkeuze in zouthoudend, brak en verontreinigd water. Meer dan 200 miljoen meter condensorpijp, die maar liefst over een tijdsbestek van 40 jaar gegarandeerd worden, zijn wereldwijd geïnstalleerd in elektriciteitscentrales zonder dat er enige aantasting valt waar te nemen. Aanvankelijk werden brandblussystemen en koelsystemen ten behoeve van offshoreplatforms van koolstofstaal gemaakt die beschermd werden met allerlei deklagen. Vanwege het beschadigen van deze coatings is men toen snel overgestapt naar cupronikkel wat weer leidde tot putcorrosie en erosie (vooral in bochten) in verontreinigd water. Sommige ontwerpers hebben toen getracht deze problemen te overwinnen door de wanddiktes te vergroten en de watersnelheden te verlagen. De nadelige gevolgen door het beperkte debiet wat zo ontstond, waren grotere diameters pijpen, grotere bocht-radiussen en een grote toename in de kosten en

>>>





Titaan favoriet voor zeewatergekoelde warmtewisselaars

gewicht van het pijpsysteem dat bovendien ook nog meer ruimte innam. Ondanks al deze maatregelen kwamen toch weer op den duur allerlei gebreken openbaar die ertoe leidden dat er een noodzaak was tot een ommezwaai in de materiaalkeuze en ook een andere benadering met betrekking tot het ontwerp.

Meer recente ontwerpen eisen naast kosten en gewichtsbesparingen ook hoog betrouwbare materialen die het mogelijk maken om met relatief kleine diameters vloeistoffen met hoge snelheden te verplaatsen. Aanvankelijk was een austenitisch roestvast staal met circa 6% molybdeen (zoals 254SMO) favoriet, maar later kregen de super duplex roestvast-staalsoorten meer aandacht in verband met nog betere prestaties. Beide kwaliteiten boden meer dan cupronikkel maar bereikten toch niet de gewenste resultaten en bovendien gaven zij ook nog de nodige moeilijkheden tijdens het verwerken. De buitengewone en unieke corrosieprestaties van het metaal titaan gaven nieuwe perspectieven voor deze toepassingen. Daarom is het ook niet verwonderlijk dat titaan tegenwoordig zeer frequent wordt gekozen bij het fabriceren van zeewatergekoelde warmtewisselaars en pijpsystemen; als condensormateriaal bij elektriciteitscentrales en allerlei apparatuur op schepen zoals bijvoorbeeld handling-systemen. Tot nu toe is gebleken dat de toepassing van titaan een garantie is voor het afdoende oplossen van corrosieproblemen in specifieke milieus. Titaan dient in principe altijd overwogen te worden, zowel ten behoeve van de onshore als offshore, zodra er chloridenhoudende milieus, zwavelverbindingen of koolwaterstofverbindingen in de processtroom aanwezig zijn. Financiële voordelen door deze prestaties zijn door de praktijk reeds bewezen en de ontwerp- en verwerkingsparameters zijn afdoende vastgesteld.

Toepassingen

Titaan wordt vooral toegepast ten behoeve van de industriële apparatenbouw zoals in warmtewisselaars, leidingsystemen voor de chemie en offshore alsmede in de procesindustrie zoals pompen, afsluiters en dergelijke. Daarnaast vindt men dit materiaal terug in de vliegtuigbouw, medische implantaten, sportartikelen als tennisrackets en golfsticks, brillmonturen, sieraden et cetera.

Een van de interessante aspecten is dat titaan geen corrosietoeslag behoeft en dat compenseert voor een groot deel de relatief slechte warmteoverdracht.

Met onderstaande formule kan men de wanddikte berekenen van buismateriaal.

$$T_m = P.D / (2(\sigma + P.Y)) + A$$

T_m = minimum wanddikte in mm

P = werkdruk in het systeem in MPa

D = uitwendige pijpdiameter in mm

σ = maximaal toelaatbare spanning in MPa bij de ontwerptemperatuur

Y = een coëfficiënt

A = corrosietoeslag (voor titaan is deze dus 0).

Titaan en titaanlegeringen

Commercieel zuivere titaansoorten zijn dus ongelegeerd maar men kent wel gradaties in de mate van verontreinigingen. Hieronder vallen de typen grade 1 t/m 4 die een oplopende onzuiverheid hebben. Grade 1 is vanwege de lage verontreinigingen het meest ductiel en daarom geschikt voor het explosieve plateren en dieptrekken. Grade 2 is de meest voorkomende kwaliteit terwijl grade 4 de beste mechanische waarden heeft van de vier typen. Daarom worden van grade 4 veelal bevestigingsmaterialen



Een titaanonderdeel voor een Airbus een aantal jaren geleden gefotografeerd tijdens de EMO in Hannover (D) (foto: Reinold Tomberg)

gemaakt. Al deze kwaliteiten vallen onder de α (alfa) -legeringen. Dat geldt ook voor de typen grade 11 en 7 welke in feite grade 1 en 2 betreffen met een additie van circa 0,2% palladium. Palladium zorgt ervoor dat de weerstand tegen spleetcorrosie (crevice corrosion) verder toeneemt in bijvoorbeeld warm zeewater.

Daarnaast zijn er ook β (béta) -legeringen en ook $\alpha+\beta$ -legeringen. Dit betreffen de soorten met hoge mechanische waarden. Veelal betreft dit smeedlegeringen en gietlegeringen. De bekendste titaanlegering is grade 5 (Ti-6Al4V) wat een legering betreft met 6% aluminium en 4% vanadium. Deze kwaliteit, die ook wel het werkpaard onder de titaanlegeringen wordt genoemd, wordt veel in de luchtvaart gebruikt i.v.m. de gunstige gewicht-sterkteverhouding. Veelal zijn dit kritische onderdelen, zoals bewegende delen in vleugels en airframes. Het materiaal is verkrijgbaar als plaat (ASTM B265), staven (ASTM B348), gietstukken (ASTM B367), smeedstukken (ASTM B381) en ook als bouten en moeren (ASTM F467). Het MIL-nummer is T-9047.

In Tabel 1 ziet men duidelijk de effecten op de mechanische waarden in afhankelijkheid van de toenemende hoeveelheid verontreinigingen. Ook ziet men het opmerkelijk mechanische gedrag van het gelegeerde grade 5.

Er zijn titaanproducenten die titaan in zeewater voor 40 jaar onophoudelijk gebruik garanderen zonder dat men doet aan corrosiepreventie. Omdat titaan ook in gebouwen wordt gebruikt als gevelbekleding en dakbedekking wordt er zelfs een garantie van 100 jaar afgegeven. Voorbeelden zijn ruimschoots te vinden in Japan maar ook het Guggenheim-museum in Bilbao en het Vincent van Gogh-museum in Amsterdam hebben respectievelijk een gevelbekleding en dakbedekking van titaan. Daarnaast kent men vormgeheugenmetaal dat een legering betreft tussen titaan en nikkel (50/50). <<<

Tabel 1. Effecten op de mechanische waarden van titaan in afhankelijkheid van de toenemende hoeveelheid verontreinigingen

Ti-Grade	rekgrens in MPa	treksterkte Mpa	rek in %
1	170-190	240-345	25-27
2	240-345	345-450	20-24
3	380-460	450-595	18-25
4	480-560	550-685	15-23
7	280-350	345-480	20-28
11	170-220	240-345	25-37
5	830-910	900-1000	10-18

