

Titaan, een goed alternatief (1)

Ing. N.W. Buijs

Van Leeuwen Stainless bv Beesd

Indien de eigenschappen van titaan goed bekend zijn en op de juiste wijze worden geïnterpreteerd zijn specifieke toepassingen mogelijk. In het verleden werd titaan door onbekendheid met het materiaal onterecht niet geselecteerd voor bepaalde toepassingen. In een reeks van vier artikelen zal titaan met alle eigenschappen onder de aandacht worden gebracht.

Het is bijna al weer 200 jaar geleden dat titaan voor het eerst uit zijn erts is afgescheiden en dat men het de naam 'titaan' heeft gegeven door het te vernoemen naar de mythologische zonen van de aarde 'de Titanen'. De industrie rond het metaal titaan is nu zo'n 40 jaar oud.

Titaan wordt dikwijls in verband gebracht met toepassingen in straalmotoren en andere onderdelen voor de luchtvaartindustrie. Er zijn echter ook meer recente toepassingen als implantaat in het menselijk lichaam zoals prothesen en pacemakers. Het onjuiste oordeel over titaan van zeer duur te zijn is de laatste tijd gelukkig aan het veranderen omdat het op diverse plaatsen zeer concurrerend kan worden toegepast. De sleutel om titaan efficiënt toe te passen is om haar unieke eigenschappen en karakteristieken op een effectieve wijze te gebruiken. Zo voorkomt men dat titaan voor een bepaald ontwerp vroegtijdig en onterecht wordt vervangen door een ander metaal.

Winning

Titaan is het vierde meest voorkomende metaal in de wereld. Het wordt gevonden in Noord- en Zuid-Amerika, Europa, Afrika, Sovjet-Unie, China, Japan en Australië in de vorm van de ertsen ilm-niet, rutiel en andere soorten. De meest algemeen gebruikte methode om het metaal uit zijn erts te winnen is het zogenaamde Kroll-proces dat mag-

Tabel 1. Specificaties van titaanmaterialen

materiaaltype	verkrijgbare vormen	ASTM grade nr.	DIN	luchtvaartspecificaties				opmerkingen
				Britse stand TA	Amerika AMS	Amerika MIL-T		
						9046	9047	
Ti35A/115	SPBDSm	1	3.7025	1	—	CP4	—	commercieel puur titaan primair voor de corrosiebestendigheid sterkte neemt toe met grade nr.
Ti50A/125	SPBDSmG	2	3.7035	2, 3, 4, 5	4092, 4941, 4942, 4951	CP3	—	
Ti65A/130	SPDSmG	3	3.7055	—	4900	CP2	—	
Ti75A/160	SPDSmG	4	3.7065	6, 7, 8, 9	4901	CP1	CP-70	industriële legeringen met superieure corrosiebestendigheid
TiO.2 % Pd	SPBDSmG	7, 11	—	—	—	—	—	
Ti-Code 12	SPBDSm	12	—	—	—	—	—	
Ti-6Al-4V/318	SPDSmG	5	3.7165	10, 11, 12, 28, 56	4911, 4928	AB1/ AB2	As Comp	legeringen met middelhoge sterkten vnl. voor de luchtvaart
Ti-4Al-4 Mo-2.5Sn (550)	SPSm	—	—	45-51 en 57	—	—	—	bêta-legeringen met hoge sterkte na een warmtebehandeling
Ti-10Fe-2V-3 Al (10-2-3)	SSm	—	—	—	4933	—	—	
Ti-15V-3Al-3 Cr-3Sn (15-3)	PDB	—	—	—	4914	—	—	
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (6-2-4-2)	SPSm	—	—	—	4975, 5976	AB4	As Comp	legeringen ontwikkeld voor straalmotoren
Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo (6-2-4-6)	SPSm	—	—	—	4981	—	As Comp	

S = staven

B = buis

Sm = smeedwerk

P = plaat

D = draad

G = gietwerk

1. Productieproces van titaan vanuit het erts

nesium gebruikt als reductiemiddel. Door sommige producenten wordt soms ook natrium als reductiemiddel toegepast.

Om titaan te produceren, wordt het rutielerts (TiO_2) omgezet tot een sponsachtige substantie in twee verschillende stappen (afb. 1). Eerst wordt het rutiel vermengd met cokes of teer en daarna geladen in een chlooleerinstallatie. Door de temperatuur te laten

stijgen en chloorgas door het mengsel te leiden, zal het rutiel (TiO_2) reageren met het chloor waardoor er titaantetrachloride (TiCl_4) ontstaat. De zuurstof wordt verwijderd door het met koolstof te laten reageren tot de gassen CO en CO_2 . Het ruwe titaantetrachloride wat dan overblijft is een kleurloze vloeistof. Deze wordt verder gezuiverd door een destillatieproces. Daarna zal dit titaantetrachloride in

contact worden gebracht met magnesium of natrium waardoor een chemische reactie op gang wordt gebracht in een inerte atmosfeer. Dit resulteert in het verkrijgen van een metallische titaanspons en magnesium- of natriumchloride wat weer wordt teruggewonnen.

Het smelten van het spons is de tweede stap. Om het spons om te smelten tot een gieteling wordt eerst het spons

samengeperst en vermengd met eventuele andere metalen die gelegeerd dienen te worden. Dit bewerkstelligt een homogeen gelegeerd metaal na het smelten. De samen-geperste briketten worden aan elkaar gelast zodat een elektrodevorm ontstaat.

De titaanelektrode smelt af in een vacuümlichtboogoven en het gesmolten titaan wordt opgevangen in een watergekoelde koperen smeltkroes. Het gesmolten titaan stolt onmiddellijk op de koele koperen wand waardoor er een dikke schil titaan ontstaat met daarin nog gesmolten metaal. De gieteling wordt dus niet gegoten doch stolt onder een vacuümconditie in de smeltoven. Om er zeker van te zijn dat de uiteindelijke gieteling homogeen is, dient een tweede of soms zelfs een derde smelting nodig te zijn.

Eigenschappen

De eigenschappen en karakteristieken die van belang zijn voor technische ontwerpers zijn:

- hoge corrosie bestendigheid;
- grote erosieweerstand;
- hoge efficiënte warmte-overdracht;
- gunstige sterkte/gewichts-verhouding.

Titaan is immuun voor corrosieve aantastingen door zout- of zeewatermilieu's. Ook toont het een voortreffelijke corrosie-weerstand tegen een uitgebreide reeks van zuren, alkaliën, watertypen en industriële chemicaliën.

Titaan biedt een superieure weerstand tegen erosie, kavitatie of botsingsinslag. Het is op zijn minst twintig keer beter bestand tegen erosie dan bijvoorbeeld koper-nikkel-legeringen.

Onder operationele omstandigheden zijn eigenschappen van de warmte-overdracht van titaan ongeveer dezelfde als die van admiralty messing of kopernikkel. Hiervoor zijn diverse redenen op te geven zoals:

- de relatief hoge sterkte van titaan heeft tot gevolg dat men met veel dunner wanden kan werken;
- het blijkt dat de karakteristieken van de titaan-oxidefilm op het oppervlak een positieve bijdrage leveren;

– doordat er geen aantasting optreedt in milieu's waar titaan wordt toegepast, komen er ook geen corrosieproducten vrij waardoor er een glad oppervlak blijft bestaan dat er voor zorgt dat een laminaire stroming van het medium wordt bevorderd;

– de uitzonderlijke erosie-corrosieweerstand bewerkstelligt een aanzienlijke toename in de operationele snelheden van het medium.

Het soortelijk gewicht, of beter gezegd de soortelijke massa van titaan en haar legeringen ligt slechts tussen 4,43 en 4,85. De rekgrens kan variëren tussen 172 MPa (voor commercieel zuiver titaan grade 1) en 1380 MPa (voor een warmtebehandelde bèta-legering). De combinatie van hoge sterkte en lage soortelijke massa resulteert in een uitzonderlijk gunstige sterkte/gewicht verhouding van titaanlegeringen.

Deze verhoudingen zijn veel gunstiger dan bijna alle andere metaallegeringen en daarom zijn titaanlegeringen belangrijk voor vele toepassingen voor zowel bijvoorbeeld boorbuizen in de olie-industrie als een chirurgisch implantaat voor de medische sector.

Structuur

Om te kunnen begrijpen hoe het mechanisme van een microstructuur tot stand komt van een legeringssysteem is het nodig om de fase-verhoudingen en samenstelling van het systeem nader te bestuderen. Titaan kan bestaan in twee kristalvormen. De eerste is de alfa-vorm welk een hexagonale dichtgepakte kristalstructuur heeft, de tweede is de bèta-vorm die een kubisch-ruimtelijk-gecentreerde structuur heeft.

In ongelegeerd titaan is de alfa-fase stabiel aanwezig tot een temperatuur van 880 °C; boven deze temperatuur transformeert het naar de bèta-fase. Deze temperatuur staat ook wel bekend als de bèta-transformatie-temperatuur. De bèta-fase is stabiel van 880 °C tot de smelttemperatuur. Indien er legeringselementen worden toegevoegd aan het zuivere titaan dan beïnvloedt dat onmiddellijk de hoogte van de transformatie-

temperatuur en dat mede in relatie tot het toegevoegde percentage legeringselement. Met uitzondering van de metalen; tin en zirkoon zullen legeringselementen de transformatietemperatuur verlagen of verhogen.

Elementen die de alfa-fase of bèta-fase bevorderen, worden respectievelijk alfa- en bèta-stabilisatoren genoemd. De alfa-stabilisatoren breiden het alfa-gebied uit tot een hogere temperatuur terwijl de bèta-stabilisatoren het omgekeerde doen.

Legeringen

Er zijn drie hoofdtypen titaanlegeringen, t.w.:

ogene temperaturen. Des te hoger een alfa-legering wordt gelegeerd des te betere kruipeigenschappen en oxidatieweerstand men verkrijgt bij verhoogde temperatuur.

De alfa-bèta-legeringen kan men onderwerpen aan warmtebehandelingen en de meesten zijn lasbaar. De mechanische sterkten zijn middelmatig tot relatief hoog te nemen.

De vervormingseigenschappen bij hoge temperatuur zijn goed doch de kruipbestendigheid bij verhoogde temperaturen is niet zo goed als bij de alfa-legeringen.

De typen die behoren tot de bèta-legeringen zijn redelijk

Tabel 2. Mechanische eigenschappen van enkele titaanmateriaaltypen

materiaal-type	0,2 % rekgrens MPa	treksterkte MPa	rek %	s.g.	lasbaarheid
Ti35A/115	170	240	24	4,51	uitstekend
Ti50A/125	275	345	20	4,51	uitstekend
Ti65A/130	380	450	18	4,51	uitstekend
Ti75A/160	485	550	15	4,51	uitstekend
Ti0,2 % Pd (Gr.7)	275	345	20	4,51	uitstekend
Ti Code 12	345	483	18	4,51	uitstekend
Ti-6Al-4V/318	830	1100	10	4,45	goed
Ti-4Al-4Mo-2,5Sn	860	1160	10	4,60	redelijk
Ti-10-2-3	1100	1250	8	4,65	goed
Ti-15-3	1100	1280	10	4,76	uitstekend
Ti-6-2-4-2	830	1100	10	4,54	goed
Ti-6-2-4-6	970	1300	10	4,65	behoorlijk

Tabel 3. Vergelijking tussen de erosie/corrosieweerstand van diverse legeringen in diverse Amerikaanse strandlocaties

locatie	vloei-stof-snelheid in m/sec	duur in maanden	corrosiesnelheid in mm/jaar		
			Ti gr. 2	CuNi 70/30	Aluminium
Brisham Kure Beach	9,8	12	< 0,0025	0,3	1,0
	1,0	54	$7,5 \times 10^{-7}$	—	—
	8,5	2	$1,2 \times 10^{-4}$	0,05	—
	9,0	2	$2,8 \times 10^{-4}$	2,1	—
Wrights-ville Beach	7,2	1	$5,0 \times 10^{-4}$	0,12	—
	0,6-1,3	6	$1,0 \times 10^{-4}$	0,02	—
	9,1	2	$1,8 \times 10^{-4}$	—	—

- alfa-legeringen;
- alfa-bèta-legeringen;
- bèta-legeringen.

De alfa legeringen zijn de typen die men niet kan warmtebehandelen doch ze zijn wel in het algemeen zeer goed lasbaar. Bovendien beschikken deze legeringen over een relatief lage mechanische sterkte, een goede kerftaaiheid, redelijk goede ductiliteit en bijzonder goede mechanische eigenschappen bij cry-

goed warmte te behandelen. Deze zijn in het algemeen lasbaar en hebben hoge mechanische- en gunstige kruipeigenschappen, ook bij middelmatig verhoogde temperatuur. In de oplossend gegloeide toestand zijn deze legeringen uitstekend te vervormen.

Deze legeringen hebben vele goede eigenschappen gecombineerd, waardoor deze zeer geschikt zijn voor mecha-

nisch hoog belaste onderdelen, bouten en moeren als mede veren. Een volledige opsomming van de eigenschappen van al deze legeringstypen zijn te vinden in tabel 1 en 2.

De titaan en titaanlegeringen hebben bewezen in technisch opzicht en vaak ook in commercieel opzicht superieur te zijn in diverse industriële toepassingen zoals voor de chemische-, maritieme en luchtvaartindustrie. Vanwege de unieke combinatie van eigenschappen wordt titaan aangewend in diverse kritische omstandigheden.

Corrosiebestendigheid

De hoge corrosiebestendigheid in allerlei milieus is te danken aan een zeer dunne, taaie oxidehuid die het oppervlak een extreem hoge bescherming geeft. Titaan en haar legeringen vormen aan het oppervlak een zeer stabiele oxidehuid die geen zwakke plaatsen kent.

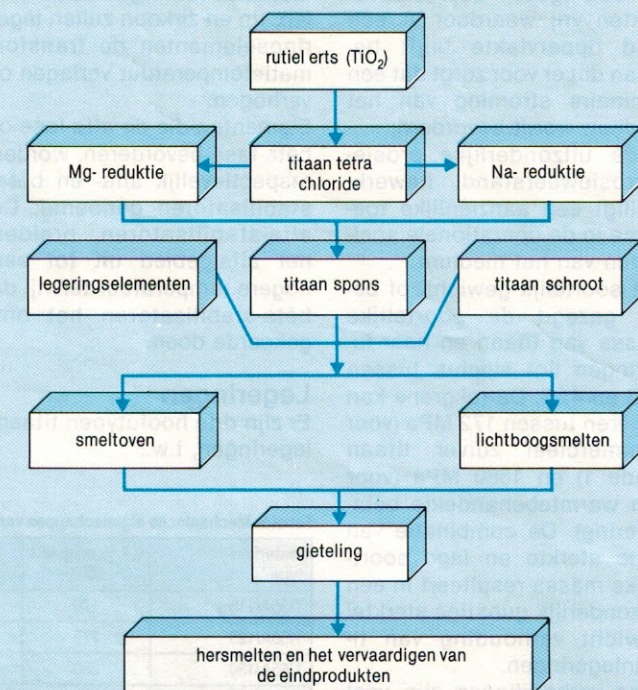
Bovendien bezit deze oxidehuid een uitstekende hechting op het matrix-materiaal. Indien deze huid wordt beschadigd door bijvoorbeeld krassen e.d. dan zal de oxidehuid zichzelf onmiddellijk herstellen door de vorming van nieuw titaanoxide.

Voorwaarde is echter wel dat er zuurstof aanwezig dient te zijn wat normaal gesproken meestal het geval is. De passieve beschermende oxidehuid (hoofdzakelijk TiO_2) is zeer stabiel over een groot pH-gebied en over een groot potentieel en temperatuur-gebied.

Het zal verder in stabiliteit toenemen naarmate de omgeving meer oxiderend wordt. Dit is dan ook de reden dat titaan bestendig is in licht reducerende neutrale en (sterk) oxiderende milieu's en dat ook bij verhoogde temperaturen. Onder sterk reducerende omstandigheden zal de oxidehuid dissociëren waardoor corrosie een aanvang zal gaan nemen.

Dit houdt in dat dergelijke reducerende milieu's moeten worden vermeden. De aanwezigheid van oxiderende reagentia zorgen er in het algemeen voor dat de prestaties van titaan worden gehandhaafd of zelfs worden verbe-

Afbeelding 1



terd in vele zeer agressieve omstandigheden. Dergelijke oxiderende substanties zijn o.m. lucht, zuurstof, ijzer-, koper- en andere metaalionen en/of andere opgeloste oxiderende bestanddelen.

Het gebied waar titaan toepasbaar is kan nog behoorlijk worden uitgebreid door het te legeren met zekere edele metalen of door het aanbrengen van een anodepotentiaal (anodische bescherming).

Ook biedt het titaan superieure weerstand tegen chloriden en diverse vormen van locale corrosie. Titaan wordt ook beschouwd als een metaal dat ongevoelig is voor putcorrosie veroorzaakt door chloriden en als een metaal dat buitengewoon bestand is tegen spleet- en spanningscorrosie.

Een ander voordeel voor de ontwerper is het feit dat de lassen en de warmte-beïnvloede zônes een corrosiebestendigheid bezitten die identiek is aan het basismateriaal. Dit is toe te schrijven aan de metallurgische stabiliteit van het titaan dat haast geen stoelementen kent die dit eventueel zouden kunnen veroorzaken en omdat de oxi-

dehuid in alle gebieden over dezelfde parameters beschikt. Dit laatste treedt zelfs op in legeringen die wezenlijke structuurverschillen hebben.

De onderstaande verhandelingen slaan op het corrosiegedrag van titaan in allerlei algemene voorkomende milieu's die men in de praktijk tegenkomt, zoals:

- chloor en chloorverbindingen;
- chloorgas;
- chloorchemicaliën en chlooroplossingen;
- halogene verbindingen;
- zoutoplossingen;
- zoet- en zoutwater;
- zuren;
- gassen.

Ten behoeve van andere omstandigheden of meer complexe condities is het noodzakelijk experts op dit gebied te raadplegen of om eventueel zelf proeven te gaan doen.

Chloorverbindingen

Titaan is uitzonderlijk goed bestand tegen nat (waterig) chloor, broom, jodide en andere chloorverbindingen vanwege het sterke oxiderende karakter van de media. De

perfecte weerstand van titaan in waterig chloor is altijd een motief geweest om het metaal industrieel toe te passen. In vele chloride en bromide bevattende oplossingen heeft titaan op een commercieel verantwoorde wijze de plaats ingenomen van roestvast staal, koperlegeringen en andere metalen die uiteindelijk hevig werden aangetast vanwege locale- en/of spanning-scorrosie.

Titaan wordt op grote schaal toegepast in omgevingen van vochtig of nat chloorgas en heeft daardoor een uitstekende reputatie opgebouwd in dergelijke omstandigheden. Het sterke oxiderende karakter van vochtig chloor passivert het titaan volkomen waardoor er extreem lage corrosiesnelheden ontstaan.

Een juiste legeringskeuze voorkomt spleetcorrosie in natte chloormilieus die boven de 70 °C komen. Droog chloor kan een snelle aantasting veroorzaken van het titaan en het kan bij een relatief lage vochtigheidsgraad zelfs ontbranding van het titaan bewerkstelligen. Echter, één procent water is in het algemeen alweer voldoende om het titaan te passiveren of te repassiveren na een mechanische beschadiging in dergelijke chloormilieus onder statische condities en bij kamertemperatuur.

Chlooroplossingen

Titaan is volledig resistent in oplossingen van chlorieten, hypochlorieten, chloraten, perchloraten en chloordioxide. Titaan is reeds vele jaren toegepast in dergelijke milieu's die voorkomen in de papierindustrie zonder enige vorm van corrosie.

Titaan wordt ook toegepast in chloride-zoutoplossingen en andere pekelsorten over een volledige reeks van concentraties en speciaal indien de temperatuur toeneemt. Nageenog geen aantasting kan worden verwacht in pekeloplossingen met een pH-gebied van 3 tot 11.

Oxiderende metallische chloriden zoals ferrichloride (FeCl_3), nikkelchloride (NiCl_2) of koperchloride (CuCl_2) vergroten de resistentie van titaan naar veel lagere pH-

waarden. Een mogelijke beperking van de toepasbaarheid van titaan in waterige chloriden is het ontstaan van mogelijke spleetcorrosie in de metaal op metaalverbinding of tussen afdichtingen en het metaaloppervlak en soms ook onder bepaalde neerslagen die tijdens een proces ontstaan.

In dergelijke spleten is de kans groot op lokale corrosie bij ongelegeerd titaan in hete chloride-oplossingen, echter wel in afhankelijkheid van de pH en de temperatuur. Dankzij laboratoriumproeven kan men in afbeelding 2 aflezen welk titaantype men dient te kiezen als functie van de pH en de temperatuur.

Deze afbeelding heeft bovendien betrekking op een zeer gespreid gebied van voorkomende chlorideoplossingen en zoutconcentraties. Zoals uit afbeelding 2 blijkt, bieden de kwaliteiten grade 7 en 12 aanzienlijk verbeterde weerstand tegen spleetcorrosie als de pH of de temperatuur van de oplossing toeneemt.

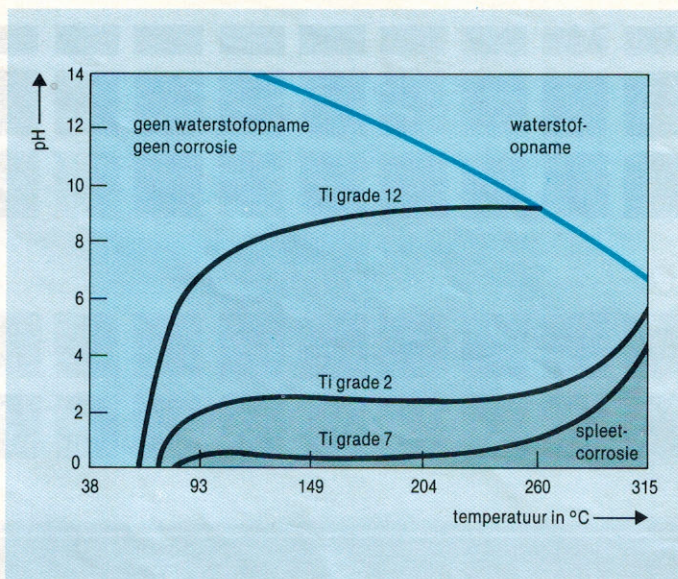
Bovenstaande beschouwingen gaan ook op voor halogene verbindingen of halogeniden. Wel dient men extra zorg te besteden aan zure waterige fluoriden en gasvormige fluor milieu's welke voor titaan zeer corrosief kunnen zijn.

Titaanlegeringen bezitten een uitstekende corrosiebestendigheid in praktisch alle voorkomende zoutoplossingen met een groot pH- en temperatuurgebied. Goede prestaties kunnen verwacht worden in sulfaten, sulfiden, boraten, fosfaten, cyaniden, carbonaten en bicarbonaten.

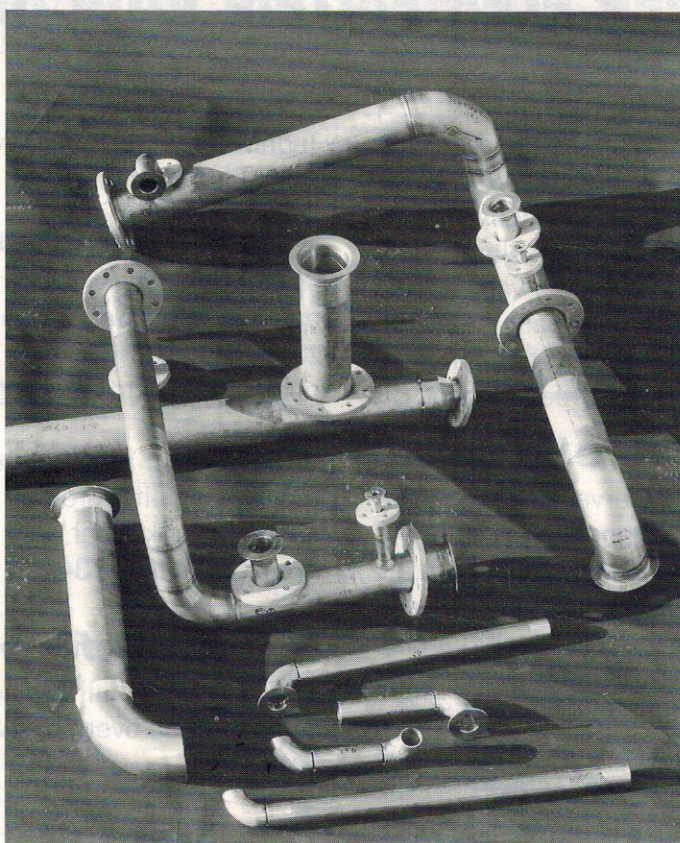
Dezelfde resultaten kan men verwachten met oxiderende anionische zouten zoals nitraten, molybdaten, chromaten, permanganaten en vanadaten en ook met oxiderende kationische zouten alsmede met ferri-, cupri en nikkelhoudende substanties.

Corrosieweerstand tegen water

In zoetwater en stoom is er geen enkele aantasting waarneembaar en dat zelfs tot een temperatuur van 300 °C. Uitzonderlijke prestaties zijn te verwachten in gezuiverd wa-



2. Temperatuur - pH richtlijnen ter voorkoming van spleetcorrosie van titaan-legeringen in geconcentreerde NaCl-oplossingen



Pijpsystemen van titaan

ter. Typische verontreinigingen die men aantreft in natuurlijke waterstromen zoals ijzer- en mangaanoxides, sulfiden, sulfaten, carbonaten en chloriden doen geen afbreuk aan de prestaties van het titaan.

Titaan blijft volledig onaangeast bij chloreerbehandelingen teneinde biomechanis-

men te verwijderen.

Titaan is volledig resistent in natuurlijk zeewater ongeacht hoe de chemische samenstelling ook is en wat voor verontreinigingen er aanwezig zijn (bijvoorbeeld sulfiden). Tijdens expositieproeven in de zee en in zeewateratmosferen die twintig jaar hebben geduurd is er geen meetbare

materiaalafname waargenomen. Ook hebben getij-invloeden of het bespatten met zeewater geen enkel negatief effect op het metaal.

Titaan biedt ook uitstekend weerstand tegen botsingseffecten met zeewater en tegen hoge stroomsnelheden tot wel 30 meter/seconde (tabel 3). De slijtage- en cavitatiebestendigheid is uitstekend waardoor het metaal zo uiterst betrouwbaar in zeewatermilieu's uitgebreid toegepast kan worden. Bovendien wordt de vermoeiingssterkte en taaiheid niet nadelig beïnvloedt door zeewater. Commercieel zuiver titaan is ook nog immuun voor spanningscorrosie in zeewatermilieu's.

Pijpen van titaan worden reeds meer dan 20 jaar met veel succes toegepast in warmtewisselaars die gekoeld worden met zeewater voor zowel de chemische-, petro-chemische als de ontziltingsindustrie. De pH-temperatuur richtlijnen voor spleetcorrosie zoals aangegeven in afbeelding 2 zijn in het algemeen ook te gebruiken in zeewatercondities.

Indien het titaan in zeewater in contact komt met een ander metaal dan zal het titaan geen last hebben van galvanische corrosie. Integendeel, het titaan zal in dit geval de aantasting van andere actieve metalen zoals staal, aluminium en koperlegeringen juist versnellen. De mate van galvanische corrosie zal uiteraard afhankelijk zijn van vele factoren zoals de verhouding tussen anode en kathode, stroomsnelheid en de chemische samenstelling van het zeewater.

Een effectieve manier om galvanische corrosie te vermijden is om die metalen met titaan in verbinding te brengen die vanwege hun passiviteit beter verenigbaar zijn doch het beste is om het gehele systeem van titaan te maken. Ook kan men bepaalde metalen isoleren ten opzichte van titaan. Andere methoden om deze corrosievorm tegen te gaan is verven, deklagen aanbrengen en/of kathodische bescherming toe te passen. ■

Titaan een goed alternatief (2) komt in M&K 18