

Die Korrosionsbeständigkeit des Titans

- Korrosionsbeständigkeit des Titans gegenüber bestimmten Medien
 - Salpetersäure
 - Chlor
 - Brom, Jod, Fluor
 - Chloridlösungen
 - Schwefelsäure
 - Salzsäure
 - Phosphorsäure
 - Flußsäure
 - Verschiedene anorganische Säuren
 - Säuregemische
 - Alkalische Lösungen
 - Salze
 - Organische Verbindungen
 - Kohlenwasserstoffe und substituierte Kohlenwasserstoffe
 - Alkohole, Aldehyde und Ketone
 - Gase
- Galvanische Korrosion
- Spaltkorrosion
- Spannungsrißkorrosion
- Korrosionsdauerbruch
- Einfluß von Schwermetallionen und Oxidationsmitteln in Lösungen

Werkstoff Titan

- Einfluß von Eisengehalt und von Eisen-Oberflächen-Verunreinigung
- Anodische Passivierung von Titan
- Durchschlagsspannung von Titan

Verarbeitung

- Spanlose Formgebung, Warmumformung, Glühen und Beizen, spanende Formgebung, Wärmebehandlung
- Richtwerte für das Drehen von Titan und Titanlegierungen
- Richtwerte für das Fräsen von Titan und Titanlegierungen
- Schweiß eignet und Schweißbarkeit
- Wärmebehandlung von Titan-Werkstoffen

Physikalische Eigenschaften

- Anhaltsangaben über physikalische Eigenschaften des Titans
- Anhaltsangaben über Zugfestigkeit bei erhöhten Temperaturen
- Anhaltsangaben über physikalische Eigenschaften von Titanlegierungen
- Festigkeiteigenschaften von unlegiertem und niedriglegiertem Titan bei tiefen Temperaturen
- Eigenschaften einiger Titanlegierungen bei tiefen Temperaturen

DIE KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT DES TITANS

Titan, das schon sehr früh, nämlich im Jahre 1790, als metallisches Element erkannt worden war, ist weit häufiger in der Erdkrinde verteilt, als viele der herkömmlichen, oft eingesetzten, metallischen Werkstoffe, wie Kupfer oder Zink. Da es jedoch immer in Verbindung mit Sauerstoff auftritt, ist die Gewinnung des reinen Metalls aus dem Erz eine schwierige und kostspielige Angelegenheit, und erst in diesem Jahrhundert wurde gegen Ende der vierziger Jahre ein wirtschaftlich tragbares Gewinnungsverfahren entwickelt.

Reines Titan ist ein Metall mit einer Dichte von $4,51 \text{ g/cm}^3$ und etwas besseren mechanischen Eigenschaften als Flußstahl. Titanlegierungen stehen mit Festigkeiten von über 138 hbar^* zur Verfügung. Auf Grund dieser Eigenschaften eignet sich der Werkstoff besonders für die Luft- und Raumfahrtindustrie sowie für andere Gebiete des Maschinenbaues, bei denen ein hohes Festigkeits/Gewichtsverhältnis verlangt wird. Die Tatsache, daß Titan nunmehr in zunehmenden Mengen zur Verfügung steht, macht es außerdem zu einem wirtschaftlichen Faktor in der chemischen Industrie, wo seine ungewöhnlich gute Korrosionsbeständigkeit von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Titan als solches ist sehr reaktionsfähig. Wann immer es der atmosphärischen Luft oder Sauerstoff in irgendeinem Medium ausgesetzt wird, bildet es sofort einen dünnen, festhaftenden Oxidfilm. Dieses Oxid, das bei normaler oder schwach erhöhter Temperatur vorhanden ist, wurde als Rutil identifiziert, einer tetragonalen Form von Titandioxid. Dieser Oberflächenfilm verleiht dem Titan seine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit in einer großen

Anzahl verschiedenster korrodierender Medien. Unter der Voraussetzung, daß ausreichend Sauerstoff vorhanden ist, bleibt der Oxidfilm erhalten, und bildet sich praktisch sofort wieder, wenn er mechanisch beschädigt wurde.

Da die Passivität des Titans von der Anwesenheit eines Oxidüberzugs abhängt, ist es logischerweise in oxydierenden Lösungen wesentlich widerstandsfähiger gegen Korrosion als in nichtoxydierenden Medien, in denen hohe Werte für den Korrosionsabtrag auftreten können. Der Werkstoff kann demnach in allen Konzentrationen von wasserhaltiger Salpetersäure bei Temperaturen bis zum Siedepunkt verwendet werden. Ebenso wenig wird er durch nasses Chlor als Gas oder durch Lösungen von Chlorverbindungen wie Natriumchlorat, -chlorit und -hypochlorit angegriffen. Es liegen keine Anzeichen von Lochfraß oder Spannungsrißkorrosion in wäßrigen Lösungen anorganischer Metallchloride vor, und Titan ist überdies gegen Seewasser, sogar bei hohen Geschwindigkeiten, außerordentlich beständig. Während der Werkstoff in Medien (wie Salzsäure und Schwefelsäure), die bei der Reaktion mit Metall Wasserstoff entwickeln, normalerweise ein beachtliches Ausmaß an Korrosion zeigt, hat die Anwesenheit einer kleinen Menge eines Oxydationsmittels in der Säure die Bildung eines passiven Überzugs zur Folge. Titan ist daher gegen Angriff in Mischungen von hochkonzentrierter Schwefel- und Salpetersäure, Salz- und Salpetersäure, ja sogar in starker Salzsäure mit einem Gehalt an freiem Chlor beständig. Der Grund für die günstige Wirkung von Oxydationsmitteln in nichtoxydierenden Lösungen ist ihre Neigung, das Metall/Elektrolyt-Potential

*1 hbar = $1,0197 \text{ Kp/mm}^2$

aus dem aktiven Bereich der Polarisationskurve in den passiven zu heben. Das gleiche Konzept eines schützenden Potentialbereichs erklärt, warum die Anwesenheit von Kupfer (II)- oder Eisen (III)-Ionen in der Lösung die Korrosionsgeschwindigkeit herabsetzt, und warum das Legieren mit Edelmetallen, oder die Anwendung anodischer Passivierungsverfahren, eine beachtliche Verbesserung des Korrosionsverhaltens ergibt. Der Zusatz von 0,15% Palladium zu Titan verringert die Korrosionsgeschwindigkeit in siedender 5%iger Schwefelsäure um einen Faktor von ca. 500, und in siedender 5%iger Salzsäure um einen Faktor von 1500, bezogen auf die bei nichtlegiertem Titan erhaltenen Werte. In gleicher Weise kann anodische Passivierung mit Hilfe einer überlagerten positiven Spannung eine sehr merkliche Verringerung der Korrosion herbeiführen. Hier wird das Potential durch die überlagerte Spannung auf ein Niveau erhöht, bei dem die Metall/Elektrolyt-Grenzfläche einen der Bildung des beständigen, unlöslichen Titandioxidfilms förderlichen Zustand erreicht. Wenn dieser Film einmal vorhanden ist, erfolgt nur sehr geringer weiterer Stromdurchgang in den Elektrolyten, und die Korrosion hört praktisch auf, solange die Schutzspannung angelegt wird. Schützende Oxidfilme auf Titan bilden sich normalerweise, wenn das Metall mit Wasser in Berührung kommt, selbst wenn dieses nur in Spurenmengen oder in Dampfform anwesend ist. Wenn Titan stark oxydierenden Einflüssen bei völliger Abwesenheit von Wasser ausgesetzt ist, kann schnelle Oxydation eintreten, und eine heftige, oft pyrophore Reaktion ist die Folge. Beispiele dieser Art des Verhaltens sind die Reaktionen zwischen Titan und wasserfreier Salpetersäure mit einem Gehalt an Stickstoffdioxid, und zwischen Titan und trockenem Chlor. Die erforderliche Feuchtigkeitsmenge, die eine Reaktion unter diesen Bedingungen verhindert, ist jedoch gering; 2% Wasser genügen, um Titan in freies Stickstoffdioxid enthaltender Salpetersäure zu passivieren, und nur 50 ppm können den Angriff in Chlor unter gewissen Bedingungen völlig hemmen.

Wenn Titan in korrodierenden Lösungen mit anderen Metallen in Kontakt ist, wirkt es normalerweise als Kathode. Obwohl kein Angriff auf das Titan erfolgen mag, können sich schädigende galvanische Einwirkungen auf die anderen Metalle zeigen. Das Ausmaß der auftretenden

Korrosion hängt weitgehend vom Anoden-Kathoden-Flächenverhältnis ab.

Wenn die Fläche des zweiten Metalls verglichen mit der des Titans klein ist, wird wahrscheinlich starke Korrosion des ersteren auftreten, während bei umgekehrtem Flächenverhältnis geringere Korrosion erfolgt. Ist Titan mit Werkstoffen wie rostfreier Stahl in Kontakt, die ebenso wie Titan leicht polarisieren, findet normalerweise keine galvanische Korrosion statt. In bestimmten Säurelösungen kann sich Titan zu rostfreiem Stahl anodisch verhalten, wobei eine Korrosion des Titans stattfindet. Ein ähnlich nachteiliger Effekt entwickelt sich, wenn Titan mit Flußstahl in Salzsäurelösungen in Kontakt steht. Hierbei erklärt sich der wahrscheinliche Mechanismus durch die Bildung von naszierendem Wasserstoff am kathodischen Titan als Folge der Flußstahlkorrosion, wodurch die normale Passivität des Metalls zerstört wird.

Obwohl Titan gesteigerte Korrosion in Rissen, in denen kein freies Zirkulieren der Lösung erfolgt, sehr wohl erleiden kann, ist es durch diese Form des Angriffs doch weit weniger gefährdet als andere metallische Werkstoffe. Es wurde über Beispiele von Spaltkorrosion in nassem Chlor und in Salzsole berichtet, die dafür erforderlichen Abmessungen des Spalts sind jedoch ziemlich entscheidend. Fälle, in denen Spaltkorrosion von Titan während des Betriebs auftraten, sind – im Verhältnis zur Anzahl der unter dieser Art von Einflüssen im Einsatz befindlichen Titanapparate – äußerst selten. Es zeigte sich, daß

mit 0,15% Palladium legiertes Titan bei Anwesenheit von Rissen ein wesentlich besseres Verhalten zeigt als unlegiertes Titan.

Versuche, Spannungsrißkorrosion von unlegiertem Titan in einer großen Anzahl verschiedener Medien herbeizuführen, erwiesen sich als erfolglos, und Betriebsstörungen sind selten. Angriffe dieser Art scheinen nur in roter, rauchender Salpetersäure und in Methylalkohol vorzukommen, und in beiden Fällen läßt sich die Schwierigkeit durch die Anwesenheit einer kleinen Menge Wasser völlig beseitigen. Unter oxydierenden Bedingungen haben Titanlegierungen im allgemeinen ähnliche Korrosionseigenschaften wie das reine Metall, in nicht-oxydierenden Lösungen jedoch setzen Legierungen mit Edelmetallen oder Molybdän das Ausmaß der Korrosion wesentlich herab.

KORROSIONSBESTÄNDIGKEIT DES TITANS GEGENÜBER BESTIMMTEN MEDIEN

SEEWASSER UND ROHWASSER

ALLGEMEINES KORROSIONSV ERHALTEN

Laboratoriumsversuche und Betriebserfahrung zeigten sehr deutlich, daß Titan sowohl in ungeschweißter, als auch in geschweißter Form eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit gegenüber Seewasser und die verschiedenen Arten des in der Natur vorkommenden Wassers besitzt. Dies gilt gleicherweise für statische Bedingungen wie für hohe Fließgeschwindigkeiten. Nach 4½ Jahren lag zum Beispiel der Korrosionsabtrag in Seewasser bei einer Durchfließgeschwindigkeit von 1 m/s bei 0,00000076 mm jährlich. Sogar bei Wassergeschwindigkeiten bis zu 20 m/s ist die Korrosion so gering daß eine sinnvolle Messung kaum möglich ist. Unter statischen Bedingungen in verunreinigtem Seewasser wurde ein absoluter Korrosionsabtrag von 0,0254 mm in 1250 Jahren geschätzt. Diese Beständigkeit des Titans gegenüber verschmutztem Wasser ist nicht überraschend, wenn man sich die Tatsache vor Augen hält, daß es von Sulfidlösungen in allen Konzentrationen nicht angegriffen wird.

Die Bildung eines biologischen Belags auf dem Titan wurde bereits nach 800-stündigem Eintauchen in Seewasser beobachtet, woraus hervorgeht, daß es nur geringe Toxizität gegen Seeorganismen zeigt. Zum Unterschied von den meisten zu biologischer Verschmutzung neigenden Metallen und Legierungen fand jedoch unter dem Belag von Seeorganismen keine Korrosion statt.

Die Beständigkeit des Titans in Seewasser besteht bei höheren Temperaturen weiter, und sicherlich bis zu Temperaturen von 130°C am Metall. Im Wärmeaustauscher einer Entsalzungsanlage, der über 2 Jahre lang bei Temperaturen bis zu 125°C gefahren wurde, fand man die Titanrohre völlig unangegriffen, ohne Anzeichen von Lochfraß- oder Spaltkorrosion.

Titan besitzt außerdem eine hohe Beständigkeit gegenüber einem Angriff in destilliertem Wasser und Leitungswasser. Unter Einflüssen dieser Art tritt normalerweise bei Temperaturen bis mindestens 300°C keine Korrosion auf.

In Dampfautoklaven wurden Gestelle aus Titan mehrere Jahre lang bei Temperaturen um 400°C eingesetzt.

SPALTKORROSION

In Seewasser bei Raum- und mäßig erhöhter Temperatur zeigte sich Titan gegenüber Spaltkorrosion völlig beständig. Versuche, bei denen zwei Probestücke aus Titan zusammengesraubt wurden, um einen Spalt zu bilden, zeigten nach 4½ Jahren im Wasser keine Korrosion. Bei einem anderen Laboratoriumsversuch wurde ein Teil eines Titanrohrs dem Einfluß von belüftetem Seewasser ausgesetzt, während der restliche Teil abgeschirmt wurde – hierbei die Bedingungen innerhalb eines Spalts nachahmend. Unter diesen Umständen bleibt unlegiertes Titan mit entzunderter, oxidfilmüberzogener und anodisierter Oberfläche nach einer Testzeit von 2000 Stunden bei Raumtemperatur vollkommen unangegriffen. Selbst wenn der Oxidfilmüberzug absichtlich entfernt wird, so daß eine Spaltkorrosion beginnen kann, wird diese umgehend unterdrückt, und der Korrosionsabtrag kann vernachlässigt werden. Es ist demnach klar, daß selbst bei unterschiedlicher Sauerstoffzufuhr die Wiederherstellung des Oxidfilms im Spalt stattfindet. Unter jenen bekannten Umständen, unter denen eine schwache Korrosion tatsächlich erfolgt, führt diese nicht zur Bildung einer Konzentrationskette von Metallionen.

Spaltkorrosionsversuche in Seewasser unter den Bedingungen eines hohen Wärmeübergangs zeigten, daß ein gewisses Ausmaß an Lochfraß bei Titan vorkommen kann. Bei unlegiertem Titan kann dies bei Metalltemperaturen über etwa 130°C eintreten, bei Titan PD jedoch nicht unter 170°C. Spaltkorrosion in Salzlösungen scheint vom pH-Wert der Lösung abzuhängen und tritt in alkalischen Lösungen bei pH-Werten über ca. 10 normalerweise nicht auf.

GALVANISCHE KORROSION

Die galvanische Spannungsreihe zeigt, daß Titan bei direktem Kontakt mit anderen Metallen in Seewasser normalerweise der kathodische Teil des Paares ist. Es wird demnach nicht selbst korrodiert, könnte aber eine verstärkte Korrosion bei dem ungleichartigen Metall verursachen. Das Ausmaß dieser Korrosion hängt vom Verhältnis der Anoden- zur Kathodenfläche, dem Potentialunterschied der beiden Metalle, dem Kontaktwiderstand zwischen den beiden Metallen und von Polarisationseffekten ab.

Bei Versuchen zur Feststellung des galvanischen Verhaltens von Titan in Kontakt mit anderen Metallen wurden die beiden Werkstoffe in verschiedenen Anoden/Kathoden-Verhältnissen verbunden und die Probestücke entweder Seewasser oder 3%igem Salz-Sprühnebel ausgesetzt. Die Ergebnisse der Seewassertests bei großer Kathodenfläche zu kleiner Anodenfläche zeigen, daß Flußstahl, Aluminium und Gußbronze stark, mit einem Abtrag zwischen 0,2 und 0,7 mm jährlich, angegriffen werden. Aluminiummessing, «Monel» und Kupfernickel zeigen einen Korrosionsabtrag von etwa 0,07 mm jährlich, während rostfreier Stahl und Aluminiumbronze nicht angegriffen werden. Unter weniger schweren Versuchsbedingungen dürfte wahrscheinlich Flußstahl der einzige Werkstoff sein, der eine galvanische Korrosion erleidet.

KORROSIONSDAUERFESTIGKEIT

Die Dauerfestigkeitsgrenze von Titan in Seewasser, gemessen auf einer Umlaufbiegemaschine, erwies sich als gleich oder etwas höher als der Wert in der Luft, d.h. etwa 50% der Zugfestigkeit. Titan ist daher diesbezüglich – im Vergleich zu anderen metallischen Werkstoffen – einzigartig.

Tabelle 1. Galvanische Spannungsreihe auf Grund von Potentialmessungen in fließendem Seewasser bei 25°C

Metall	Gleichgewichtspotential, negativ zum gesättigten Kalomelhalbelement Volt
18/8 Rostfreier Stahl (passiv)	0,08
«Hastelloy C»	0,08
«Monel»	0,08
Titan	0,10
Silber	0,13
«Inconel»	0,17
Nickel	0,20
70/30 Kupfernickel	0,25
80/20 Kupfernickel	0,27
90/10 Kupfernickel	0,28
Admiralitätslegierung	0,29
Gußbronze	0,31
Ms. 85 (85 Cu 15 Zn)	0,33
Kupfer	0,36
63/37 Messing	0,36
Naval brass	0,40
Rostfreier Stahl 18/8 (aktiv)	0,53
Unlegierter Stahl	0,61
Gußeisen	0,61
Aluminium	0,79
Zink	1,03

Diese Ergebnisse sind auf den Einsatz von Titanrohren in Rohrplatten aus ungleichartigen Metallen anwendbar. In Röhrenwärmeaustauschern dieser Bauart schwankt das Anoden/Kathoden-Verhältnis je nach den Rohrdurchmessern und den Rohrabständen innerhalb der Rohrplatten. Von der Annahme ausgehend, daß sich die Kathodenfläche an jedem Rohr abwärts bis zu einer Tiefe von $2\frac{1}{2}$ mal dem Rohrinne Durchmesser erstreckt, liegt das Anoden/Kathoden-Verhältnis wahrscheinlich zwischen 1:5 und 1:10. Dies läßt vermuten, daß die Verwendung von Titanrohren in Rohrplatten aus einem ungleichartigen Metall nachteilige galvanische Wirkungen haben könnte.

Laboratoriumsversuche wurden durchgeführt, um die Verhältnisse der Anoden/Kathodenflächen an verschiedenen Stellen der Rohrplatte aus Admiralitätslegierung eines 120 MW Turbinen-Kondensators, der mit Titanrohren bestückt war, unter Verwendung von Seewasser bei Raumtemperatur zu simulieren. Aus den Ergebnissen war zu entnehmen, daß unter Betriebsbedingungen mit einem ungünstigem Anoden/Kathodenflächenverhältnis galvanische Korrosion stattfinden kann. Die Stärke des zum Schutz von Wasserkästen aus Stahl normalerweise angelegten Stromes reicht jedoch aus, um irgendwelche galvanische Einwirkungen auf Stahl oder Messing als Ergebnis des direkten metallischen Kontakts mit dem Titan zu hemmen. Ein ähnlicher Schutzmechanismus macht sich bei der Verwendung von selbst verbrauchenden Zinkanoden bemerkbar.

Salznebelprüfungen an galvanisch verbundenen Probestücken zeigen, daß das Ausmaß der Korrosion wesentlich geringer ist als bei vollständigem Eintauchen in Seewasser. Außerdem wirken sich auch Schwankungen des Anoden/Kathodenflächenverhältnisses unter diesen Bedingungen weniger stark aus. Bei großen Kathodenflächen tritt galvanische Korrosion von Flußstahl ein, während Aluminium, Kupfernickel und «Monel» schwachen Lochfraß erleiden.

EROSIONSBESTÄNDIGKEIT

Erosion ist eine beschleunigte Form des Angriffs im Zusammenhang mit hohen Wassergeschwindigkeiten und örtlicher Turbulenz, die den Oxidfilm von Metalloberflächen entfernt und dadurch das blanke Metall dem Korrosionsmittel aussetzt. Durch seine Fähigkeit, den schützenden Oxidfilm schnell wieder neu zu bilden, besitzt das Titan eine äußerst hohe Beständigkeit gegenüber dieser Art des Korrosionsangriffs. In reinem Seewasser ist die Erosion bei Strömungsgeschwindigkeiten bis zu so hohen Werten wie 18 m/s zu vernachlässigen. Titan ist sogar gegenüber Seewasser das mit 2 m/s fließt und sowohl an Sand als auch grobkörnigen Karborund enthält beständig. Selbst unter diesen Bedingungen ist der Erosionsabtrag nicht größer als 0,13 mm im Jahr.

Wenn Titan einem Strahlpralltest zwecks Simulation der Turbulenzbedingungen am Einlaßende eines Rohrbündel-Wärmeaustauschers unterworfen wird, läßt sich nach 10 000 Stunden kein meßbarer Erosionsabtrag feststellen. Ebenso konnte bei Drehscheibenprüfungen mit Umfangsgeschwindigkeiten von 8 m/s kein Abtrag entdeckt werden.

SPANNUNGSRIßKORROSION

Es liegen keine Anzeichen dafür vor, daß unlegiertes Titan zu Spannungsrißkorrosion in Seewasser neigt. Titanprobestücke wurden 5 Jahre lang den im Meer herrschenden Bedingungen unter statischen Belastungen bis zu 80% ihrer Zugfestigkeit ausgesetzt, ohne daß Fehler irgendwelcher Art beobachtet werden konnten. Nach 12-monatigem Eintauchen in Seewasser zeigten auf der Ericsson-Maschine tiefgezogene Probestücke keine Neigung zum Reißen.

BETRIEBSERFAHRUNG MIT TITAN IN SEEWASSER ALS MEDIUM

1. Für Seewasserkühlung verschiedener Kohlenwasserstoffe und Abdampf wurden in den Wärmeaustauschern einer Ölraffinerie Titanrohre mit einer Wärmeaustauschfläche von über 3400 m² eingebaut. Die maximale Temperatur des Mantels beträgt 120°C. Selbstverbrauchende Anoden und Schutzüberzüge gewährleisteten, daß keine galvanische Korrosion zwischen den Rohren und den Rohrplatten aus Aluminiumbronze stattfindet. Als Folge der Korrosion durch Seewasser und durch Betriebsflüssigkeiten wurden innerhalb von 12 Monaten bei verschiedenen herkömmlichen Rohrwerkstoffen Ausfälle beobachtet.

2. Langfristige Prüfungen zeigen, daß die Erosionsschwierigkeiten in einem Kraftwerk Kondensator am Usk-Fluß durch den Einsatz von Titanrohren überwunden werden können. An versuchsweise installierten Rohren, die sechs Jahre lang schlammigem Wasser mit einer Fließgeschwindigkeit von 2 m/s ausgesetzt waren, wurde kein Angriff festgestellt.

3. Ebenso wurden Titanrohre mit einer Gesamtwärmeaustauschfläche von 860 m² eingesetzt um bei der Harnstoffherstellung anfallende Lösungen mit Seewasser zu kühlen. Die auftretende Höchsttemperatur beträgt 80°C.

SALPETERSÄURE

ALLGEMEINES KORROSIONSV ERHALTEN

Salpetersäurelösungen wirken stark oxydierend, und es ist daher zu erwarten, daß Titan darin gegen Korrosion beständig ist. Im allgemeinen bleibt es in allen wäßrigen Lösungen von Salpetersäure bei Temperaturen bis zum Siedepunkt praktisch unangegriffen, obwohl es gewisse Anzeichen für ein Maximum in der Korrosionskurve bei Säurekonzentrationen zwischen 40 und 50% gibt. Bei höheren Temperaturen steigt die Korrosionsgeschwindigkeit, und bei Temperaturen zwischen 190 und 240°C kann der Abtrag in Säurekonzentrationen zwischen 20 und 70% bis zu 10 mm/Jahr betragen. Dies scheint der kritische Temperatur- und Konzentrationsbereich zu sein. Bei Werten über und unter diesen Grenzen besitzt Titan eine zufriedenstellende Korrosionsbeständigkeit.

Es wurde berichtet, daß die Anwesenheit kleiner Mengen von Kieselsäure oder Silikonöl enthaltenden Verbindungen

die Korrosion des Titans in Salpetersäure hemmt. So wird z.B. der normale Korrosionsabtrag von Titan in 40%iger Salpetersäure bei 240°C (etwa 10 mm/Jahr) bei Anwesenheit von Silikonverbindungen auf fast Null reduziert.

Die hemmende Wirkung von Silikonöl scheint sich auch auf die Dampfphase zu erstrecken. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß die silikonhaltigen Verbindungen in Lösung gehalten werden müssen, um die hemmende Wirkung zu gewährleisten. Läßt man die Konzentration absinken, findet Korrosion im normalen Ausmaß statt.

ROTE RAUCHENDE SALPETERSÄURE

Wenn Titan und Titanlegierungen roter, rauchender Salpetersäure innerhalb eines bestimmten Bereichs der Zusammensetzung ausgesetzt werden, besteht Explosionsgefahr. Das Material neigt zu Oberflächenverfärbungen und zu Anzeichen von Spannungsrißkorrosion. Dies hat

Tabelle 2. Korrosionsabtrag von Titan in Salpetersäure bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen

Säure- konzentration %	35°C mm/Jahr	60°C mm/Jahr	100°C mm/Jahr	165°C mm/Jahr	190°C mm/Jahr	200°C mm/Jahr	270°C mm Jahr	290°C mm/Jahr
5	0,002	—	0,015	—	—	—	—	—
10	0,004	0,012	0,023	—	—	—	—	—
20	0,0045	0,017	0,0038	—	—	—	—	0,36
30	0,0069	0,022	0,10	—	1,5	3,5	—	—
40	0,0058	0,0175	0,05	—	2,8	5,0	—	—
50	0,0058	0,010	0,18	—	2,8	—	—	—
60	0,0071	0,008	0,05	—	1,5	—	—	—
65	—	—	—	0,08	—	—	—	—
69,5	0,011	0,0079	0,019	—	—	—	1,2	—
70	—	—	—	—	0,38	—	—	1,1
98	0,002	—	—	—	—	—	—	—

die Bildung einer Oberflächenschicht von feinverteiltem Titan zur Folge, und Zündung oder Selbstentzündung wird durch einen leichten Schlag oder durch Reibung hervorgerufen. Die Neigung zur Selbstentzündung steigt, solange der Stickstoffdioxidgehalt der Salpetersäure bis auf die maximale Löslichkeit von 20% ansteigt, wird aber mit steigendem Wassergehalt geringer: bei etwa 2% Wasser wird die Wirkung vollkommen unterdrückt.

VORZUGSWEISER ANGRIFF AN TITANSCHWEIßSTELLEN

Es sind mehrere Fälle bekannt, in denen der Ausfall von Titanapparaten im Zusammenhang mit Salpetersäure als Ergebnis einer vorzugsweisen Korrosion an den Schweißnähten festgestellt wurde. Diese Fälle beschränkten sich hauptsächlich auf Salpetersäurekonzentrationen im Bereich von 40–60% und über 95%, und traten gewöhnlich bei Titanmaterial auf, das unter Wärmeaustauschbedingungen eingesetzt wurde. Eine gründliche metallurgische Untersuchung dieses Problems ergab, daß eine Korrosion der Schweißnaht nur bei Titan mit hohem Eisengehalt eintritt. Es ist bekannt, daß dieses Element die Beta-Phase im Titan stabilisiert, und die metallographische Prüfung zeigte, daß bei mehr als ca. 0,05% Eisen die zweite Phase in der Mikrostruktur vorhanden ist. Im Muttermetall hat die Beta-Phase die Form von kleinen, isolierten Teilchen, steht jedoch die metallurgische Struktur innerhalb der Schweißnaht und der erhitzten Schweißzone unter dem Einfluß einer Kühlung, so verursacht dies die Bildung von miteinander verbundenen Nadeln aus Beta-Phasenmaterial. Es wurde vorausgesetzt, daß zwischen der Alpha- und Beta-Phase eine galvanische Korrosion stattfindet, wenn Titan mit Salpetersäure in Berührung kommt, so daß die Korrosion längs der Nadeln in die Schweißstelle eindringt.

Da die Beta-Phase im Muttermetall in der Form von isolierten Teilchen auftritt, erfolgt keine wesentliche Tiefenkorrosion an diesen Stellen.

Wenn der Eisengehalt unter 0,05% lag, wurde eine vorzugsweise Korrosion der Schweißstellen des Titans in Salpetersäure niemals festgestellt. Es wird daher empfohlen, für geschweißte Apparate, die für den Einsatz in Salpetersäure vorgesehen sind, Titan zu verwenden, dessen Eisengehalt unter diesem Wert liegt.

BETRIEBSERFAHRUNGEN MIT TITAN IN SALPETERSÄURE ALS MEDIUM

1. Titan ist für einen Rohrbündelwärmeaustauscher für 60%ige Salpetersäure bei einer Temperatur von 250°C und einem Druck von 22 atü verwendet worden. Nach zweijährigem Betrieb ließ sich keine Korrosion feststellen, während die Lebensdauer der Anlage aus rostfreiem Stahl, die früher für diese Zwecke benutzt wurde, etwa bei 6 Monaten lag.
2. Titan wird weitgehend bei der Herstellung von Ammoniumnitrat aus Salpetersäure eingesetzt. Wärmeaustauscher und Rohrleitungen arbeiteten in 55%iger Salpetersäure bei Temperaturen bis zu 125°C zufriedenstellend.
3. Titangefäße werden zur chemischen Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffelementen eingesetzt, bei der siedende Salpetersäure verwendet wird. Unter diesen Bedingungen erwies sich der Korrosionsabtrag als um einen Faktor von mindestens 10 geringer als der von herkömmlichen Werkstoffen.

CHLOR

Chlorgas und Lösungen von Chlorverbindungen in Wasser wirken stark oxydierend und stellen Einflüsse dar, unter denen das Titan bessere Korrosionsbeständigkeit zeigt, als irgendein anderer, herkömmlicher Werkstoff. Titan ist gegen eine Korrosion durch siedende Lösungen von Natriumchlorat, -chlorit und -hypochlorit vollkommen beständig, ebenso gegenüber nassem Chlorgas. Es wird jedoch von trockenem Chlorgas angegriffen, wobei außerdem noch Entzündungsgefahr besteht. Die für die Passivierung des Titans erforderliche Wassermenge schwankt je nach dem Gasdruck, der Strömungsgeschwindigkeit des Gases und der Temperatur. Sie wird außerdem durch etwa vorhandene mechanische Beschädigungen des Oxidfilms auf der Metalloberfläche beeinflusst. So kann dieser Wert, obwohl 0,015% Wassergehalt allgemein als das zulässige Minimum für eine Passivierung angenommen wird, zwischen 50 ppm und 1,5% in Abhängigkeit von der Härte der jeweiligen Bedingungen schwanken. Im allgemeinen steigt die erforderliche Mindestwassermenge mit der Temperatur und mit abnehmender Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Mechanische Beschädigungen des Oxidfilms auf der

Oberfläche verlangen höheren Wassergehalt im Chlorgas als normalerweise nötig. Nach dem Beginn von Titankorrosion in trockenem Chlorgas neigt die Reaktion zu katastrophalem Verlauf, und vorhandenes Wasser wirkt sich normalerweise auf den weiteren Korrosionsverlauf nicht aus.

Eine der hervorragendsten Eigenschaften des Titans ist seine Beständigkeit gegenüber den bei Bleichverfahren verwendeten Lösungen und Gasen. Es ist gegen siedende Natriumchlorit- und -hypochloritlösungen in allen Konzentrationen vollkommen beständig. Das Ausmaß der Korrosion in anderen, normalerweise benutzten Bleichlaugen einschließlich Calciumhypochlorit, Peroxydbleiche und Natriumchlorit/Pyrophosphat-Mischungen ist äußerst gering. Titan ist auch gegenüber den bei der Chloritbleiche entstehenden heißen Chlordioxiddämpfen vollkommen beständig.

SPALTKORROSION

Obwohl Titan normalerweise gegenüber einer Korrosion durch nasses Chlorgas beständig ist, wurde in vereinzelt Fällen von einer Korrosion in Spalten berichtet. Diese scheint hauptsächlich auf Stellen beschränkt zu sein, an

Tabelle 3. Beständigkeit von Titan gegenüber chlorhaltigen Lösungen

Reagens	Konzentration	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Calciumhypochlorit	2%	100	0,0013
	6%	100	0,0013
	18%	Raumtemp.	null
Calciumhypochlorit + unterchlorige Säure + Calciumhydroxid	—	Raumtemp.	0,0025
Luft mit Gehalt an Calciumhypochlorit, Chlor und Wasser	—	82	null
Chlordioxid	5% in Dampf	100	0,005
	Gas + Wasser + Luft	82	0,0025
	15% + unterchlorige Säure + Chlor + Wasser	43	null
Chlorgas (naß)	> 0,7% Wasser	Raumtemp.	keine Reaktion
	> 0,95% Wasser	140	keine Reaktion
	> 1,5% Wasser	200	keine Reaktion
Chlorgas (trocken)	< 0,005% Wasser	Raumtemp.	Entzündung
Natriumhypochlorit	6%	Raumtemp.	null
Natriumhypochlorit (16%) + Natriumhydroxid	—	Raumtemp.	0,00025
Natriumhypochlorit + Natriumchlorid + Natriumhydroxid + Natriumkarbonat	1,5 - 4%	70-95	0,03
Unterchlorige Säure (17%) + Chlordioxid + Chlor	—	38	null
Wasser, chlorgesättigt	—	75	0,0025
	—	97	0,069

denen sich der für Verbindungen verwendete Klebstreifen von der Titanoberfläche ablöst und einen Spalt bildet. Der Grund für den Angriff in Spalten ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß eine langsame Dehydratation des eingeschlossenen Chlors erfolgt, bis der Feuchtigkeitsgehalt nicht mehr zur Passivierung des Titans ausreicht. Dies wird am ehesten an jenen Stellen auftreten, an denen das Verhältnis von Metallfläche zu Gasvolumen groß ist. Die Ansammlung von sauren Korrosionsprodukten trägt wahrscheinlich dazu bei, die Korrosion zu beschleunigen.

Diese Art der Titankorrosion im Betrieb mit nassem Chlorgas kann entweder durch entsprechende Konstruktion der Apparate, oder durch Anwendung von Titan 260 vermieden werden, das durch diese Art der Korrosion weit weniger gefährdet ist als unlegiertes Titan.

BETRIEBSERFAHRUNGEN MIT TITAN IN CHLORHALTIGEN MEDIEN

1. Titanwärmeaustauscher werden weitgehend zur Kühlung des aus den Solzellen kommenden Chlorgases

verwendet. Für die indirekte Kühlung sind die Austauscher billiger und mechanisch fester als solche aus Glas, und man vermeidet das Dampfabziehen bei den direkten Kühlverfahren. Nach mehr als fünf Jahren Betriebszeit wurde nicht die geringste Korrosion an einem Chlorgaskühler aus Titan gefunden.

2. Titanpumpen, -ventile und -rohrleitungen werden in größtem Ausmaß für die Förderung von nassem Chlorgas benutzt.

3. Zu derzeit in Betrieb befindlichen Textilverarbeitungsanlagen aus Titan gehören Bleichvorrichtungen für Breitware, Bleich- und Färbegestelle, Bleichstiefel und Filter. In der Papierzellstoffindustrie wird Titan für Wärmeaustauscher und Reaktionsgefäße bei der Erzeugung von Chlordioxid benutzt. Andere Einrichtungen auf diesem Gebiet, bei denen Titan erfolgreich eingesetzt wurde, sind Ventile und Tanks in Abfüllapparaten für Natriumhypochlorit, Pumpen für Natronlauge/Natriumhypochloritlösungen, und in nassem Chlorgas laufende Ventilatoren.

BROM

Titan erwies sich als beständig gegen Bromwasser und feuchtes gasförmiges Brom, reagiert aber mit trockenem gasförmigen Brom. Wenn das Metall flüssigem Brom ausgesetzt wird, tritt schnelle Korrosion ein.

JOD

Titan wird von Jodtinktur bei 35°C nicht korrodiert und widersteht sowohl nassem wie trockenem Jodgas. Bei höheren Temperaturen jedoch ist die Korrosion verstärkt, und in Joddämpfen bei 130°C wurde ein Korrosionsabtrag von 1,7 m/Jahr registriert.

FLUOR

Titan korrodiert in flüssigem Fluor, scheint aber im allgemeinen gegenüber gasförmigem Fluor, das keine freie Flußsäure enthält, zumindest bis zu ca. 100°C beständig zu sein (vergl. FLUßSÄURE S. 25).

Tabelle 4. Beständigkeit von Titan gegenüber bromhaltigen Medien

Reagens	Konzentration	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Bromgas (trocken)	—	Raumtemp.	schnelle Auflösung
Bromgas (feucht)	—	Raumtemp.	0,0025
Flüssiges Brom	—	Raumtemp.	schnelle Auflösung
Bromwasser	—	Raumtemp.	null
Brom in Methylalkohol	500 ppm	60	0,03 (Gefahr der Spannungsrißkorrosion)

Tabelle 5. Beständigkeit von Titan gegenüber Jod

Reagens	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Jodgas (feucht)	Raumtemp.	0,1
Jodgas (trocken)	Raumtemp.	0,1
Joddämpfe	130	1,7 Meter

CHLORIDLÖSUNGEN

Titan zeigt im allgemeinen ausgezeichnete Beständigkeit gegenüber chloridhaltigen Lösungen über einen weiten Bereich von Temperaturen und Konzentrationen. Ausnahmen sind Aluminiumchlorid-, Calciumchlorid- und Zinkchloridlösungen. In Aluminiumchlorid ist das Metall bis zu einer Konzentration von 25% bei 60°C beständig, wird aber bei 100°C schnell angegriffen. Während die Beständigkeit des Titans in einer 55%igen Calciumchloridlösung bei

105°C noch zufriedenstellend ist, wird jedoch sein Korrosionsverhalten in einer 62%igen Lösung bei 155°C unregelmäßig. Eine 73%ige Calciumchloridlösung bei 175°C bewirkt eine starke Korrosion des Titans. Die Beständigkeit gegenüber Zinkchlorid ist bis zu einer Konzentration von 75% bei 150°C ausgezeichnet, bei höheren Temperaturen und Konzentrationen hingegen erfolgt eine Korrosion. Titan PD ist gegen diese Lösung wesentlich beständiger als unlegiertes Titan.

Tabelle 6. Beständigkeit von Titan gegenüber Chloridlösungen

Reagens	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Aluminiumchlorid	5-10	60	0,003
	10	100	0,002
	10	150	0,033
	25	Raumtemp.	0,001
	25	60	null
	25	100	6,6
	25	Siedetemp.	50
	40	122	100
Ammoniumchlorid	gesättigt	100	null
Bariumchlorid	20	100	null
	25	Siedetemp.	null
Calciumchlorid	5	100	0,0005
	55	105	0,0005
	62	155	Grenzpassivität*
	73	175	0,76
Kaliumchlorid	30	110	0,013
	gesättigt	60	null
Kupfer (II)-chlorid	1 - 20	100	0,005-0,0013
	55	118	0,0025
Kupfer (I)-chlorid	50	90	0,0025
Eisen (III)-chlorid	1 - 30	100	0,0008-0,004
	50	110	0,018
Lithiumchlorid	50	150	null
Magnesiumchlorid	5	100	0,0008
	20	100	0,01
	50	200	0,005
Manganchlorid	5, 20	100	null
Natriumchlorid	gesättigt	Siedetemp.	0,0013
Nickelchlorid	5, 20	100	0,004
Quecksilber (II)-chlorid	gesättigt	100	0,001
Zinkchlorid	20	104	null
	75	150	0,06
	80	173	2,1
	90	250	30
Zinn (IV)-chlorid	24	Siedetemp.	0,046

*Unter diesen Umständen kann der Korrosionsabtrag infolge von nicht kontrollierbaren kleinen Änderungen der Bedingungen innerhalb eines relativ weiten Bereich variieren.

SPALTKORROSION IN NATRIUMCHLORIDLÖSUNGEN

Spaltkorrosion des Titans wurde bei Laboratoriumsversuchen durch Natriumchloridsole bei höheren Temperaturen hervorgerufen. Sie war bei Temperaturen unter 140°C niemals beobachtet worden, und zeigte den Einfluß des pH-Wertes der Lösung. Eine Korrosion erscheint bei pH-Werten bis 9 möglich, wurde aber in alkalischeren Lösungen noch nie gefunden. Titan PD ist unter diesen

Bedingungen beständiger als das unlegierte Metall. Eine Korrosion des unlegierten Titans kann mittels einer kleinen Platinfläche im Spalt oder durch anodische Passivierung mit einer Spannung von ca. 2,5 V auf ein Minimum herabgedrückt werden. Unter diesen Bedingungen wird ein zufriedenstellendes Verhalten bis zu Temperaturen von 170°C erreicht.

Tabelle 7. Spaltkorrosionsversuche in 10%igen Natriumchloridlösungen bei bestimmten pH-Werten

Temperatur °C	pH-Wert der Lösung	Korrosionsverhalten
100	5,5 – 6,5	null
150	5,5 – 6,5	Lochfraß und Spaltkorrosion
200	5,5 – 6,5	Lochfraß und Spaltkorrosion
150	4 – 5	Lochfraß und Spaltkorrosion
150	5 – 6	Schwache Spaltkorrosion
150	6 – 7	Lochfraß und Spaltkorrosion
150	7 – 8	Spaltkorrosion
150	8 – 9	Schwache Spaltkorrosion
150	9 – 10,3	null

SCHWEFELSÄURE

Bei Raumtemperatur kann Titan in Lösungen reiner Schwefelsäure nur bei Konzentrationen bis zu ca. 5% verwendet werden, bei 0°C ist es aber gegen Säurekonzentrationen bis zu 20% beständig. Mit steigender Temperatur steigt auch der Korrosionsabtrag und erreicht in einer 1%igen Lösung der Säure bei Siedetemperatur so hohe Werte wie 9 mm/Jahr. Bei Raumtemperatur zeigt der Korrosionsabtrag des Metalls einen linearen Anstieg in Konzentrationen bis zu ca. 20%; bei dieser Konzentration beträgt der Abtrag etwa 0,5 mm/Jahr.

Die Kurve des Korrosionsabtrags erreicht bei 40%iger Konzentration ein Maximum, sinkt bei 60% wesentlich ab und steigt bei 80% zu einem sehr hohen Wert an. Das Durchblasen von Luft oder Stickstoff durch die Lösung hat bei Raumtemperatur nur geringen Einfluß auf die Korrosion, bei höheren Temperaturen hingegen steigt die Korrosion in nicht-belüfteten Lösungen katastrophal an. Das Verhalten von Titan in Schwefelsäure wird in den Tabellen 8 bis 10 und den Abbildungen 7 und 8 dargestellt. Obwohl Titan in reinen Schwefelsäurelösungen korrodieren kann, wird seine Korrosionsbeständigkeit durch die Anwesenheit verhältnismäßig kleiner Mengen von Oxydationsmitteln oder Schwermetallionen wesentlich erhöht. Salze der höheren Wertigkeitsstufen von Kupfer und Eisen, ferner Chromationen, Mangandioxid, Salpetersäure und Chlor als Zusätze zu Schwefelsäurelösungen erweisen sich als günstig für die Korrosionsbeständigkeit des Titans. Die Anwesenheit von 0,25% Kupfersulfat in 30%iger Schwefelsäure z.B. setzt den Korrosionsabtrag von einem völlig unannehmbaren Wert auf unter 0,13 mm/Jahr herab. Ebenso zeigt Titan in luftfreier Schwefelsäure von 1%, 5%, 10% und 20% bei 190°C eine Korrosion von

40 mm/Jahr und darüber; bei Sättigung dieser Lösungen mit Chlor verringert sich die Korrosion auf Werte unter 0,025 mm/Jahr in 1%iger und 5%iger Säure, auf 0,05 mm/Jahr in 10%igen und 0,3 mm/Jahr in 20%igen Säurelösungen. Vorausgesetzt, daß mehr als eine gewisse Minimalmenge des Inhibitors in einer bestimmten Säurelösung vorhanden ist, tritt Passivierung ein. Es ist verständlich daß die erforderliche Menge von der Säurekonzentration und -temperatur abhängt, man fand jedoch, daß bereits 0,025% Eisen (III)-sulfat ausreichen, um die Titankorrosion in gewissen Schwefelsäurelösungen auf einen annehmbaren Wert zu reduzieren.

Die Theorie der passivierenden Wirkung von Oxydationsmitteln auf die Titankorrosion in nichtoxydierenden Säuren wird in einem anderen Abschnitt besprochen. Ein anderes Verfahren, durch das der Korrosionsangriff von Schwefelsäure auf Titan wesentlich verringert werden kann, ist die anodische Passivierungsmethode. Sie besteht im Grunde darin, daß das Titan an den positiven Pol einer Gleichstromquelle angeschlossen und eine Spannung zwischen 1,5 und 12 V angelegt wird. Der Oxidfilm wird hierdurch verstärkt, und das Metall hält den korrosiven Angriff von Schwefelsäure bis zu 60% bei Temperaturen bis zu 90°C aus. Das allgemeine Prinzip der anodischen Passivierung wird später behandelt.

Die Titan/Palladium-Legierung ist in reinen Schwefelsäurelösungen wesentlich beständiger als unlegiertes Titan, und für den Einsatz in einer 4%igen Schwefelsäurelösung bei Siedetemperatur, in 10%iger Lösung bei 70°C oder in 25%iger Lösung bei Raumtemperatur geeignet.

Tabelle 8. Beständigkeit von Titan gegenüber Schwefelsäurelösungen (natürliche Belüftung)

Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
1	Raumtemp.	0,0025
1	60	0,008
1	Siedetemp.	9
2	60	0,008
3	Raumtemp.	0,005
3	60	0,013
4	60	1,7
5	Raumtemp.	0,0025–0,2 (Grenzpassivität)
5	60	4,8
5	Siedetemp.	24
10	Raumtemp.	0,25
40	Raumtemp.	1,8
60	Raumtemp.	0,6
80	Raumtemp.	15

Tabelle 9. Beständigkeit von Titan gegenüber Schwefelsäurelösungen (Durchblasen von Luft und Stickstoff)

Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr	
		Durchblasen von Luft	Durchblasen von Stickstoff
1	Siedetemp.	10,6	7,2
2	100	18,7	16,6
3	100	23,4	21
4	100	21,3	23,6
5	100	20,6	26,8
10	35	3,8	3,7
20	35	2,3	1,5
40	35	8,7	6,7
60	25	1,09	0,7
80	35	36,6	41,6

Tabelle 10. Wirkung von Oxydationsmitteln oder Schwermetallionen auf die Titankorrosion in Schwefelsäurelösungen

Zusatz	Schwefelsäure-konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
0,25% Kupfersulfat	5	95	null
0,5% Kupfersulfat	5	95	0,010
0,1% Kupfersulfat	5	95	0,010
0,25% Kupfersulfat	30	37	0,06
0,25% Kupfersulfat	30	95	0,09
0,5% Kupfersulfat	30	37	0,06
1,0% Kupfersulfat	65	38	0,08
Eisen (III)-sulfat, 2 g/l	10	Siedetemp.	0,13
Fe 16 g/l	20	Siedetemp.	0,13
7-8% Eisen (III)-sulfat	17	60	0,13
0,5% CrO ₃	5	95	null
0,5% CrO ₃	30	95	null
5% MnO ₃	40	Raumtemp.	0,015
Ti (IV)-ionen, 4,8 g/l	40	100	passiv
10% Salpetersäure	90	Raumtemp.	0,46
30% Salpetersäure	70	Raumtemp.	0,63
70% Salpetersäure	30	Raumtemp.	0,10
90% Salpetersäure	10	Raumtemp.	null
90% Salpetersäure	10	65	0,010
Gestättigt mit Chlor	45	Raumtemp.	0,0025
	62	Raumtemp.	0,0015
	10	190	0,05
	20	190	0,33

SALZSÄURE

Salzsäure ist eine nichtoxydierende Säure und deshalb ist Titan gegenüber einer Korrosion ihrer Lösungen nur mäßig beständig. Der Korrosionsabtrag steigt mit steigender Temperatur und Konzentration ziemlich gleichmäßig an, Maximalwerte der Korrosionskurve wie bei Schwefelsäure sind jedoch nicht zu verzeichnen. Das Metall ist normalerweise zum Einsatz in 7,5%iger Salzsäure bei Raumtemperatur, in 3%iger bei 60°C und in ½%iger bei 100°C geeignet. Das Durchblasen der Lösung mit Stickstoff verursacht eine verstärkte Korrosion bei niedrigeren Säurekonzentrationen, aber – verglichen mit luftdurchblasenen Lösungen – eine geringere Korrosion bei Konzentrationen über 10%.

Der Zusatz von Oxydationsmitteln wie Chlor, Salpetersäure, Natriumhypochlorit und Chromationen setzt den Korrosionsabtrag des Titans in Salzsäurelösungen wesentlich herab, und kann das Metall oft für Bedingungen geeignet machen, unter denen es sonst stark korrodiert würde. Dies gilt auch, wenn Kupfer oder Eisen mit hohen Wertigkeitsstufen in der Lösung anwesend sind. Titan

Tabelle 11. Beständigkeit von Titan gegenüber Salzsäurelösungen (belüftet)

Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
0,5	35	0,001
0,5	100	0,009
1	35	0,003
1	60	0,004
1	100	0,46
2	60	0,016
2	100	6,9
5	35	0,009
5	60	1,07
7,5	35	0,28
10	35	1,07
10	60	6,8
15	35	2,4
20	35	4,4
37	35	15

Tabelle 12. Beständigkeit von Titan gegenüber Salzsäurelösungen (Durchblasen von Stickstoff)

Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
1	35	0,003
1	Siedetemp.	0,0025–2,0 (Grenzpassivität)
3	35	0,13
3	Siedetemp.	6,1
5	35	0,28
7,5	35	0,48
10	35	0,76
15	35	1,65
20	35	3,175

zeigt in Eisen (III)- und Kupfer (II)-chloridlösungen eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit, auch wenn ziemlich große Mengen freier Salzsäure vorhanden sind. Eine so kleine Menge wie 0,05% Kupfer (II)-ionen reduzieren den Korrosionsabtrag in siedender Salzsäure von 10 mm/Jahr – einem unannehmbaren Wert – auf etwa 0,005 mm/Jahr.

Passivierung in Salzsäure kann auch erzielt werden, wenn Ionen des 4-wertigen Titans anwesend sind. Bei Anwesenheit von 1 g/l Titan (IV)-ionen wird die Korrosion in siedender 10%iger Salzsäure, und durch 5,75 g/l Titan (IV)-ionen in siedender 20%iger Salzsäure auf einen vernachlässigbaren Wert verringert.

Wie in Schwefelsäure und anderen reduzierenden Säuren kann Titan auch in Salzsäure durch anodische Passivierung geschützt werden. Nach Anlegen einer Spannung von 1,7 V z.B. verringert sich der Korrosionsabtrag von Titan in konzentrierter Salzsäure bei 60°C auf 0,06 mm/Jahr, also um einen Faktor, der 2080-mal kleiner ist als der entsprechende Wert ohne Passivierung. In der Praxis

erweist sich die anodische Passivierung von Titananlagen für Salzsäure infolge der ziemlich niedrigen kritischen Spannung von Titan in Salzsäure als etwas schwieriger als bei anderen Lösungen.

Die elektrochemische Kopplung von Titan an Edelmetalle wirkt sich auf die Korrosionsbeständigkeit in Salzsäure gleichfalls günstig für Titan aus, und die Titan/Palladium-Legierung bewährt sich wesentlich besser in Lösungen dieser Art als das unlegierte Metall. Titan 260 kann normalerweise für den Einsatz in bis zu 5%iger Salzsäure bei Siedetemperatur, in 15%iger Salzsäure bei 60°C, und in 25%iger Salzsäure bei Raumtemperatur empfohlen werden.

Die günstige Auswirkung von Salpetersäure in Salzsäurelösungen zeigt sich durch die gute Beständigkeit des Titans gegenüber Königswasser. In der Mischung von 1 Teil Salpetersäure/3 Teilen Salzsäure wird Titan bei Temperaturen bis zu 60°C praktisch überhaupt nicht angegriffen, obwohl bei höheren Temperaturen Korrosion erfolgen kann.

Tabelle 13. Wirkung von Oxydationsmitteln oder Schwermetallionen auf die Korrosion von Titan in Salzsäurelösungen

Zusatz	Salzsäurekonzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
0,05% CuSO ₄	5	40	0,04
	5	95	0,09
1,0% CuSO ₄	5	40	0,03
	5	95	0,09
0,05% CuSO ₄	5	Siedtemp.	0,06
0,5% CuSO ₄	5	Siedtemp.	0,08
0,05% CuSO ₄	10	66	0,03
1,0% CuSO ₄	10	66	0,017
0,05% CuSO ₄	10	Siedtemp.	0,28
0,5% CuSO ₄	10	Siedtemp.	0,28
0,5% CrO ₃	5	95	0,025
1,0% CrO ₃	5	95	0,025
2,5% NaClO ₃	10	80	0,01
5% NaClO ₃	10	80	0,008
1,0 g/l Titan (IV)-ionen	10	Siedtemp.	null
5,76 g/l Titan (IV)-ionen	20	Siedtemp.	null
1,0% HNO ₃	5	95	0,09
5,0% HNO ₃	5	95	0,025
3,0% HNO ₃	8,5	80	0,05
5,0% HNO ₃	1	Siedtemp.	0,08
Königswasser 1:3 HNO ₃ :HCl		Raumtemp.	null
		80	0,86
Gesättigt mit Chlor	3	190	0,025
	5	190	0,025
	10	190	28,4
200 ppm Chlor	36	Raumtemp.	0,43

PHOSPHORSÄURE

Das Korrosionsverhalten von Titan in Phosphorsäurelösungen gleicht insofern dem in Salzsäure, als auch hier der Korrosionsabtrag mit steigender Temperatur und Säurekonzentration ziemlich gleichmäßig ansteigt. Maximalwerte im Verlauf der Korrosionskurve, wie sie bei Schwefelsäure vorkommen, treten hier nicht auf. Der Korrosionsabtrag in Phosphorsäure ist jedoch geringer als in Salzsäure, und Titan ist für den Einsatz in belüfteten oder nichtbelüfteten Lösungen bis zu einer Konzentration von 30% bei 35°C geeignet. Ein Korrosionsabtrag von weniger als 0,13 mm/Jahr wurde in 10%iger Phosphorsäure bei 60°C und in 2%iger bei 100°C beobachtet. In siedenden Lösungen erfolgt eine wesentlich stärkere Korrosion als bei 100°C. In siedender 1%iger Phosphorsäure betrug der Korrosionsabtrag 0,25 mm/Jahr und bei 10%iger Säure stieg er auf 9,6 mm/Jahr an.

Ebenso wie bei Schwefel- und Salzsäure wird die Korrosionsbeständigkeit des Titans durch die Anwesenheit

Tabelle 14. Beständigkeit von Titan gegenüber Phosphorsäurelösungen

Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
1	100	0,003
1	Siedtemp.	0,25
2	100	null
2	Siedtemp.	0,86
3	100	0,99
5	35	0,0033
5	60	0,06
5	100	2,36
5	Siedtemp.	3,5
10	35	0,005
10	60	0,09
10	100	5,00
20	35	0,015
20	60	0,33
20	100	17,4
30	35	0,018
30	60	1,50
30	100	26,4
40	35	0,33
50	35	0,46
60	35	0,56
70	35	0,66
80	35	0,74
85	35	0,76

von Oxydationsmitteln in Phosphorsäurelösungen verbessert. So geringe Mengen wie 0,058% Eisen (III)-ionen reduzieren die Korrosion in 50%iger Säure bei 60°C von 3,7 mm auf 0,15 mm/Jahr. Eine ähnliche Wirkung läßt sich durch die Anwesenheit von 0,0025% Kupfer (II)-ionen erzielen, und auch Silber- und Quecksilberionen wirken sich ebenfalls günstig aus. 3% Salpetersäure in einer 81%igen Phosphorsäurelösung bei 90°C senken den Korrosionsabtrag auf 0,38 mm/Jahr.

Anodische Passivierung von Titan mit einer überlagerten Spannung von 2,7 V hat eine Verminderung des Kor-

rosionsabtrags in 60%iger Phosphorsäure bei 60°C um einen Faktor 307 zur Folge. Bei 90°C wird eine Verringerung um einen Faktor 100 erreicht.

Die Anwesenheit kleiner Mengen Palladium, entweder als Zusatz zur Phosphorsäurelösung oder in Form einer Titan/Palladium-Legierung, reduziert die Korrosion sehr wesentlich. Titan 260, eine 0,15% Palladium enthaltende Legierung, korrodiert in siedender 10%iger Phosphorsäure mit einem Abtrag von nur 0,15 mm/Jahr, verglichen mit den 9,6 mm/Jahr des unlegierten Metalls.

Tabelle 15. Auswirkung von Oxydationsmitteln oder Schwermetallionen auf den Korrosionsabtrag von Titan in Phosphorsäure

Zusatz	Phosphorsäurekonzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
0,05% Eisen (III)-ionen	50	60	0,15
0,0025% Kupfer (II)-ionen	50	60	0,18
0,05% Silberionen	50	60	0,13
0,10% Quecksilber (II)-ionen	50	60	0,13
3% Salpetersäure	81	90	0,38

FLUSSÄURE

In Flußsäure korrodiert Titan sehr schnell und wird für den Einsatz in flußsauren Lösungen, oder in Lösungen, die merkbare Mengen von Fluoridionen enthalten, nicht empfohlen. Die Korrosionswerte schwanken zwischen etwa 50 mm/Jahr in einer 0,04%igen Flußsäurelösung bei Raumtemperatur und 50 000 mm/Jahr in einer 48%igen Lösung. Für diese Reaktion stehen weder Inhibitoren zur Verfügung, noch wird der Korrosionsabtrag durch anodische Passivierung merklich beeinflusst.

VERSCHIEDENE ANORGANISCHE SÄUREN

Titan zeigt in zahlreichen anorganischen Säurelösungen eine ausgezeichnete Beständigkeit. Der Korrosionsabtrag in siedender, 10%iger Borsäure kann z.B. vernachlässigt werden. Der Korrosionsabtrag in 50%iger Chromsäure bei 82°C beträgt nur 0,025 mm/Jahr, und in schwefliger Säure bei Raumtemperatur 0,0005 mm/Jahr. Die Beständigkeit des Titans gegenüber Jodwasserstoff- und Bromwasserstoffsäure ist wesentlich größer als gegenüber Fluß- oder Salzsäurelösungen. In siedender 10%iger Jodwasserstoffsäure und in 40%iger Bromwasserstoffsäure bei Raumtemperatur ist die Korrosion gering.

Hohe Korrosionswerte treten in Säuren auf, die komplexgebundene Fluorionen wie in Fluorbor- und Fluorokieselsäure enthalten. Das Metall wird normalerweise für eine Verwendung in diesen Lösungen nicht empfohlen.

Tabelle 16. Beständigkeit von Titan gegenüber verschiedenen anorganischen Säuren

Säure	Konzentration ‰	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Borsäure	gesättigt	Raumtemp.	null
	10	Siedetemp.	null
Bromwasserstoff	40	Raumtemp.	null
Chromsäure	10	Siedetemp.	0,0025
	15	24	0,005
	15	82	0,015
	36,5	90	0,046
	50	24	0,013
	50	82	0,025
Fluoroborsäure	5 – 20	erhöhte Temp.	schnell
Fluorokieselsäure	10	Raumtemp.	47,5
Jodwasserstoff	10	Siedetemp.	null
	57	Raumtemp.	0,15
Schweflige Säure	6	Raumtemp.	0,0005
Sulfaminsäure	10	Siedetemp.	16

SÄUREGEMISCHE

Sowohl in Mischungen von Schwefel- und Salpetersäure, als auch in jenen von Salz- und Salpetersäure ist der Korrosionsabtrag des Titans wesentlich geringer als in reiner Schwefelsäure oder reiner Salzsäure. Im allgemeinen nimmt die Korrosion mit steigender Temperatur und steigendem Gehalt an Schwefel- bzw. Salzsäure zu. In Mischungen von mindestens 10% Schwefelsäure mit 90% Salpetersäure bei 60°C oder von 1% Salzsäure mit 5% Salpetersäure bei Siedetemperatur kann Titan jedoch noch eingesetzt werden. Die Beständigkeit gegenüber Königswasser ist bei Raumtemperatur gut, wird aber mit steigender Temperatur geringer. Für Mischungen von Salpetersäure und Flußsäure ist Titan nicht geeignet.

Tabelle 17. Korrosionsbeständigkeit von Titan in Schwefelsäure/Salpetersäure-Gemischen

Säurekonzentration %		Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Schwefelsäure	Salpetersäure		
0	100	60	0,008
1	99	60	0,0025
5	95	60	0,005
10	90	Raumtemp.	null
10	90	60	0,010
50	50	Raumtemp.	0,63
50	50	60	0,38
70	30	Raumtemp.	0,63
80	20	60	1,57
90	10	Raumtemp.	0,46
95	5	60	1,88
99	1	60	1,90

Tabelle 18. Korrosionsbeständigkeit von Titan in Salzsäure/Salpetersäure-Gemischen

Säurekonzentration %		Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Salzsäure	Salpetersäure		
5	1	40	null
5	5	40	0,02
5	5	95	0,03
5	10	40	null
5	10	95	0,18
8,5	3	80	0,05
1	5	Siedetemp.	0,08
Königswasser 3:1 HCl : HNO ₃	—	Raumtemp.	null
	—	80	0,86

ALKALISCHE LÖSUNGEN

Titan ist in gesättigten Lösungen von Barium-, Calcium-, Magnesium- und Natriumhydroxiden bei Raumtemperatur inert und wird auch in 28%igem Ammoniumhydroxid nicht korrodiert. Das Metall ist gegen siedende 10%ige Kalilauge beständig, mit höherer Temperatur und Konzentration steigt jedoch auch das Ausmaß der Korrosion. Gegenüber Natronlauge ist es etwas widerstandsfähiger als gegenüber Kalilauge; die Korrosion in einer 73%igen Natriumhydroxidlösung bei 130°C beträgt 0,18 mm/Jahr. Wenn die Temperatur aber auf 190°C erhöht wird, übersteigt der Korrosionsabtrag den Wert von 1 mm/Jahr. Deshalb wird Titan für den Einsatz in siedenden, konzentrierten Lösungen von Natrium- oder Kaliumhydroxid nicht empfohlen.

Tabelle 19. Beständigkeit von Titan gegenüber alkalischen Lösungen

Alkali	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Ammoniumhydroxid	28	Raumtemp.	0,0025
Bariumhydroxid	gesättigt	Raumtemp.	null
Calciumhydroxid	gesättigt	Raumtemp.	null
	gesättigt	Siedetemp.	null
Kaliumhydroxid	10	Siedetemp.	0,13
	25	Siedetemp.	0,3
	50	Raumtemp.	0,010
	50	Siedetemp.	2,7
13% Kaliumhydroxid + 13% Kaliumchlorid		29	null
Magnesiumhydroxid	gesättigt	Raumtemp.	null
Natriumhydroxid	10	Siedetemp.	0,02
	28	Raumtemp.	0,0025
	40	80	0,13
	50	38 – 57	0,00025–0,013
	50	60	0,013
	73	130	0,18
	50 – 73	190	1,09
	gesättigt	Raumtemp.	null
10% Natriumhydroxid + 15% Natriumchlorid		82	null
50% Natriumhydroxid + freies Chlor		38	0,023
60% Natriumhydroxid + 2% Natriumhypochlorit + Spuren Ammoniak		129	null

SALZE

Titan ist gegen Korrosion in den meisten anorganischen Salzlösungen – oft bei hohen Konzentrationen und erhöhten Temperaturen – entweder völlig immun oder äußerst beständig. In Tabelle 20 sind Hinweise auf sein Verhalten zusammengefaßt, jedoch ohne Angaben über anorganische Chloridlösungen, die in einem anderen Abschnitt behandelt werden.

Tabelle 20. Beständigkeit von Titan gegenüber anorganischen Salzlösungen

Salz	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Aluminiumnitrat	gesättigt	Raumtemp.	0,015
Aluminiumsulfat	6,5	71	0,005
	gesättigt	Raumtemp.	null
Ammoniumbikarbonat	50	100	null
Ammoniumchlorat	30	50	0,0025
Ammoniumkarbamat	50	Siedetemp.	null
Ammoniumnitrat	28	Siedetemp.	null
Ammoniumperchlorat	20	85	null
Ammoniumphosphat	10	Raumtemp.	null
Ammoniumsulfat	10	100	null
	10	Siedetemp.	null
Bariumkarbonat	gesättigt	Raumtemp.	null
Bariumnitrat	10	Raumtemp.	null
Calciumkarbonat	gesättigt	Siedetemp.	null
Calciumhypochlorat	6	100	0,0013
Calciumsulfat (Gips)	gesättigt	60	null
Eisen (III)-sulfat	10	Raumtemp.	null
Eisen (II)-sulfat	gesättigt	Raumtemp.	null
Kaliumbromid	gesättigt	Raumtemp.	null
Kaliumdichromat	gesättigt	Raumtemp.	null
Kaliumhexacyanoferrat (III)	gesättigt	Raumtemp.	null
Kaliumjodid	gesättigt	Raumtemp.	null
Kaliumpermanganat	gesättigt	Raumtemp.	null
Kaliumsulfat	10	Raumtemp.	null

(Fortsetzung nächste Seite)

Beständigkeit von Titan gegenüber anorganischen Salzlösungen

Salz	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Kupfernitrat	gesättigt	Raumtemp.	null
Kupfersulfat	50	Siedetemp.	null
Kupfer(II)-cyanid	gesättigt	Raumtemp.	null
Magnesiumsulfat (Bittersalz)	gesättigt	Raumtemp.	null
Natriumbisulfat	10	65	1,83
	10	Siedetemp.	20,3
Natriumbisulfit	25	Siedetemp.	null
Natriumchlorat	gesättigt	Raumtemp.	null
Natriumcyanid	gesättigt	Raumtemp.	null
Natriumdichromat	gesättigt	Raumtemp.	null
Natriumkarbonat	25	Siedetemp.	null
Natriumnitrat	gesättigt	Raumtemp.	null
Natriumnitrit	gesättigt	Raumtemp.	null
Natriumphosphat	gesättigt	Raumtemp.	null
Natriumsilikat	25	Siedetemp.	null
Natriumsulfat	20	Siedetemp.	null
Natriumsulfid	10	Siedetemp.	0,025
Natriumsulfit	gesättigt	Siedetemp.	null
Nickelnitrat	50	Raumtemp.	null
Nickelsulfamat	50	Siedetemp.	< 0,012
Quecksilbercyanid	gesättigt	Raumtemp.	null
Silbernitrat	50	Raumtemp.	null
Zinksulfat	gesättigt	Raumtemp.	null

ORGANISCHE VERBINDUNGEN

ORGANISCHE SÄUREN, SUBSTITUIERTE SÄUREN UND SÄUREANHYDRIDE

Titan besitzt eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Korrosion in allen organischen Säuren mit Ausnahme von Ameisensäure, Oxalsäure und bestimmten Konzentrationen von Zitronensäure. In Essigsäure z.B. tritt in Konzentrationen bis zu 99,5% und bei Temperaturen bis zum Siedepunkt keine Korrosion ein, und Titan ist außerdem gegen Adipin-, Butter-, Milch-, Malein-, Apfel-, Stearin-, Bernstein-, Gerb- und Weinsäure vollkommen beständig. Titan wird in wäßrigen Lösungen von Terephthalsäure bei Temperaturen bis zu 225°C nicht korrodiert.

Bei Titan in Ameisensäure besteht bei Konzentrationen über etwa 10% ein Zustand der Grenzpassivität. Der Korrosionsabtrag scheint von der Menge des zum Wiederaufbau des Oxidfilms zur Verfügung stehenden Sauerstoffs abzuhängen. Bei Belüftung der Lösung bildet sich ein dauerhafter Oxidfilm auf der Metalloberfläche, und die Korrosion ist gering, da die Geschwindigkeit, mit der sich der Film bildet, höher ist als die der Auflösung durch die Säure. Wenn die Sauerstoffmenge in der Nähe der Metalloberfläche verringert ist, dann löst sich das Oxid schneller als es neugebildet werden kann, und das Metall ist demnach der Korrosion durch die Säure ausgesetzt. Wenn daher der Korrosionsabtrag in belüfteter 50%iger Ameisensäure bei 100°C nur 0,001 mm/Jahr beträgt, kann sie in der gleichen, nichtbelüfteten Lösung bis auf 7,6 mm/Jahr ansteigen.

Im allgemeinen besitzt die Titan/Palladium-Legierung Titan 260 eine bessere Korrosionsbeständigkeit als unlegiertes Titan, und kann in nichtbelüfteten Lösungen bis zu einer Konzentration von mindestens 50% eingesetzt werden. Die Beständigkeit von ungeschütztem Titan gegenüber Oxalsäure ist gering, und der Korrosionsabtrag

in einer 0,5%igen Lösung bei 60°C belüft sich auf 2,39 mm/Jahr. Wie bei anderen nichtoxydierenden Säuren jedoch kann der Schutz des Titans durch die Anwesenheit von Schwermetallionen in der Lösung, oder durch anodische Passivierung, erreicht werden. Eine so kleine Menge wie 0,0025% Eisen (III)- oder Kupfer (II)-ionen in 5%iger Oxalsäure bei 60°C verringert den Korrosionsabtrag des Titans von 3,9 mm/Jahr auf etwa 0,05 mm/Jahr. Ebenso kann die Korrosion in 25%iger Oxalsäure bei 90°C durch Anlegen einer Anodenspannung von 1,5 V um einen Faktor von 1000 auf 0,025 mm/Jahr herabgesetzt werden. In allen Lösungen von Zitronensäure verhält sich Titan im allgemeinen zufriedenstellend, mit Ausnahme jener Fälle, in denen belüftete Lösungen mit hohen Säurekonzentrationen bei hohen Temperaturen vorliegen. Titan 260 ist in Zitronensäurelösungen etwas korrosionsbeständiger als unlegiertes Titan, und wird in einer 50%igen Lösung bei Siedetemperatur nicht angegriffen.

SUBSTITUIERTE ORGANISCHE SÄUREN

Sowohl gegenüber hochkonzentrierter Monochlor- als auch gegenüber Dichloressigsäure ist Titan selbst bei höheren Temperaturen beständig. Es liegen allerdings Anzeichen dafür vor, daß in wasserfreier Monochloressigsäure bei Temperaturen um 125°C Korrosion stattfinden kann, wenn die Titanoberfläche durch kleine Kupfer- oder Eisenteilchen verunreinigt ist. Für Titanapparate, die in diesen Lösungen bei niedrigem Wassergehalt und hohen Temperaturen eingesetzt werden, ist es daher unerlässlich, Oberflächenkontamination zu vermeiden.

Für Verwendung in Trichloressigsäure ist Titan nicht geeignet, da in Lösungen dieser Art bei hohen Temperaturen Korrosionswerte von ca. 12,7 mm/Jahr auftreten.

Tabelle 21. Beständigkeit von Titan gegenüber organischen Säuren

Säure	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Adipinsäure	67	240	null
Ameisensäure (belüftet)	25	100	0,001
	50	100	0,001
	90	100	0,0013
Ameisensäure (nichtbelüftet)	10	Siedetemp.	null
	25	Siedetemp.	2,4
	50	Siedetemp.	7,6
Apfelsäure + Maleinsäure + Fumarsäure	—	200	0,06
Bernsteinsäure	100	185	null
Benzoessäure	gesättigt	Raumtemp.	null
Buttersäure	100	Raumtemp.	null
Essigsäure	99	Siedetemp.	0,0025
Gerbsäure	25	100	null
Milchsäure	50	100	0,008
	100	Siedetemp.	0,008
Oxalsäure	0,5	60	2,39
	1	35	0,15
	1	60	4,5
	1	100	21,0
	5	35	0,13
	10	60	11,4
Propionsäure	Dampf	190	schnell
Stearinsäure	100	180	0,0025
Terephthalsäure	77	225	null
Weinsäure	50	100	0,013
Zitronensäure (natürliche Belüftung)	50	35	null
	50	60	0,0002
	50	100	0,0013
Zitronensäure (belüftet)	50	100	0,0025
	50	Siedetemp.	0,13–1,3
	62	150	korrodiert

Tabelle 22. Beständigkeit von Titan gegenüber substituierten organischen Säuren

Säure	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Dichloressigsäure	100	100	< 0,013
	100	Siedetemp.	0,007
Monochloressigsäure	30	80	0,02
	100	Siedetemp.	< 0,013
Oxyessigsäure	—	40	0,0025
Trichloressigsäure	100	Siedetemp.	14,55

**KOHLENWASSERSTOFFE UND
SUBSTITUIERTE KOHLENWASSERSTOFFE**

Die Korrosionsbeständigkeit von Titan in Kohlenwasserstoffen ist ausgezeichnet, und bleibt in vielen Fällen auch erhalten, wenn sich Verunreinigungen wie Säuren oder Chloride in der Lösung befinden. Zum Beispiel findet in Benzol mit Spuren von Salzsäure und Natriumchlorid und in Cyclohexan mit Spuren von Ameisensäure keine Korrosion statt. Ebenso gute Beständigkeit zeigt Titan in chlorierten Kohlenwasserstoffen wie Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform.

Tabelle 23. Beständigkeit von Titan gegenüber Kohlenwasserstoffen und substituierten Kohlenwasserstoffen

Verbindung	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Äthylendichlorid	100	Siedetemp.	0,005–0,13
Benzol	flüssig	Raumtemp.	null
Benzol + Spuren HCl, NaCl	Dampf u. flüssig	80	0,005
Benzylbromid	100	Siedetemp.	schnelle Auflösung
Chloroform	Dampf u. flüssig	Siedetemp.	0,00025
Cyclohexan + Spuren Ameisensäure	—	150	0,0025
Tetrachloräthan	100	Siedetemp.	0,0005–0,13
Tetrachloräthylen	100	Siedetemp.	0,00005–0,13
Tetrachlorkohlenstoff	99	Siedetemp.	0,0045
	flüssig	Siedetemp.	null
	Dampf	Siedetemp.	null
Trichloräthylen	99	Siedetemp.	0,0025–0,13

ALKOHOLE, ALDEHYDE UND KETONE

Titan wird in Aldehyden, Ketonen und allen Alkoholen mit Ausnahme von Methylalkohol praktisch nicht angegriffen. Unter mechanischer Spannung stehende Titanteile zeigten Spannungsrißkorrosion wenn sie kleine Mengen Chloride oder Bromide enthaltendem Methylalkohol ausgesetzt wurden. Die Verunreinigungsmenge, die ausreicht, um Korrosion dieser Art hervorzurufen, kann bei nur 50 ppm liegen – eine Konzentration, die in technisch reinem Methylalkohol vorhanden sein kann. Die Neigung des Titans zu Spannungsrißkorrosion in Methylalkohol, das Chlorid enthält, scheint durch die Anwesenheit von ca. 2% Wasser vollkommen zu verschwinden. In keinem der höheren Alkohole fanden sich jemals Anzeichen von Rißbildung.

Tabelle 24. Beständigkeit von Titan gegenüber Alkoholen und Aldehyden

Verbindung	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Äthylalkohol	95	Siedetemp.	0,013
Azetaldehyd	100	150	null
Formaldehyd	37	Siedetemp.	0,0025–0,13
Formaldehyd/Dämpfe		300	0,0025
Phenol	gesättigt	Raumtemp.	0,10

Tabelle 25. Beständigkeit von Titan gegenüber verschiedenen organischen Verbindungen

Verbindung	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Adipinsäurenitril	Dampf	370	0,007
Adipinsäurenitril + Chlorbenzol	—	—	0,0025
Anilinhydrochlorid	5	100	null
	20	100	null
Glyzerin	—	Raumtemp.	null

GASE

SAUERSTOFF

Im allgemeinen dürfen Titananlagen nur dann in Gasatmosphären mit einem hohen Anteil Sauerstoff verwendet werden, wenn Schutz gegen Abreiben und Aufprall gewährleistet ist. Der Grund hierfür liegt darin, daß bei Kontakt einer soeben freigelegten Titanoberfläche mit Sauerstoffgemischen eine Reaktion stattfindet, die Entzündung des Titans verursachen kann.

Die Wahrscheinlichkeit dieser Reaktion hängt vom Sauerstoffgehalt und vom Druck des Gemisches ab: je niedriger der Sauerstoffgehalt desto höher ist der für die Entzündung erforderliche Druck. In reinem Sauerstoff unter statischen Bedingungen z.B. ist ein Druck von etwa 25 atü nötig; bei Verdünnung des Sauerstoffs mit Gasen wie Helium oder Dampf sind für die Reaktion höhere Drücke erforderlich, und bei Sauerstoffkonzentrationen von weniger als 47% ist keine Entzündung möglich. Die Zündgrenzen für Titan in Sauerstoffatmosphären scheinen durch das Verhältnis von Metalloberfläche zu Volumen oder durch Temperaturen bis zu 300°C nicht beeinflußt zu werden.

Unter dynamischen Bedingungen, wenn Gas über die Titanoberfläche strömt, ist die Reaktion wahrscheinlicher, aber selbst dann kann Titan verwendet werden, wenn der Sauerstoffgehalt der Mischung unter 35% liegt. In der Luft, deren Sauerstoffgehalt wesentlich niedriger ist, ergeben sich demnach keinerlei Korrosionsprobleme. Zündung ist in Wasser nicht «selbsterhaltend», und die Reaktion tritt in wäßriger Lösung niemals auf, sie kann jedoch im Dampfraum über der Lösung stattfinden, wenn dort die erforderlichen Vorbedingungen geschaffen sind.

Wenn Titan irgendwelchen sauerstoffhaltigen Atmosphären bei mehr als ca. 500°C ausgesetzt wird, führt dies zur langsamen Absorption des Sauerstoffs durch das Metall und zur Versprödung.

WASSERSTOFF

Das Verhalten des Titans in Wasserstoff-Atmosphären ist in gewisser Hinsicht dem in Sauerstoff und Stickstoff ähnlich, da alle drei Gase unter bestimmten Umständen mit Titan reagieren und Sprödigkeit verursachen können. Eine Wasserstoffabsorption in Mengen über 90–150 ppm verursacht einen Hydrid-Niederschlag, Versprödung und später Bruch unter Belastung.

Es ist bekannt, daß Titan mit Wasserstoff bei Temperaturen um und über 450°C reagiert, während es gegen flüssigen Wasserstoff bei niedrigen Temperaturen völlig beständig ist. Zwischen Raumtemperatur und 400°C ist das Verhalten von Titan in Wasserstoff unberechenbar. Zu den Faktoren, die eine Reaktion bei diesen Temperaturen fördern, gehören eine oxidfreie Oberfläche, Belastung, nadelartige Mikrostruktur und Steigerung von Temperatur und Druck. Auch Oberflächenverunreinigungen mit Eisen steigern die Korrosionsbereitschaft, und es liegen Beweise dafür vor, daß Schweißnähte und die erwärmten Randzonen eher dazu neigen, mit gasförmigem Wasserstoff zu reagieren, als das Muttermetall.

Der Aspekt der Oberflächenverunreinigung durch Eisen wird in einem späteren Abschnitt genauer besprochen. Bei Abwesenheit irgendwelcher Sonderfaktoren und vorausgesetzt, daß der Oxidfilm intakt bleibt, kommt es kaum vor, daß Wasserstoff den Oxidfilm bei Temperaturen unter 450°C durchdringt.

CHLOR

Gegen nasses Chlorgas mit einem Wassergehalt von über ca. 0,015% ist Titan vollkommen beständig, wird aber von trockenem Gas schnell angegriffen. Dieser Umstand wird auf Seite 12 genauer besprochen.

AMMONIAK

Normalerweise wird Titan von Ammoniak in der Luft nicht angegriffen, obwohl bei ziemlich hohen Temperaturen Korrosion eintreten kann. In Kompressoranlagen für die Ammoniaksynthese wurde Titan verwendet.

SCHWEFELWASSERSTOFF UND SCHWEFELDIOXID

Gegen feuchtes Schwefeldioxid- und feuchtes Schwefelwasserstoffgas ist Titan beständig. Dies gilt auch für verunreinigte natürliche Wässer mit ziemlich hohem Gehalt an Schwefelwasserstoff.

Prallbleche und Gas-Skrubber aus Titan haben sich überall dort ausgezeichnet bewährt, wo Brackwasser zum Kühlen und Reinigen von Schwefeldioxid für die Weiterverarbeitung zu Schwefelsäure verwendet wird.

INDUSTRIELLE ABGASE

Wenn Titan Industrie- oder Seeluft ausgesetzt wird, erfolgt praktisch keine feststellbare Korrosion. Dauerprüfungen zeigten Korrosionsgeschwindigkeiten weit unter 0,00025 mm/Jahr.

Tabelle 26. Beständigkeit von Titan gegenüber Ammoniak

Atmosphäre/Lösung	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Ammoniak, wasserfrei	100	40	< 0,13
Ammoniak + 28% Harnstoff + 20,5% Wasser + 19% Kohlendioxid + Luft	32,2	180	0,07
Ammoniumhydroxid	28	Raumtemp.	0,0025
	28	100	null

Tabelle 27. Beständigkeit von Titan gegenüber Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid

Medium	Konzentration %	Temperatur °C	Korrosion mm/Jahr
Schwefeldioxid mit Wasser gesättigt	—	Raumtemp.	< 0,0025
Schwefeldioxid + Spuren Schwefelsäure	18	316	0,005
Mit Schwefeldioxid gesättigtes Wasser	—	Raumtemp.	< 0,13
Schwefelwasserstoff, mit Wasser gesättigt	—	Raumtemp.	< 0,13
Trockenes Schwefeldioxid	18	Raumtemp.	null

GALVANISCHE KORROSION

Bei der Konstruktion von Anlagen für die chemische Industrie kommt es vor allem darauf an, die galvanischen Schäden zu berücksichtigen, die durch den Kontakt zwischen ungleichartigen Metallen entstehen können. Wenn zwei Metalle in einem Elektrolyten gekoppelt werden, neigt das weniger edle oder anodische Teil des Paares normalerweise dazu, angegriffen zu werden. Das Ausmaß der Korrosion hängt von der Differenz der Elektrodenspannung zwischen den beiden Metallen und außerdem vom Flächenverhältnis der Anode zur Kathode ab. Titan unterscheidet sich insofern von den meisten Metallen, als seine Elektrodenspannung zum Ansteigen neigt, und der Korrosionsabtrag sich eher verringert als erhöht, wenn es in einer zersetzenden Lösung an ein edleres Metall gekoppelt wird.

Bei Kontakt mit anderen Metallen in Umgebungen wie z.B. Seewasser – in dem Titan eine gute Korrosionsbeständigkeit besitzt – gewährleistet sein Edelmetallcharakter mit dem Oberflächenoxidfilm, daß es der kathodische Teil des Paares ist; das heißt, daß es durch die Kopplung keinen stärkeren Korrosionsangriff erleidet, und daß eher verstärkte Korrosion des ungleichartigen Metalls auftreten könnte.

Eine ähnliche Situation herrscht in niedrigen Konzentrationen nichtoxydierender Säuren wie z.B. Schwefel- oder Salzsäure. In beiden Medien neigt die Kopplung an Titan dazu, die Korrosion von Blei, Zinn, Kupfer und «Monel»-Metall zu beschleunigen, während der Korrosionsabtrag des Titans nicht beeinflußt wird. Im Widerspruch dazu steht das Verhalten, wenn Titan und Flußstahl (in Kontakt) in Salzsäure eingetaucht werden. Der Säureangriff auf den Flußstahl hat hier eine Wasserstoffentwicklung zur Folge. Das naszierende Gas wird auf der Titanoberfläche erzeugt. Die Passivität des Oxidfilms wird durch den Wasserstoff zerstört, was nicht nur Sprödewerden, sondern auch sehr starke Korrosion verursacht. Eine ähnliche Reaktion ist bei Titan-Aluminium-Paaren in höheren Konzentrationen von Schwefelsäure festzustellen. Andererseits verringert der Kontakt mit rostfreiem Stahl in schwefelsauren Lösungen den Korrosionsangriff auf das Titan, wahrscheinlich durch einen anodischen Passivierungsmechanismus. In Fällen dieser Art kann die gesamte örtliche und galvanische Korrosion des Titans unter dem Normalwert liegen.

SPALTKORROSION

Die meisten Metalle erleiden in Spalten, die sich zwischen ihnen selbst und anderen metallischen oder nichtmetallischen Werkstoffen bilden, verstärkte Korrosion. Der Grund für dieses Sonderverhalten liegt darin, daß infolge verringerter Lösungszirkulation entweder die Wirkung von Konzentrationsunterschieden oder von Belüftungsdifferenzen innerhalb des Spaltes auftritt. Dies kann zu einem Unterschied der Elektrodenspannung zwischen dem Metall im Spalt und dem außen befindlichen führen, wo freie Lösungszirkulation möglich ist. Zwischen den beiden Zonen kann sodann eine galvanische Reaktion auftreten. Titan ist gegen diese Form des Angriffs besonders beständig und wird nur unter ganz bestimmten Umständen in Mitleidenschaft gezogen. Zum Beispiel wurde bei einer Verwendung in nassem Chlorgas von Korrosionen berichtet; die Bemühungen aber, dies im Laboratorium zu wiederholen, waren weitgehendst erfolglos. Korrosionen dieser Art wurden der Tatsache zugeschrieben, daß in Spalten, in denen das Verhältnis von Metallfläche zum Gasvolumen hoch ist, ein langsamer Wasserentzug des Chlors auftreten kann. Wenn der Feuchtigkeitsgehalt des Gases unter den für die Titan-Passivierung kritischen Wert sinkt, kann schnelle Korrosion stattfinden, und die allmähliche Anreicherung von sauren Korrosionsprodukten neigt dazu, den Angriff an diesen Stellen noch zu beschleunigen. Unter Wärmeübergangsbedingungen in Kochsalzsole bei Temperaturen um 150°C ist eine Spaltkorrosion ebenfalls möglich, nur ist hier der pH-Wert der Lösung ausschlaggebend. Bei pH-Werten über 9 ergeben sich keinerlei Schwierigkeiten.

Als Beweis für die gute Beständigkeit von Titan gegen Spaltkorrosion mag die Tatsache dienen, daß von nahezu

2000 Titanprobestücken, die einer großen Vielfalt von Einflüssen ausgesetzt wurden, weniger als 0,1% irgendeine Form dieser Korrosion zeigten.

Bei Titan scheinen Form und Größe des Spaltes ausschlaggebende Bedeutung für das Korrosionsverhalten zu haben. Wenn die beiden Oberflächen zu nahe aneinander liegen, werden sie entweder vom korrosiven Medium nicht benetzt, oder – wenn sie anfangs benetzt wurden – wird der Fluß des Mediums eingeschränkt, und die Korrosion erstickt, bevor noch der Oxidfilm beschädigt ist. Wenn die Oberflächen zu weit voneinander liegen, erfolgt die Sauerstoffdiffusion schnell genug, um das Metall zu passivieren.

Abgesehen vom Korrosionsangriff infolge des Metall-an-Metall-Kontaktes besteht auch die Möglichkeit der Korrosion in Spalten zwischen Metallen und nichtmetallischen Dichtungen. Obwohl unter diesen Bedingungen eine Korrosion von Titan auftreten kann, scheint das diesbezügliche Verhalten ausschließlich von den Abmessungen des Spaltes abzuhängen, ohne von den Zersetzungsprodukten des Dichtungsmaterials beeinflusst zu werden.

Es wurde nachgewiesen, daß die Verwendung von Titan 260 die Gefahr der Spaltkorrosion in Salzsolen sehr wesentlich verringert; bei einfachen Eintauchprüfungen in einer 3%igen Kochsalzlösung bei 250°C trat keine Korrosion auf. Unter Wärmeübergangsbedingungen liegt die Grenztemperatur bei 170°C. Eine ähnliche Erhöhung der Beständigkeit läßt sich durch Überziehen der Titanoberfläche im Spalt mit einer äußerst dünnen Schicht eines Edelmetalls wie z.B. Platin erzielen, das einen anodischen Passivierungsvorgang herbeiführt.

SPANNUNGSRIßKORROSION

Unlegiertes Titan zeigt unter allen Umgebungseinflüssen mit wenigen isolierten Ausnahmen ausgezeichnete Beständigkeit gegen Spannungsrißkorrosion, und Ausfall im Betrieb durch diese Art des Angriffs ist selten. Zum Beispiel haben Versuche mit Titan, das mit 80% seiner Zugfestigkeit belastet und in Brackwasser gelegt wurde, keine Brüche durch Versprödung gezeigt, und Messungen der Zugfestigkeit nach dem Test ergaben die gleichen Resultate wie vorher. Ebensovienig zeigten sich bei Beanspruchungen zwischen 35 und 75% der Streckgrenze und Tiefeneinsatz in Seewasser keine Anzeichen von Spannungsrißkorrosion. Die einzigen Chemikalien, bei denen diese Art der Korrosionswirkung auf unlegiertes Titan entdeckt werden konnte, waren rote, rauchende Salpetersäure, gewisse Methylalkohollösungen und, möglicherweise, Salzsäurelösungen.

Die Neigung von unlegiertem Titan, in Salpetersäure durch Spannungsrißkorrosion angegriffen zu werden, steigt mit

höherem Gehalt an Stickstoffdioxid und geringerem Wassergehalt bis zu einem Maximalwert von etwa 20% freiem Stickstoffdioxid in der wasserfreien Säure. Die Anwesenheit von ca. 2% Wasser eliminiert jede Gefahr der Spannungsrißkorrosion in Salpetersäure fast vollständig. In Methylalkohol ist der Wassergehalt ausschlaggebend, bei Anwesenheit von 2% Wasser treten keine Risse auf. Bei höheren Alkoholen in der homologen Reihe wurde das Phänomen niemals entdeckt.

Oberflächenrisse in unlegiertem Titan, das 10%iger Salzsäure unter Spannung ausgesetzt war, wurden hingegen nachgewiesen. Der Mechanismus ist möglicherweise eine durch Spannung geförderte Hydridausfällung auf Gleitflächen des Metalls, besonders in einer Ebene senkrecht zur Richtung der aufgebrachtten Spannung. In diesen Fällen tritt Bruch durch Sprödigkeit auf. Wenn Spannungsrißkorrosion in Titan auftritt, ist sie gewöhnlich interkristalliner Art.

KORROSIONSDAUERBRUCH

Die Beständigkeit von Titan gegenüber Bruch durch Ermüdung ist im Vergleich zu anderen Metallen und Legierungen gut. Unlegiertes Titan besitzt eine bestimmte Ermüdungsgrenze in Luft, die etwa der halben Zugfestigkeit entspricht: jenseits dieses Werts tritt zwischen 10^7 und 10^8 Lastwechseln Bruch ein. Bei vielen Metallen hat die Anwesenheit von Korrosionseinflüssen, in Verbindung mit Lastwechseln, einen Bruch durch Korro-

sionsermüdung bei Beanspruchungen weit unter der normalen Ermüdungsgrenze zur Folge. Obwohl Titan in der entsprechenden Umgebung gegen Wirkungen dieser Art nicht immun ist, tritt ein Korrosionsdauerbruch wegen der allgemein guten Korrosionsbeständigkeit des Titans verhältnismäßig selten auf. Die Ermüdungsgrenze von Titan in Kontakt mit Seewasser z.B. ist dem in Luft erhaltenen Wert sehr ähnlich.

EINFLUß VON SCHWERMETALLIONEN UND OXYDATIONSMITTELN IN LÖSUNGEN

In allen Lösungen nichtoxydierender Säuren wie Salz-, Schwefel- und Phosphorsäure – mit Ausnahme der äußerst verdünnten Lösungen – wird Titan normalerweise sehr heftig angegriffen. Eine wesentliche Steigerung der Korrosionsbeständigkeit läßt sich jedoch durch Anwesenheit von Schwermetallionen wie Kupfer und Eisen oder von Oxydationsmitteln in den nichtoxydierenden Säuren erreichen. Auf diese Weise ist es manchmal möglich, Titangeräte erfolgreich in Säuren bei Temperaturen und mit Konzentrationen anzuwenden, die beträchtlich höher als die sonst tolerierten liegen.

Der Grund für diese Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit läßt sich am besten durch Bezugnahme auf die Polarisationskurve für Titan in Säurelösungen dieser Art erklären. Die diesbezügliche Information wird mit Hilfe des Potentiostats erhalten, der im wesentlichen den von der Metalloberfläche abfließenden Strom mißt, und dabei das Metallpotential in der Lösung auf gewählten, feststehenden Werten hält. Abb. 13 zeigt eine typische Kurve für Titan in einer nichtoxydierenden Säure und die Schwankungen der Stromstärke mit dem Potential.

Die Größenordnung des fließenden Stroms von einer in eine Lösung eingetauchten Metalloberfläche gibt ungefähre Hinweise auf das Ausmaß der Metallkorrosion, wenn andere Vorgänge wie Gasentwicklung und Redox-Reaktionen ignoriert werden; je größer der Stromfluß bei einem bestimmten Potential, desto größer ist der Korrosionsabtrag. Die Kurve für Titan zeigt, daß der Strom bei niedrigen Spannungen hoch ist. Wenn diese über den Bereich, in dem Korrosion auftritt, erhöht werden, fließt weniger Strom und die Korrosionsgeschwindigkeit sinkt.

Wenn Ionen von Metallen wie Kupfer oder Eisen in diesen Säurelösungen vorhanden sind, erfolgt eine Redox-Reaktion zwischen den oxydierten und reduzierten Ionen,

die schließlich in der Lösung ein Gleichgewicht erreichen kann. Es ist möglich, eine Elektrodenpotential/Stromkurve für die Reaktion zwischen diesen Ionen aufzutragen, und diese Kurven können der Titankurve überlagert werden. Der Punkt, an dem sich die beiden Linien schneiden, stellt das einzige Potential dar, das Titan unter den gegebenen Umständen aufnehmen kann. Wenn genügend Schwermetallionen anwesend sind, erfolgt der Schnitt demnach in jenem Teil der Polarisationskurve, in dem nur eine kleine Stromstärke durchgeht, und die Korrosion verringert ist. Ebenso erhöht die Anwesenheit von Oxydationsmitteln wie Chlor oder Salpetersäure das Titanpotential und verschiebt es in den passiven Bereich der Kurve.

In den Abschnitten über die verschiedenen Säuren wird die Bedeutung von ziemlich kleinen Mengen Schwermetallionen und Oxydationsmitteln in Säurelösungen zur Verringerung der Titankorrosion erläutert. Das Prinzip wird durch zahlreiche Anwendungen in der Praxis weitgehend dargestellt. Diese umfassen verschiedene Arten von Titanapparaten in Salzsäure- sowie Schwefelsäurelösungen, die Eisen- oder Kupferionen enthalten. In einem speziellen Fall wird ein Dampf injektor aus Titan in einem Beizbad für Kupfer- und Messingdraht verwendet. Der Injektor hält die Temperatur der 6%igen Schwefelsäure auf 60°C, und die als Ergebnis der Beizvorgänge vorhandenen Kupferionen reichen aus, um das Titan zu schützen.

Bei dieser Verwendung ist eine Vorsichtsmaßnahme zu beachten: die Kupferionen müssen bei Erneuerung der Lösung im Bad belassen werden, da die zum Erreichen der Konzentration erforderliche Zeit für eine Korrosion lang genug sein könnte. Dies wird normalerweise erreicht, indem man eine kleine Menge der Badlösung während des Säurewechsels im Bade beläßt.

EINFLUß VOM EISENGEHALT UND VON EISEN-OBERFLÄCHEN- VERUNREINIGUNG

EISENGEHALT DES TITANS

Es wurde gezeigt, daß sich der Eisengehalt von Titan auf dessen Korrosionsbeständigkeit in bestimmten Medien wesentlich auswirken kann. In Salpetersäure z.B. ist vorzugsweise eine Korrosion der Schweißnaht möglich, wenn der Eisengehalt über einem bestimmten kritischen Wert liegt. Metallographische mikroanalytische Verfahren mit Hilfe einer Elektronensonde zeigten, daß in mit Eisen verunreinigtem Material ein feinverteilter Niederschlag einer Titan/Eisen-Verbindung, wahrscheinlich eine eisenreiche Betaphase, vorhanden ist. Im Muttermetall hat der Niederschlag die Form von isolierten Teilchen, erscheint aber infolge der verschiedenen Abkühlungsgeschwindigkeiten in der Schweiß- und Wärmeeinflußzone in Nadelform. Zwischen der eisenreichen Verbindung und dem Alpha-Titan entsteht dadurch ein galvanisches Element das die Korrosion herbeiführt. Obwohl auf dem Muttermetall ein schwacher Angriff stattfindet, ist eine galvanische Tiefenkorrosion wegen der Form des Niederschlags nicht möglich. In der Zone der Schweißnaht und des Wärmeeinflusses gilt dies allerdings nicht, da die nadelartige Struktur einen Angriff in die Tiefe fördert.

Die normale Spezifikationsgrenze für Eisen in Titan ist 0,2%. Hauptsächlich wurden Korrosionen von Schweißnähten in Salpetersäure bei Eisenmengen bis zu 0,07% gefunden, während bei einem Eisengehalt von 0,05% eine Korrosion unwahrscheinlich ist. Demnach wird nunmehr für Titan in Salpetersäure ein maximaler Eisengehalt von 0,05% empfohlen.

Eine andere Quelle hohen Eisengehalts in Schweißungen ist die Verunreinigung der Titankanten durch Eisen vor dem Schweißen. Während des Schweißens dringt das Eisen in die Naht ein und bildet den Ausgangspunkt für eine Korrosion sogar dann, wenn der Eisengehalt des Muttermetalls unter dem festgelegten Wert von 0,05% liegt. Unter diesen Umständen kann die Korrosion hauptsächlich in Form eines ruckweisen Angriffs entlang der Schweißnaht

in den Gebieten der Eisenverunreinigung erfolgen. Dadurch unterscheidet sie sich von der gleichmäßigeren Korrosion einer Schweißnaht bei einer hohen Eisenverunreinigung des Muttermetalls.

OBERFLÄCHENVERUNREINIGUNG DURCH EISEN

Wenn zur Herstellung von Titanbauteilen eiserne Werkzeuge verwendet werden, ist eine gewisse Verunreinigung der Oberfläche mit Eisen praktisch unvermeidlich. In fast allen Fällen wird die Korrosionsbeständigkeit des Titans nicht in Mitleidenschaft gezogen, und die Anlagen arbeiten zufriedenstellend. Gelegentlich allerdings beginnt ein schneller Angriff an den mit Eisen verunreinigten Stellen. Dies wird besonders in wasserstoffhaltiger Atmosphäre bei Temperaturen und Drücken beobachtet, bei denen sonst keine Korrosion zu erwarten ist. Normalerweise dient das Oberflächenoxid als wirksame Schutzschicht zwischen dem Titan und dem gasförmigen Wasserstoff. Wenn diese Oxidschicht jedoch durch eine Oberflächenverunreinigung von Eisen mechanisch beschädigt wird, kann ein Eindringen des Wasserstoffs in das Metall erfolgen. Wenn dieses einmal stattgefunden hat, ist das Sprödewerden eine Funktion der Diffusionsgeschwindigkeit im Titan, die ihrerseits von der Temperatur abhängt.

Es ist daher unerlässlich, bei Verwendung in Wasserstoff bei mäßigen Temperaturen und Drücken eine Oberflächenverunreinigung durch Eisen zu vermeiden, und es ist verständlicherweise wünschenswert, sie in jeder chemischen Anlage auf ein Minimum zu reduzieren. Schwaches Abbeizen hilft bei der Entfernung des Eisens, und Titan-drahtbürsten wurden statt der Stahlbürsten verwendet.

Eine erhöhte Titankorrosion kann auch auftreten, wenn sich das Metall in Salzsäurelösungen in Kontakt mit Stahlteilen befindet (siehe Abschnitt über galvanische Korrosion, S.4).

ANODISCHE PASSIVIERUNG VON TITAN

Das beständige und festhaftende Oxid, das normalerweise auf der Titanoberfläche vorhanden ist, wurde als Rutil, eine tetragonale Form von Titanoxid identifiziert. Da dieser Film ist, der dem Titan seine ausgezeichnete Beständigkeit gegen die Korrosion einer großen Anzahl verschiedenster Medien verleiht, ist es nicht erstaunlich, daß sich Titan in oxydierenden Lösungen wesentlich besser verhält als in nichtoxydierenden wie Salz- und Schwefelsäure, in denen es sehr schnell angegriffen werden kann. Unter diesen nichtoxydierenden Bedingungen sinkt das Elektrodenpotential im Vergleich zu einer Standard-Halbzelle auf einen negativen oder aktiven Wert. Wenn es jedoch auf irgendeine Art gesteigert werden kann, dann ist es möglich, den Schutzfilm sogar bei Anwesenheit nichtoxydierender Säuren wieder zu bilden. Dies läßt sich entweder durch Oxydationsmittel oder Schwermetallionen in der Lösung, durch Koppeln des Titans mit einem edleren Metall, oder durch anodische Polarisation mit Hilfe eines angelegten Stroms erreichen.

Abb. 18 zeigt die Polarisationskurve für Titan in 40%iger Schwefelsäure bei 60°C. Sie zeigt deutlich, daß bei einem Potentialanstieg von etwa minus 450 mV vorerst kein Absinken des Korrosionsabtrags eintritt. Zwischen diesem

Wert und minus 100 mV geht Titan zuerst als Ti (II)-ionen und dann als Ti (III)-ionen in Lösung. Bei einem Potential von minus 100 mV, bei dem die Kurve horizontal verläuft, fällt die Löslichkeit des Titans schnell ab, und ein stabiles Titandioxid wird gebildet. Dieses Schutzoxid besteht hauptsächlich aus Anatas, einer tetragonalen Form von Titandioxid. Bei weiterem Potentialanstieg wird der Film dicker und zeigt eine Reihe von Interferenzfarben, bis er bei einer maximalen Grenzstärke von rund 2000 Å eine purpurrote Farbe erreicht.

In 40%iger Schwefelsäure bei 60°C erfolgt die geringste Korrosion bei ca. +2,5 V. Unter diesen Umständen bildet sich im Laufe von etwa 4 Tagen ein kontinuierlicher Anatasfilm von ca. 175 Å Stärke. Beim Erhöhen des Potentials auf Werte über 2,5 V erfolgt eine schwache Änderung des Korrosionsabtrags, eine nennenswerte Steigerung der Korrosion tritt in dieser Lösung aber bis zu ziemlich hohen Spannungen nicht ein. Wenn sich einmal ein zusammenhängender Oberflächenfilm gebildet hat, fließt sehr wenig Strom in den Elektrolyten ab.

Das Verfahren, das Potential mit Hilfe einer angelegten Spannung zu erhöhen, gibt die Möglichkeit, Titangeräte in Lösungen zu verwenden, in denen es normalerweise mit

sehr hohen Korrosionsgeschwindigkeiten angegriffen würde. Potentiometrische Untersuchungen in Schwefelsäure zeigten, daß bei 60°C bis zu einer Säurekonzentration von 70 Gew.%, und bei 90°C bis zu einer Konzentration von 40% und möglicherweise sogar 60% eine Schutzwirkung erzielt werden kann. Ohne anodische Passivierung ist der Korrosionsabtrag in Säure über 20% immer sehr intensiv, und zwei Knicke in der Kurve zeigen Korrosionsspitzen bei einer ungefähren Konzentration von 40% und 80% an. Bei 60°C wird durch Anlegen eines Schutzpotentials die erste Spitze komplett unterdrückt, nicht aber die zweite. Bei 90°C sind beide Maximalwerte vorhanden, obwohl sie verglichen mit dem ungeschützten Metall eine wesentlich geringere Höhe zeigen.

Auch in anderen nichtoxydierenden Lösungen ist anodische Passivierung möglich. Ein annehmbarer Korrosionsabtrag wird in 60%iger Phosphorsäure und 37%iger Salzsäure bis zu 60°C, 50%iger entlüfteter Ameisensäure bis zum Siedepunkt, 25%iger Oxalsäure bis zu 60°C und in 20%iger Sulfaminsäure bis zu 90°C erzielt. Diese Daten sind in der Tabelle 29 zusammengefaßt, der auch der Faktor, um den die Korrosion mit Hilfe der anodischen Passivierung verringert wird, zu entnehmen ist.

Tabelle 29. Einfluß der anodischen Passivierung auf die Korrosionsbeständigkeit von Titan

Säure Gew.%	Temperatur °C	Potential H ₂ -Skala V	Korrosion bei angelegter Spannung mm/Jahr	Faktor der Korrosions- verringering
40% Schwefelsäure	60	2,1	0,005	11 000
	90	1,4	0,070	896
	114 (Siedepunkt)	2,6	1,80	189
60% Schwefelsäure	60	1,7	0,035	662
	90	3,0	0,10	163
80% Schwefelsäure	60	1,0	1,03	140
98% Schwefelsäure (konz.)	60	1,0	1,33	—
37% Salzsäure (konz.)	60	1,7	0,068	2080
60% Phosphorsäure	60	2,7	0,018	307
	90	2,0	0,50	100
	Siedepunkt	2,7	1,30	124
50% Ameisensäure	Siedepunkt	1,4	0,083	70
25% Oxalsäure	90	1,6	0,038	1000
	Siedepunkt	1,6	0,250	350
20% Sulfaminsäure	90	0,7	0,005	2710

Als Beweis der praktischen Durchführbarkeit des anodischen Passivierungsverfahrens wurden halbtechnische Versuche mit Titanvorrichtungen in 40%iger Schwefelsäure bei 60°C durchgeführt. Der Apparat bestand aus einem geschweißtem Titantank (Abmessungen ca. 300 × 300 × 300 mm), der durch zwei Titanrohre von je 2,4 m Länge an eine – gleichfalls aus Titan bestehende – Kreiselpumpe angeschlossen war. Die Kathode im System war ein kleiner Bleiknopf, der durch die Tankseite gesteckt und von ihr isoliert wurde. Die Stromversorgung erfolgte durch eine Hochleistungsbatterie mit kontinuierlicher Pufferladung. Die Spannung betrug 2,5 V und der Stromverbrauch für den Schutz von Tank, Rohrleitung und Pumpe ungefähr 25 mA oder ca. 3 W/m². Die Korrosion – durch Bestimmung der Titanmenge in Lösung geprüft – lag unter 0,005 mm/Jahr.

Eine Inspektion der Anlage nach der Versuchszeit ergab, daß alle flüssigkeitbedeckten Oberflächen mit einem dunkelblau/purpurroten Film überzogen waren. Lochfraß, selbst in Spalten, war nicht festzustellen. Die Schweißnähte und Wärmeeinflußzonen an den Tankseiten und an mit Säure benetzten Stellen über dem Flüssigkeitsspiegel waren gleichermaßen unangegriffen.

Um den Schutzwert des Oxidfilms ohne Hilfe der angelegten Spannung zu bestimmen, wurde der Strom ausgeschaltet, während der Umlauf der warmen Säure weiter vor sich ging. Keine sofortige Reaktion fand statt. Nach 9 Stunden wurde der Film angeritzt, um eine Korrosion herbeizuführen. Wieder war keine Reaktion sichtbar, aber nach etwa 30 Stunden löste sich der ganze Film auf und die Korrosion begann. Sie wurde sodann durch erneutes Anlegen der Spannung angehalten. Das Potential des filmüberzogenen Tanks wurde gegen die Zeit aufgetragen, und die entsprechende Kurve ist in Abb. 22 zu sehen. Sofort nach Abschalten des Schutzstroms erfolgte Spannungsabfall. Die Spannung blieb für eine Weile auf einem Wert stehen, der einem Anatasfilm in 40%iger Schwefelsäure bei 60°C entsprach. Dieser Film war offensichtlich dem Basis-Metall gegenüber kathodisch genug, um beim Einritzen eine Passivierung herbeizuführen. Dies wird in der Kurve dargestellt durch einen Potentialabfall gefolgt von einem Potentialanstieg zum Mittelwert des Oxidpotentials, sobald der Kratzer durch Erneuerung des Films wieder bedeckt wird. Schließlich fiel das Potential auf den

Wert des reagierenden Metalls, d.h. auf das Korrosionspotential von Titan in 40%iger Schwefelsäure bei 60°C. Obwohl das anodische Passivierungsverfahren für praktisch jedes Titanteil anwendbar ist, sammelte man die meisten Erfahrungen mit Heiz- und Kühlschlangen, Thermoplaten, und Wärmeaustauschern. Kleine Teile wie Schlangengeröhre und Thermoplaten verlangen nur eine ziemlich einfache elektrische Einrichtung mit einem Gleichrichter, der bis zu 5 A bei 2,5–3,5 V Spannung liefern kann, und einer Batterie mit zwei Nife-Zellen. Anfangs, während sich der Film aufbaut, erfolgt ein Stromstoß, der durch ein langsames Füllen des Bades verringert werden kann. Oft ist es ratsam, die Nife-Zellen während der Anlaufzeit durch eine Hochleistungs-Kraftwagenbatterie zu ersetzen. Nachher beträgt die stetige Entladung der Batterie wahrscheinlich nur ein paar hundert Milliampere: der genaue Stromverbrauch hängt von der Säurekonzentration und der Temperatur, sowie von der Menge des zu schützenden Titans ab. In Abb. 23 und 24 ist eine typische Anordnung für anodische Passivierung dargestellt.

Bei einem größeren Titanapparat wie z.B. einem Wärmeaustauscher ist die erforderliche elektrische Anlage etwas komplizierter. Es kann sich als nötig erweisen, Kathoden mit separaten Schaltungen an beiden Enden des Rohrbündels vorzusehen, und Blinkleuchten oder ein akustisches Warnsignal können eingebaut werden, um einen Ausfall der Stromzufuhr anzuzeigen. Auch hier ist es wieder ratsam, das Anfangsstadium der Filmbildung nicht unter den schwersten Betriebsbedingungen vor sich gehen zu lassen. Dies läßt sich entweder durch eine Vorfilmbildung mit einer kalten Lösung, oder mit einer schwächeren Säurekonzentration als bei Normalbetrieb üblich, bewerkstelligen. Der Anfangsstromstoß kann hierdurch auf ein Minimum reduziert werden. Da eine anodische Passivierung ein komplettes Benetzen der zu schützenden Fläche durch die Flüssigkeit voraussetzt, kann Metall im Dampfraum nicht so einfach passiviert werden. Die ideale Anordnung besteht daher aus vertikal montierten Wärmeaustauschern mit einem Lösungszustrom vom Boden, um zu gewährleisten, daß die Titanoberflächen immer naß sind. Die zum Schutz benötigte angelegte Spannung schwankt je nach der Art der Anlage und kann bis zu 10–12 V betragen.

DURCHSCHLAGSSPANNUNG VON TITAN

Der Oxidfilm, der die Titanoberfläche bedeckt, wirkt nicht nur als Schutzschicht gegen chemischen Angriff, sondern auch als elektrische Isolierung, wenn Titan anodisch geschaltet wird. Die Strommenge, die normalerweise von einer Titananode in die Lösung fließt, ist daher sehr klein. Über bestimmten Spannungen jedoch kann der Oxidfilm als Isolator versagen, was eine schnelle Korrosion des darunterliegenden Metalls zur Folge hätte. Die Spannung, bei der dies eintritt, hängt von der jeweiligen Lösung und deren Temperatur ab, in die das Titan eintaucht. Im allgemeinen erhält man niedrige Durchschlagsspannungen in jenen Lösungen, die größere Mengen von Halogeniden enthalten, während die Werte in anderen beträchtlich höher liegen. In einer 3%igen Natriumchlorid-Lösung bei 90°C z.B. kann ein Durchschlag des Oxids schon bei 6 Volt erfolgen, während der entsprechende Wert für Schwefelsäurelösungen bei über 80 V liegt. In halogenhaltigen Medien hat steigende Temperatur eine Verringerung der Durchschlagsspannung zur Folge.

Bei in Halogenidlösungen arbeitenden, anodisch geschützten Apparaten muß daher darauf geachtet werden, daß die angewandte Spannung den Durchschlagswert für die betreffende Lösung nicht übersteigt.

Verarbeitung

Spanlose Formgebung

Wegen des vergleichsweise hohen und bei den härteren Titansorten ansteigenden Streckgrenzverhältnisses sowie des niedrigen Elastizitätsmoduls ist bei allen Umformvorgängen mit einem großen elastischen Anteil zu rechnen. Hierdurch tritt eine stärkere Rückfederung auf, so daß häufig eine Umformung bei erhöhten Temperaturen vorgezogen wird. Darüber hinaus sollten zum anrißfreien Biegen, Abkanten und Bördeln größere Radien und möglichst geringe Umformgeschwindigkeiten gewählt werden. Wenn aus konstruktiven Gründen nicht auf enge Radien und scharf abgekantete Winkel verzichtet werden kann, so ist Warmumformen oder Kaltvorformen mit anschließendem Kriechformen (hot sizing) zu empfehlen.

Wesentliche Voraussetzung für gute Umformergebnisse ist eine tragfähige und gleichmäßige Schmierung. Durch Beschichtung von Blechen mit Kunststoff-Folien und gleichzeitige Schmierung mit Tiefziehöl lassen sich wesentlich größere Ziehverhältnisse ohne Werkstoffversagen erzielen. Das Schneiden von Reintitanblechen auf Schlag- oder Rondenschere sowie das Stanzen und Lochen können mit den gleichen Werkzeugen durchgeführt werden, die auch für Stahl eingesetzt werden. Die Anlagen sollten jedoch sorgfältig gesäubert werden, um eine Verunreinigung des Titans mit Stahlteilchen oder Fremdstoffen zu vermeiden.

Warmumformung

Titanwerkstoffe weisen bereits bei niedriger Temperatur ein großes Diffusionsvermögen für Wasserstoff auf und zeigen oberhalb 700 °C eine verstärkte Zunderbildung, die mit einer Eindiffusion insbesondere von Sauerstoff in die obersten Werkstoffschichten verbunden ist. Durch die Aufnahme atmosphärischer Gase werden das Formänderungsvermögen und die Zähigkeitseigenschaften von Titan vermindert, so daß diese Einflüsse durch begrenzte Wärmzeiten und saubere Wärmöfen, vorzugsweise elektrisch oder gas- bzw. ölbeheizt mit Luftüberschuß, gering zu halten sind. Die Werkstücke dürfen den Flammgasen nicht unmittelbar ausgesetzt werden.

Besonders beim Umformen im Gesenk sind die geringe spezifische Wärme und die vergleichsweise niedrige Wärmeleitfähigkeit von Titan sowie der Wärmeausdehnungsbeiwert zu beachten. Durch die beim Erwärmen an Luft entstehenden Oxidschichten wird der hohe Reibungsbeiwert des Titans zwar herabgesetzt, doch müssen die Gleiteigenschaften durch Schmierung der Gravuren und Verwendung von schmierenden Deckschichten auf den Werkstückoberflächen verbessert werden.

Glühen und Beizen

Zur Erzielung eines weichen Zustandes wird ein rekristallisierendes Glühen nach Warmumformung von Halbzeugen oder als Zwischenglühen nach kaltem oder halbwarmem Umformen von Fertigteilen durchgeführt. Eine Spannungsarmglühung wird zum Abbau hoher Schweißspannungen mehrlagiger Schweißnähte in komplexen Konstruktionen empfohlen, besonders wenn hohe Anforderungen an die Maßhaltigkeit nach mechanischer Bearbeitung gestellt werden. Auch bei Sprengplattierungen wird die Härtesteigerung durch Verformung im Grenzbereich Titan/Stahl durch eine Spannungsarmglühung abgebaut,

Leichte Anlauffarben, die bei Temperaturen bis etwa 500 °C entstehen, lassen sich in Mischungen aus Salpeter-/Flußsäure entfernen. Für schwere Oxid- und Zunderschichten sind Strahlentzunderung oder Salzbadbeizen mit anschließendem Säurebeizen zu empfehlen.

Nach allen Glüh- und Beizbehandlungen ist der Wasserstoffgehalt vor allem im oberflächennahen Bereich zu kontrollieren.

Spanende Formgebung

Bei der Zerspanung müssen die geringe Wärmeleitfähigkeit, der niedrige Elastizitätsmodul und die hohe Zähigkeit von Titan durch folgende Maßnahmen berücksichtigt werden:

Geringe Schnittgeschwindigkeit, um örtliche Überhitzung mit Neigung zum Festfressen und zur Selbstentzündung sowie schnellen Werkzeugverschleiß zu vermeiden (Bildung von Aufbauschneiden, Reibschweiß-Schäden).

Großer Vorschub, d. h. erhöhter Spanquerschnitt, um trotz niedriger Schnittgeschwindigkeit gute Schnittleistungen und ausreichende Wärmeabfuhr sicherzustellen.

Ausreichende Kühlung mit wässrigen Lösungen von 5%igem Natriumnitrit oder Alkaliphosphat bzw. Ölemulsionen erhöhen die Schnittleistung und Werkzeugstandzeit. Für die Schneidflüssigkeit steht vorrangig die Kühlwirkung und weniger die Schmierwirkung im Vordergrund.

Robuste Maschinen und kurze, schwingungsarme Einspannung, um geringe Durchbiegung und gleichmäßigen Werkzeugeingriff sicherzustellen.

Scharfe Werkzeuge, die frühzeitig nachgeschliffen werden, um schnellem Werkzeugverschleiß vorzubeugen und glatte Oberflächen zu erzielen.

Als Schneidstoffe haben sich hochkohlhaltige Schnellarbeitsstähle oder Hartmetalle und Diamanten bewährt.

Harte Oberflächenschichten, die durch Eindiffusion von Sauerstoff entstanden sind, durch Strahlen und Beizen entfernen, um frühzeitiges Stumpfwerden der Werkzeuge zu vermeiden.

Bei Beachtung dieser Grundsätze lassen sich Titan und Titanlegierungen durch Drehen, Hobeln und Sägen ohne Schwierigkeiten spanend bearbeiten.

Wegen des unterbrochenen Spans erfordert das Fräsen besondere Erfahrung. Durch behinderte Spanabfuhr und eingeschränkte Kühlmöglichkeit sind Bohrungen großer Tiefe nur mit hohem Aufwand herzustellen. Noch größere Schwierigkeiten müssen beim Gewindebohren in Kauf genommen werden.

Richtwerte für das Drehen und das Fräsen von Titan und Titanlegierungen gehen aus den Tabellen 9 und 10 hervor.

Trennschneiden und Schleifen sind bei Titan leicht durchzuführen, sofern für ausreichende Kühlung gesorgt wird. Es sind Schleifscheiben und Bänder auf der Basis von Siliziumkarbid zu verwenden, deren Körnung nicht zu fein sein sollte, um ein Verkleben zu vermeiden. Die Schleifgeschwindigkeit ist gegenüber Arbeiten an Stahl auf Werte unter 15 m/s zu reduzieren.

Wärmebehandlung

Die Wärmebehandlung wird im allgemeinen in elektrisch- oder gasbeheizten Öfen unter oxidierender Atmosphäre in Vakuum oder unter Edelgas durchgeführt.

Richtwerte für das Drehen von Titan und Titanlegierungen

	Schnittgeschwindigkeit Cutting speed v m/min	Vorschub Feed mm	Schnitttiefe Depth of cut mm	Spanwinkel γ Grad	Freiwinkel α Grad	Neigungswinkel λ Grad	Seitenspanwinkel (bei HM) γ_F Grad
Schruppen, unterbrochen Schnitte, unstarre Schnittverhältnisse							
RT HM	30 bis 75	0,2 bis 0,4	> 2,5	0 bis - 6	6 bis 8	-4	0
SS	7,5 bis 40	0,1 bis 1,25	> 2,5	6 bis +15	5 bis 7	0 bis 5	—
LT HM	15 bis 25	0,2 bis 0,4	> 2,5	0 bis - 6	6 bis 8	-4	0
SS	3 bis 15	0,1 bis 0,4	> 2,5	6 bis +15	5 bis 7	0 bis 5	—
Vordrehen, glatter Schnitt							
RT HM	60 bis 100	0,1 bis 0,4	0,75 bis 2,5	6 bis - 6	6 bis 8	-4	0
SS	18 bis 50	0,075 bis 0,2	0,75 bis 2,5	6 bis +15	5 bis 7	0 bis 5	—
LT HM	20 bis 50	0,1 bis 0,4	0,75 bis 2,5	6 bis - 6	6 bis 8	-4	0
SS	5 bis 15	0,075 bis 0,2	0,75 bis 2,5	6 bis +15	5 bis 7	0 bis 5	—
Fertigdrehen, glatter Schnitt							
RT HM	60 bis 100	0,075 bis 0,3	0,1 bis 0,75	0 bis 15	6 bis 8	-4	0
SS	20 bis 50	0,05 bis 0,1	0,1 bis 0,75	5 bis 6	5 bis 7	0 bis 5	—
LT HM	20 bis 70	0,075 bis 0,3	0,1 bis 0,75	0 bis 15	6 bis 8	-4	0
SS	9 bis 15	0,05 bis 0,1	0,1 bis 0,75	5 bis 6	5 bis 7	0 bis 5	—
RT = Reintitan, LT = Titanlegierung HM = Hartmetallwerkzeug SS = Schnellarbeitsstahlwerkzeug							

Richtwerte für das Fräsen von Titan und Titanlegierungen

	Schnittgeschwindigkeit m/min	Zahnvorschub mm/Zahn	Schnitttiefe (Stirnfräsen) mm	Schnitttiefe (Wälzfräsen) mm
RT HM	25 bis 30	0,07 bis 0,15	> 1,25	> 2,5
SS	50 bis 60	0,1 bis 0,2	> 1,25	> 2,5
LT HM	7,5 bis 20	0,07 bis 0,15	> 1,25	> 2,5
SS	15 bis 30	0,1 bis 0,2	> 1,25	> 2,5
RT = Reintitan, LT = Titanlegierung HM = Hartmetallwerkzeug SS = Schnellarbeitsstahlwerkzeug				

Schweißbeignung und Schweißbarkeit

Die unlegierten Titansorten nach dieser Norm sind für eine Schweißung bei der weiteren Verarbeitung unter Berücksichtigung der üblichen Regeln für das Schweißen von Titan geeignet, siehe DVS Merkblatt 2713. Wenn diese beachtet werden, lassen sich Schweißnähte erzielen, die in den technologischen Eigenschaften und im Korrosionsverhalten dem Grundwerkstoff entsprechen. Titan kann wegen der Bildung spröder Phasen nicht mit anderen Werkstoffen verschweißt werden!

In der industriellen Praxis wird Titan unter Schutzgas (Reinst-Argon mindestens 99,95%) bevorzugt nach dem Wolfram-Inertgas- (WIG) und Plasma-Schweißverfahren verschweißt. Dabei sind sowohl die Nahtoberseite als auch die Wurzelseite mit Randzonen durch dem Bauteil angepaßte Argon-Schutzvorrichtungen vor dem Zutritt von Luft auch während der Abkühlung bis unter 300°C zu schützen.

Auf Sauberkeit der Schweißkanten, der Randzonen und des Schweißzusatzes ist zu achten.

Als Zusatzwerkstoff ist ein Blankdraht der gleichen Titangruppe zu verwenden. Beispiele siehe DIN 1737 Teil 1. Das WIG-Schweißen soll mit Gleichstrom und negativer Elektrode erfolgen.

Nach DIN 8528 Teil 1 ist die Schweißbarkeit nicht nur vom Werkstoff, sondern auch von den Bedingungen beim Schweißen, von der Konstruktion und den Betriebsbedingungen des Bauteils abhängig.

Widerstands-Punkt- und Rollenahtschweißen

Gut gereinigte Bleche lassen sich nach diesen Verfahren einwandfrei verbinden, da durch den Anpreßdruck der wassergekühlten Elektroden und kurze Schweißzeiten die Aufnahme atmosphärischer Gase weitgehend unterbunden wird.

Wärmebehandlung von Titan-Werkstoffen

Werkstoff-		Spannungsarmglühen		Weichglühen		Behandlung	Lösungsglühen und Warmauslagern	
Kurzzeichen	Nummer	Temperatur °C	Haltedauer	Temperatur °C	Haltedauer		Temperatur °C	Haltedauer
Ti1 Ti2 Ti3 Ti4 Ti1Pd Ti2Pd Ti3Pd TiNi0,8Mo0,3	3.7025 3.7035 3.7055 3.7065 3.7225 3.7235 3.7255 3.7105	450 bis 550/L	15 min bis 2 h	650 — 750/L	15 min bis 8 h	—	—	—
TiAl5Fe2,5	3.7110	500 bis 600/L	3 min/mm mindestens 30 min max. 4 h	700 — 850/L bis 550 langsame Abkühlung	3 min/mm mindestens 15 min bis 2 h	Lösungsglühen Warmauslagern	800 bis 920/W 480 bis 600/L	15 bis 60 min 2 bis 4 h
TiAl5Sn2,5	3.7115	550 bis 650/L	3 min/mm mindestens 30 min max. 4 h	700 — 850/L	3 min/mm mindestens 15 min bis 2 h	— —	— —	— —
TiAl6Sn2Zr4Mo2Si	3.7145	500 bis 650/L	3 min/mm mindestens 60 min	700 — 850/L bis 550 langsame Abkühlung	3 min/mm mindestens 60 min bis 8 h	Lösungsglühen Warmauslagern	900 bis 950/L 550 bis 600/L	15 bis 60 min 8 h
TiAl6V4	3.7165	500 bis 600/L	3 min/mm mindestens 30 min max. 4 h	700 — 850/L bis 550 langsame Abkühlung	3 min/mm mindestens 15 min bis 2 h	Lösungsglühen Warmauslagern	820 bis 950/W 480 bis 600/L	15 bis 60 min 2 h
TiAl6V6Sn2	3.7175	500 bis 600/L	3 min/mm mindestens 60 min max. 4 h	650 — 720/L	3 min/mm mindestens 60 min bis 4 h	Lösungsglühen Warmauslagern	820 bis 910/W 480 bis 600/L	30 bis 60 min 2 bis 8 h
TiAl4Mo4Sn2	3.7185	500 bis 600/L	3 min/mm mindestens 60 min max. 4 h	700 — 840/L	3 min/mm mindestens 60 min bis 4 h	Lösungsglühen Warmauslagern	900/L 500/L	1 h 24 h
TiAl3V2,5	3.7195	450 bis 650/L	3 min/mm mindestens 30 min	680 — 760/L	3 min/mm mindestens 60 min bis 2 h	— —	— —	— —

L Luft
W Wasser

Anhaltsangaben über Physikalische Eigenschaften von Titan

Titansorte		Dichte g/cm ³	Spezifische Wärmekapazität $\frac{J}{kg \cdot K}$			Wärmeleitfähigkeit $\frac{W}{m \cdot K}$			Mittlerer linearer Wärmeausdehnungskoeffizient $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$		Spezifischer elektrischer Widerstand $\frac{\text{Ohm mm}^2}{m}$			Relative magnetische Permeabilität — · — bei 20°C	Elastizitätsmodul kN/mm ²		
Kurzzeichen	Werkstoff-Nummer		20°C	200°C	400°C	20°C	200°C	400°C	20°C bis 200°C	200°C bis 400°C	20°C	200°C	400°C		20°C	200°C	400°C
Ti1 Ti1Pd	3.7025 3.7225	4.505	520	570	630	22,6	20,9	19,3	8,7	8,5	0,47	0,82	1,18	1,000178	108	95	82
Ti2 Ti2Pd	3.7035 3.7235	4.505	520	570	630	22,6	20,9	19,3	8,7	8,5	0,48	0,80	1,14	1,000178	110	97	82
Ti3 Ti3Pd	3.7055 3.7255	4.505	520	570	630	22,6	20,9	19,3	9,1	9,2	0,52	0,87	1,20	1,000193	108	96	82
Ti4	3.7065	4.505	540	570	630	20,1	20,1	20,5	9,4	9,5	0,55	0,88	1,22	1,000182	108	95	81

Anhaltsangaben über Zugfestigkeit bei erhöhten Temperaturen

Werkstoff-		Zugfestigkeit R_m in N/mm ² bei Temperaturen °C					
Kurzzeichen	Nummer	20	100	200	300	400	500
Ti1 F29	3.7025.10	350	280	175	140	—	—
Ti2 F39	3.7035.10	470	370	260	190	—	—
Ti3 F46	3.7055.10	560	460	340	260	—	—
Ti4 F54	3.7065.10	640	540	390	280	—	—
Ti1Pd F29	3.7225.10	350	280	175	140	—	—
Ti2Pd F39	3.7235.10	470	370	260	190	—	—
Ti3Pd F46	3.7255.10	560	460	340	260	—	—
TiNi0,8Mo0,3 F48	3.7105.10	560	460	340	260	—	—
TiAl5Fe2,5 F86	3.7110.10	1020	925	840	770	715	585
TiAl5Sn2,5 F79	3.7115.10	935	810	705	645	540	490
TiAl6Sn2Zr4Mo2Si F92	3.7145.70	1030	945	885	845	785	735
TiAl6V4 F90	3.7165.10	1000	885	775	715	640	590
TiAl6V4 F105	3.7165.70	1180	1090	1000	910	855	735
TiAl6V6Sn2 F100	3.7175.10	1140	1065	990	930	900	—
TiAl6V6Sn2 F120	3.7175.70	1315	1225	1110	1000	785	—
TiAl4Mo4Sn2 F100	3.7185.70	1170	1080	980	890	830	750
TiAl3V2,5 F62	3.7195.10	680	620	570	530	470	(345)

Festigkeitseigenschaften von unlegiertem und niedriglegiertem Titan bei tiefen Temperaturen °C, Richtwerte

Titansorte		0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ bei Temperaturen in °C N/mm ²			Zugfestigkeit R_m bei Temperaturen in C° N/mm ²			Bruchdehnung A_5 bei Temperaturen in °C %		
Kurzzeichen	Werkstoff-Nummer	-196	-70	20	-196	-70	20	-196	-70	20
Ti1 Ti1Pd	3.7025 3.7225	450	290	240	800	500	350	50	50	45
Ti2 Ti2Pd	3.7035 3.7235	700	450	330	900	630	470	25	30	35
Ti3 Ti3Pd	3.7055 3.7255	850	580	440	1000	730	560	15	20	25
Ti4	3.7065	—	—	480	—	—	640	—	—	25
TiNi0,8Mo0,3	3.7105	—	580	440	—	730	560	—	20	25

Eigenschaften einiger Titanlegierungen bei tiefen Temperaturen

Temperatur °C	Zugfestigkeit R_m bei Temperaturen in °C N/mm ²				0,2%-Dehngrenze $R_{p0,2}$ bei Temperaturen in °C N/mm ²				Bruchdehnung A_5 bei Temperaturen in °C %			
	+20	-196	-253	-269	+20	-196	-253	-269	+20	-196	-253	-269
TiAl5Sn2,5	805	1350	1580	1430	715	1160	1420	1300	16	16	25	7
TiAl6V4	930	1500	1810	1590	865	1390	1710	1530	13	13	6	6

Anhaltangaben über Physikalische Eigenschaften von Titanlegierungen

Titansorte		Dichte g/cm ³	Wärme- leitfähigkeit bei 20°C $\frac{W}{m \cdot K}$	Mittlerer linearer Wärme- ausdehnungskoeffizient zwischen 20 und 200 °C 10^{-6} °C^{-1}	Spezifischer elektrischer Widerstand $\frac{\text{Ohm mm}^2}{m}$	Elastizitätsmodul kN/mm ²		
Kurzzeichen	Nummer					20°C	200°C	400°C
TiNi0,8Mo0,3	3.7105	4,51	19,0	9,5	0,52	103	—	—
TiAl5Fe2,5	3.7110	4,45	—	9,3	—	116	—	—
TiAl5Sn2,5	3.7115	4,48	7,95	9,1	1,57	110	—	—
TiAl6Sn2Zr4Mo2Si	3.7145	4,55	5,86	9,5	1,91	114	104 ¹⁾	93 ¹⁾
TiAl6V4	3.7165	4,43	7,12	9,3	1,71	110	98 ¹⁾	84 ¹⁾
TiAl6V6Sn2	3.7175	4,54	6,50	9,4	1,57	116	108	99
TiAl4Mo4Sn2	3.7185	4,60	7,54	8,6	1,50	117	—	—
TiAl3V2,5	3.7195	4,48	8,0	9,3	1,26	103	93 ¹⁾	81 ¹⁾

¹⁾ Werte sind interpoliert