

Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von W. Küster

Band 21

Ulrich Zwicker

# Titan und Titanlegierungen

395  
'8

Reine und angewandte Metallkunde in Einzeldarstellungen

Herausgegeben von W. Köster

Band 21

Ulrich Zwicker

# Titan und Titanlegierungen

21027B/01



Springer-Verlag Berlin · Heidelberg · New York 1974.

Dr. rer. nat. **ULRICH ZWICKER**

Institutsvorstand und o. Professor, Institut für Werkstoffwissenschaften II  
(Werkstoffkunde und Technologie der Metalle), Technische Fakultät  
der Universität Erlangen-Nürnberg

Mit 387 Abbildungen

ISBN 3-540-05233-X Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York  
ISBN 0-387-05233-X Springer-Verlag New York Heidelberg Berlin

Das Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Funksendung, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Bei Vervielfältigungen für gewerbliche Zwecke ist gemäß § 54 UrhG eine Vergütung an den Verlag zu zahlen, deren Höhe mit dem Verlag zu vereinbaren ist.

© by Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg 1974. Printed in GDR

## Vorwort

Die bisherigen umfassenden Monographien über Titan und Titanlegierungen sind 1954 bzw. 1956 von K. ADENSTEDT bzw. M. K. und A. D. McQUILLAN erschienen. Seit dieser Zeit konnten die metallkundlichen Grundlagen und die anwendungstechnischen Erfahrungen wesentlich erweitert werden. Ein Teil dieser Ergebnisse ist in Großbritannien durch das Titanium Abstract Bulletin (1955–1962) der Imperial-Chemical-Industries Ltd., in der UdSSR durch „Titan und seine Legierungen“ Bd. 1–10 (bis 1963) von I. I. KORNILOV und „Titanlegierungen für die moderne Technologie“ von V. I. DOBATKIN, S. G. GLAZUNOV, I. I. KORNILOV und N. P. SAZHIN und in den USA durch R. I. JAFFEE und N. E. PROMISEL bzw. H. H. BURTE durch die Berichte über die erste und zweite internationale Titantagung 1968 bzw. 1973 veröffentlicht worden.

Die ersten Überlegungen, eine neue Beschreibung des Titans und seiner Legierungen zusammenzustellen, gingen von einer Titanforschungsgemeinschaft zwischen den Firmen DEGUSSA, Fried. Krupp G.m.b.H. und Metallgesellschaft AG aus, die von den Herren Prof. Dr. J. BÖTTCHER (DEGUSSA), Prof. Dr. E. HOUDREMONT (Fried. Krupp G.m.b.H.) und Dir. Dr. J. JAENICKE bzw. Prof. Dr. M. HANSEN (Metallgesellschaft AG) betreut wurde und in den fünfziger Jahren tätig war. Prof. Dr. W. KÖSTER gab dann den endgültigen Anstoß, eine derartige Monographie in der von ihm herausgegebenen Schriftenreihe im Springer-Verlag herauszubringen. Um die große Anzahl der Literaturstellen, die bis Ende 1972 erfaßt werden sollten, zu bewältigen und den vorgegebenen Umfang nicht zu überschreiten, wurde ein vereinfachendes Schema angewandt, in dem die Autoren nach den Anfangsbuchstaben geordnet werden. Dadurch sollte dem Leser das Auffinden der Originalliteratur erleichtert werden. Bei der großen Zahl der Veröffentlichungen ist eine kritische Auswahl sehr schwierig und zeitraubend, deshalb wird der volle Titel der jeweiligen Veröffentlichung angegeben.

Die erste Zusammenstellung erfolgte in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. W. KNORR, Essen, wobei von ihm die Grundlage für die Kapitel 1, 3, 4, 5, 9, 10, 11, 13, 16, 17 und 19 geschaffen und der Entwurf für die übrigen Kapitel mit durchgearbeitet wurde. Infolge zu starker beruflicher Inanspruchnahme und eines Übergangs vom Forschungsinstitut in den Betrieb mußte er die Mitarbeit einstellen. Verschiedene Damen und Herren haben den Entwurf durchgelesen und ihn durch wertvolle Ergänzungen verbessert, so Kap. 1, Prof. Dr. J. D. FAST, Eindhoven (Holland) und Dr. W. J. KROLL †, St. Genèse (Belgien); Kap. 2, Dir. Dipl.-

Phys. H. GRUBER, Hanau; Kap. 4, Dr. R. LÖHBERG, Erlangen; Kap. 5, Prof. Dr. TH. HEUMANN, Münster; Kap. 6, Frau Prof. Dr. J. GREWEN, Clausthal; Kap. 11, 16, 17, 18, 19 und 20, Geschäftsführer Dr. K. RÜDINGER, Krefeld; Kap. 12, Prof. Dr. A. D. McQUILLAN, Birmingham; Kap. 13 und 15, Prof. Dr. H. KAESCHE und Dipl.-Ing. Dipl.-Phys. H. BECKER, Erlangen; Kap. 16, 17 und 19, Dr. J. BREME, Erlangen. Besonders herzlicher Dank gebührt Herrn Prof. Dr. M. HANSEN, Kronberg (Taunus), der sowohl den ersten Entwurf, wie auch den Umbruch mit durchgesehen hat und dem zahlreiche Hinweise und Korrekturen zu verdanken sind. Durch die Mithilfe der Zentralbibliothek der Metallgesellschaft AG unter Leitung von Herrn Prof. Dr. C. PETERSEN, der Bibliothek der Technischen Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Oberbibliotheksrat E. STAMM und der Damen Fr. E. GREMBLER, Frau U. HOFMANN und Fr. J. KERBER, Institut für Werkstoffwissenschaften II (Werkstoffkunde und Technologie der Metalle), Universität Erlangen-Nürnberg, wurde die Beschaffung der zahlreichen Literaturstellen erleichtert und ihre Einordnung ermöglicht. Auch hierfür sei herzlich gedankt, ebenfalls dem Springer-Verlag für die Geduld, die für die zahlreichen Änderungen aufgebracht werden mußte, für die gute Betreuung während der Satzarbeiten und für die vorzügliche Ausstattung des Buches, Herrn Prof. Dr. J. D. FAST, Eindhoven; den Firmen Bölkow G.m.b.H., München; Contimet G.m.b.H. Krefeld; Dornier G.m.b.H., Friedrichshafen; Fried. Krupp G.m.b.H., Essen; Imperial Metal Industries Limited, Birmingham; Leybold-Haräus, Köln-Hanau; Metallgesellschaft AG Frankfurt; Reactive Metals, Inc. Niles, Ohio; Vereinigte Flugtechnische Werke, Bremen; dem Forschungsinstitut CERN, Genf und dem Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie, Schwäbisch Gmünd für unveröffentlichte Meßdaten und Abbildungen.

Erlangen, Frühjahr 1973

U. Zwicker

# Inhaltsverzeichnis

Einleitung .....	1
<b>1. Herstellung des Metalls .....</b>	<b>4</b>
1.1 Thermische Zersetzung der Halogenide (Jodidtitan) .....	5
1.2 Reduktion von Titan-tetrachlorid zu Schwammtitan .....	9
1.2.1 Ausgangsstoffe für die Chlorierung .....	10
1.2.2 Herstellung des Titan-tetrachlorids .....	11
1.2.3 Reduktion des Titan-tetrachlorids mit Magnesium (Kroll- verfahren) .....	13
1.2.4 Reduktion des Titan-tetrachlorids mit Natrium .....	18
1.2.5 Sonstige Reduktionsverfahren für $\text{TiCl}_4$ .....	21
1.3 Elektrolytische Herstellung von Titan .....	21
1.3.1 Oxidelektrolyse .....	22
1.3.2 Halogenidelektrolyse .....	22
1.3.3 Raffinationselektrolyse .....	25
1.4 Reduktion von $\text{TiO}_2$ .....	28
<b>2. Schmelz- und Gießverfahren .....</b>	<b>30</b>
2.1 Prüfung des Rohmetalls .....	31
2.2 Das Schmelzen im Lichtbogen mit Fremdelektrode .....	32
2.3 Das Schmelzen mit Abschmelzelektrode .....	38
2.4 Sonstige Schmelzverfahren .....	52
2.5 Formgießverfahren .....	55
2.6 Wiederverwendung von Schrott .....	57
<b>3. Pulvermetallurgie .....</b>	<b>58</b>
<b>4. Physikalische Eigenschaften .....</b>	<b>60</b>
4.1 Atomare Eigenschaften und Kristallaufbau .....	60
4.1.1 Die Gitterkonstante des Titans .....	64
4.1.2 Änderung der Gitterkonstanten des $\alpha$ -Titans durch Legierungs- zusätze .....	66
4.1.3 Änderung der Gitterkonstanten des $\beta$ -Titans durch Legierungs- zusätze .....	68
4.1.4 Struktur der Zwischenphasen bei der $\beta/(\alpha + \beta)$ -Umwandlung von Titanlegierungen .....	69
4.1.5 Mößbauerspektrum der Zwischenphasen .....	73
4.2 Elektrische und magnetische Eigenschaften .....	73
4.2.1 Elektrischer Widerstand .....	73
4.2.2 Supraleitfähigkeit .....	78
4.2.3 Hall-Konstante .....	84
4.2.4 Thermoelektrisches Verhalten .....	85
4.2.5 Magnetische Eigenschaften .....	85

4.3 Thermische Eigenschaften .....	87
4.3.1 Wärmeleitfähigkeit .....	88
4.3.2 Thermische Ausdehnung .....	89
4.3.3 Spezifische Wärme .....	91
4.3.4 Schmelz- und Umwandlungstemperatur .....	92
4.3.5 Dampfdruck, Umwandlungs-, Schmelz-, Sublimations- und Verdampfungswärme .....	94
4.3.6 Bildungswärme von Legierungen .....	95
4.4 Dichte .....	96
4.5 Oberflächenspannung .....	97
4.6 Elastizitätsmodul und Dämpfungsverhalten .....	97
<b>5. Selbstdiffusion und Diffusion von Fremdatomen .....</b>	<b>102</b>
5.1 Selbstdiffusion .....	102
5.2 Diffusion von Einlagerungselementen und Edelgasen .....	103
5.3 Diffusion von Substitutionselementen .....	107
<b>6. Verformungsmechanismus und Textur .....</b>	<b>114</b>
6.1 Verformung des hexagonalen $\alpha$ -Titans und des $\alpha$ -Titanmischkristalls	115
6.1.1 Verformungsmechanismus durch Gleitvorgänge .....	115
6.1.2 Verformungsmechanismus durch Zwillingsbildung .....	121
6.1.3 Verformungsmechanismus des kubischen $\beta$ -Titanmisch- kristalls .....	125
6.2 Verformungs- und Rekristallisationstexturen .....	126
6.2.1 Texturen des $\alpha$ -Titans und des $\alpha$ -Titanmischkristalls .....	126
6.2.2 Verformungstexturen des $\beta$ -Titanmischkristalls .....	134
<b>7. Erholung, Rekristallisation und Kornwachstum .....</b>	<b>137</b>
<b>8. Phasenumwandlung des Titans und des <math>\beta</math>- und <math>\alpha</math>-Mischkristalls von Titanlegierungen .....</b>	<b>143</b>
8.1 $\beta/\alpha$ -Umwandlung .....	148
8.1.1 $\beta/\alpha$ -Umwandlung in Titan .....	148
8.1.2 Einfluß von Legierungselementen auf die $\beta/\alpha$ -Umwandlung ..	153
8.1.3 $\alpha$ -stabilisierende Zusätze und Zusätze, die die Umwandlungs- temperatur nur wenig beeinflussen .....	161
8.1.4 $\beta$ -stabilisierende Zusätze .....	164
8.1.5 Ausscheidung des Gleichgewichts- $\alpha$ -Mischkristalls aus dem $\beta$ - Mischkristall und dem übersättigten $\alpha$ -Mischkristall (Martensit) .....	168
8.2 Bildung von Zwischenstufen bei der $\beta/\alpha$ -Umwandlung von Titan- legierungen .....	170
8.2.1 Martensitische Umwandlung .....	173
8.2.2 Bildung von Zwischenstufen aus dem instabilen $\beta$ - und dem übersättigten $\alpha$ -Mischkristall (Martensit) .....	179
8.3 Die Bildung von intermetallischen Phasen aus dem $\beta$ - oder $\alpha$ -Misch- kristall .....	189
8.4 Bildung einer Überstruktur des $\alpha$ -Mischkristalls .....	191

8.5	Bildung eines Ordnungszustandes im $\beta$ -Mischkristall .....	195
8.6	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder .....	195
<b>9.</b>	<b>Werkstoffprüfung .....</b>	<b>200</b>
9.1	Mechanische Prüfverfahren .....	200
9.1.1	Zugversuch .....	200
9.1.2	Prüfung des Kriech- und Zeitstandverhaltens .....	201
9.1.3	Kerbschlagbiegeversuch .....	201
9.1.4	Härtemessung .....	202
9.1.5	Sonderverfahren .....	203
9.2	Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung .....	204
9.3	Metallographische Prüfung .....	205
9.3.1	Probenvorbereitung .....	205
9.3.2	Ätzen .....	208
9.3.3	Mikroskopische Untersuchung .....	210
9.4	Elektronenmikroskopische Untersuchung .....	212
<b>10.</b>	<b>Mechanische Eigenschaften von Titan .....</b>	<b>214</b>
10.1	Mechanische Eigenschaften von Titan hoher Reinheit .....	214
10.2	Einfluß von Beimengungen auf die mechanischen Eigenschaften von Titan .....	218
10.2.1	Einfluß von Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenstoff und Eisen auf die mechanischen Eigenschaften .....	219
10.3	Mechanische Eigenschaften und Normvorschriften von Titan technischer Reinheit .....	223
10.4	Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften .....	231
10.5	Kriechverhalten .....	235
10.6	Dauerfestigkeit von Titan technischer Reinheit .....	242
<b>11.</b>	<b>Mechanische Eigenschaften von Titanlegierungen und von Verbundwerkstoffen .....</b>	<b>248</b>
11.1	Wirkung von Legierungszusätzen mit Löslichkeit in der $\alpha$ -Phase ...	251
11.2	Wirkung von $\beta$ -stabilisierenden Legierungselementen .....	257
11.2.1	Mechanische Eigenschaften und Wärmebehandlung von $\beta$ - und ( $\alpha + \beta$ )-Legierungen .....	258
11.2.2	Wärmebehandlung von instabilen $\beta$ - und ( $\alpha + \beta$ )-Legierungen .....	269
11.3	Einfluß von Legierungszusätzen auf die mechanischen Eigenschaften und das Kriechverhalten bei höheren Temperaturen .....	270
11.4	Technische Legierungen (Normvorschriften und Empfehlungen zur Wärmebehandlung) .....	277
11.5	Mechanische Eigenschaften von technischen Legierungen bei Raumtemperatur (ohne Dauerfestigkeit) .....	284
11.5.1	$\alpha$ -Legierungen .....	284
11.5.2	( $\alpha + \beta$ )-Legierungen .....	289
11.5.3	$\beta$ -Legierungen .....	298
11.5.4	Übersicht über den Einfluß von Beimengungen, den Einfluß der Phasenumwandlung und der Gefügeausbildung auf die mechanischen Eigenschaften von technischen Legierungen ..	302

11.5.5	Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder technischer Legierungen .....	305
11.6	Temperaturabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften von technischen Legierungen (ohne Dauerfestigkeit) .....	308
11.6.1	Mechanische Eigenschaften, Kriechverhalten, und thermische Stabilität von technischen Legierungen oberhalb Raumtemperatur .....	309
11.6.2	Einfluß von Kerben und mechanische Eigenschaften bei tiefen Temperaturen (ohne Dauerfestigkeit) .....	319
11.7	Dauer- und Betriebsfestigkeit .....	327
11.8	Mechanische Eigenschaften einiger titanreicher intermetallischer Phasen .....	335
11.9	Mechanische Eigenschaften von Verbundwerkstoffen .....	336
<b>12.</b>	<b>Wasserstoff in Titan und Titanlegierungen .....</b>	<b>338</b>
12.1	Wasserstoffaufnahme .....	341
12.2	Entfernung des Wasserstoffs .....	347
12.3	Zustandsschaubild Titan-Wasserstoff und Eigenschaften von Titanhydrid .....	350
12.4	Einfluß von Legierungselementen auf die Wasserstofflöslichkeit und den Wasserstoffpartialdruck des Titans .....	354
12.5	Wirkung des Wasserstoffs auf die mechanischen Eigenschaften von Titan und $\alpha$ -Titanlegierungen .....	355
12.6	Einfluß von Wasserstoff auf die mechanischen Eigenschaften von ( $\alpha + \beta$ )- und $\beta$ -Legierungen .....	360
12.7	Einfluß des Wasserstoffs auf die Umformbarkeit .....	367
12.8	Wirkung des Wasserstoffs auf Aushärtung und Gefügeausbildung ...	368
<b>13.</b>	<b>Korrosion in Flüssigkeiten und Reaktion mit Gasen .....</b>	<b>371</b>
13.1	Korrosion von Titan und Titanlegierungen .....	371
13.2	Passivierung .....	378
13.2.1	Passivierung in wäßrigen und anderen Lösungen und Wirkung von Inhibitoren .....	382
13.2.2	Passivierung durch vorhergehende Oxydation oder durch Fremdstrom .....	389
13.2.3	Passivierung durch Elementbildung und Kontaktkorrosion ..	394
13.2.4	Spaltkorrosion .....	396
13.3	Einfluß von Legierungszusätzen auf die Korrosionsbeständigkeit ...	397
13.4	Verhalten in Metall- und Salzschnmelzen und Metaldämpfen .....	405
13.5	Spannungsrißkorrosion .....	407
13.6	Reaktion von Titan mit sauerstoff- und stickstoffhaltigen Gasen ....	425
13.6.1	Reaktion von Titan mit Sauerstoff .....	425
13.6.2	Reaktion von Titan mit Stickstoff .....	430
13.6.3	Reaktion von Titan mit Luft und anderen Gasen .....	430
13.6.4	Reaktion von Titanlegierungen und von Titanverbindungen mit Gasen .....	431
13.6.5	Spontane Reaktion mit Gasen und Flüssigkeiten .....	433

<b>14. Verschleißverhalten</b> .....	437
14.1 Gleitverschleiß .....	437
14.2 Erosion, Kavitation und Tropfenschlagverschleiß .....	440
<b>15. Oberflächenbehandlung</b> .....	444
15.1 Entzundern und Beizen .....	444
15.1.1 Mechanisches Entzundern .....	444
15.1.2 Entzundern in Salzschmelzen .....	445
15.1.3 Säurebeizen .....	447
15.1.4 Ätzen, Glanzbeizen, elektrolytisches Polieren .....	450
15.1.5 Chemisches Fräsen .....	452
15.2 Oberflächenbehandlung mit Einlagerungselementen .....	453
15.2.1 Stickstoff .....	453
15.2.2 Sauerstoff und anodische Oxydation .....	456
15.2.3 Kohlenstoff .....	457
15.2.4 Bor .....	458
15.3 Sonstige nichtmetallische Oberflächenschichten .....	459
15.4 Metallische Oberflächenschichten .....	460
15.4.1 Chrom .....	462
15.4.2 Kupfer .....	462
15.4.3 Nickel .....	462
15.4.4 Aluminium .....	463
15.4.5 Silber, Gold .....	463
15.4.6 Platin .....	463
15.4.7 Zink, Kadmium .....	464
15.4.8 Molybdän .....	464
15.4.9 Sonstige Metalle .....	465
15.5 Oberflächenschichten aus Titan auf anderen Werkstoffen .....	465
<b>16. Halbzeugherstellung</b> .....	468
16.1 Warmumformung .....	469
16.1.1 Schmieden (einschließlich Schmieden im Gesenk) .....	471
16.1.2 Strangpressen .....	476
16.1.3 Warmwalzen .....	478
16.2 Kaltumformung .....	480
16.2.1 Walzen .....	480
16.2.2 Ziehen .....	482
16.2.3 Pressen .....	483
<b>17. Umformung von Halbzeug</b> .....	484
17.1 Tiefziehen .....	488
17.2 Streckziehen und andere Umformungsverfahren .....	489
<b>18. Spanabhebende und sonstige Bearbeitungsverfahren</b> .....	490
18.1 Spanbildung .....	491
18.2 Spanabhebende Bearbeitungsverfahren .....	492
18.2.1 Drehen .....	493
18.2.2 Bohren .....	497

18.2.3 Sägen .....	499
18.2.4 Fräsen .....	500
18.2.5 Räumen .....	503
18.2.6 Reiben, Feilen, Hobeln und Gewindeschneiden .....	504
18.3 Schleifen .....	504
18.4 Funkenerosion, chemische Abtragung .....	504
18.5 Gefahr der Selbstentzündung .....	505
<b>19. Verbindungs- und Brennschneidverfahren .....</b>	<b>506</b>
19.1 Schweißvorbereitung .....	506
19.2 Schmelzschweißverfahren .....	507
19.2.1 WIG- (Wolfram-Inertgas) und MIG- (Metall-Inertgas) Schweißen .....	508
19.2.2 Elektronenstrahlschweißen .....	514
19.3 Preßschweißen .....	515
19.3.1 Punkt- und Rollennahtschweißen .....	515
19.3.2 Widerstandsstumpfschweißen .....	516
19.3.3 Hochfrequenzschweißen .....	516
19.3.4 Kaltpreß-, Warmpreß-, Reib- und Diffusionsschweißen .....	517
19.3.5 Schweißen mit Ultraschall und mit Schockwellen .....	518
19.4 Wärmebehandlung, Prüfung und Eigenschaften von Schweißverbindungen .....	519
19.4.1 Eigenschaften von geschweißtem Titan technischer Reinheit .....	521
19.4.2 Eigenschaften von geschweißten $\alpha$ -Legierungen .....	524
19.4.3 ( $\alpha + \beta$ )-Legierungen .....	524
19.4.4 $\beta$ -Legierungen .....	527
19.4.5 Eigenschaften von Stumpfschweißverbindungen .....	529
19.5 Weichlöten .....	530
19.6 Hartlöten .....	530
19.6.1 Vorbereitungen der Verbindungsstelle und Flußmittel .....	530
19.6.2 Lote .....	531
19.6.3 Verfahren zum Hartlöten .....	533
19.6.4 Eigenschaften hartgelöteter Teile .....	534
19.7 Auskleidungen und Plattierungen .....	536
19.8 Kleben .....	537
19.9 Brenn- und Plasmaschneiden .....	538
<b>20. Anwendung .....</b>	<b>539</b>
20.1 Apparate und Geräte für die chemische und verwandte Industrie ...	541
20.2 Anwendung von Titan im Flugzeug- und Flugkörperbau .....	548
20.3 Titan als Gettermetall .....	556
20.4 Sonstige Anwendungsgebiete .....	559
<b>21. Binäre Systeme .....</b>	<b>562</b>
Ti-Ag .....	562
Ti-Al .....	563
Ti-Au .....	563

Ti-B	563
Ti-Be	564
Ti-C	564
Ti-Cd	565
Ti-Co	565
Ti-Cr	565
Ti-Cu	565
Ti-Fe	566
Ti-Ga	566
Ti-Hf	567
Ti-In	567
Ti-Mg	567
Ti-Mn	568
Ti-Mo	568
Ti-N	569
Ti-Nb	569
Ti-Ni	569
Ti-O	570
Ti-Os	570
Ti-P	570
Ti-Pd	570
Ti-Pt	571
Ti-Pu	571
Ti-Re	571
Ti-Rh	572
Ti-Se	574
Ti-Si	574
Ti-Sn	574
Ti-Ta	574
Ti-U	574
Ti-V	574
Ti-W	574
Ti-Zn	574
Ti-Zr	575
<b>22. Technisch wichtige ternäre Systeme</b>	<b>576</b>
Ti-Ag-Al	578
Ti-Al-Be	578
Ti-Al-Cr	579
Ti-Al-Cu	580
Ti-Al-Mn	581
Ti-Al-Mo	581
Ti-Al-V	585
Ti-Nb-Zr	585
Ti-Sn-V	585
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>586</b>
<b>Sachverzeichnis</b>	<b>704</b>

## Einleitung

Die Vermutung, daß in einem magnetischen Eisensand aus Cornwall eine bis dahin noch unbekannte Metallverbindung enthalten sein könnte, äußerte als erster der englische Landgeistliche GREGOR 1791, als er einen dunkel gefärbten Sand untersuchte. An eisenhaltigem Rutil aus Ungarn fand KLAPROTH 1795 ebenfalls, daß dieses Mineral zu einer noch unbekannt metallischen Substanz gehören müsse, und benannte sie Titan nach den Titanen, den Söhnen von Gaia, der Urmutter Erde [G 24]. Die Grundlage für die großtechnische Entwicklung legte die Erfindung der Reduktion des Titan-tetrachlorids mit Magnesium durch W. J. KROLL kurz vor dem zweiten Weltkrieg (vgl. Kap. 1.2.3, S. 13ff.).

Da Titan mit etwa 0,6% in der Erdkruste in Form von oxidischem Erz entweder als Rutil oder Anatas ( $\text{TiO}_2$ ) oder zusammen mit Eisenoxid als Ilmenit in großen Mengen zur Verfügung steht, sind in erster Linie Energiekosten für den Preis des Rohmetalls verantwortlich. Die komplizierten Reduktionsverfahren, die wegen der großen Affinität von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff zu Titan notwendig sind, erfordern einen hohen Energiebedarf. Eine Senkung der Energiekosten kann sich deshalb auf den Preis des Rohmetalls günstiger auswirken als bei anderen Metallen.

Während in der Bundesrepublik keine abbauwürdigen Vorkommen an Rutil und Ilmenit vorhanden sind, liegen im übrigen Europa die wichtigsten Lagerstätten in Norwegen und in der UdSSR. In Amerika werden große Vorkommen in Kanada, in den USA und in Brasilien abgebaut. Für die Titangewinnung in Japan verwendet man neben Importen dort vorkommende ilmenithaltige Sande. In Australien, Malaya und Indien werden ebenfalls Rutil und Ilmenit gewonnen. Bedeutende Lagerstätten in Afrika befinden sich in Ägypten, Senegal, Sierra Leone, Elfenbeinküste, Ghana, Südafrika und Madagaskar [B 10, G 24, N 19, S 23c].

Titan und seine Legierungen haben in den Jahren 1950–1955 den Schritt vom Laboratorium in die industrielle Anwendung getan. Diese rasche Entwicklung war durch eine Förderung von seiten interessierter staatlicher Stellen, insbesondere in den USA, in der UdSSR, in Großbritannien und in Japan möglich, die Industrie und Forschung durch entsprechende Aufträge in die Lage versetzten, die notwendige Entwicklungsarbeit zu leisten. Der Übergang zur industriellen Produktion erforderte neuartige Reduktions- und Schmelzverfahren, die jetzt auch für andere Metalle und Legierungen angewandt werden. Den entschei-

denden Impuls gab der Flugzeugbau. Später sind chemische Industrie, Raumfahrt und weitere Anwendungsgebiete hinzugekommen.

Die Produktionskapazität für Schwammtitan, das poröse Rohmetall, das in den Reduktionsanlagen (vgl. Kap. 1.2; S. 9ff.) erzeugt und durch Schmelzen (vgl. Kap. 2, S. 30ff.) in eine kompakte Form über-

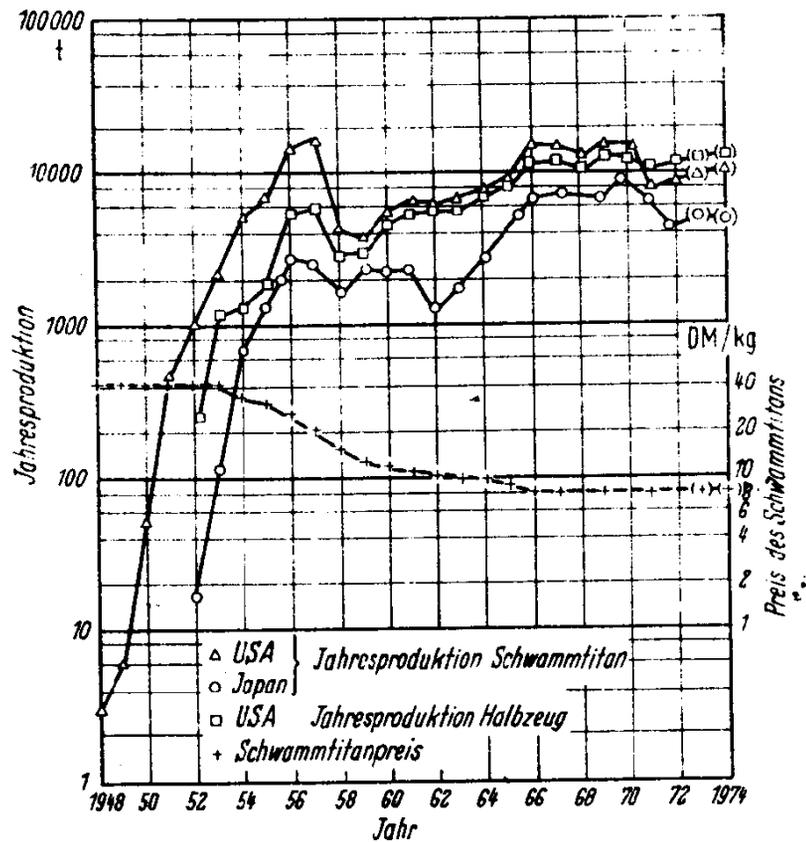


Abb. 0.1 Jahresproduktion von Schwammtitan und Titanhalbzeug in verschiedenen Ländern und Änderung des Rohmetallpreises (Werte in Klammern sind Schätzungen) [I 2a, N 19, C 17 f, M 1b, H 30a, T 9a, S 39b].

führt wird, betrug Ende 1972 etwa 50000 t in der UdSSR (nach japanischen Schätzungen), 21800 t in den USA, 13800 t in Japan und 3000 t in Großbritannien. Die Jahresproduktion betrug 1972 in den USA etwa 8000 t, in Japan 4080 t und in Großbritannien etwa 1000 t [S 39b]. In der Abb. 0.1 ist der zeitliche Verlauf der Produktion an Schwammtitan in den USA und in Japan, der Herstellung von Halbzeug in den USA, ferner des Preises des Schwammtitans wiedergegeben. Die Produktion war sehr stark von Staatsaufträgen abhängig. So wurden 1957 von der Regierung der USA Staatsaufträge für den Flugzeugbau zurückgezogen und 1969/70 die Herstellung von Überschallflugzeugen für den zivilen Luftverkehr nicht mehr unterstützt. Gleichzeitig war der Bau von Passa-

gierflugzeugen und der Bedarf für die Raumfahrt zurückgegangen [*R 92b, R 92c, L 34f, H 30a, S 39b*]. Die Weltproduktion an Halbzeug wurde für 1970 auf etwa 30000 t/Jahr geschätzt und dürfte 1973 höher liegen. In den USA wurden 1972 etwa 10500 t (Anteil Luft- und Raumfahrt etwa 85 %) und in Westeuropa etwa 3500 t (Anteil Luft- und Raumfahrt 60–70 %), davon in der Bundesrepublik etwa 1000 t (Anteil Luft- und Raumfahrt 50–60 %) Halbzeug hergestellt [*M 1b, H 57c, T 9a, R 77a, M 80e, I 10a, S 39b*]. Mit dem fallenden Preis für das Rohmetall auf unter 1/4 des Preises von 1953 hat der zivile Verbrauch zugenommen. Durch eine rationellere Fertigung sinken auch die Verarbeitungskosten. Dadurch werden weitere Anwendungsgebiete erschlossen.

Wegen seines niedrigen spezifischen Gewichtes bei gleichzeitig hoher Festigkeit und wegen seiner in vielen Medien ausgezeichneten Korrosionsbeständigkeit werden Titan und Titanlegierungen hauptsächlich in der Luft- und Raumfahrt und in zunehmendem Maße in der chemischen Industrie und verwandten Industriezweigen wie z. B. Meerwasseraufbereitung verwendet. Die Tatsache, daß  $\text{TiO}_2$  im Überfluß in Erzen vorhanden ist, die Wahrscheinlichkeit, daß Energiekosten fallen und Reparaturkosten steigen werden, dürften Veranlassung dafür sein, daß Titan und seine Legierungen in Zukunft in vielen Bereichen wirtschaftlicher werden und sich damit die Anwendungsgebiete ausweiten können. In der Verarbeitungstechnik sind z. B. die Pulvermetallurgie, die Gießverfahren und Verbundwerkstoffe sowohl im Laboratorium wie auch in der Praxis noch wenig untersucht worden, so daß auch in diesen Bereichen mit dem besseren Verständnis und der Kenntnis hochspezialisierter Techniken weitere Entwicklungen zu erwarten sind. Eine geschätzte Zuwachsrate von 5–9,5 % [*S 39b*] dürfte deshalb möglich sein.

## 1. Herstellung des Metalls

Die Übergangsmetalle der 4. und 5. Gruppe des Periodensystems besitzen eine hohe Löslichkeit für Sauerstoff und Stickstoff, wobei das metallische Aussehen erhalten bleibt, das Formänderungsvermögen aber mit zunehmendem Gehalt dieser Beimengungen verlorenght. Bei den ersten Versuchen, metallisches Titan herzustellen, ist wegen der



Abb. 1.1 Titan aus verschiedenen Herstellungsverfahren [M 706, I 86]. Links: Jodidtitan; Mitte: Schwammtitan; rechts: Elektrolyttitan

hohen Affinität dieser Elemente zu Titan meist ein sauerstoffhaltiges Metall mit geringem Formänderungsvermögen entstanden. Bis etwa 1925 hat man deshalb geglaubt, daß Titan bei Raumtemperatur nicht verformbar sei. Erst durch die Entwicklung neuer Reduktionsverfahren, zunächst im Laboratorium und später auch im technischen Maßstab, die gestatteten, ein reineres Metall herzustellen, wurde erkannt, daß Titan zu den gut kaltverformbaren Metallen gehört. Für die technische Anwendung des Titans ist es notwendig, die Gehalte an Sauerstoff und Stickstoff so niedrig zu halten, daß eine Verarbeitbarkeit gewährleistet ist. Sehr reines Titan ( $\geq 99,9\%$ ) wird mit Hilfe eines Raffinationsprozesses durch thermische Zersetzung von Titanjodid, das aus Rohtitan und Jod gebildet wurde, hergestellt (Jodidtitan). Titan technischer Reinheit wird durch Reduktion von Titan-tetrachlorid mit Magnesium oder Natrium in großem Maßstab gewonnen. Dieses Titan wird wegen seines porösen Aussehens als Schwammtitan bezeichnet. Auch durch Elektrolyse kann sehr reines Titan hergestellt werden (Elektrolyttitan). Die Abb. 1.1 zeigt die Form des bei den verschiedenen Herstellungsverfahren gebildeten Metalls.

### 1.1 Thermische Zersetzung der Halogenide (Jodidtitan)

Die erste Beschreibung eines Raffinationsverfahrens für Titan durch thermische Zersetzung von Titanjodid an einem hoch erhitzten Kerndraht wurde 1925 [4 38] veröffentlicht und dabei auf das gute Formänderungsvermögen des sogenannten Jodidtitans hingewiesen. Bei diesem Verfahren wird Rohtitan (z.B. Schwammtitan) durch Umsetzung mit Jod in Jodid überführt, das an einem heißen Draht durch Disproportionierung wieder zersetzt wird, wobei sich ein wesentlich reineres Titan abscheidet. Das Verfahren der thermischen Zersetzung ermöglicht hauptsächlich, Gehalte an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff zu entfernen. Metallische Beimengungen können, soweit sie flüchtige Jodide bilden, in das Jodidtitan übergehen, wenn auch meistens in viel geringeren Gehalten als sie im Rohtitan enthalten waren.

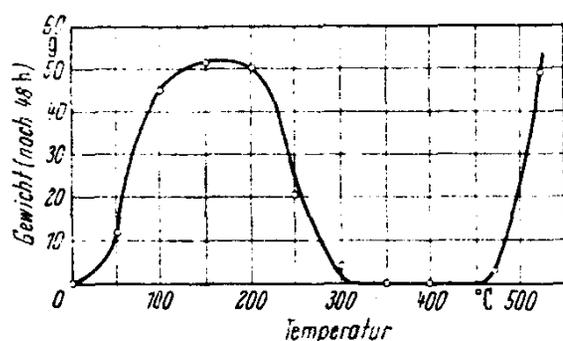


Abb. 1.2 Einfluß der Rohtitan-temperatur auf die abgeschiedene Menge von Jodidtitan bei konstanter Drahttemperatur (1300°C, 48 Std. Anwachzeit, Rohtitan grobkörnig) [F 5].

1939 wurde erstmals berichtet, daß die Temperatur und Korngröße des Bodenkörpers aus Rohtitan einen großen Einfluß auf die Abscheidung an einem Draht hatte, der eine konstante Temperatur von 1300 °C aufwies. Wie Abb. 1.2 zeigt, fand bei grobkörnigem Rohtitan nur bei Temperaturen zwischen 60 und 300 °C, mit einem Maximum bei 175 °C, und oberhalb 460 °C eine Abscheidung statt. Bei feinkörnigem Rohtitan mit großer Oberfläche trat sie nur bei Temperaturen über 460 °C auf. Dieses unterschiedliche Verhalten wird durch die Gleichgewichtspartialdrucke der Jodide verursacht. Bei niedriger Temperatur, z.B. 100–200 °C, wird kein Gleichgewicht mit dem überschüssigen Rohtitan erreicht, es sei denn, daß das Titan so feinkörnig ist, daß eine rasche Umsetzung mit dem Jodid stattfinden kann. Bei feinkörnigem Rohtitan bildet sich nach kurzer Zeit nichtflüchtiges Titandijodid, wodurch die Reaktion zum Stillstand kommt. Bei grobkörnigem Titan ist dagegen an der Oberfläche Jod im Überschuß vorhanden. Es entsteht leicht flüchtiges Titantetrajodid, das am Zersetzungsdraht dissoziiert, wobei sich Titan auf dem Draht niederschlägt und das frei werdende