

Факултет инжењерских наука

Универзитета у Крагујевцу



Назив студијског програма: Машинско инжењерство

Ниво студија: Основне академске студије

Модул: Енергетика и процесна техника

Предмет: Машински материјали

Број индекса: 64/2010

Милутиновић М. Јелена

ТИТАН И ЊЕГОВЕ ЛЕГУРЕ

завршни рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. **Проф. др Драган Адамовић - ментор**

2. _____

3. _____

Датум одбране: _____

Оцена: _____

У оквиру овог завршног рада кандидат треба да да преглед развоја и употребе титана и његових легура. На почетку дати историјски развој титанових материјала. У даљем делу рада описати њихову класификацију и својства, као и методе добијања. Затим описати различите његове легуре и њихову обрадивост. На крају дати примере примене титана и његових легура.

Оквирни садржај рада:

1. Увод
2. Титан кроз историју
3. Особине титана
4. Добијање титана
5. Легуре титана
6. Обрадивост титана и његових легура
7. Примена титана и његових легура у пракси
8. Закључак
9. Литература

Препоручена литература:

- [1]. G. Lutjering, J. C. Williams: Titanium, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2007.
- [2]. Ćorić D., Filetin T.: Materijali u vazduhoplovstvu, Interna skripta, FSB, Zagreb, šk. god. 2010./2011
- [3]. C. Kim and M.L. Holly: Low Cost Titanium for Automobiles, GM Research and Development Center 10 (2006) 618.
- [4]. F.H. Hayes, H.B. Bomberger, F.H. Froes, H. Burte: in Titanium Current Status and Future Developments, Eds. F.H. Froes, D. Eylon and H.B. Bomberger, ITA, 1985, p. 19.
- [5]. F. H. Froes, H. Friedrich, J. Kiese, D. Bergoint: Titanium in the family automobile: the cost challenge, JOM, Volume 56, Issue 2, February 2004, pp 40-44
- [6]. TITANIUM ALLOY GUIDE, RMI Titanium Company, (www.RMITitanium.com), 2000.
- [7]. I. Cvijović-Alagić, M. Rakin: Integritet biomedicinskih implanta od legura titana (prvi deo), INTEGRITET I VEK KONSTRUKCIJA Vol. 8, br. 1 (2008), str. 31–40
- [8]. М., Јовановић, Д., Адамовић, В., Лазић, Н. Ратковић: Машински материјали, универзитетски уџбеник, Машински факултет у Крагујевцу, Крагујевац, 2003

У Крагујевцу, марта 2013.

Ментор:
Проф. др Драган Адамовић

Резиме

У овом раду се може боље упознати хемијски елемент титан, где и када је откривен, како се овај јако битан метал добија као и његове физичке и механичке особине. Описана су једињења титана, њихове особине. У раду су детаљније објашњене легуре титана и технике којима се титан може обрађивати. Дат је преглед могућности коришћења титана и његових легура у биомедицинске сврхе, ваздухопловној и аутомобилској индустрији.

Кључне речи: титан, титанове легуре.

Abstract

In this paper may be more familiar chemical element titanium, where and when discovered, as the metal gets very important as well as its physical and mechanical properties. Described are compounds of titanium, our properties. The paper further explained titanium and titanium techniques can be processed. The possibilities of use of titanium and its alloys in biomedical purposes, aerospace and automotive industries.

Keywords: titanium, titanium alloy.

САДРЖАЈ

1. Увод	3
2. Титан кроз историју	4
3. Особине титана.....	5
3.1. Физичка и хемијска својства титана.....	5
3.2. Особине важних једињења титана.....	8
3.2.1. <i>Оксиди</i>	8
3.2.2. <i>Титанова киселина</i>	9
3.2.3. <i>Титанати</i>	9
3.2.4. <i>Сулфати</i>	9
3.2.5. <i>Хлориди</i>	10
3.2.6. <i>Јодиди</i>	10
3.2.7. <i>Флуориди</i>	10
3.2.8. <i>Карбиди и нитриди</i>	10
3.3. Корозивне и механичко - биолошке особине титана.....	11
4. Добијање титана	12
4.1. Налазишта титана.....	12
4.2. Поступак добијања титана.....	14
4.3. Топљење титана.....	15
5. Легуре титана	16
5.1. Технички чист титан	16
5.2. Особине титанових легура	17
5.3. Врсте титанових легура	18
5.4. Алфа титанове легуре	22
5.5. Алфа + бета титанове легуре.....	23
5.6. Бета титанове легуре	24
5.7. Подела титанових легура према намени.....	24
5.7.1. <i>Легуре опште сврхе</i>	25
5.7.2. <i>Легуре за лимове</i>	25
5.7.3. <i>Легуре механички отпорне на високе температуре</i>	26
6. Механички и хемијски третман титана.....	27
6.1. Механички третман титана	27
6.1.1. <i>Ковање</i>	27
6.1.2. <i>Истискивање</i>	27
6.1.3. <i>Топло и хладно обликовање</i>	28
6.1.4. <i>Обрада одвајањем честица</i>	28
6.1.5. <i>Заваривање</i>	28
6.1.6. <i>Резање</i>	29
6.1.7. <i>Металургија праха (синтеровање)</i>	29
6.1.8. <i>Ливење</i>	30
6.2. Хемијски третман титана.....	30
7. Примена титана и његових легура у пракси.....	31
7.1. Области примене титана.....	31
7.2. Примена титана у биомедицини	32

7.3. Примена титана у стоматологији.....	36
7.4. Примена титана у аутомобилској индустрији	37
7.5. Употреба титанових легура у ваздухопловној индустрији.....	Error! Bookmark not defined.
7.6. Примена титанових превлака.....	41
7.6.1. Примена титан нитрида TiN	41
7.6.2. Примена титан карбо-нитрид ($TiCN$) превлака	42
7.6.3. Примена титан алуминијум нитрид ($TiAlN$) превлака	43
7.6.4. Примена титан алуминијум карбо-нитрид ($TiAlCN$) превлаке	44
8. Закључак	45
Литература:.....	46

1. Увод

Једна од основних подела метала је на црне и обојене метале, при чему се под црним металима не подразумева само гвожђе, већ група метала.

Црни метали имају тамно сиву боју, високу температуру топљења, релативно високу тврдоћу. У групу црних метала спадају: феро метали, тешко топљиви метали, уранови метали, ретки (земни) метали.

Феро метали су: гвожђе, кобалт, никл и манган. Кобалт, никл и манган су често додатни елементи легурама гвожђа, или су основни елемент код високо легираних челика.

Тешко топљиви метали имају температуру топљења већу од температуре топљења гвожђа (1539°C). Ови метали се употребљавају као легирајући елементи челика или као основни елементи код неких челика.

Уранови метали употребљавају се углавном за легуре намењене за атомска постројења.

Ретки (земни) метали као то су: лантанијум, неодијум, празеодијум и др., названи су заједничким именом лантаноиди. Ови метали имају врло слична хемијска својства, али прилично различита физичка својства, рецимо температуре топљења. У природи се налазе заједно, тешко их је раздвојити, па се легурама додају као смеша метала.

Обојени метали имају карактеристичну црвену, жуту или белу боју, одликују се малом тврдоћом, високом пластичношћу, ниском температуром топљења.

Обојени метали се могу поделити на: лаке метале, племените метале и лако топљиве метале.

Лаки метали су: алуминијум, магнезијум и берилијум. Одликују се малом густином, што их са другим добрим својствима чини најперспективнијим металима.

Племенити метали су: сребро, злато и метали платинске групе. Одликују се високом постојаношћу према корозији. У ову групу сврстан је и полуплеменити метал бакар.

Лако топљиви метали су: титан, цинк, олово, бизмут и други. Представљају веома значајне метале с обзиром на њихову веома добру отпорност према корозији и отпорност на високе температуре.

Титан је метал, много лакши од челика. Откривен је крајем 18. века. Није пронађен у природи у слободном стању већ као оксид. Највише га има у минералима рутил и илменит.

Основне особине титана су: велика отпорност на корозију, отпорност на повишене температуре, мала еластичност на собним температурама. Његове механичке особине зависе од количине и врсте примеса јер оне утичу на повећање чврстоће, а смањују пластичност и жилавост. Титан има већу чврстоћу од алуминијума.

Производња титана је почела много касније, тек 1950. године јер је постојала тешкоћа у одвајању овог метала од кисеоника. Овај процес је јако скуп. Због особине биокompatбилности и електропроводљивости нашао је велику примену у медицини. Висока чврстоћа при малој густини му је дала значајно место у изради авиона. Титан се примењује и у изради алата, украсних предмета, спортских реквизита, делова породичних аутомобила и аутомобила за спортске трке.

2. Титан кроз историју

Грчка реч *titanos* значи бела земља, према којој су добили име синови Геје и Урана, богова из грчке митологије. Титани су били бели људи који су владали веком легендарног златног доба, а по њима је хемијски елемент добио своје име.

Елемент титан открио је енглески минералог William Gregor 1791. год. у црном магнетитном песку притоке Менакен у забаченом селу у Cornwallu на југозападу Енглеске. Пажњу му је привукао црни песак на обали којег је привлачио магнет. Анализирао га је и закључио да се састоји од две компоненте, два метална оксида. Један је био железни оксид који је показивао магнетна својства, док други није. Схватио је да се ради о новооткривеном металу, нови елемент је тада назван менакенит.

Четири године касније, 1795. немачки хемичар Martin Heinrich Klaproth, испитивајући минерал рутил установио је да тај минерал представља у ствари оксид неког новог елемента, кога је назвао титан. Неколико година касније доказана је идентичност менакенита и титана.

Ни Gregor, ни Klaproth нису доживели да виде чист метал, јер титан није могуће издвојити из његове оксидне руде загревањем са угљеником. Поступком загревања уклони се кисеоник, а титан даљим загревањем за себе веже угљеник, тако настаје нови спој титанов карбид.

Чист титан је добијен тек 1910. године, дакле 120 год. после проналаска (99,8%) загревањем тетрахлорида и металног натријума под високим притиском у затвореној посуди. Тада почиње, мада врло скромно, и примена титана како у виду хемијских једињења, тако и у виду метала и као додатак појединим легурама.

У раним 1900-им, минерал титан је првенствено коришћен у железници и као стабилизатор лука у електричним лампама. Комерцијална производња релативно чистог TiO_2 није почела све до раних 1940-их, и комерцијална производња метала титана је почела убрзо након тога.

У годинама II светског је порастао интерес за титаном као конструкционим материјалом. Тада и надаље је дошло до усавршавања поступака за индустријску производњу титанових једињења, легура и чистог метала. Чист титан у другој половини 20. века је нашао примену, због некорозивних својстава, мале масе и велике чврстоће, лаке обраде и задржавања својстава при високим температурама. Дакле, нагли пораст производње титана и легура на његовој основи наступио је педесетих година прошлог века, када је осетно порасла потражња за лаким конструкционим материјалима високог квалитета. За таквим материјалима првенствено је заинтересована војна индустрија, код које уштеда од 1 kg тежине мотора, одговара смањењу 8-10kg укупне тежине.

3. Особине титана

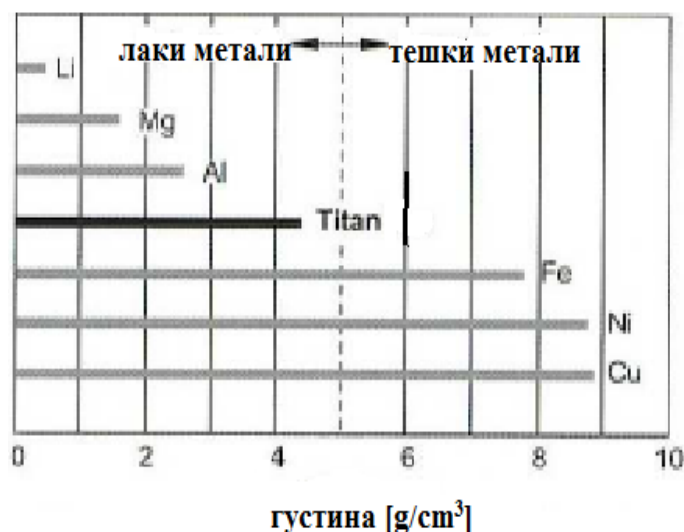
3.1. Физичка и хемијска својства титана

Титан (Ti, latinski titanium) је метал IVB групе, много лакши од челика. То је хемијски елемент, симбол Ti, атомског броја 22, атомске масе 47,867 и релативне густине 4506 kg/m^3 . Припада групи прелазних метала за које је карактеристично више валентних стања, тако да титан има различите валенце које се јављају у дво-, тро-и тетра-валентном стању. У литератури се помињу облици од више тетравалентног стања, али никад нису доказани. У природној изотропној смеси титан има пет стабилних изотопа, а познати су и нестабилни радиоактивни изотопи.

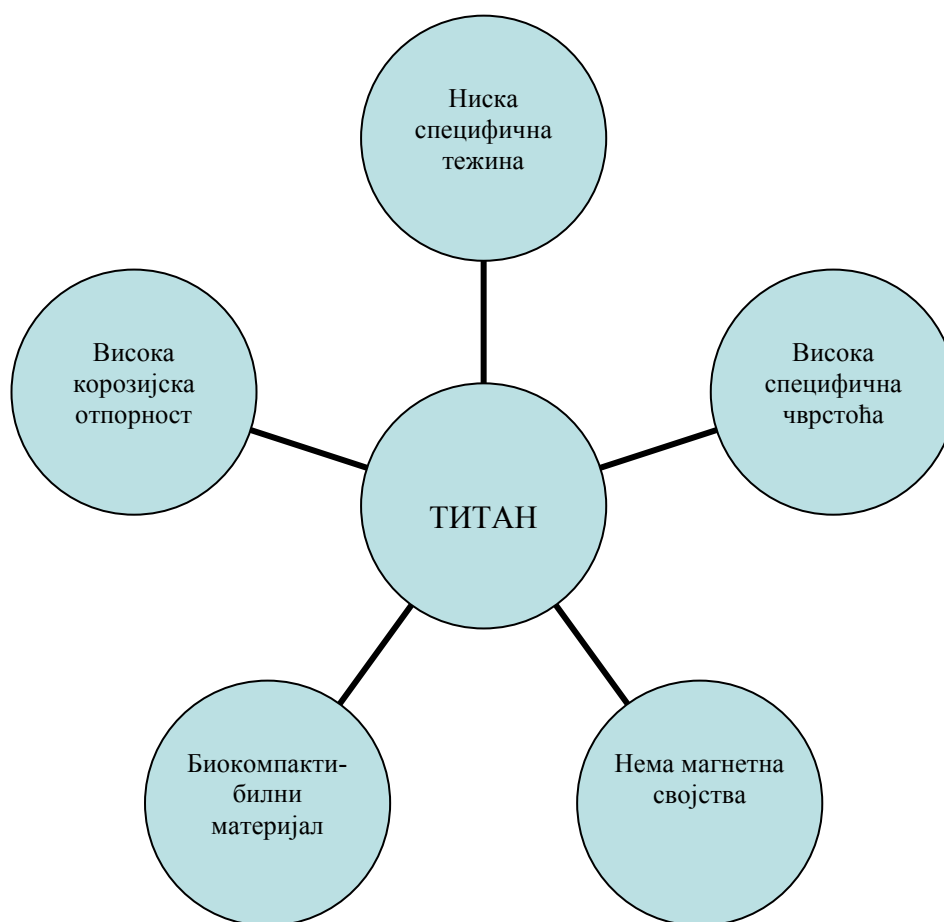


Слика 3.1 Кристал титана добијен van Arkel - de Boer поступком

Титан је сребрнasto бели метал (слика 3.1) немагнетних својстава и врло важан технички материјал. У хладном стању је крт и може се претворити у прах, а загрејан до ужарености је кован и лако се извлачи у жицу. Важан је технички материјал и употребљава се у конструкцијске сврхе, јер поседује својства нерђајућег челика, велику механичку чврстоћу, добру жилавост и одличну корозијску постојаност. Титан није добар проводник топлоте и електрицитета. Проводност титана далеко је мања од бакра, чврстоћа му је једнака чврстоћи челика и два пута већа од чврстоће алуминијума, а густина дупло мања од густине челика. На слици 3.2 видимо да је густина титана већа од густине гвожђа, никла и бакра, а мања од густине алуминијума, магнезијума и литијума.



Слика 3.2 Густина титана у односу на друге метале



Слика 3.3 Важне особине титана

На слици 3.3 су истакнуте најбитније особине метала титана.

У незагрејаном стању титан не реагује с аноrganским киселинама и врућим базама, али се при повишеној температури отапа у концентрованој флуоридној, хлороводоничној, сумпорној и фосфорној киселини. Корозивно дејство сумпорне киселине најјаче је при њеном уделу од 80%. При повишеној температури титан реагује са четири органске киселине: мрављом, оксалном, трихлоросцентном и трифлуоросцентном киселином.

Његово хемијско понашање показује многе сличности са силицијумом и са цирконијумом. У воденим растворима нарочито код нижих оксидационих стања има сличности са растворима хрома и ванадијума. Чист титан није растворљив у води, али је растворљив у концентрованим киселинама.

Титан, цирконијум и хафнијум припадају четвртој групи прелазних елемената. Цирконијум и хафнијум показују већу међусобну сличност у односу на титан. Заједничка електронска конфигурација им је $(n-1)d^2ns^2$ са два неспарена електрона у одговарајућим d -орбиталама. Тачка топљења и кључања ових елемената расте у групи према доле што је у складу са јачином између везе атома у елементарном стању. Прва енергија јонизације код сва три елемента је прилично ниска, међутим велике вредности за четврту енергију јонизације, заједно са осталим енергијама, показују да се реално не може очекивати постојање јона с четири позитивна протона и не постоје ни код једног од ових елемената нити у четвртом агрегатном стању, нити у воденим растворима. Према стандардним редокс-потенцијалима претпоставило би се да су ови елементи јако реактивни. Међутим,

ови елементи, посебно титан, лако прелазе у пасивно стање и отпорни су према разним корозијским утицајима.

Титан је због својих механичких и хемијских својстава често називан металом будућности. У односу на остале уобичајене хемијске материјале је скуп метал. Врло је отпоран у срединама у којима се може створити пасиван филм, а за то су довољна и слаба оксидациона средства. Нестабилан је у срединама које отапају оксидациони слој. Титан врло лако електрохемијски реагује што долази до изражаја у његовој одличној корозијској отпорности на условима у атмосфери, слаткој и сланој води, растворима, соли, разређеним растворима киселина и база. Корозијска отпорност је резултат настајања површинског оксидног слоја, који ствара баријеру за даљи напредак корозије. Титан оксидише споро на температурама мањим од 249 °C. Брзина оксидације се повећава са порастом температуре. Титан је отпоран на влажни хлорни гас, хлорне растворе, оксидне киселине и на већину органских киселина на собној температури. Концентрисана хлороводонична и сумпорна киселина доводе до стварања тачкасте корозије на површини титана. Потенцијал реаговања титана је већ код $E = -0,4 \text{ eV}$, тако да се реакција постиже већ врло slabим оксидационим средствима. Због мале густине титана произилази велики однос механичке отпорности и масе, а разлог томе је примена у ваздухопловству и ракетној индустрији.

Титан и његове легуре су затезне чврстоће од 250 до 700 N/mm². Титан има температуру топљења од 1668 °C. Има низак коефицијент линеарног ширења. Титан подноси све екстремне услове захваљујући слоју титановог оксида који се тренутно створи на површини метала. Дебљина слоја у почетној фази је од 1 до 2nm, али након четири године може порастати и до 25nm. Вредности основних физичких особина титана су дате у табели 1.1.

Табела 3.1 Физичке особине титана

Физичке особине титана	
симбол	Ti
Атомски број	22
Кристална структура	хексагонална густо пакована решетка
Параметар решетке, nm	a=0,29503 c=0,46831
Атомска маса	47,90
Радијус атома, R _a , nm	0,147
Радијус јона, R _i , nm	0,068
Термо-физичке особине титана	
Температура топљења, T _t , °C	1668
Специфична топлота, c, J/kgK	528-594
Коефицијент линеарног ширења, $\alpha \cdot 10^6$, 1/°C	8,5-8,8
Термичка проводност, λ , W/mK	15,0-15,4
густина, ρ , g/cm ³	4,51
Механичке особине титана	
Затезна јачина R _m , MPa	270-600
Издужење, A ₅ , %	25-50
Тврдоћа, HB	115
Модул еластичности, E, MPa	110000
пластичност	врло добра

Разлике у чврстоћи разних врста титана су повезане са количином азота и угљеника коју тај метал садржи. Као и код већине елемената, хемијске особине титана се могу значајно мењати кад се праве легуре које се комерцијално производе.

Означавање комерцијалних титанових легура у америчким корпорацијама: Mallory-Sharon, TMCA, AMS, ASTM дато је у табели 1.3.

Табела 3.2 Комерцијалне титанове легуре и њихово означавање у корпорацијама

Номинални састав (%)	Mallory-Sharon ¹	TMCA ²	AMS ³	ASTM ⁴
Алфа титанове легуре				
Ti-5Al-2,5Sn	MST-5Al-2,5Sn	Ti-5Al-2,5Sn	4926	B-265-58TGr6
Ti-6Al-4Zr-1V	-	Ti-6Al-4Zr-1V	-	-
Ti-8Al-1Mo-1V	-	Ti-8Al-1Mo-1V	-	-
Ti-8Al-2Cb-1Ta	MST-821	-	-	-
Ti-8Al-8Zr-1(Cb-Ta)	MST-881	-	-	-
Ti-7Al-12Zr	-	-	-	-
Алфа-бета титанове легуре				
Ti-3Al-2,5V	MST-3Al-2,5V	-	-	-
Ti-5Cr-3Al	MST-3Al-5Cr	-	4927	-
Ti-2Fe-2Cr-2Mo	-	Ti-140A	4923	-
Ti-8Mn	MST-8Mn	-	4908A	B-265-58TGr7
Ti-4Al-4Mn	MST-4Al-4Mn	-	4925A	-
Ti-4Al-3Mo-1V	-	Ti-4Al-3Mo-1V	-	-
Ti-4Al-4Mo-4V	-	Ti-4Al-4Mo-4V	-	-
Ti-5Al-2,75Cr-1,25Fe	-	-	-	-
Ti-5Al-1,5Fe-1,4Cr-1,2Mo	-	Ti-155A	4929	-
Ti-6Al-4V	MST-6Al-4V	Ti-6Al-4V	(4911) (4928)	B-265-58TGr5
Ti-7Al-4Mo	-	Ti-7Al-4Mo	-	-
Ti-16V-2,5Al	MST-16V-2,5Al	-	-	-
Бета титанове легуре				
Ti-13V-11Cr-3Al	B-120VCA	Ti-13V-11Cr-3Al	-	-

3.2. Особине важних једињења титана

3.2.1. Оксиди

Титан образује три оксида: TiO_2 , Ti_2O_3 и TiO . Осим ових познати су и оксиди променљивог састава, у којима се налазе атоми титана различите валентности, као нпр. Ti_3O_5 . Виши титанов оксид је амфотеран, док су нижи оксиди базног карактера.

TiO_2 је један од најважнијих продуката прераде титанових руда. Чист оксид је беле боје. У природи се налазе у виду три минерала: рутила, анатаза и брукита, који представљају алотропске модификације титандиоксида. Најстабилнији од њих је рутил. Титан диоксид је практично нерастворан у води и разблаженим киселинама. Он се раствара у концентрованој сумпорној, соној и азотној киселини. У киселим растворима титан се налази у облику катјона Ti^{+4} или образује двовалентне катјоне Ti^{+2} -титанил јоне. При топљењу титандиоксида у алкалијама образују се соли титанове киселине-титанати.

Ti_2O_3 је прах тамно плаве боје. Може се добити редукцијом TiO_2 водоником при 1100-1200 °C или угљеником при 1350-1400 °C. Ti_2O_3 је мало растворан у води. У сумпорној

¹ Америчка корпорација формирана удружењем P. R. Mallory Company and Sharon Steel Company

² Америчка корпорација за производњу метала титана

³ Ваздухопловна спецификација материјала

⁴ Америчко удружење за тестирање материјала

киселини при загревању раствара се, образујући виолетни раствор сулфата тровалентног титана.

TiO је супстанца златножуте боје са металним сјајем. Добија се загревањем смеше $\text{TiO}_2 + \text{Ti}$ у вакууму при 1550°C , а такође и редукцијом TiO_2 магнезијумом, алуминијумом и угљеником. TiO је нерастворан у води. У сумпорној и соној киселини оне реагује са издвајањем водоника и образовањем тровалентног титана.

3.2.2. Титанова киселина

При неутрализацији сулфатних или хлоридних раствора, који садрже титан, на хладно испада бела ортотитанова (или α титанова) киселина H_4TiO_4 . При неутрализацији на топло или при дужем стању ортотитанова (или α -титанова) киселина H_4TiO_3 .

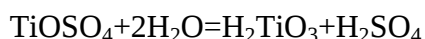
Метатитанова, за разлику од ортотитанове киселине, не раствара се на хладно у разблаженим минералним киселинама и растворима алкалија. Метатитанова киселина се раствара у концентрованој сумпорној киселини (концентрације 60-70% и више) при загревању и у флуороводоничној киселини. За титан је карактеристично и образовање супер (над) титанових киселина, које настају при дејству водоникпероксида на киселе или неутралне растворе четворовалентних једињења титана. Познате су надтитанове киселине састава H_4TiO_5 и H_4TiO_8 , а такође и њихове одговарајуће соли. Раствори који садрже надтитанова једињења, обојени су жуто (при већим концентрацијама). То је искоришћено за аналитичко доказивање титана.

3.2.3. Титанати

При топљењу титандиоксида са алкалијама образују се соли титанове киселине – титанати. Познати су мета- и орто-титанати (Na_2TiO_3 и Na_4TiO_4), а такође и полититанати, у којима је моларни однос $\text{TiO}_2:\text{Na}_2\text{O} > 1$, као нпр. $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Титанати алкалних метала су слабо растворљиви у води. Од титаната других метала од значаја су: калцијумтитанат CaTiO_3 , који се среће у природи у виду минерала перовскита; железотитанат FeTiO_3 , у природи познат као минерал илменит; калцијумсиликотитанат $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, у природи познат као минерал сфен; баријумтитанат BaTiO_3 који се одликује високом дијелектричном константом и користи се за израду електричних кондензатора високог капацитета.

3.2.4. Сулфати

При растварању титандиоксида или метатитанове киселине у сумпорној киселини, добија се раствор, који садржи претежно титанилсулфат TiOSO_4 . Нормални титанов сулфат $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ није издвојен из водених раствора, мада је у јаче киселим растворима део титана присутан у виду Ti^{4+} јона. Од познатих титанових сулфата стабилан је само титансулфат, који кристалише из раствора у виду титанилсулфатадихидрата $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствори титанових сулфата имају различиту стабилност, која зависи од концентрације титана и сумпорне киселине. При разблаживању раствора и њиховом загревању, сулфати хидролизују уз издвајање мало растворне киселине:

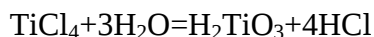


То се користи при производњи титандиоксида.

Сулфати четворовалентног титана у раствору лако се редукују (нпр. цинком, железом) до сулфата тровалентног титана $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ или до киселих соли $\text{Ti}_3(\text{SO}_4)_5$. Јони Ti^{3+} дају раствору виолетну боју.

3.2.5. Хлориди

Титантетрахлорид (TiCl_4) је основно једињење из кога се добија метални титан. То је безбојна течност са густином $1,727 \text{ g/cm}^3$, а тачком каљења 136°C . Добија се дејством хлора на титандиоксид (обично у присуству угља) при $700\text{--}900^\circ\text{C}$. У води, као и на влажном ваздуху, титантетрахлорид хидролизира уз издвајање метатитанове киселине:



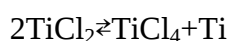
Тиме се објашњава образовање белог дима при контакту титантетрахлорида са влажним ваздухом.

Позната су и два нижа титанова хлорида: TiCl_3 и TiCl_2 . Они настају редукцијом TiCl_4 водоником, титаном, натријумом и другим металима при $600\text{--}800^\circ\text{C}$. Нижи хлориди су склони реакцијама диспропорционације тј. разлагању на једињења са валентношћу већом од валентности полазног једињења :

изнад 450°C



изнад 475°C



Оба нижа титанова хлорида су хигроскопна : TiCl_3 се раствара у води; TiCl_2 реагује са водом уз издвајање водоника и образовање раствора тровалентног титана. На ваздуху TiCl_2 се оксидише, по некада и уз развијање пламена.

3.2.6. Јодиди

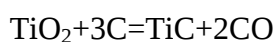
Титан образује три јодиди: TiI_4 , TiI_3 и TiI_2 . Титантетрајодид се добија дејством пара јода на титанов прах при $100\text{--}200^\circ\text{C}$; нижи јодиди настају термичком дисоцијацијом TiI_4 при $400\text{--}1000^\circ\text{C}$. Изнад 1100°C сви јодиди се разлажу на елементарни титан и јод. То се користи у једном поступку за добијање титана високе чистоте. Температура кључања TiI_4 износи 377°C .

3.2.7. Флуориди

Титантетрафлуорид нема неки посебан значај. У технологији производње титана користе се комплексни алкални титанфлуориди као: K_2TiF_6 и Na_2TiF_6 . Ова се једињења добијају из раствора титандиоксида у флуороводоничној киселини, када се у њих унесу соли натријума или калијума. При 20°C растворљивост K_2TiF_6 у води износи око 2,2%, а Na_2TiF_6 6,5%. Обе соли добро кристалишу из раствора.

3.2.8. Карбиди и нитриди

Карбиди TiC и нитриди TiN су врло тврде и тешко топиве супстанце, који имају и нека метална својства (метални сјај, електрична проводљивост). Ова једињења имају исти тип кристалне решетке (површински центрирану кубну) и образују међусобно непрекидан низ чврстих раствора. Титанкарбид се образује при загревању смеше титандиоксида са угљем при $1900\text{--}2000^\circ\text{C}$:



Чист титанов нитрид може се добити дејством азота на титанов прах при $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ или загревањем TiCl_4 у струји амонијака:



3.3. Корозивне и механичко - биолошке особине титана

Имплантирани материјали у живом организму долазе у контакт са телесним течностима (крв). Хлоридни јон у крвној плазми има концентрацију од 113 mmol/dm^3 која је прилично висока и може узроковати корозију металних материјала. Телесне течности такође садрже аминокиселине и протеине који убрзавају корозију. У нормалним условима рН вредност крви износи 7,35-7,45. Међутим, рН вредност у тешким ткивима опада на 5,2 након имплантације и достиже вредност од 7,4 за две седмице. Корозија имплементираних материјала у телесним течностима може проузроковати алергију и токсично дејство истих. Зато је отпорност на корозију металних биоматеријала јако важна. За разлику од других материјала, титан и његове легуре кородирају или јако брзо или екстремно споро у зависности од околних услова. Када су у контакту са телесним течностима чија је рН вредност блиска неутралној изложеност материјала корозији је ниска и тешко се експериментално може одредити. С обзиром да се титан доста користи у ортопедији, отпорност овог материјала на хабање и абразију мора бити висока.

Механичке особине се поспешују различитим поступцима као што су ПВД премазивање (TiN, TiC), јонска имплантација, термални третмани (дифузија, нитрирање и каљење) и ласерско легирање са TiC. У погледу биокомпатибилности, титан и његове легуре су јако цењени материјали. Релативно су инертни и имају добра антикорозивна својства захваљујући оксидној површини. Титан лако апсорбује протеине (беланчевине, колагене, ламинин) из биолошких течности. Такође, титанова површина добар је ослонац за раст ћелија и њихове диференцијације. Запреминска својства биоматеријала, као што је нетоксичност, некорозивност и контролисана деградибилност, као и модул еластичности важни су с аспекта правилног одабира правог материјала за специфичну биомедицинску примену. Исход имплантације обухвата интеракцију између биолошке околине и површине вештачког материјала и биолошку реакцију као одговор тела. Метална површина има значајну улогу када се ради о биолошкој реакцији. Имплантанти сачињени од чистог титана често имају склоност ка оксидацији због чега може доћи и до пластичне деформације истих. Такве чисте површине често нису одговарајуће са биомедицинску примену, па захтевају одређену врсту површинског третмана.

4. Добијање титана

4.1. Налазишта титана

Просечни масени удео титана у литосфери је 0,57% и налази се у вулканским стенама и њиховим седиментима. Није пронађен у свом слободном, чистом облику у природи већ као оксид. Највећа налазишта су у Аустралији, Канади, Кини, Индији, Мозамбику, Новом Зеланду, Норвешкој, Украјини. Највише титана се налази у минералу илменит (FeTiO_3) и рутил (TiO_2), а присутан је и у песку вулканског порекла. Нарочито је раширен у рудама које садрже гвожђе, посебно у тзв. титановом гвожђу, илмениту, технички најважнијем минералу титана. Осим у илмениту титан у природи постоји као титанит ($[\text{CaTi}(\text{SiO})_4]\text{O}$), перовскит ($[\text{CaTiO}]_3$) и као титандиоксид (TiO_2) у три различита кристална облика (рутил, бруцит и анатас). Главна руда, илменит, копа се из огромних наслага седиментних и магматских стена у Норвешкој, Украјини, Канади и Западној Аустралији. Светска производња годишње износи око 99.000 тона металног титана и 4.300.000 тона титан диоксида. Илменит и рутил чине око 24% Земљине коре што титан чини деветим елементом по реду заступљености елемената на планети. Залихе титана износе преко 600.000.000 тона. Титандиоксид и титанат су најстабилнији од свих компоненти тла и врло су отпорни на испирање. На сликама 4.1 и 4.2 дат је приказ изгледа минерала илменита и рутила у којима се налази највише метала титана.

До данас је познато око 70 титанових минерала. У његовим рудама налази се и низ минерала пратиоца. Од сопствених титанових минерала највише су распрострањени илменит, рутил, перовскит и сфен. Њихове основне карактеристике су дате у табели 4.1., а на сликама 4.1 и 4.2 су дати изгледи најзаступљених титанових минерала.

Табела 4.1 Табела са основним карактеристикама титанових најраспрострањених минерала

	Хемијска формула	% TiO_2	Густина	Тврдоћа
Илменит	FeTiO_3	52,6	4,72	5-6
Рутил	TiO_2	95,0	4,2-4,3	око 6
Перовскит	$[\text{CaTiO}]_3$	58,9	3,9-4,0	5,5-6
Сфен (титанит)	$\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$	40,8	3,3-3,5	5-6



Слика 4.1 Изглед минерала рутил TiO_2



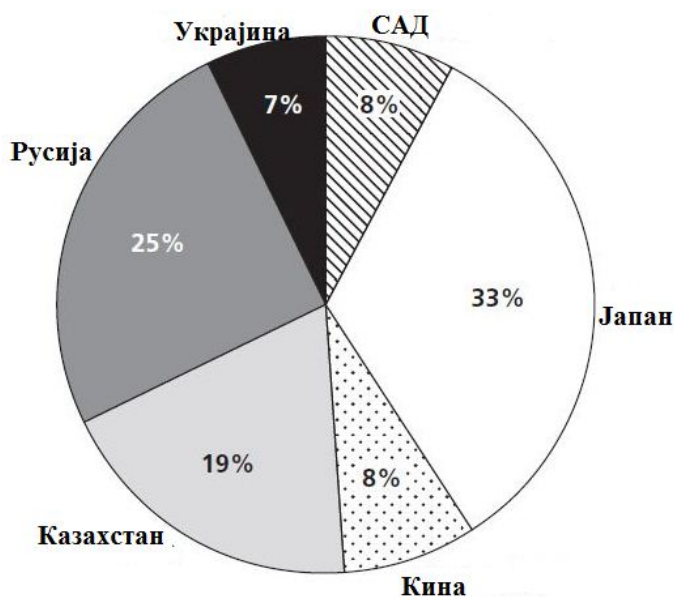
Слика 4.2 Изглед минерала илменит FeTiO_3

Индустријски значај за производњу титана имају готово искључиво илменит и рутил. Остали титанови минерали по количини и распрострањености имају сасвим занемарљиви значај.

Илменит се јавља у рудама ретко сам, већ најчешће је тесно везан са другим минералима, а нарочито са магнетитом и хематитом.

Рутил се среће обично заједно са алкалним минералима у гранитима, кварцним жилама и пегматитима.

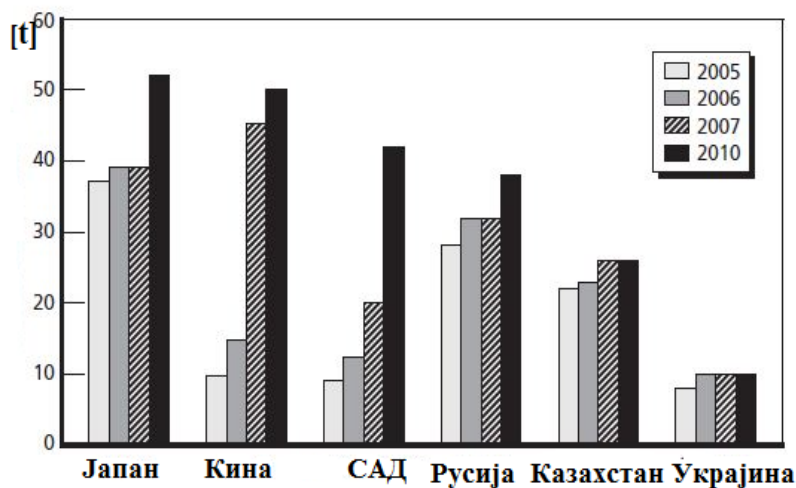
Око $\frac{1}{2}$ светског капацитета титана у 2005. години налазимо у Русији, Казахстану и Украјини као што је приказано на слици 4.3. Међутим Јапан има највеће производне капацитете титана, водећи је са око 33% светских капацитета, иза њега је Русија са 25%, потом Казахстан са 19%. Америка је имала око 8% капацитета производње титана, а Кина слично њој.



Слика 4.3 Графички приказ производних капацитета у свету 2005. године

Кина углавном производи титан за индустријске потребе јер њен квалитет не задовољава авио захтеве.

У септембру 2007. године РТИ (водећи добављач специјалних метала у ваздухопловној индустрији, има ненадмашну палету производа, производних могућности и услуга) планира изградњу фабрике са капацитетом производње титана од 7500t годишње. До 2010. год. РТИ такође планира да удвостручи свој капацитет финалних производа на 15000t (слика 4.4).

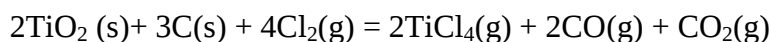


Слика 4.4 Планирано повећање капацитета титана у 2010. год.

4.2. Поступак добијања титана

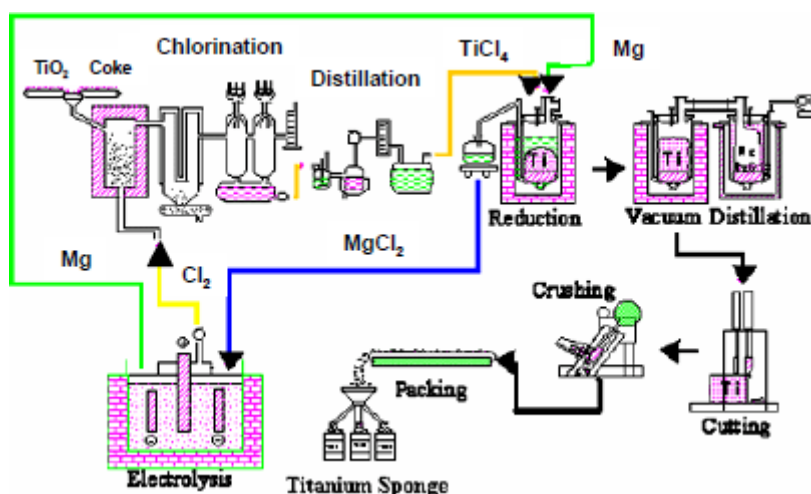
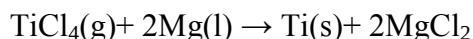
Чист титан се добија врло тешко јер је при високим температурама врло реактиван и лако ступа у контакт са угљеником, кисеоником и азотом. Најчешће се добија из руде рутила. Шематски приказ добијања титана који обухвата: загревање коксом, хлорисање, дестилацију, редукују (смањење), дестилацију у вакууму, сечење и паковање титановог праха тј. сунђера у постројењима је дат на слици 4.5. Изглед титановог праха односно сунђера који се добија на крају поступка је дат на слици 4.6. Наредним једначинама је објашњен поступак добијања титана.

Рутил се загрева угљеником до температуре 900 °C у струји хлора, при чему се добије титан(IV)-хлорид (TiCl₄).



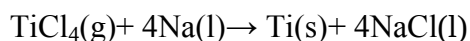
Титан-тетрахлорид се редукује металним магнезијумом или натријумом у атмосфери аргона на 700 °C. Дестилација у вакууму или испирање са 2% азотној киселином омогућава да се добије метал без магнезијума или натријума, али је он тада у облику финих гранула. Производња метала у блоковима или сличним облицима је тешка јер на високим температурама које су потребне за топљење (1665 °C) титана лако реагује са кисеоником и азотом из ваздуха и са облогом пећи. Блокови се праве топљењем у лучним електричним пећима под смањеним притиском у судовима од бакра које се хладе водом.

Гасовити TiCl₄ се одваја од смесе CO и CO₂ снагом хлађења и претварања. По потреби се прочишћава фракционом дестилацијом. Прочишћени TiCl₄ се при температури 800 °C или атмосфери аргона редукује растопљеним магнезијумом у елементарни титан:

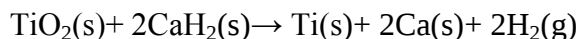


Слика 4.5 Шема добијања титана

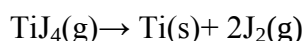
Охлађена смеша изводи се из реактора, а магнезијум и магнезијум (II)-хлорид одвоје се од титана отапањем у разблаженом киселинама или дестилацијом у вакууму. Редукација TiCl₄ може се извршити и помоћу растопљеног натријума:

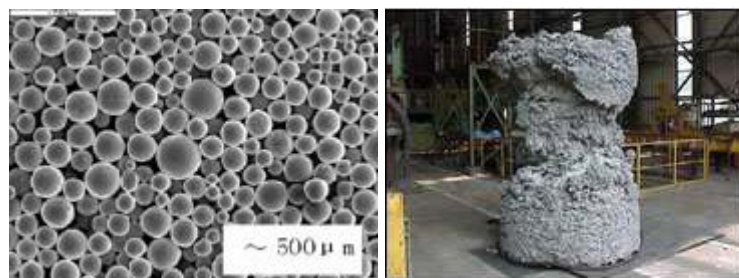


Такође је могуће добити метал у облику праха загревањем титан- диоксида са калцијумовим хидридом :



Чист титан може се добити и термичким распадом пара титановог (IV)-јодида:





Слика 4.6 Титанов прах или сунђер

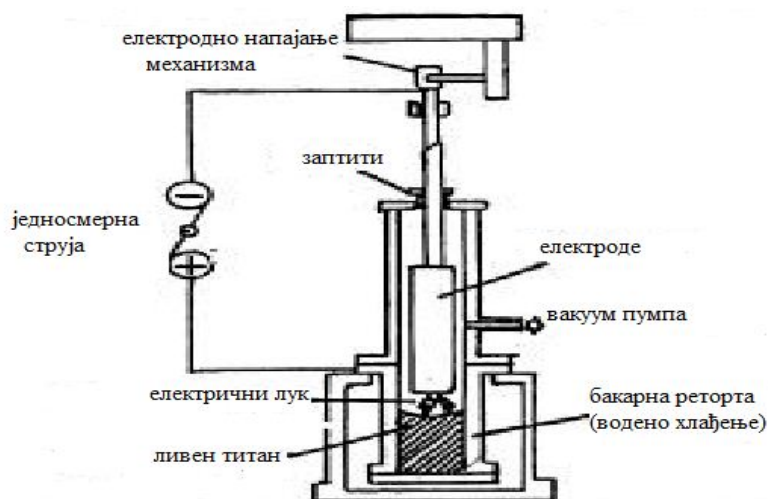
У ту сврху примењује се ван Аркел - де Боер поступак. Смеса титановог праха и јода се загрева на $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ у вакумираној посуди сличној волфрамовој сијалици, при чему настаје титанов(IV) јодид који се распада на танкој волфрамовој жици у облику штапа. Ослобођени јод с титановим прахом надаље поново ствара титанов(IV) јодид.

Поступак дифузијског титанирања зависи од састава гасне смесе, а може се постићи на површини челичних предмета зоне спојева од титанових карбида и титанових нитрида.

4.3. Топљење титана

Топљење титана се данас изводи готово само у тигловима од бабра који се споља интензивно хладе водом. Само топљење се изводи у вакуумским електролучним пећима са тзв. потрошним електродама. Топљење под вакуумом омогућује добијање одливака титана са $0,001\%-0,002\%$ водоника (при топљењу у атмосфери аргона овај садржај је десет пута већи), што знатно побољшава механичке особине метала. Потрошне електроде израђују се пресовањем титановог сунђера или праха на хидрауличним пресамa у челичним калупима под притиском. Електрични лук, који се образује у вакууму настаје на малом растојању између растопа и потрошне електроде услед јонизације титанових пара, као и услед присуства малих количина примеса у титану (магнезијум, натријум).

Вакуумске пећи (слика 4.7) могу да раде са наизменичном и једносмерном струјом, али преовлађују оне са једносмерном струјом код којих као катода служи потрошна електрода, а као анода растоп. При топљењу са једносмерном струјом од укупно утрошене електричне енергије око $2/3$ се троши на само топљење метала, а ако се користи наизменична струја, онда само око $1/2$ од укупне енергије се троши на само топљење. За рад пећи чије су потрошне електроде пречника 350 mm користи се струја јачине $8000\text{--}9000\text{ A}$ и напона $25\text{--}30\text{ V}$. Брзина топљења при овим условима износи $3,7\text{ kg/min}$. Потрошња енергије је $4,5\text{--}4,8\text{ KWh/kg}$ титана.

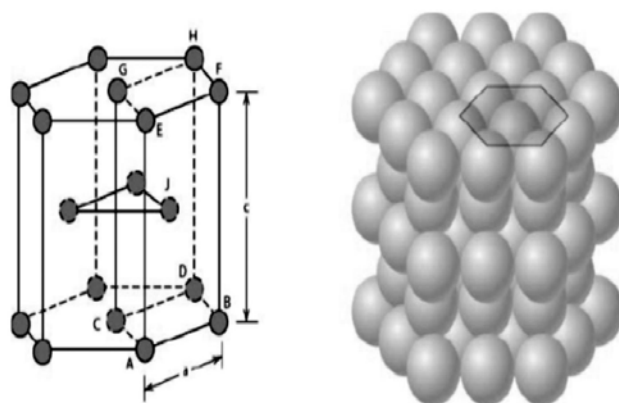


Слика 4.7 Вакуумска електропећ

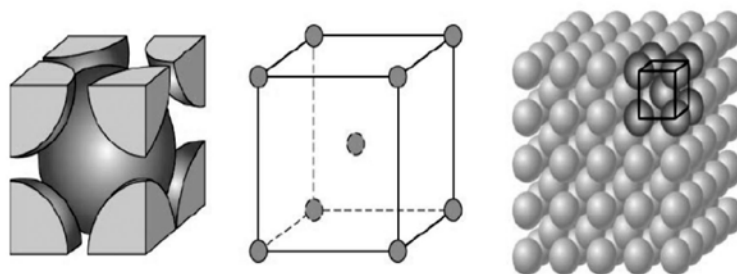
5. Легуре титана

5.1. Технички чист титан

Титан је полиморфни метал који се јавља у две алотропске модификације: алфа (α) и бета (β) титан. α -титан на собној температури има густо паковану хексагоналну просторну решетку (слика 5.1 а), која на температури вишој од 885 °C прелази у кубну просторно центрирану решетку, β -титана коју задржава до тачке топљења 1670 °C. Прелазак титана из хексагоналне просторне у просторно центрирану кубну решетку је представљен на слици 5.2, а изглед кубне титанове решетке је дат на слици 5.1 б.

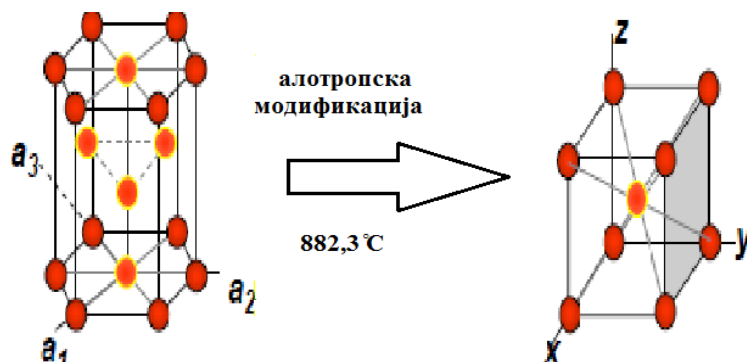


а) хексагонална просторна решетка



б) просторна центрирана кубна решетка

Слика 5.1 Приказ алотропских модификација титана



Слика 5.2 Алотропска модификација титана

Технички чист титан садржи између 98,9% и 99,5% титана, а остатак чине нечистоће (кисеоник, гвожђе, азот и друге). Има врло висок афинитет за спајање с кисеоником и азотом и абсорпција тих елемената чак и у малим количинама условљава ломљивост

метала. При термичкој обради или обради деформисањем на ваздуху потребно је водити рачуна да температура жарења не пређе 950 °C, јер изнад те температуре титан делује као упијајући папир наведених елемената. Заштита материјала постиже се и намерном оксидацијом површине која не сме бити преко допуштене мере. Пошто се титан интензивно лепи на алат којим се обрађује, површина се намерно оксидише или се ставља превлака од неког другог метала који се одстрањује након обраде хемијским путем или обрадом одвајањем честица. За ситније делове метала који се морају термички обрађивати користи се вакуум или атмосфера неког инертног гаса.

Технички титан производи се у облику лимова, шипки и жице. Означава се са BT1-1 и BT1-2. BT1-2 има већи укупни садржај примеса, посебно кисеоника од BT1-1. Док титан BT1-1 има велику отпорност на корозију и он не заостаје иза платине, што се објашњава образовањем танког и веома густог површинског оксидног слоја. Хемијски састав технички чистог титана је следећи:

$\leq 0.3\% \text{ Fe}$, $\leq 0.15\% \text{ Si}$, $\leq 0.1\% \text{ C}$, $\leq 0.015\% \text{ H}$, $\leq 0.04\% \text{ N}$, $\leq 0.15\% \text{ O}$.

У наредној табели имамо механичке особине технички чистог титана: стање материјала, напон затезања и истегљивост.

Табела 5.1 Механичке особине технички чистог титана

Ознака титана	Облици полупроизвода	Стање материјала	R_m [N/mm ²]	A [%]
BT1-1	Ломови дебљине у mm: 0,5-1,8 2,0 и дебљи шипке	жарен	441-588	≥ 30
		жарен	441-588	≥ 25
		жарен	441-588	≥ 20
BT1-2	Ломови дебљине у mm: 0,5-1,8 2,0 и дебљи шипке	жарен	539-588	≥ 25
		жарен	539-735	≥ 20
		жарен	539-686	≥ 15

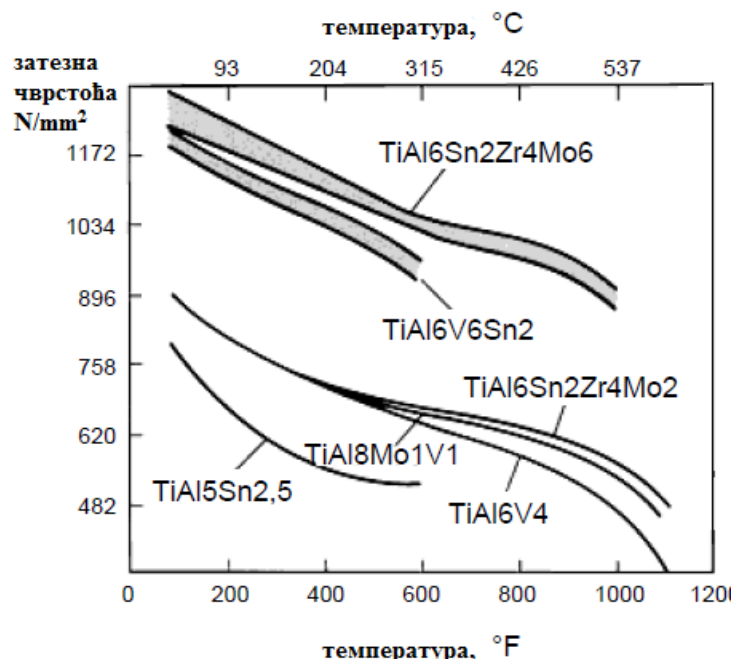
5.2. Особине титанових легура

Титанове легуре су врло чврсте, имају малу густину, отпорне су на корозију. Недостатак је њихова увек висока цена (10 - 20 пута виша у односу на алуминијум) и нешто мање, што нису погодне за високотемпературне намене. Легуре на бази титана имају високу специфичну чврстоћу (однос чврстоће према густини). Савремене легуре на бази титана (легуре са додацима Al, Cr, V, Mo) после термичке обраде имају границу чврстоће 1177- 1471 МПа.

Титанове легуре поседују врло добру механичку отпорност одређену високим вредностима границе течења и затезне чврстоће (слика 5.3). Чврстоћа опада на температурама изнад 450 °C, па титан није термички чврст метал.

Титан и његове легуре одликује врло повољна специфична чврстоћа и то у широком распону температура од -200 до 550 °C што им даје значајну предност пред многим другим конструктивним материјалима.

Захваљујући високој температури топљења ове легуре су отпорне на појаву пузања. На слици 5.3 видимо статичку издржљивост неких титанових легура након 150 сати испитивања на повишеним температурама.



Слика 5.3 Вредности затезне чврстоће титанових легура

5.3. Врсте титанових легура

Титанове легуре деле се према структури која настаје при спором хлађењу:

- Једнофазне типа α
- Једнофазне типа β
- Двофазне типа ($\alpha + \beta$)

Главни стабилизатори α фазе су: угљеник, кисеоник, азот, алуминијум и калај, елементи који померају $\alpha \rightarrow \beta$ прекристализацију у подручје виших температура. β стабилизатори као хром, никл, манган, молибден, гвожђе, тантал и ванадијум снижавају температуру $\alpha \rightarrow \beta$ трансформације и тиме стабилизују β фазу при нижим температурама. Већина α легура садржи и минимални удео β фазе као резултат присуства гвожђа, а понекад и β стабилизатора који се додају због повећања обрадивости (нпр. молибден и ванадијум у легури TiAl₈MoV).

Легирајући елементи титана деле се у три категорије:

1. α стабилизатори, као што су: Al, O, N, C;
2. β стабилизатори, као што су: Mo, B, Nb, Ta, Fe, W, Cr, Si, Co, Mn, H;
3. неутрални, као што су: Zr, Sn, Si.

α и блиске- α титан легуре показују добар корозиони отпор, али имају ограничени отпор према ниским температурама. Генерално, особине ових материјала зависе од састава, пропорционалног односа β и α фазе, термичког третмана, и термо-механичких услова обраде. У табели 5.2 дата је подела легирајућих елемената у легурама титана: на α и β стабилизаторе, као и потподела α и β стабилизатора на интерстицијске и супституцијске.

Титан има густо спаковану хексагоналну решетку коју називамо α фаза, при собним температурама и до 885 °C, а изнад ове температуре се трансформише у β фазу која има просторно центрирану кубну решетку.

Легирањем разним елементима добијамо Ti - легуре различитих својстава. Чврстоће легура достижу до 1600 МПа.

Легирањем настају интерстицијски и супституцијски α стабилизатори (табела 5.2). Ако је пречник атома легирајућег елемента близак пречнику Ti атома у границама $\pm 15\%$

(то је иначе правило), настају супституцијски стабилизатори. Замењује се атом Ti атомом легирајућег елемента у кристалној α и β решетци. Они који се не могу растворити чине интерстицијске стабилизаторе.

Кристална мрежица се деформише и код интерстицијских стабилизатора и код супституцијских стабилизатора, па се тиме повећава чврстоћа. Трећи начин повећања чврстоће је термичка обрада, која је могућа због алотропских модификација ($\alpha + \beta$ фазе). Може се добити структура слична мартензитној код челика.

Интерстицијске стабилизаторе са Ti чине O, N, C и H. Ови елементи се налазе у Ti или Ti легурама као нечистоће.

Табела 5.2 Легирајући елементи у легурама титана

α стабилизатори		β стабилизатори	
Интерстицијски	супституцијски	интерстицијски	супституцијски
O, N, C	Al, Pb	H	Ag, Au, Nb, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pd, Pt, Ta, W, V

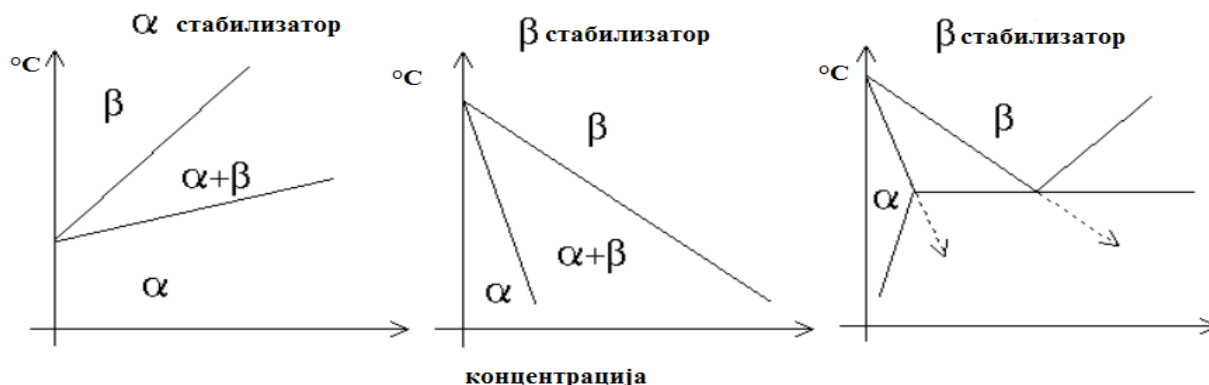
У табели 5.3 је дата подела титанових легура по чврстоћи и по структури и њихов хемијски састав и затезна чврстоћа.

Табела 5.3 Класификација титанових легура

Класификација легура		Хемијски састав,%	Rm, N/mm ²	A ₅ %
по чврстоћи	по структури			
ниска	α -легуре	0.8 Al; 0.8 Mn	300 - 500 500 - 650	30 30
	псеудо α -легуре	1.5 Al; 1.0 Mn 2.0 Zr; 1.0 Mo	600 - 750 600 - 750	20 20
средња	α -легуре	5 Al	750 - 900	10
		5 Al; 2.5 Sn	750 - 900	12
	псеудо α -легуре	3.5 Al; 1.5 Mn	700 - 900	15
		6.0 Al; 1.5 Mn	1000-1200	10
		5.0 Al; 1.5 Mn	800 - 1000	12
		3.0 Al; 1.5 (Fe Cr, Si, B)	750 - 900	12
		4.0 Al; 1.5 (Fe Cr, Si, B)	850 - 1050	10
		2 Al; 2.0 Zr; 3.0 Sn	950 - 1100	8
α + β-легуре	6 Al; 2.0 Zr; 1.0 V	950 - 1150	8	
	α + β-легуре	5.0 Al; 4.0 V	850 - 1000	12
	β-легуре	33.0 Mo	800 - 850	10
	висока	α + β-легуре	6.0 Al; 2.5 Mo; 2.0 Cr	
0.3 Si; 0.5Fe			1200*	7
6.0 Al; 4.5 V			1100*	6
4.5 Al; 3.0 Mo; 1.0 V			1200*	12
2.5 Al; 5.0 Mo; 5.0 V			1100 - 1250*	9
6.0 Al; 1 Mo; 11 Zr; 1 Nb			1050 - 1250*	5
5.0 Al; 5.0 Mo; 5.0 V; 1.0 Fe; 1.0 Cr			1400 - 1550*	5
4.5 Al; 2.0 Mo; 4.5 V; 6.0 Fe; 1.0 Cr			1400	
	псеудо β-легуре	3.0 Al; 7.0 Mo; 11.0 Cr	1350 - 1500	4
		3.0 Al; 5.0 Mo; 11.0 Cr; 6.0 V	1400 - 1500	4

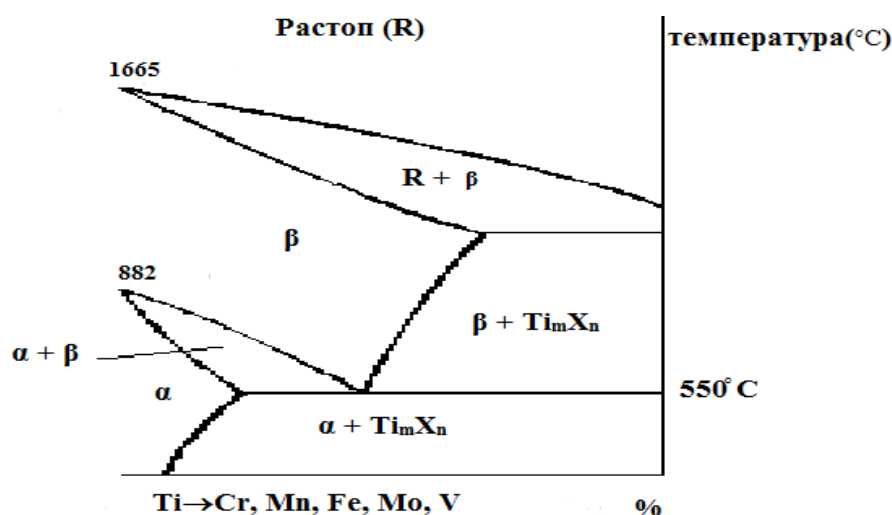
Легирајући елементи се могу сврстати по њиховој снази и стабилности у α и β фазе (слика 5.4). Молибден и ванадијум имају највећи утицај на β постојаност и они су заједнички легирајући елементи. Волфрам се ретко додаје због своје високе густине. Си

формира TiCu_2 , такве легуре се користе као плочасти материјали. То је обично додато у концентрацијама мањим од 2,5% масе у комерцијалним легурама. Zr, Sn и Si су неутрални елементи.

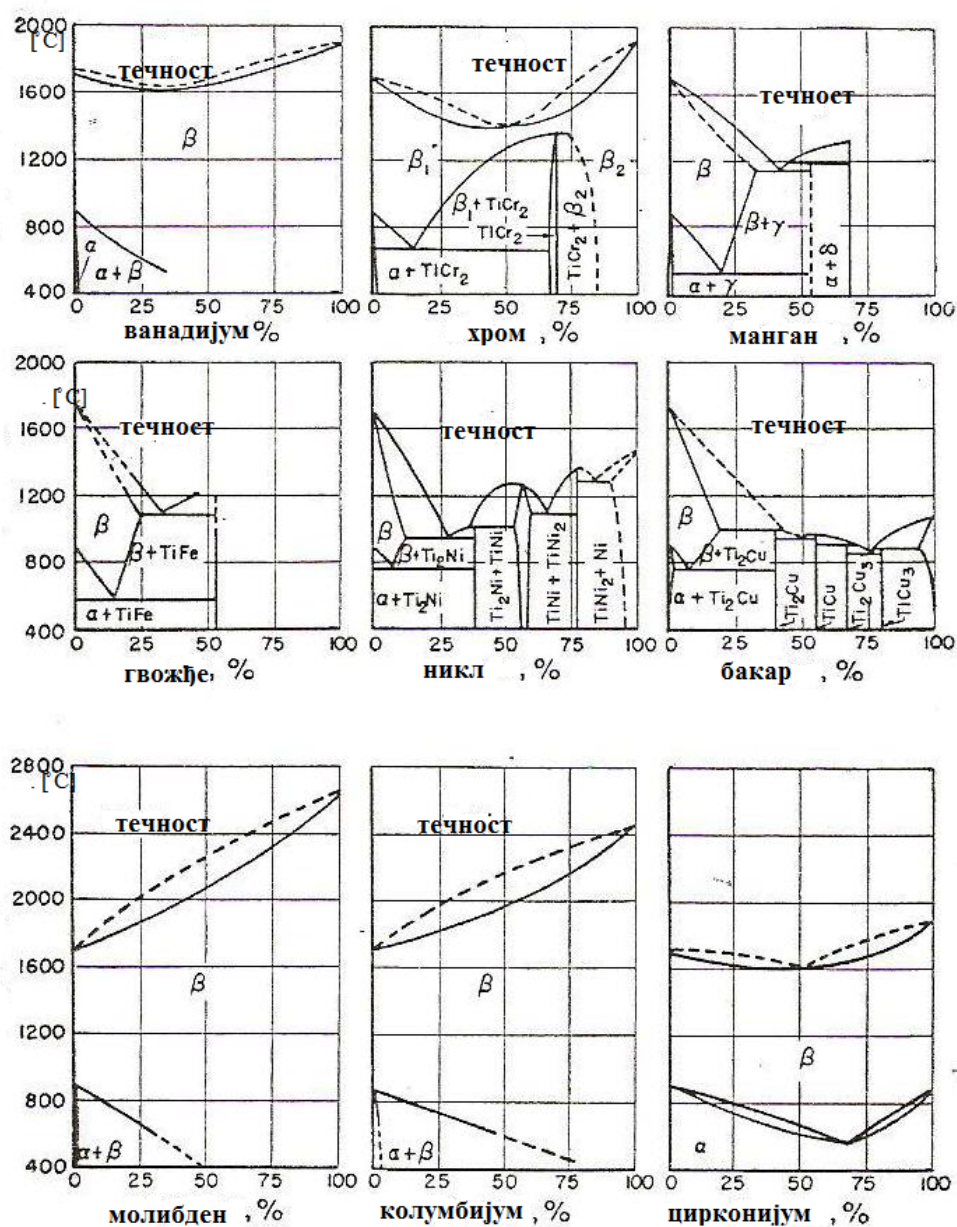


Слика 5.4 Фазни дијаграми Ti легура

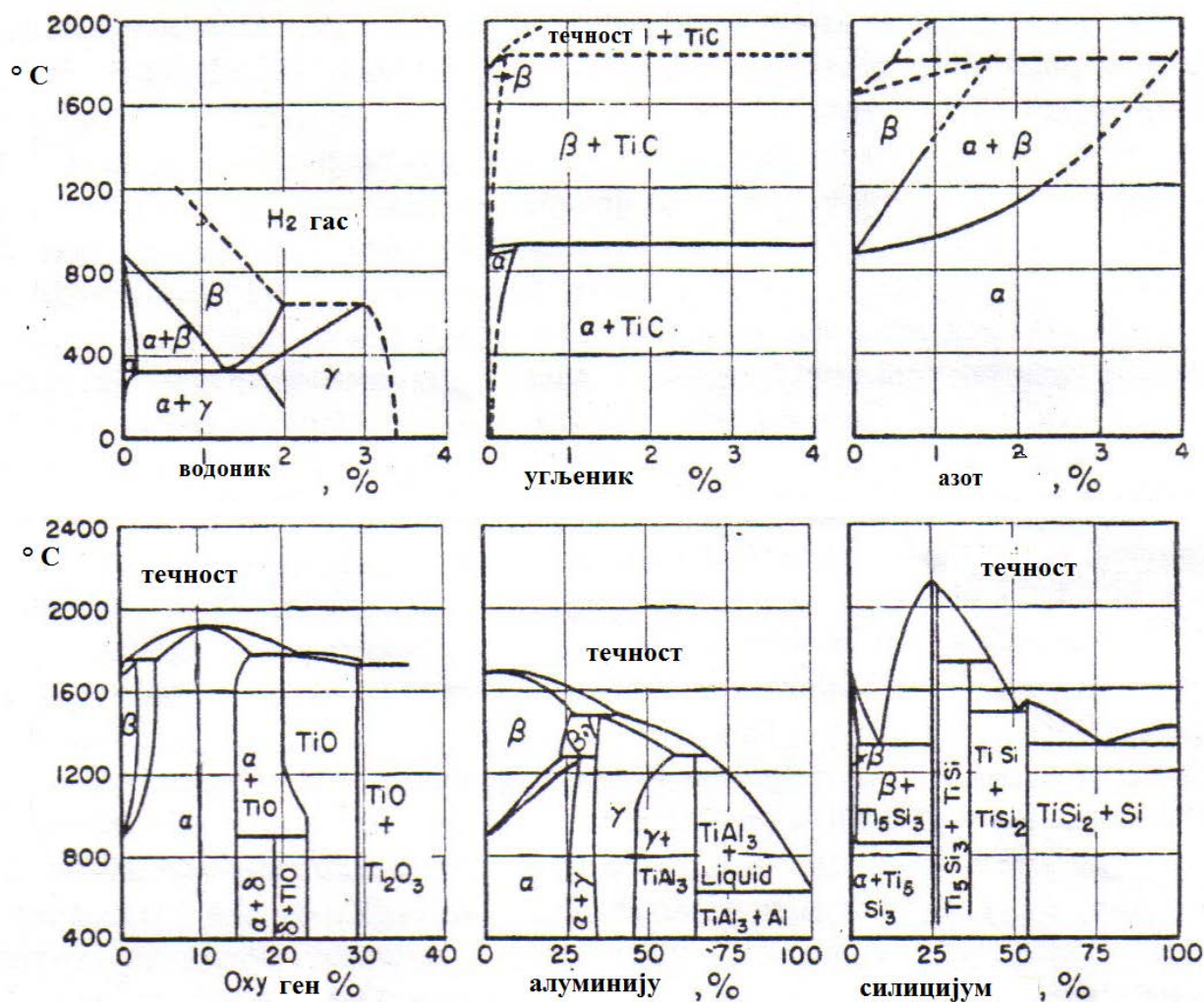
Легуре типа α и β не подлежу полиморфним преображајима, нису погодне за каљење, а легуре типа $\alpha+\beta$ се могу калити. $\alpha + \beta$ су легуре које садрже α фазу, па сачувана или трансформисана β фаза представља компромис између монофазних α и β легура. Обликују се деформисањем, а могу се и заваривати, иако се при том могу јавити одређене потешкоће.



Слика 5.5 Бинарни равнотежни дијаграм легура титана



Слика 5.6 Равнотежини дијаграми титана са неким прелазним елементима

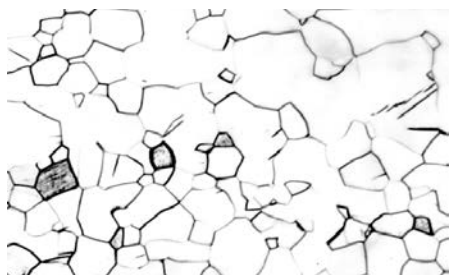
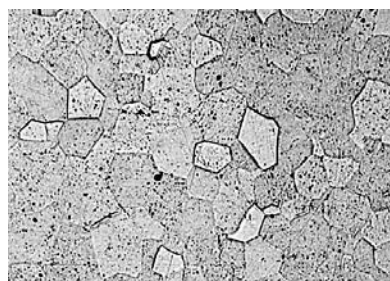


Слика 5.7 Равнотежни дијаграми титана са неким непрелазним елементима

5.4. Алфа титанове легуре

Алфа титанове легуре или α -легуре које садрже алуминијум, калај и цирконијум одговарајуће су за употребу при повишеним температурама од 370-550 °C. Ове легуре су отпорније на пузање при вишим температурама него $\alpha + \beta$ и β легуре, јер су мање осетљиве на деловање кисеоника, азота и угљеника, елемената који узрокују кртост. Брзина дифузије ових елемената знатно је мања у односу на легуре са кубном просторно центрираном кристалном структуром, што даје предност α легурама код експлоатације при вишим температурама. За разлику од $\alpha + \beta$ и β легура, ове се легуре не могу ојачати поступком термичке обраде, упркос постојању $\alpha \rightarrow \beta$ прекристализације која се одвија смицањем, налик формирању мартензита код челика. α легуре су генерално добро заварљиве. Хексагонална густо пакована структура гарантује добру жилавост и чврстоћу и при сниженим температурама, али су то уједно легуре релативно слабе за хладно обликовање. Отпорност на оксидацију и корозију једнака је као код β и $\alpha + \beta$ легура. Ову групу титанових материјала чине легуре са алуминијумом као главним додатком. Најчешћа је легура TiAl_5Sn_2 , која се већ дуги низ година успешно користи у ваздухопловној индустрији. Главна су јој обележја: оксидацијска и корозијска постојаност и одлична својства при ниским температурама. Користи се у кованом и ливеном стању за

делове авиона и свемирских летелица. α легуре које садрже мали додатак β стабилизатора (нпр. TiAl_8MoV , $\text{TiAl}_6\text{Nb}_2\text{TaMoO}$) понекад се одређују као приближно α легуре. Иако садрже заосталу β фазу већином су α фазне структуре и више се понашају као α него $\alpha + \beta$ легуре. Остале α и приближно α легуре, развијене за делове мотора, имају добру комбинацију затезне чврстоће и границе пузања на температурама од 370°C до 550°C , као и задовољавајућу жилавост и динамичку издржљивост. То су нпр. легуре $\text{TiAl}_7\text{Zr}_{12}$, $\text{TiAl}_5\text{Sn}_5\text{Zr}_5$ и $\text{TiAl}_7\text{Nb}_2\text{Ta}$. На наредним сликама имамо изглед α фазних структура титана.

а) Хексагонална α фазна структураб) Хексагонална α фазна структура са β сфероидним честицама

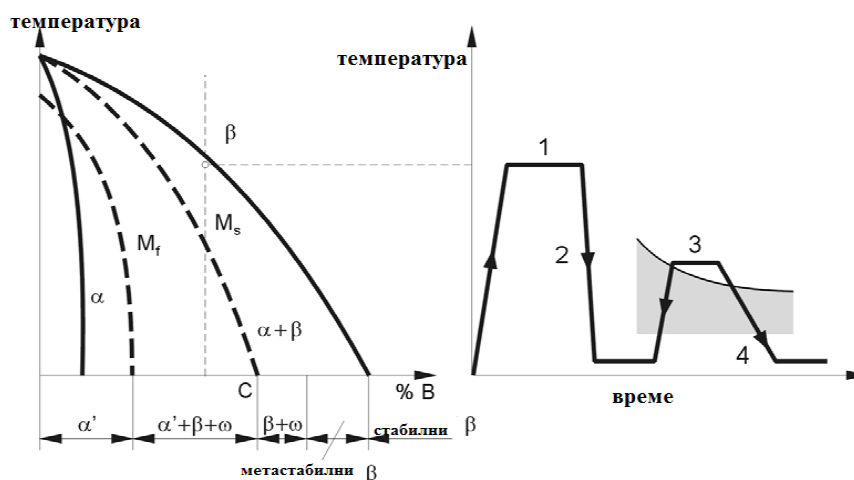
Слика 5.8 Приказ структура алфа титанове легуре

5.5. Алфа + бета титанове легуре

Алфа + бета титанове легуре или $\alpha + \beta$ легуре садрже једну или више α стабилизатора, један или више β стабилизатора. У растворном жареном стању ове легуре садрже већи удео β фазе него приближно α легуре. Удео β фазе зависи од количине β стабилизатора и термичкој обради.

$\alpha + \beta$ легуре се могу ојачати поступком хомогенизацијског жарења и старења. Растворно жарење се спроводи при високој температури у двофазном $\alpha + \beta$ подручју у близини температуре $\alpha \rightarrow \beta$ прекристализације при чему је удео β фазе велики, а α фазе мали. Хомогенизацијско жарење праћено је хлађењем у води, уљу или неком другом прикладном средству за хлађење. β фаза која је присутна на температури жарења, хлађењем се може очувати све до околне температуре или може наступити делимична или потпуна трансформација у мартензитну (игличасту) α фазу. Мартензитна структура јавља се код легура са садржајем легирајућег елемента Б испод критичног (C_k).

На слици 5.11 је на дијаграмима представљено термичко ојачавање $\alpha + \beta$ легура титана различитим поступцима у зависности од температуре.

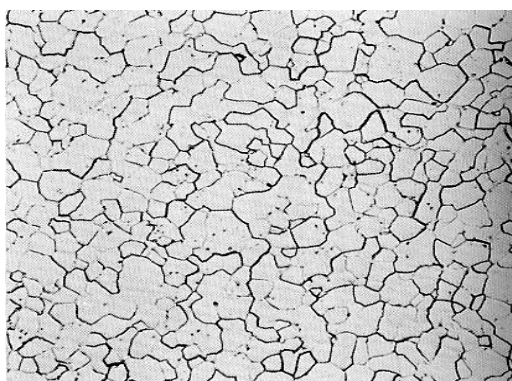


Слика 5.9 Термичко ојачавање $\alpha + \beta$ легура титана: 1. жарење, 2. хлађење, 3. старење, 4. хлађење (ваздух или вода)

5.6. Бета титанове легуре

Бета титанове легуре или β легуре су богатије β стабилизирајућим примесима и оскудније α стабилизаторима у поређењу са $\alpha+\beta$ легурама. То су високо прокаљиве легуре са потпуно β фазном микроструктуром након растворног жарења и хлађења. β легуре су метастабилне јер при околној или мало повишеној температури може доћи до делимичне трансформације β фазе у α фазу. β легуре могу постићи високу чврстоћу термичком обрадом, нарочито у хладно ојачаном стању. У сврху термичког ојачавања ове се легуре жаре и старе на температурама 450-650 °C, при чему честице α фазе се таложе у β матрици. Главни недостатак β легура у односу на $\alpha+\beta$ легуре је густина, која је повишена због додатка хрома и ванадијума, тешких метала више густине, који се додају ради стабилизације β фазе при околној температури, па уопштено слабија отпорност пузању и нижа жилавост због кубно просторно центриране кристалне структуре. Иако је жилавост нижа, ломна жилавост наталожених очврснутих β легура у правилу је виша од наталожених очврснутих $\alpha + \beta$ легура упоредиве затезне чврстоће. У растворно жареном стању (100% β) β легуре имају добру растегљивост и жилавост, релативно ниску чврстоћу и изврсну способност хладног обликовања. Пошто растворно жарене легуре започињу таложење α фазе при мало повишеним температурама, ове легуре нису погодне за примене при повишеним температурама без претходне стабилизације до температуре 300 °C. β легуре излагањем изнад 320 °C постепено губе стабилност.

Основне предности β легура су: изврсна ковљивост и способност хладног ваљања у растворно жареном стању. Најчешћа β легура је $\text{TiV}_{13}\text{Cr}_{11}\text{Al}_3$, с високом чврстоћом у термички ојачаном стању. Развијен је и низ других β легура с повећаном постојаношћу при вишим температурама ($\text{TiV}_8\text{Fe}_5\text{Al}_{11}$) и повећаном отпорношћу на корозију ($\text{TiMo}_{12}\text{Sn}_6$). У последње време развијене су и нове легуре за посебне намене у ваздухопловној индустрији и свемирској техници као нпр. $\text{TiV}_{10}\text{Fe}_2\text{Al}_{13}$, $\text{TiAl}_{13}\text{V}_8\text{Cr}_6\text{Zr}_4\text{Mo}_4$, $\text{TiMo}_{15}\text{Nb}_3\text{Al}_3\text{Si}$. На наредној слици имамо изглед метастабилне β фазе титанове легуре.



Слика 5.10 Метастабилна β фаза

5.7. Подела титанових легура према намени

Титанове легуре се према намени деле на:

- легуре за опште сврхе (BT6)
- легуре за лимове (OT4, BT4, BT5)
- легуре механички отпорне на високим температурама

Основни елемент за легирање титанових легура је алуминијум. Он повећава механичку отпорност на високим температурама и образује са титаном легуре погодне за заваривање. Недостатак хрома, мангана и гвожђа као елемената за легирање је тај што при дужем држању на температури изнад 4000 °C, легура постаје крта. Легуре титана са овим

елементима имају добре механичке особине и задржавају добру пластичност. Молибден, ванадијум и калај стабилишу легуре које су постале крте. Особине титанових легура су мала густина, високе механичке особине и отпорност на корозију. Ове легуре могу се користити у разним агресивним срединама. Имају мали коефицијент ширења и могу да се користе за елементе који су изложени температурним променама. Легуре могу постати крте ако садрже водоник. У табели 5.4 имамо титанове легуре и њихов хемијски састав који чине основне компоненте и примесе. Количина основних компонената и примеса у легурама титана је у табели дата у процентима.

Табела 5.4 Хемијски састав титанових легура

Ознака легуре	Основне компоненте у %					Примесе у %					
	Al	Cr	Mo	Mn	V	Fe	Si	C	N	O	H
BT3	4-6,2	2-3	-		-	0,8	0,4	0,1	0,05	0,2	0,15
BT3-1	4-6,2	1,5-2,5	1-2,8		-	0,8	0,4	0,1	0,05	0,2	0,15
BT4	4-5	-	-	1-2	-	0,3	0,15	0,05	0,05	0,15	0,15
OT4	2-3,5	-	-	1-2	-	0,4	0,15	0,1	0,05	0,15	0,15
OT4-1	1-2,5	-	-	0,8-2	-	0,4	0,15	0,1	0,05	0,15	0,15
BT5	4-5,5	-	-		-	0,3	0,15	0,05	0,4	0,15	0,15
BT5-1	4-5,5	-	-	Sn 2-3	-	0,3	0,1	0,1	0,05	0,2	
BT6	4-6,5	-	-		3,5-4,5	0,3	0,15	0,05	0,4	0,15	0,15
BT8	5,8-6,8	-	2,8-3,8		-	0,4	0,35	0,1	0,05	0,2	

5.7.1. Легуре опште сврхе

Легура BT6 се производи у облику лимова, шипки, кованих производа и производа обрађених деформацијом у затвореним калупима. Отпорна је на корозију. Има добру пластичност у топлотном стању. Температура ковања је 950-980 °C. Сложена обрада у затвореним калупима се обавља при загревању до 500-700 °C. Легура се заварује применом електроотпорног контактне и ТИГ заваривања, уз примену заштитне атмосфере. После заваривања треба вршити термичку обраду ради обнављања пластичности. Чврстоћа легуре може да се повећа термичком обрадом. У напегнутом стању легура је постојана при температурама до 500 °C. Примењује се за израду непокретних елемената који раде при температурама 400-450 °C.

5.7.2. Легуре за лимове

Легуре BT4, BT4 и BT5 имају отпорност на корозију. Пластичност легура OT4 и BT4 у топлотном стању је добра, а легуре BT5 је задовољавајућа. Обрађују се деформацијом у топлотном стању. Извлачење једноставних облика може да се врши при температури од 20 °C. Обрада сложених елемената, деформацијом у затвореним калупима, обавља се при загревању до 500 °C. Све ове легуре се заварују применом ТИГ заваривања. При заваривању елемената сложених облика треба вршити жарење због отклањања унутрашњих напона. При загревању до 350-400 °C легуре задржавају своје особине. Легуре OT4 и BT4 употребљавају се као полупроизводи у облику лимова, елемената који раде на температурама до 350 °C. Легура BT5 се боље заварује од легура OT4 и BT4. Примењује се у облику лимова, шипки и кованих производа за израду елемената који се заварују и раде на температурама до 400 °C.

5.7.3. Легуре механички отпорне на високе температуре

Легуре ВТ3, ВТ3-1 и ВТ8 се израђују у облику кованих производа, производа израђених деформацијом у затвореном калупима и шипки. Отпорне су на корозију. Температура деформације у топлом стању је 850-1100°C. Легура ВТ3 је постојана на температурама до 350°C и примењује се као конструкциони материјал за елементе који раде на тим температурама. Легура ВТ3-1 је модифицирана легура ВТ3 са додатком Мо. Постојана је на температурама до 500°C. Примењује се за израду елемената ковањем, деформацијом у затвореним калупима, који раде при температурама до 500°C. Легура ВТ8 се добро заварује применом електроотпорног заваривања. Обрадљивост резањем је задовољавајућа. Ова легура има најбоље механичке особине на високим температурама од свих титанових легура. Примењује се за израду ковањем, ваљањем, деформацијом у затвореним калупима који раде на температурама до 600°C.

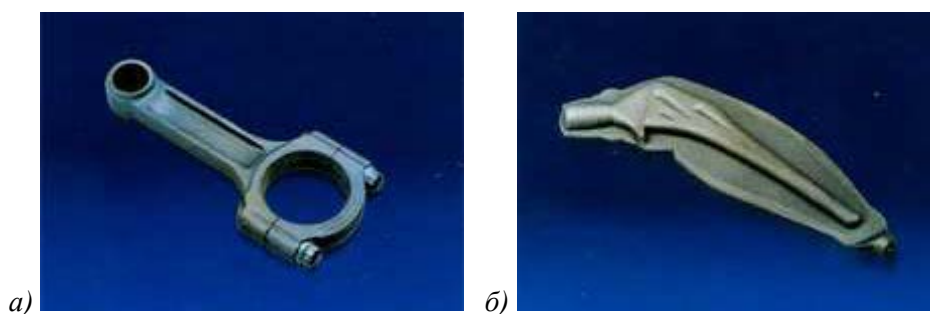
6. Механички и хемијски третман титана

6.1. Механички третман титана

Поступцима прераде као што су ковање, екструзија, хладно и топло обликовање, обрада одвајањем честица, ваљање и заваривање, полупроизводи од титана облика жице, цеви и плоча обликују се у готове производе. Наведени поступци могу знатно да утичу на својства материјала, било самостално или у комбинацији с другим технолошким обрадама.

6.1.1. Ковање

Ковање је најчешћи технолошки поступак прераде титанових легура. Њиме се постиже комбинација механичких својстава, коју није могуће постићи примарном прерадом, обликовањем ингота (комад метала који се добије изливањем у неки калуп, најчешће кратке и дебеле шипке или блок, а пре даље обраде у полупроизвод). Ковањем се повећава затезна чврстоћа, отпорност на пузање, динамичка издржљивост и живавост. У комбинацији са термичком обрадом, може се регулисати микроструктура и механичка својства готовог производа. На слици 6.1 се може видети изглед делова од титана који су добијени ковањем.

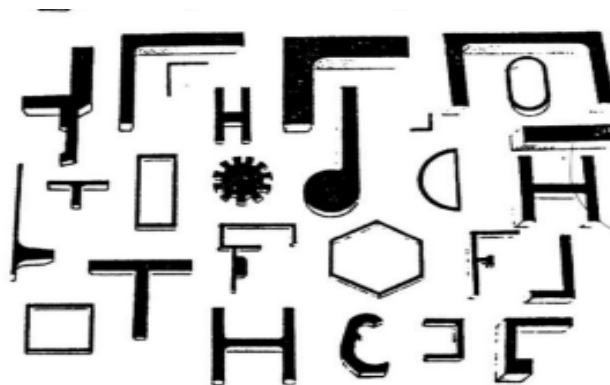


Слика 6.1 Делови од титана добијени ковањем: а) Клипњача б) Имплантат протезе

6.1.2. Истискивање

Истискивање је поступак обликовања у хладном, топлим или полутоплом стању. Производи добијени истискивањем су првенствено округли, четвртасти и у облику шипки и цеви, добијени најчешће из обојених и лаких метала. Изглед производа добијених поступком истискивања је дат на слици 6.2.

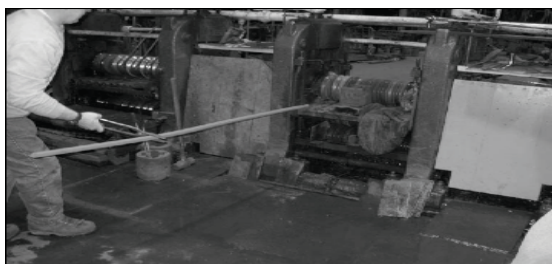
Истискивањем се производе профили који се другачије не би могли произвести. Технолошки поступак истискивања користи се при производњи дугачких делова константног пресека. Сам поступак истискивања одвија се на температурама вишим од температуре $\beta \rightarrow \alpha$ трансформације, па се овиме постиже потпуно трансформисана β фаза.



Слика 6.2 Приказ неких производа израђених поступком истискивања

6.1.3. Топло и хладно обликовање

Способност хладног обликовања титанових материјала ограничена је ради хексагоналне структуре кристалне решетке и ако су потребни већи степени деформација, неопходна су и честа међужарења. Хладним деформисањем се по правилу повећава чврстоћа и граница развлачења, а незнатно снижава жилавост. При повишеним температурама ови материјали се добро обликују захваљујући кубно просторно центрираној кристалној структури. Обликовањем у подручју температура 595-815 °С, олакшава се деформација материјала уз истовремено уклањање напрезања заосталих у материјалу. Ради великог афинитета титана према кисеонику, водонику, азоту и угљенику, температура обликовања не сме прећи 950°С. У односу на деформисање у хладном стању, топло обликовање (слика 6.3) има значајно мањи утицај на својства готовог производа.



Слика 6.3 Топло ваљање легуре титана

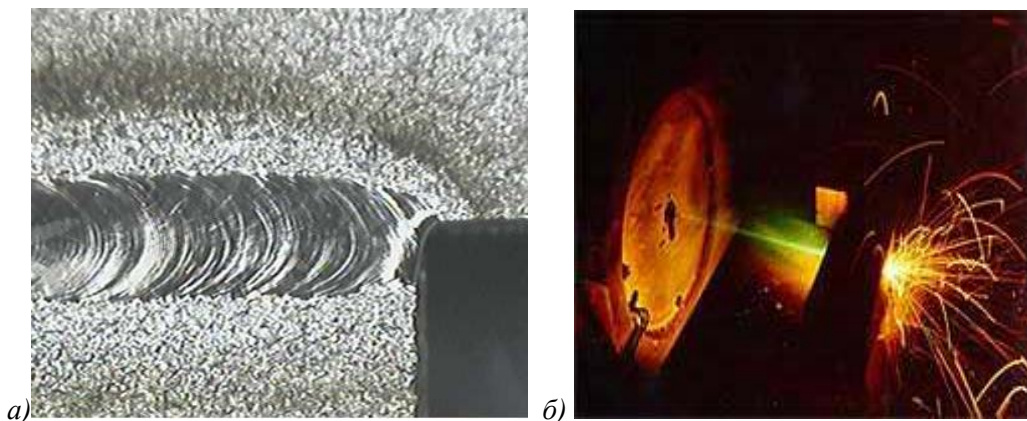
6.1.4. Обрада одвајањем честица

Жилави титанови материјали тешко су обрадиви одвајањем честица и захтевају веће силе резања него челик. Посебно су тешко обрадиве β легуре титанијума. Код великих брзина резања јавља се опасност од загревања струготине.

6.1.5. Заваривање

Квалитет завареног споја зависи од састава материјала, поступка заваривања и термичке обраде. Заваривањем се уопштено повећава тврдоћа и чврстоћа, а смањује жилавост. Жилавост завареног споја накнадно се може побољшати термичком обрадом, жарењем при високој температури и спорим хлађењем. Титан и његове легуре могу се заваривати ТИГ поступком који се користи за делове мање дебљине, МИГ поступком за дебље делове. Осим тога заварљиве су електронским снопом и ласером. Заваривање мора бити строго контролисано да би се избегло укључивање кисеоника, водоника и азота, које могу довести до стварања кртих фаза. Стога се заштита спроводи инертним гасовима, аргоном или хелијумом, односно у вакууму, код заваривања електронским снопом. Завар

мора остати под заштитом све до потпуног хлађења. Квалитет заваара једноставно се контролише мерењем тврдоће, јер свако повећање удела кисеоника или азота узрокује пораст тврдоће. На слици 6.4 а) видимо изглед вара добијеног ласерским заваривањем титанових легура, а на истој слици под б) је приказано заваривање електронским снопом.



Слика 6.4 а) Ласерско заваривање титанових легура; б) Заваривање електронским снопом

6.1.6. Резање

Термичка резања титана су могућа плазмом и кисеоником. Код резања кисеоником долази до повећања тврдоће због апсорпције кисеоника. Резање титана је ефикасније од резања челика, врши се са абразивним воденим млазом. Овако резање је економично за предмете дебљине до 20 mm. На наредној слици видимо како изгледа поступак резања материјала титана.



Слика 6.5 Сечење дебљих материјала титана

6.1.7. Металургија праха (синтеровање)

Металургија праха или ПМ (енг. Powder Metallurgy) омогућава производњу титанових легура у облику праха, а обликовање делова из таквих прахова поступком синтеровања (срашћивање). Све је већи значај титанових легура произведених ПМ технологијом, уз примену хладног или топлог изостатичког пресовања. Често је њихова предност у односу на отковке у тачности димензија и мањим производним трошковима. Делови обликовани металургијом праха имају једнака или боља својства од класичних рафинисаних поступака. Прахови, поготово фини, захтевају врло брижљиво руковање због велике склоности према кисеонику, који неповољно утиче на својства производа. TiAl_6V_4 легура произведена мешањем елементарних прахова користи се у ваздухопловној индустрији, за делове летелица као што су аксијални ротор и лопатице компресора. Ојачавање каљењем

проучава се већ низ година, али ситуација је се битно променила увођењем нових ПМ поступака за добијање много финије распршености неметалне фазе. Најновији напредак остварен је код матрица од Ti-легура, са укљученим TiC честицама, чиме се повећава чврстоћа при високим температурама, повећава тврдоћа и модул еластичности. На слици 6.6 је дат изглед дела добијеног од титана поступком синтеровања.



Слика 6.6 Део од титана обликован металургијом праха (синтеровањем)

6.1.8. Ливење

Главни разлог примене ливења титанових легура уместо ковања је већа исплативост било кроз повећану конструкцијску флексибилност, бољу искоришћеност материјала или мање трошкове обраде. Ливене титанове легуре имају сличан хемијски састав као и коване. Доминантна ливена легура је $TiAl_{16}V_4$. Могу се лити и друге $\alpha+\beta$ легуре попут $TiAl_6V_6Sn_2$ и $TiAl_6Sn_2Zr_4Mo_6$. Одливци се такође израђују од α легура: $TiAl_5Sn_2$, $TiAl_6Sn_2Zr_4Mo_2$, β легура: $TiAl_3V_8Cr_6Zr_4Mo_4$, $TiV_{15}Cr_3Al_3Sn_3$. Одливци од титана имају једнаку или готово једнаку чврстоћу као и ковани делови истог хемијског састава, док им је жилавост нижа. Ливене титанове легуре углавном се примењују за делове сложеног облика. Међутим, производња одливака још увек је мала, они чине свега 1-2% укупне количине готових производа. На слици 6.7 је дат изглед дела добијеног од титана поступком ливења.



Слика 6.7 Део од титана израђен ливењем

6.2. Хемијски третман титана

Хемијске методе подразумевају хемијску обраду површина, електрохемијски третман (анодна оксидација), со-гел, хемијску депозицију паре и биохемијску модификацију.

Хемијска депозиција паре је процес који обухвата хемијску реакцију између хемијских супстанци у гасовитој фази и површине узорка. Углавном, хемијски третман титана и његових легура базиран је на хемијској реакцији на међуповршини титан-раствор. Такви третмани су кисели, базни, термички третмани.

7. Примена титана и његових легура у пракси

7.1. Области примене титана

Титан почиње да се употребљава тек 50-их година прошлог века, разлог томе је тешка производња титана и велика потрошња енергије при његовој преради. За једну тону титана потребно је потрошити 16 пута више енергије него за исту масу челика. Због велике потребе енергије при преради титан је врло скуп и користи се само на местима која оправдавају високу цену.

Чист титан се примењује (у виду кованих профила, трака, лимова, жица) у електровакуумској техници за израду анода, рендгенских цеви и др. делова. У тој области се примењује титан и у облику праха у сврху упијања гасова.

На собној температури титанове легуре су нешто квалитетније од висококвалитетних алуминијумових легура. Али на температурама 150-450 °C легуре на бази алуминијума брзо губе своје механичке особине (нпр. нагло им опада чврстоћа), док титанове не. У тој области температуре титанове легуре превазилазе нерђајуће челике. Титанове легуре се најшире примењују у ваздухопловној индустрији и то за израду делова мотора и других одговарајућих делова, као и у индустрији других транспортних средстава аутомобила, камиона, бродова, па и железничких транспортних средстава.

Посебна област примене титана јесте индустрија челика. Захваљујући великом афинитету титана према кисеонику и азоту, титан се примењује за дезоксидацију челика и уклањање азота из челика. Пречишћавање челика од примеса азота и кисеоника, оспособљава га да образује ситнозрну хомогену структуру, са знатно побољшаним механичким особинама. Титан везује на себе из челика не само кисеоник и азот него и сумпор. У обичним врстама челика за дезоксидацију додаје се 0,003-0,2% титана у виду феротитана. Осим тога, титан се додаје челику и као легирајући метал, нарочито се додаје у састав манганових, хромних, хроммолибденових и хромниклових челика. Од значаја је примена титана и у облику легура са обојеним металима. Додатак титана бакру, бакарним и алуминијумовим легурама побољшава њихове физичке особине и отпорност против корозије. Титан се може применити и за дезоксидацију бакра, после пламене рафинације. За побољшање особина алуминијумових бронзи (легура бакра и алуминијума) у бронзу се уноси од 0,5 до 1,5% титана. Титан се додаје у виду легуре алутита (40% Al, 22-50% Ti и 40% Cu).

У новије време знатан део титана се користи за производњу тврдых и ватроотпорних легута на бази карбида. Титанкарбид има високу тврдоћу и високу тачку топљења и улази у састав титановолфрамних алатних тврдых легура. Легуре садрже 10-40% TiC, 85-50% WC, а остало чини кобалт. Легуре овог типа су најпогодније за израду алата за резање тврдых челика. Титанов карбид је такође саставни део легура од којих се израђују делови гасних турбина и реактивних мотора.

Од хемијских једињења најширу индустријску примену има титандиоксид, који се користи као пигмент-титаново белило. Титаново белило је врло добро средство за заштиту од корозије, а није отровно као поједине оловне боје. Посебна предност титановог белила, у односу на друге металне боје, јесте велика површина премаза. Велика дијелектрична константа разних кристалних облика титандиоксида (анастаза 78, рутила 173, брукита 180), а такође и баријумтитаната, омогућује примену ових једињења за израду делова у производњи кондензатора, радио-апарата, високофреквентних пећи и др.

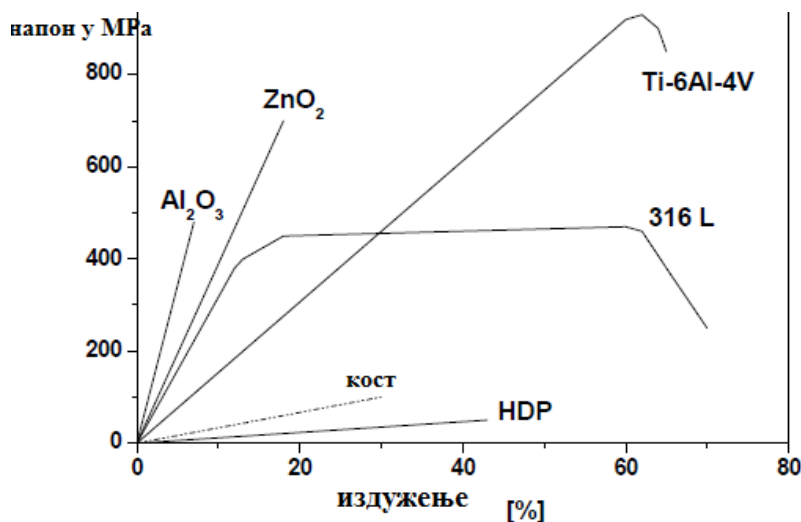
Титан је такође погодан за израду цевовода за пренос агресивних течности, за постројења у петрохемијској и нафтној индустрији, али и оних делова који долазе у

контакт са истопљеним металима. Међутим, на температурама вишим од 500°C титан је веома хемијски активан. Због своје способности да апсорбује гасове, као што су водоник, азот и кисеоник, титан се широко користи у електронској индустрији. Основна предност титана у односу на друге металне материјале је његова изванредна специфична чврстоћа (однос чврстоће и густине), која је четири пута већа него код гвожђа и шест пута већа од специфичне чврстоће алуминијума. С обзиром да титан, ојачан легирањем и термо-механичком обрадом, и даље одликује мала густина, легуре титана се примењују у машиноградњи, аутомобилској и авионској индустрији и у космонаутици, а због термичке стабилности се користе за израду уређаја у енергетици, као што су делови парних турбина, компресора и кондензатора. Одлична механичка својства и биолошка инертност титана и његових легура у односу на живи организам, уз добру корозиону постојаност, омогућила су њихову примену и као биоматеријала за импланте у медицини

7.2. Примена титана у биомедицини

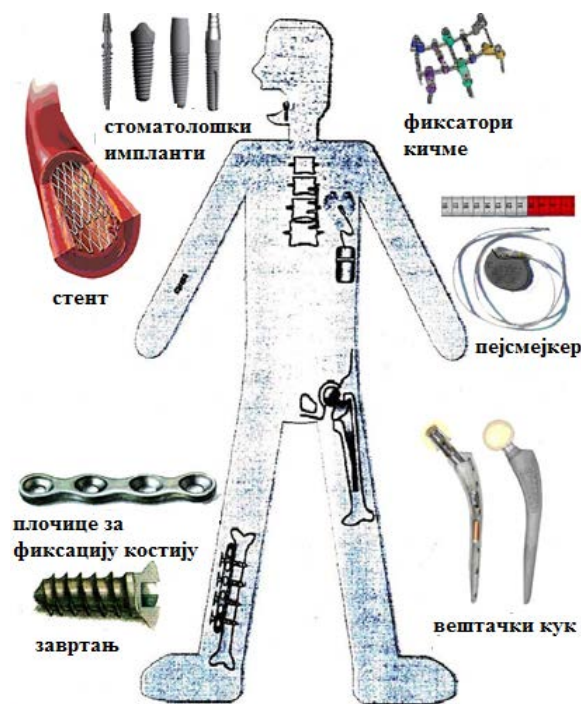
Оштећења коштаних ткива у људском организму последица су многобројних незгода, болести старења и др. Пракса хирургије је управо замена оштећених ткива. У зависности од зоне где имплантанти требају бити усађени и функције коју обављају захтевају се другачији материјали.

Титан и његове легуре налазе широку примену као коштани имплантанти, као и у замени зглобних састава. Због изузетних механичких карактеристика (сл. 7.1) и добре електропроводности од титана се могу израдити вештачки зглобови, стоматолошки импланти, “вештачка срца”, спојнице, фиксационе плочице, жице и стентови (сл. 7.4), али и медицински електронски уређаји, пејсмејкер електрода и вештачко унутрашње ухо.



Слика 7.1 Карактеристичне криве напон–издужење за различите материјале

На слици 7.2 је дат приказ делова у људском телу где се могу применити имплантанти од титана.



Слика 7.2 Медицински импланти израђени од материјала титана

Да би се избегла негативна реакција тела на имплантате, материјал имплантата мора бити биоинертан и стабилан у људском телу, као и да нема реакције са другим ткивима и телесним течностима. Титан је управо такав материјал и зато је идеалан за имплантацију. Поред тога, материјали на бази титана имају дужи век, добру биокомпатибилност и велики отпор на хабање.

Иако је титан у медицинске сврхе почео да се употребљава знатно касније него други метални биокомпатибилни материјали, његова употреба у медицинске сврхе убрзо је значајно увећана захваљујући његовим изузетним својствима као што су: релативно висока специфична чврстоћа, низак модул еластичности, велика биокомпатибилност и изузетно низак ниво токсичности, али и лошије триболошке карактеристике поготово када се упоређи са нерђајућим челицима и Co-Cr легурама. Захваљујући брзој реакцији титана са кисеоником на собној температури, на површини титана образује се веома стабилан пасивизирајући заштитни оксидни филм.

Крајем XX и почетком XXI века, у биомедицинском инжењерству најчешће су се користили комерцијално чист титан и легура Ti-6Al-4V.

Комерцијално чист титан, који се популарно обележава као CP титан, одликује се једнофазном α микроструктуром. Титан CP може садржати изузетно ниску количину гвожђа, азота и кисеоника, док је укупан садржај осталих елемената обавезно нижи од 0,7%. Због незнатних, али строго дефинисаних разлика у саставу, CP титан се производи у четири основна састава, који се обележавају бројевима од 1 до 4. Са порастом броја расте и вредност затезне чврстоће којом се одликују ти састави. У односу на легуре титана, чист титан се карактерише повећаном отпорношћу према корозији, док се α легуре титана одликују бољом отпорношћу према повишеним температурама и бољом заварљивошћу од β легура, при чему им је чврстоћа и могућност обликовања нижа.

Комерцијално чист титан пре свега користи се у стоматологији за израду денталних имплантата, мада се користи и у ортопедији у виду жичаних мрежица, које служе као порозне превлаке синтероване на површини вештачких зглобова израђених од легура титана. Титан и легуре титана, посебно легуре $\alpha+\beta$ типа као што је Ti-6Al-4V, сматрају се најприкладнијим биокомпатибилним металним материјалима због њихове одличне комбинације механичких карактеристика, отпорности према корозији и

биокомпатибилности. Међутим, вредност њихових модула еластичности ипак је значајно виша од вредности модула еластичности људске кости. Поред тога, истраживања вођена током протекле деценије показала су да је ванадијум изузетно токсичан, па се из тог разлога интензивно ради на развоју нових легура које садрже елементе који не би били токсични за људски организам. Поред тога, за развој нових биокомпатибилних легура титана, изузетно је значајно и да се постигну ниже вредности модула еластичности.

Легура Ti-13Nb-13Zr, развијена у САД, показује изузетна својства. То је легура титана тип β и одликује се ниским вредностима модула еластичности и чврстоћом значајно побољшаном у односу на комерцијалну Ti-6Al-4V легуру, због чега је изузетно интересантна за примену у биомедицинском инжењерству 7 (слика 7.3). Релативно ниска тврдоћа легура титана, међутим, утиче на њихову слабу отпорност на хабање, па се ове легуре без претходне додатне површинске обраде, као што је јонска имплантација, не могу користити за израду зглобних површина.



Слика 7.3 Делови направљени од легуре титана који се користе у ортопедији

Титан и његове легуре налазе примену и као кардиоваскуларни имплантанти због својих јединствених особина. Рана примена била је везана за протезно срчане вентиле, заштитне елементе пејсмејкера, "вештачка" срца и циркулационе уређаје.

Од недавно, користи се Ni-Ti легура за израду интраваскуларног уређаја-стента (слика 7.4), и то као снажан, инертан и немагнетичан материјал. Такође, ова легура се користи у инструменталној техници МРИ (магнетна резонанца) као врло снажан дијагностички алат. "Вештачко срце" израђено је од титана. Такође, вентили вештачког срца обложени су танким угљеничним филмом који повећава компатибилност са крвотоком. Могуће негативне реакције организма могу се јавити уколико тело "одбије да прихвати" имплантант.



Слика 7.4 Стент-ови израђени од титана

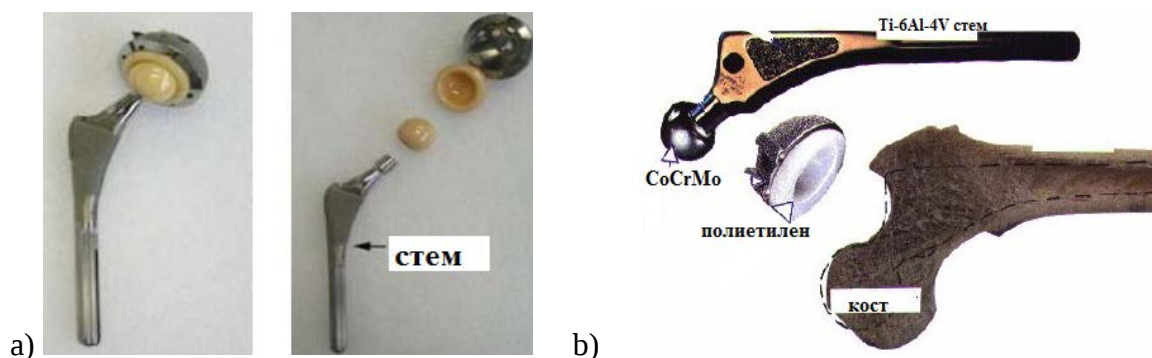
Широка примена ових материјала може се срести и у фиксацији преломних костију. У ту сврху користе се различите врсте завртња и тзв. плочице који се виде на слици 7.5.



Слика: 7.5 Титанијумски завртњи и "плочице" који се користе у санирању фрактура костију

Кад је реч о тоталној протези кука битно је поменути да се глава бутне протезе најчешће израђује од легуре кобалт-хром или керамике, док се компонента која заправо замењује бутну кость (стем) израђује од легуре титана. Покретни делови зглоба, који се међусобно додирују, као што је чашица бутне кости, обично се израђују од легуре кобалтхром, керамике и полиетилена велике густине како би се постигло значајно смањење трења између клизних површина зглоба.

На основу истраживања утврђено је да су титанове легуре у контакту са полиетиленом неотпорне на хабање, те се код израде ендопротезе зглоба кука користи комбинација феморалне компоненте од легуре титана и главице (додире се са ацетабуларном капицом од полиетилена) израђене од легуре кобалта, челика или најчешће од керамике, која се лако полира и отпорна је на хабање (слика 7.6).



Слика 7.6 Различити материјали код протезе кука: а) протеза кука; б) компоненте протезе вештачког кука

Постоји велики број карактеристика које титан чине савршеним избором за израду хируршких инструмената: јачи је од челика, а лакши; отпоран на бактерије; може да се користи са инструментима који емитују зрачење; издржљив је, инструменти од титана дуговечни.

Хируршки уређаји који се израђују од титана су: хируршке хватаљке, маказе, хируршка пинцета, игле, хируршке игле носиоци, стоматолошки скапели, стоматолошке бушилице, ласерске електроде... На слици 7.7 је хируршки уређај тзв. хируршка игла носиоц од титана.



Слика 7.7 Хируршка игла носиоц

7.3. Примена титана у стоматологији

Титан и његове легуре налазе примену и у зубној протетици (Стоматолошка протетика је грана стоматологије која се превасходно бави надокнадом изгубљених ткива усне дупље, помоћу протетских надокнада (нпр. крунице, мостови, протезе), као материјали за израду зубних протеза, али и зуба појединачно. Слика 7.8 илуструје најчешћу примену титана у ове сврхе. Титан који се употребљава за израду имплантата у ствари је легура титана која има знатно боље механичке особине од чистог титана. Тестови су показали да титан има изванредну отпорност на корозију у биолошкој средини. Често се за побољшање усадних карактеристика зуба од ових материјала користе хемијско гравирање и плазма-спрејеви

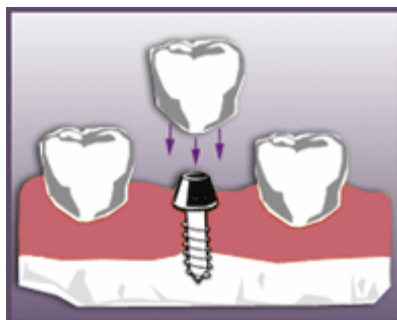
Титан је добар материјал за зубне надокнаде, посебно крунице и мостове. Не изазива алергијске реакције. Алергија на страна тела у организму јавља се код око 30% људи. Када је титан у питању, од операције кости, па све до постављања зубних надокнада, већ неколико деценија није било системске или локалне алергијске или токсичне реакције.

Титан је тзв. реактивни метал, који на површини формира један од најотпорнијих оксида. То круну или мост штити од оштећења слатком или киселом храном, од агресивних телесних течности и од корозије.

Титан пропушта РТГ зраке⁵, па је једини материјал код којег за рану и поуздану дијагнозу каријеса при снимању зуба не треба уклонити зубну круну или мост. Због тога штеди време и што је још важније, штеди се зубна супстанција која се при скидању круне, иако у малим количинама, ипак губи. Удобност, висока чврстоћа, неутралан укус и лакоћа титан чине изузено чврст. А ако се упореди потпуно исти метал-керамички мост с титан-керамичким мостом, примећује се да је последњи много лакши. Уз то, титан је неутралног укуса, тј. пацијенту се у устима не јавља укус метала, што се догађа код метал-керамичких круница и мостова. Може се јести разнолика храна, као што то омогућује чврстина здравих зуба нпр. жвакање хладнога јела након врућег напитка. Титан изолује зубе од вруће и хладне хране и напитака много боље него други стоматолошки метал.

На титан се наносе слојеви врхунских керамика, што пацијенту пружа максимално естетско задовољство.

⁵ Рендгенски зраци звани X-зраци су део електромагнетског спектра таласних дужина од 0,1 до 10 nm



Слика 7.8 Завртањ од титана за вештачку уградњу зуба

Титан има способност да се споји са живом кости. Ова особина је јако корисна у стоматологији. Титанови зубни имплантати су постали најприхваћенији.(слика 7.9)

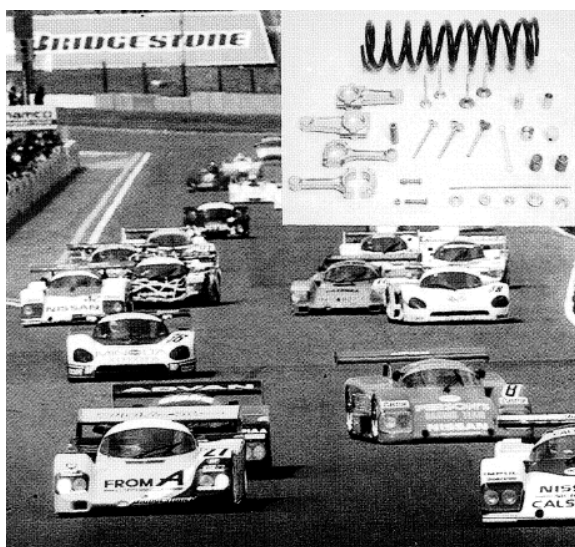


Слика 7.9 Титанови зубни имплантати

7.4. Примена титана у аутомобилској индустрији

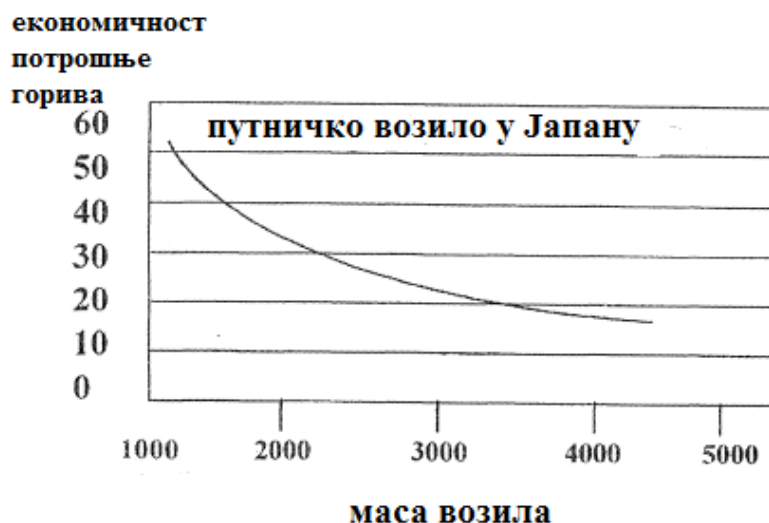
Технички проблеми у аутомобилима са титаном су отпорност на хабање, мањи модул од челика и тешкоће при машинској обради. Међутим, прва ставка може бити побољшана са премазима арматуре, друга користећи појачања и трећа се може смањити коришћењем технике обликовања и одговарајуће обраде. Главни проблем је цена титана која је знатно већа од конкурентних материјала као што је челик и алуминијум. Тако је индустрија титана суочена са изазовом да обори цену титана смањењем фабричких трошкова. Међутим, ово није спречило коришћење титана у изради врхунских аутомобила.

Атрактивне карактеристике (на пример висока чврстоће, мала густине, одлична корозијска отпорност), титана нуде многе потенцијалне примене у тркачким аутомобилима, специјалним возилима и приватним аутомобилима у мотору и у шасији (слика 7.10). Побољшање жељеног учинка код тркачког аутомобила употребом титана је оправдање за цену, док се код путничких аутомобила висока цена не може оправдати.



Слика 7.10 Делови тркачких аутомобила израђени од титана

У породичном аутомобилу, коришћење титана омогућава да се постигне економичност у потрошњи горива (услед побољшане снаге, ефикасности возила, смањење масе возила), смањена бука мотора и вибрација и побољшана издржљивост због смањења оптерећења компоненти (слика 7.11).

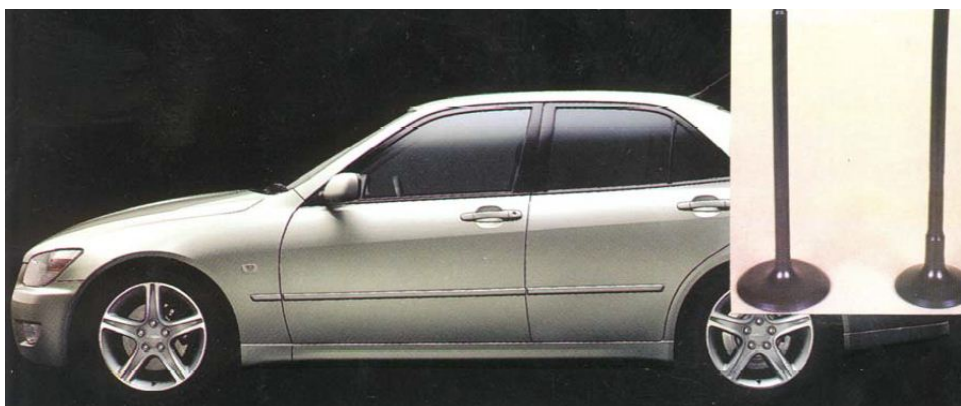


Слика 7.11 Утицај масе аута на потрошњу горива

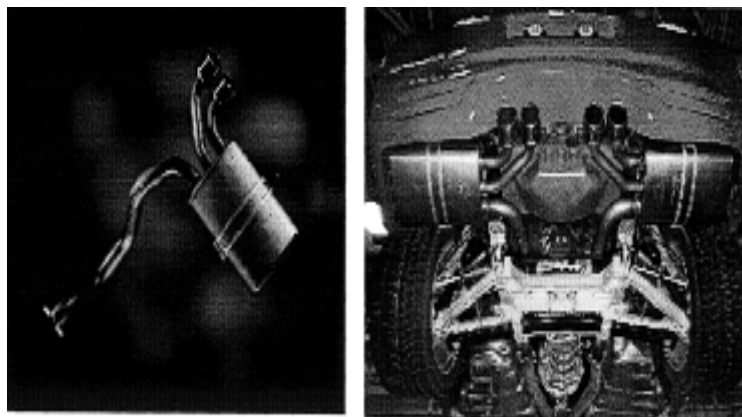
Компоненте од титана у производњи путничких аутомобила које се могу користити су: вентили (слика 7.12), спојнице и осигурачи опруга вентила.

Међутим, све до недавно коришћење титана у породичном аутомобилу није прелазило фазу прототипа због великих трошкова око титана у односу на конкурентске материјале. Постоје две главне препреке код титана које је потребно превазићи да би се користио у већем обиму производње аутомобила:

- Цена израде делова од сировог материјала се мора смањити
- Способност и количина метала титана се мора проширити да би покриле потребе производње.

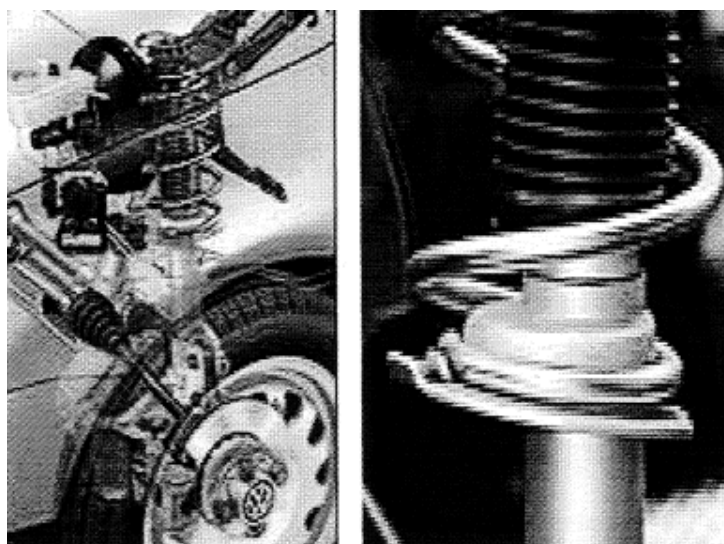


Слика 7.12 Toyota Altezza 1988, јапански аутомобил године, први породични аутомобил који поседује титанове вентиле



Слика 7.13 The Corvette специјално издање 306 двоструког издувног система од титана

Опруге од титана (слика 7.14) се примењују због ниске чврстоће и мале густине у односу на челик. Титанове опруге се већ нашироко користе у ваздухопловним индустријама као што је Boeing. Међутим Timet је осетио да је то превише скупо за производњу у аутомобилима.

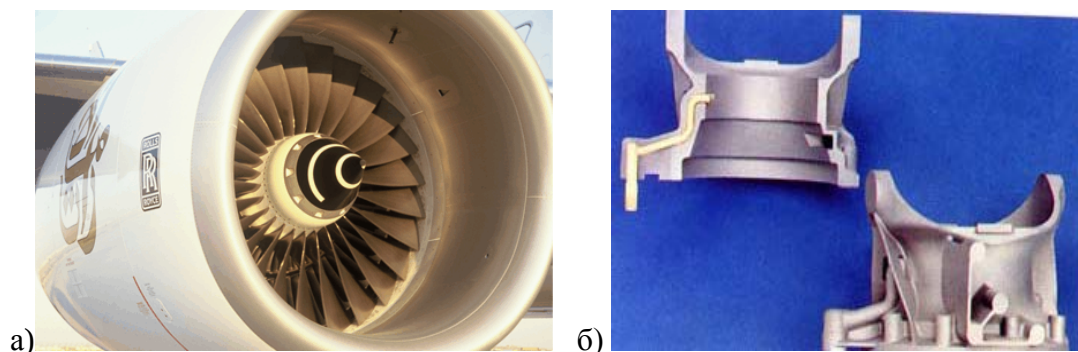


Слика 7.14 Титанове опруге на Volkswagen Lupo FSI

7.5. Употреба титанових легура у ваздухопловној индустрији

Титан и његове легуре имају одлична својства: висока чврстоћа, добра жилавост, мала густина (мала маса) и корозијска постојаност на ниским и повишеним температурама. Због наведених својстава титанове легуре се највише користе (до 99%) у ваздухопловној индустрији и производњи различитих пројектила. Супериорније су од неких нових композитних материјала, јер равномерно и изотропно расподељују напрезања. Висока чврстоћа при малој густини омогућила је употребу титанових материјала у изради механички и термички оптерећених делова авиона, који истовремено морају бити и што мање масе. Једна од ових примена забележена је у свемирским бродовима Apollo и Меркури након чега се наставила за потребе војног ваздухопловства и програмима америчке свемирске агенције NASA. Данас се ове легуре успешно користе у цивилном ваздухопловству где захваљујући својим повољним својствима успешно доприносе редуковању масе ваздухопловне конструкције и тиме омогућују побољшање перформанси при летењу. Титанови материјали се срећу у већини савремених летелица где чине 20 до

30% масе млазног мотора (слика 7.15), посебно кад је реч о компресору. Због отпорности на деловање морске воде, све се више примјењују у бродоградњи, првенствено за војне бродове и подморнице.



Слика 7.15 Примени примене титанових легура: а) делови млазног мотора, б) део хеликоптера



Слика 7.16 Авион Blackbird је био први авион цео направљен од титанових легура

Од титанових легура се израђују лопатице компресора, млазнице, средиште кућишта мотора, за делове аутоклава, за израду измењивача топлоте и високооптерећени делови хеликоптера. Употребљавају се за делове мотора и елементе конструкција изложене повишеним експлоатационим температурама до максимално 550 °С. Материјали на бази титана затезне чврстоће до 1200 N/mm² добри су за израду великог броја разних делова, од малих затезача, који теже свега неколико грама, па све до носача крила који теже до тону. Захваљујући основним предностима, малој маси у комбинацији с изузетном поузданошћу и корозијске постојаности, ови се материјали данас користе у изради примарних конструкцијских елемената као што је труп војних и путничких авиона.

Употреба титанових легура у ваздухопловној индустрији сваким даном је све већа. Код авиона Boeing 777 титанове легуре чине 10% масе конструкције авиона. На слици 7.17 је дат изглед овог авиона. Авион Blackbird је био први авион цео начињен од титанових легура и његов изглед је дат на слици 7.16. Крила и труп овог авиона прекривени су подлогом у потпуности сачињеном од лаких и чврстих титанових легура. Материјали на бази титана тешко су обрадиви одвајањем честица, јер су врло жилави, а јавља се и опасност од загревања струготине. Све врсте легура су добро заварљиве у заштитној атмосфери или у вакууму.



Слика 7.17 Авион Boeing коме су неки делови израђени од титанових легура

7.6. Примена титанових превлака

7.6.1. Примена титан нитрида TiN

Титан нитрид је због својих добро уравнотежених особина превлака која се често користи. Највише се примењује у области обраде метала резањем и обликовањем и у декоративне сврхе због своје карактеристичне жуте боје. Примена TiN превлаке на резним алатима продужава животни век алата, јер смањује коефицијент трења на површини. То помаже проток струготине, спречава наслаге материјала на ивици резног алата, смањује силу резања и загревања резног алата. Висока хемијска постојаност чини TiN погодним за употребу у индустрији хране и у медицини.

Примена TiN:

- Машинска обрада: обрада материјала на бази гвожђа, често се користи за алате за израду зупчаника, алата за бушење са ниским и средњим параметрима резања.
- Примене у медицини: превлачење имплантата, протеза и хируршких алата.
- Декоративна превлака: санитарна опрема, кућни апарати, часовници, оружје.
- Опрема у прехранбеној индустрији: ножеви, млинови, мешалице.
- Обликовање: превлачење алата за обликовање метала и алата за бризгање пластике.

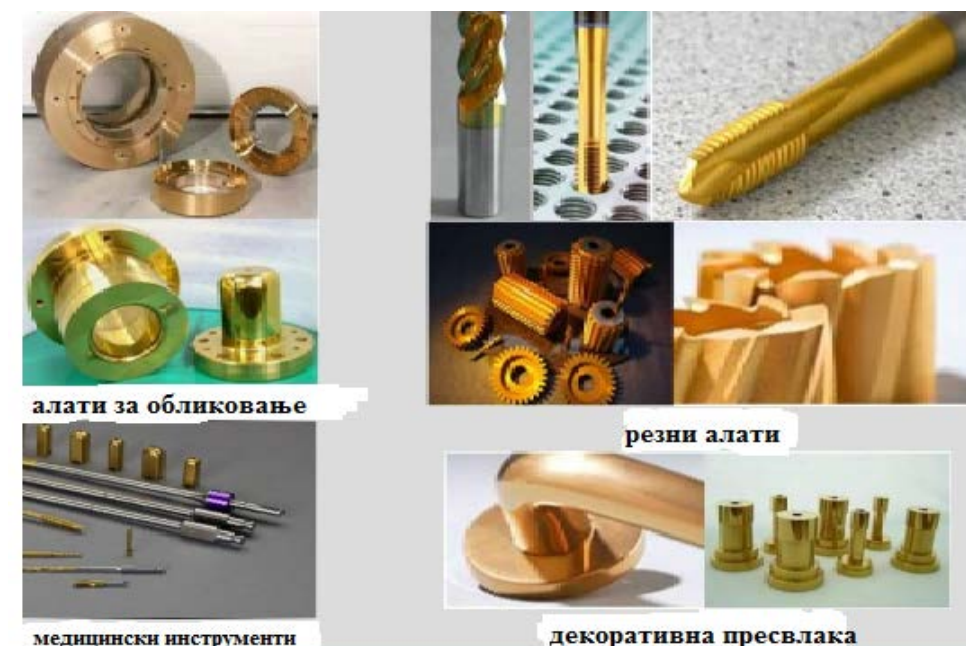
Особине превлаке:

- Велика површинска тврдоћа;
- Добро приањање на основу;
- Добра хемијска постојаност;
- Повећана жилавост;
- Еколошки погодна за употребу;
- Ниска проводљивост топлоте.

Табела 7.1 Карактеристике титан нитрид (TiN) превлака

Физичке карактеристике TiN превлака	Вредности
Мах. темп. при експлоатацији	500 °C
Коефицијент трења по челику	0,6µm
Дебљина превлаке	2-4
Боја	златна
Тврдоћа	2300± 200HV

На слици 7.18 су дате примене титан нитрид TiN превлака.



Слика 7.18 Примена титан нитрид (TiN) превлака

7.6.2. Примена титан карбо-нитрид (TiCN) превлака

TiCN је специјално пројектован са сложене вишеслојне структуром, што му даје већу тврдоћу и мањи коефицијент трења од TiN. Поред високе тврдоће, TiCN има високу жилавост и отпорност на хабање при високим температурама. Ове особине су пожељне за многе примене, нпр. код прекидног резања када се на резној ивици јављају променљиве температуре у току рада. Успешно се примењује код глодала, развртача, бургија и плочица од тврдог метала. У операцијама обликовања TiCN смањује хабање и проблеме који настају лепљењем материјала на алат.

Примена TiCN:

- Машинска обрада: глодање, стругање, бушење и резање високо и ниско легираног челика. Погодан за обраду тешко обрадивих легираних и нерђајућих челика.
- Обликовање: погодан за превлачење алата, за извлачење, просецање, пробијање и пресовање. Одличан у примени у широком спектру обликовања челика и не-гвоздених легура у хладном стању.

Табела 7.2 Карактеристике титан карбо-нитрид (TiCN) превлака

Физичке карактеристике TiCN превлака	Вредности
Мах. темп. при експлоатацији	400 °C
Коефицијент трења по челику	0,2 μm
Дебљина превлаке	2-4
Боја	Светло сива
Тврдоћа	3500±500HV

На слици 7.19 ја дата примена титан карбо-нитрид (TiCN) превлака.



Слика 7.19 Примена титан карбо-нитрид (TiCN) превлака

7.6.3. Примена титан алуминијум нитрид (TiAlN) превлака

TiAlN (TIRON) превлака даје већу отпорност на температуру него TiN, као и већу тврдоћу на високим температурама. Превлака на алату формира танак слој глинице (Al_2O_3) или алуминијум оксид керамике. Приликом рада и хабања слој се континуирано обнавља, али алат мора да ради у топлим условима да би се овај процес јављао.

Примене ТИТРОН-а:

- Машинска обрада: посебно развијена превлака за операцију бушења у екстремним условима (лоше хлађење или без хлађења). Изузетни резултати се могу постићи и код глодања, укопавања и код обликовања металних лимова. Преоштравање и поновно превлачење је могуће и препоручује се.

Особине превлаке:

- висока тврдоћа (тврђа од TiN);
- изузетно висока тврдоћа у врућем стању;
- добро пријањање на основу;
- висока жилавост.

Табела 7.3 Карактеристике титан алуминијум нитрид (TiAlN) превлака

Физичке карактеристике TiAlN превлака	Вредности
Мах. темп. при експлоатацији	800° C
Коефицијент трења по челику	0,7
Дебљина превлаке	2 – 4 μm
Боја	тамно сива
Тврдоћа	3500±500HV

На слици 7.20 је дата примена титан алуминијум нитрид (TiAlN) превлака.



Слика 7.20 Примена TiAlN (TIRON) превлаке

7.6.4. Примена титан алминијум карбо-нитрид (TiAlCN) превлаке

TiAlCN (TIALTRON) је нова генерација вишеслојних превлака. Карактерише је веома низак коефицијент трења. Одлична је за примене у обради свих врста челика, са и без хлађења или подмазивања.

Примена TIALTRON-а:

- Машинска обрада: резни алат за обраду ниско и високо легираних челика при великим брзинама.
- Обликовање: пресовање и извлачење ниско и високо легираних челика и остале врсте обликовања где је битан коефицијент трења.

Особине превлаке:

- Низак коефицијент трења
- Велика отпорност на оксидацију
- Велика површинска тврдоћа

Табела 7.4 Карактеристике алминијум карбо-нитрид (TiAlCN) превлака

Физичке карактеристике TiAlCN превлака	Вредности
Мах. темп. при експлоатацији	800 °C
Коефицијент трења по челику	0,2
Дебљина превлаке	2-4µm
Боја	Тамно ружичаста
Тврдоћа	3500±500HV

На слици 7.21 је дата примена алминијум карбо-нитрид (TiAlCN) превлака.



Слика 7.21 Примена алминијум карбо-нитрид (TiAlCN) превлака

8. Закључак

Титан је први пут идентификован као нови и непознати метални елемент 1791. год. у Енглеској и добио име по Титанима из грчке митологије, а производња титана се показало да је тешка, због јаке тенденције овог метала да реагује са кисеоником и азот.

Тек средином 20. века (1938.-1940.) започиње комерцијално атрактиван процес. Овај процес подразумева редукцију титантетрахлорида са магнезијумом у инертном гасу-атмосфери.

По свом изгледу сличан је челику. Чист метал је пластичан и подлеже свим облицима деформације. Познате су две кристалне модификације титана: до 882 °C постојан је α -титан са хексагоналном решетком и изнад 882 °C β -титан са кубном просторно центрираном решетком.

Алуминијум је основни легирајући елемент код титанових легура. Он повећава чврстоћу, ватроотпорност, модул еластичности и ватропостојаност. Легуре титана се обрађују ковањем, ливењем, заваривањем као и другим поступцима. Постоје још неки елементи легирајући као што су: калај, ванадијум, молибден, хром, манган, олово и кобалт.

Комерцијални интерес од титана и његових легура произилази из релативно ниске густине овог метала у комбинацији са великом снагом (посебно од 200-450 °C) и од његове одличне отпорности на корозију.

Дакле, титан и његове легуре се углавном користе у две области примене: у областима где је најбитнија отпорност на корозију, као што су хемијске индустрије, као и у областима где мала маса и висока чврстоћа доминирају, као што је у авиону и примене у ваздухопловству. Америчка морнарица и аутомобилска индустрија је испитивањем титанових легура видела изузетну поузданост материјала, лакоћу, јачину, тврдоћу и отпорност на корозију. Легуре титана су добро познате по својој високој јачини у односу на тежину што их чини идеалним за примену у ваздухопловству.

Пошто титан одолева корозији и биокомпактабилан је постао је обележје у области медицине. Предност титана је то што је јак, лак, отпоран на корозију, економичан, нетоксичан, неферромагнетичан што омогућује пацијенту са титановим имплантантама да се безбедно испитује магнетном резонанцом. Издржљиви и дуготрајни титанови имплантанти могу трајати од 20 година, па навише.

Титан је такође веома отпоран на корозију, формирајући веома танак, стабилан слој титан оксида који служи да хемијски заштити основни материјал испод себе. Главна мана титана је висока цена.

Литература:

- [1]. Ђурковић Б. и Ђурковић Д., Металургија ретких метала, Грађевинска књига, Београд, 1976.
- [2]. www.Titanium.com, приступљено 05.09.2013.год.
- [3]. www.Aerospacemetals.com, приступљено 05.09.2013.год.
- [4]. K. Wang, The use of titanium for medical applications in the USA, Mat. Sci. Eng. A213 (1996) 134–137.
- [5]. J.A. Davidson, F.S. Gergette, State of the art materials for orthopedic prosthetic devices, Proc. Implant Manufacturing and Material Technology, Soc. Manufact. Eng. [5] Em87-122 (1986) 122–26. Balakrishnan A., Lee B. C., Kim T. N., Panigrahi B. B.:
- [6]. Corrosion Behaviour of Ultra Fine Grained Titanium in Simulated Body Fluid for Implant Application, Trends Biomater. Artif. Organs, 22(2008)1, 58-64.
- [7]. Yamashita, Y., Takayama, I., Fujii, H., Yamazaki, T.: Nippon Steel Technical Report. (85), 11 (2002)
- [8]. EHKTechnologies; “Summary of Emerging Titanium Cost Reduction Technologies.” US Department of Energy Oak Ridge National Laboratory (2004).
- [9]. G. Lutjering, J. C. Williams: Titanium, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2007.
- [10]. Ćorić D., Filetin T.: Materijali u vazduhoplovstvu, Interna skripta, FSB, Zagreb, šk. god. 2010./2011
- [11]. C. Kim and M.L. Holly: Low Cost Titanium for Automobiles, GM Research and Development Center 10 (2006) 618.
- [12]. F.H. Hayes, H.B. Bomberger, F.H. Froes, H. Burte: in Titanium Current Status and Future Developments, Eds. F.H. Froes, D. Eylon and H.B. Bomberger, ITA, 1985, p. 19.
- [13]. F. H. Froes, H. Friedrich, J. Kiese, D. Bergoint: Titanium in the family automobile: the cost challenge, JOM, Volume 56, Issue 2, February 2004, pp 40-44
- [14]. TITANIUM ALLOY GUIDE, RMI Titanium Company, (www.RMITitanium.com), 2000.
- [15]. I. Cvijović-Alagić, M. Rakin: Integritet biomedicinskih implanta od legura titana (prvi deo), INTEGRITET I VEK KONSTRUKCIJA Vol. 8, br. 1 (2008), str. 31–40
- [16]. М., Јовановић, Д., Адамовић, В., Лазић, Н. Ратковић: Машински материјали, универзитетски уџбеник, Машински факултет у Крагујевцу, Крагујевац, 2003