

# Titanij, metal budućnosti: proizvodnja, resursi, rezerve, svojstva, primjena i recikličnost

---

**Radošević, Alberta**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:115538>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**

*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

**Alberta Radošević**

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

# ZAVRŠNI RAD

Mentor:  
Prof. dr. sc. Irena Žmak

Student:  
Alberta Radošević

Zagreb, 2023.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradila samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem mentorici prof. dr. sc. Ireni Žmak na susretljivosti, pruženoj pomoći i savjetima.

Također, zahvaljujem bratu i sestri koji su uvijek tu da me nasmiju, a posebno mami koja mi je podrška u svemu što radim.

Alberta Radošević



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite  
Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove:  
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo  
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 23 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 23 -	

## ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Alberta Radošević** JMBAG: **0035222807**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Titanij, metal budućnosti: proizvodnja, resursi, rezerve, svojstva, primjena i recikličnost**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Titanium, a metal of the future: production, resources, reserves, properties, application, and recyclability**

Opis zadatka:

Titanij je deveti kemijski element po zastupljenosti u Zemljinoj kori, te iako se nalazi u gotovo svim stijenama, u prirodi ga ne nalazimo kao čisti metal. U okviru završnog rada potrebno je proučiti postupke dobivanja titanija, koji se izvori koriste, gdje su njihova nalazišta, te se upoznati s izazovima u dobivanju i preradi titanija i legura. Osim toga, u završnom radu je potrebno dati pregled najvažnijih svojstava titanija i usporediti ih sa sličnim materijalima, odnosno istaknuti prednosti i nedostatke primjene titanija pred drugim materijalima. U radu je potrebno i prikazati klasifikaciju titanijevih legura, njihov kemijski sastav, strukturu i standardne oznake.

Karakteristična svojstva titanija značajno utječu na njegov izbor pri oblikovanju raznovrsnih proizvoda, kako u tehnici, tako i u medicini, a u zadnje vrijeme i u arhitekturi i proizvodima za svakodnevnu upotrebu. Navedena područja primjene potrebno je proučiti, opisati i primjerima prikazati. S obzirom na to da se u današnje vrijeme promiče kružno, umjesto linearnog gospodarstva, u okviru završnog rada potrebno je osvrnuti se i na recikličnosti titanija te na njegovu održivost.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2022.

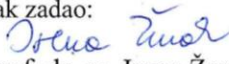
Datum predaje rada:

1. rok: 20. 2. 2023.  
2. rok (izvanredni): 10. 7. 2023.  
3. rok: 18. 9. 2023.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 27. 2. – 3. 3. 2023.  
2. rok (izvanredni): 14. 7. 2023.  
3. rok: 25. 9. – 29. 9. 2023.

Zadatak zadao:

  
Izv. prof. dr. sc. Irena Žmak

Predsjednik Povjerenstva:

  
Prof. dr. sc. Branko Bauer

## SADRŽAJ

SADRŽAJ .....	I
POPIS SLIKA .....	III
POPIS TABLICA .....	V
POPIS OZNAKA.....	VI
POPIS KRATICA.....	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY .....	IX
1. UVOD .....	1
2. POVIJEST I OTKRIĆE TITANIJA .....	2
3. TEHNIČKI ČISTI TITANIJ I NJEGOVA SVOJSTVA .....	3
3.1.  Kemijaska, fizikalna, mehanička i druga svojstva titanija .....	5
3.1.1.  Usporedba sa sličnim materijalima, prednosti i nedostaci titanija .....	6
4. NALAZIŠTA, IZVORI I MINERALNE SIROVINE TITANIJA.....	8
4.1.  Mineralne sirovine.....	9
4.1.1  Ilmenit i rutil .....	10
4.2.  Mogući problemi u eksploataciji .....	13
4.2.1.  Rudarski otpad .....	14
4.2.2.  Utjecaj na ljudsko zdravlje .....	15
5. PROIZVODNJA .....	16
5.1.  Dobivanje titanijevog tetraklorida ( $TiCl_4$ ) .....	18
5.2.  Termokemijske metode .....	20
5.2.1.  Krollov proces.....	20
5.2.2.  Hunterov proces .....	23
5.2.3.  Armstrongov proces.....	24
5.3.  Elektrokemijske metode.....	25
5.3.1.  Cambridge FCC metoda .....	25
6. LEGURE TITANIJA .....	27
6.1.  Klasifikacija titanijevih legura.....	30

---

6.1.1. Komercijalno čisti titanij .....	30
6.1.2. Legure na bazi titanija .....	31
7. PRIMJENA TITANIJA I NJEGOVIH LEGURA .....	37
7.1. Primjena u zrakoplovnoj industriji .....	38
7.2. Primjena u automobilskoj industriji .....	42
7.3. Primjena u brodogradnji i pomorstvu.....	45
7.4. Primjena u vojnoj industriji .....	47
7.5. Primjena u medicini.....	47
7.6. Primjena u arhitekturi.....	49
7.7. Primjena u potrošačkom sektoru .....	50
8. RECIKLIRANJE.....	52
9. ZAKLJUČAK.....	55
LITERATURA .....	56

## POPIS SLIKA

Slika 1.	Titanijeva spužva [3] .....	2
Slika 2.	Periodni sustav elemenata [8] .....	3
Slika 3.	Raspodjela titanijevih ruda u svijetu [21].....	8
Slika 4.	Mineral ilmenit [22].....	10
Slika 5.	Mineral rutil [24].....	10
Slika 6.	Rudarska proizvodnja ilmenita u svijetu u 2012. godini [11] .....	11
Slika 7.	Rudarska proizvodnja rutila u svijetu u 2012. godini [11].....	11
Slika 8.	Zalihe ilmenita u svijetu u 2012. godini [11] .....	12
Slika 9.	Zalihe rutila u svijetu u 2012. godini [11] .....	12
Slika 10.	Rudnik Tellnes, Norveška [25] .....	14
Slika 11.	Koraci u dobivanju titanijevog tetraklorida i konvencionalne metode dobivanja titanija [20] .....	20
Slika 12.	Redukcija titanijevog tetraklorida pomoću magnezija (Krollov proces) [2] .....	21
Slika 13.	Titanijeva spužva proizvedena Krollovim procesom (fotografija snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom) [30].....	22
Slika 14.	Vakuumska destilacija metala magnezija i magnezijevog klorida [2] .....	23
Slika 15.	Redukcija titanijevog tetraklorida pomoću natrija (Hunterov proces) [31] .....	24
Slika 16.	Titanijev prah u obliku koralja dobiven Armstrongovim procesom (fotografija snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom) [32].....	25
Slika 17.	FFC Cambridge metoda [30] .....	26
Slika 18.	SR-71 Blackbird [35].....	28
Slika 19.	Kristalna rešetka i svojstva (a) $\alpha$ -legura i (b) $\beta$ -legura titanija [36] .....	29
Slika 20.	Tipični fazni dijagrami stanja titanijevih legura [33] .....	32
Slika 21.	Primjena titanija na zapadnom tržištu 2017. godine [21].....	37
Slika 22.	F-14 Tomcat [38] .....	40
Slika 23.	Materijali koji se primjenjuju kod zrakoplova Boeing 787 Dreamliner [39].....	40
Slika 24.	Dijelovi mlaznog motora V2500 japanske korporacije Aero Engines napravljeni od legura titanija [40] .....	41
Slika 25.	Shematski prikaz fleksibilnog „pametnog“ krila zrakoplova koje sadrži dijelove napravljene od legura s efektom prisjetljivosti oblika [36].....	42
Slika 26.	Dvostruki ispušni sustav automobila Corvette Z06 [43].....	43
Slika 27.	Thrust SSC [44] .....	44
Slika 28.	Zaštitni sustav Halo na bolidu Formule 1 [46] .....	45
Slika 29.	Izmjenjivač topline izrađen od legure titanija [51] .....	46
Slika 30.	Brodski vijak (propeler) s dijelovima napravljenim od titanijevih legura [50] .....	47
Slika 31.	Proteza kuka [55] .....	48
Slika 32.	Osteointegracija, stvaranje veze između površine implantata i kosti [54] .....	48
Slika 33.	Muzej Guggenheim (Bilbao, Španjolska) [57] .....	49



---

Slika 34.	Spomenik Juriju Gagarinu [57].....	50
Slika 35.	Primjeri primjene titanijskih materijala na bazi titanijskih materijala u proizvodima za svakodnevnu primjenu [57].....	51
Slika 36.	Model kružnog gospodarstva [58] .....	52
Slika 37.	Postupci pretaljivanja [2].....	54

**POPIS TABLICA**

Tablica 1.	Svojstva titanija [16, 17] .....	5
Tablica 2.	Metode proizvodnje titanija [21] .....	18
Tablica 3.	Klasifikacija komercijalno čistog titanija [33].....	30
Tablica 4.	Utjecaj kemijskih elemenata na fazna područja u pseudo binarnom dijagramu titanijevih legura [32] .....	31
Tablica 5.	Komercijalne $\alpha$ i približno $\alpha$ – legure i njihova svojstva [7] .....	34
Tablica 6.	Komercijalne ( $\alpha + \beta$ ) – legure i njihova svojstva [7].....	35
Tablica 7.	Komercijalne $\beta$ – legure i njihova svojstva [7] .....	36
Tablica 8.	Prednosti i nedostaci primjene titanijevih legura u zrakoplovnoj industriji [36] ...	39

**POPIS OZNAKA**

<b>Oznaka</b>	<b>Mjerna jedinica</b>	<b>Opis oznake</b>
$A$	%	Istezljivost
$E$	MPa	Modul elastičnosti
$HV$	-	Tvrdoća po Vickersu
$M_s$	°C	Temperatura početka martenzitne pretvorbe
$T_t$	°C	Temperatura tališta
$R_m$	MPa	Vlačna čvrstoća
$R_{ms}$	MPa	Savojna čvrstoća
$R_{p0.2}$	MPa	Granica razvlačenja
$\alpha$	K <sup>-1</sup>	Koeficijent toplinskog rastezanja
$\lambda$	W/m·K	Koeficijent toplinske vodljivost
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Gustoća

## POPIS KRATICA

<b>Kratika</b>	<b>Opis kratice</b>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> – Američko društvo za ispitivanje i materijale, standard
BCC	<i>Body Centered Cubic</i> – kubična prostorno centrirana struktura
CP Ti	<i>Commercially Pure Titanium</i> – komercijalno čisti titanij
EBM	<i>Electron Beam Melting</i> - taljenje elektronskim snopom
FIA	<i>Federation Interationale de l'automobile</i> – Međunarodna automobilistička federacija
FSRU	<i>Floating Storage and Regasification Unit</i> – jedinica za skladištenje i uplinjavanje
HCP	<i>Hexagonal Close Packed</i> - heksagonska gusto slagana jedinična ćelija
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i> – Međunarodna agencija za istraživanje raka
IM	<i>Induction Melting</i> – indukcijsko taljenje
LNG	<i>Liquified Natural Gas</i> – ukapljeni zemni plin
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i> – Nacionalna aeronautička i svemirska administracija
PAM	<i>Plasma Arc Melting</i> – lučno taljenje plazmom
VAR	<i>Vacuum Arc Remelting</i> – vakuumsko lučno taljenje

## SAŽETAK

U završnom radu je prikazan kratak pregled povijesti i otkrića titanija. Navedena su najvažnija svojstva metala titanija i njegovih legura, kao i usporedba sa sličnim materijalima. Krollov proces trenutno se najviše komercijalno primjenjuje za proizvodnju titanija iz njegovih minerala, ilmenita i rutila. Uz Krollov proces, opisane su još neke termokemijske i elektrokemijske metode, primjerice Hunterov proces. Također, u radu je prikazana klasifikacija legura titanija, njihova svojstva i mikrostrukture po kojima se međusobno razlikuju. Zbog izvrsne kombinacije mehaničkih i fizikalnih svojstava, titanij se primjenjuje u mnogim granama industrije, medicini i stomatologiji, arhitekturi te proizvodima za svakodnevnu upotrebu. Zrakoplovna industrija istaknuta je kao najveće tržište materijala i proizvoda na bazi titanija, dok se automobilska industrija, pogotovo u pogledu serijske proizvodnje automobila, suočava s problemom velikih troškova primjene titanija. Zbog intenzivnijeg promicanja kružnog gospodarstva te problema ograničenosti resursa i zagađenja, u radu je istaknuta važnost recikliranja materijala. Recikliranje titanija, osim zbog ekoloških problema i potencijalnog nedostataka resursa, potaknuto je i visokom cijenom materijala. Razmatrajući problem visoke cijene titanija, koja je posljedica poprilično velikih troškova u procesima prerade i proizvodnje, ukazano je na potrebu razvoja novih, ekonomičnijih proizvodnih procesa i metoda recikliranja.

**Ključne riječi:** titanij, titanijeve legure, legure titanija, klasifikacija legura, Krollov proces,  $\text{TiO}_2$ , ilmenit, rutil, zrakoplovna industrija, kružno gospodarstvo, recikliranje

## SUMMARY

The Bachelor thesis presents a brief overview of the history and discovery of titanium. The most important properties of titanium metal and its alloys are presented, as well as the comparison with similar materials. Kroll process, currently the most common commercially employed method, is used to obtain titanium from its minerals, ilmenite and rutile. Along with the Kroll process, some other thermochemical and electrochemical methods have been described, such as the Hunter process. The thesis also presents the classification of titanium alloys, their properties, and microstructures by which they differ from each other. Due to the excellent combination of mechanical and physical properties, titanium is applied in many branches of industry, medicine and stomatology, architecture, and consumer products. The aerospace industry is pointed out as the largest market of titanium-based materials and products. Meanwhile, automotive industry is facing the problem of high costs that come with titanium application, especially in terms of serial car production. Due to the growing encouragement of circular economy and problems related to limited amounts of resources and pollution, attention has been called to the importance of material recycling. Apart from environmental concerns and potential lack of resources, recycling of titanium is promoted by the expensiveness of titanium. Considering the cost problems, which are mainly caused by rather expensive production processes, the necessity to develop new, more economical production processes and recycling methods has been pointed out.

**Key words:** titanium, titanium alloys, classification of alloys, Kroll process, TiO<sub>2</sub>, ilmenite, rutile, aerospace industry, circular economy, recycling

## 1. UVOD

Posljednjih nekoliko desetljeća trend primjene titanija i njegovih legura u stalnom je porastu zahvaljujući izuzetno dobroj kombinaciji mehaničkih i fizikalnih svojstava. Iako se titanij i njegove legure pokazuju kao vrlo dobar izbor, primjena ovih materijala u nekim područjima još uvijek je znatno ograničena visokom cijenom. Usprkos tome, za mnoge grane industrije izbor materijala kojima se postižu željena svojstva nerijetko opravdava povećane troškove. Izvrsna i često superiorna svojstva ovih materijala, koja će u nastavku biti detaljnije opisana, zadovoljavaju zahtjeve različitih industrija kao što su automobilska, kemijska, zrakoplovna i svemirska industrija, a tako i zahtjeve u medicini, arhitekturi i raznim svakodnevnim aktivnostima [1].

Također, uz najistaknutija svojstva i područja primjene, u radu će biti riječi o otkriću i osnovnim obilježjima titanija kao kemijskog elementa, izvorima i nalazištima, postupcima proizvodnje i izazovima u proizvodnji i preradi, klasifikaciji titanijevih legura, njihovom kemijskom sastavu, strukturi i standardnim oznakama te na kraju o recikličnosti titanija i kako primjena ovog materijala podupire održivi razvoj i kružni tip gospodarstva kojem se danas sve više teži.

## 2. POVIJEST I OTKRIĆE TITANIJA

Titanij se u povijesti prvi put javlja kao dio, tada nepoznatog, oksida kojeg je 1791. godine britanski protestantski svećenik William Gregor otkrio u magnetitu. Nekoliko godina kasnije, 1795., njemački je kemičar Martin Heinrich Klaproth u rutilnim rudama u Mađarskoj pronašao novi metalni oksid. Za metalni element iz oksida kasnije se ispostavilo da je u potpunosti jednak onom kojeg je prethodno otkrio Gregor. Klaproth tom metalnom elementu dodjeljuje ime titanij (engl. *Titanium*) prema titanima, božanstvima iz grčke mitologije. Iako je titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ) uspješno separiran od ostalih oksida, sam je metalni element, zbog jakog kemijskog afiniteta između titanija i kisika, tada bilo nemoguće izdvojiti. Tek je 1910. godine Matthew Albert Hunter po prvi puta uspješno izdvojio titanij čistoće 99 % redukcijom titanijevog tetraklorida ( $\text{TiCl}_4$ ) pomoću natrija. Danas je taj postupak dobivanja titanija poznat pod nazivom Hunterov proces (engl. *Hunter process*). U početku je titanij dobiven Hunterovim procesom bio izrazito krhak i teško hladno oblikovljiv zbog velikog udjela kisika, ali Hunter je te nedostatke uspio ukloniti. William Kroll je 1940-ih godina osmislio novi proces proizvodnje titanija koji se bazira na redukciji titanijevog tetraklorida pomoću magnezija. Produkt ovog procesa Kroll je nazvao titanijeva spužva (engl. *Titanium sponge*) [Slika 1.]. Krollov je proces najpoznatiji i najčešće primjenjivani postupak u industriji [2]. Oba će procesa biti detaljnije opisana i razrađena u nastavku rada.



Slika 1. Titanijeva spužva [3]



### 3. TEHNIČKI ČISTI TITANIJ I NJEGOVA SVOJSTVA

Titanij je metal s pet poznatih stabilnih izotopa, koji pripada četvrtoj periodi i četvrtoj skupini te spada u grupu prijelaznih metala periodnog sustava elemenata u kojem ga označava simbol Ti [4]. Osim stabilnih izotopa (<sup>46</sup>Ti, <sup>47</sup>Ti, <sup>48</sup>Ti, <sup>49</sup>Ti i <sup>50</sup>Ti [5]) postoje i nestabilni, odnosno radioaktivni izotopi. Jedan od tih radioaktivnih izotopa (<sup>44</sup>Ti) nastaje pri eksploziji zvijezda u supernove [6]. Za titanij je karakteristična polimorfnost s dvije alotropske modifikacije, alfa (α) titanij s heksagonskom gusto slaganom (engl. *Hexagonal Close Packed*, HCP) strukturom te beta (β) titanij s kubičnom prostorno centriranom (engl. *Body Centered Cubic*, BCC) strukturom u koju prekrizalizira pri temperaturi 885 °C [7]. Slika 2. prikazuje periodni sustav elemenata na kojem je označen položaj titanija.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18												
1	Metali																Prijelazni metali		Polumetali		2								
	Nemetali																Lantanoidi		Halogeni elementi		He								
	Alkalijski metali																Aktinoidi		Plemeniti plinovi										
	Zemnoalkalijski metali																												
2	3	4																	5	6	7	8	9	10					
	Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne					
	6,941	9,0122																	10,811	12,011	14,0067	15,9994	18,9984	20,1797					
3	11	12																	13	14	15	16	17	18					
	Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar					
	22,9898	24,305																	26,98	28,086	30,9738	32,06	35,453	39,948					
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36											
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr											
	39,098	40,08	44,9559	47,90	50,9415	51,996	54,9380	55,847	58,933	58,693	63,546	65,39	69,72	72,59	74,92	78,96	79,904	83,798											
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54											
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe											
	85,4678	87,62	88,9059	91,22	92,9064	95,94	(98)	101,07	102,9055	106,42	107,868	112,40	114,82	118,69	121,76	127,60	126,9045	131,30											
6	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86											
	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											
	132,905	137,33		178,49	180,9479	183,84	186,207	190,2	192,22	195,084	196,9665	200,59	204,38	207,2	208,9804	(210)	(210)	(222)											
7	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118											
	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og											
	(223)	(226)		(267)	(268)	(271)	(267)	(269)	(276)	(281)	(282)	(285)	(284)	(289)	(288)	(293)	(294)	(294)											
	lantanoidi																												
	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71														
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu														
	138,9055	140,12	140,9077	144,24	(145)	150,36	151,96	157,25	158,9254	162,50	164,930	167,26	168,934	173,04	174,97														
	aktinoidi																												
	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103														
	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr														
	(227)	232,0381	231,036	238,029	(237)	(244)	(243)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(262)														

Slika 2. Periodni sustav elemenata [8]

Titanij je, s udjelom od 0,6 %, deveti najzastupljeniji kemijski element u Zemljinoj kori, a četvrti najzastupljeniji metal. Veću zastupljenost imaju samo željezo, aluminij i magnezij. Usprkos tome, visoka cijena ovog metala još je uvijek ograničavajući faktor u primjeni. U prirodi se titanij ne pronalazi u čistom stanju, ali je u raznim spojevima, uglavnom oksidima, široko rasprostranjen u Zemljinoj kori te se može naći u većini minerala, stijena i pijesaka. Minerali u kojima se titanijev dioksid nalazi u najvećim koncentracijama su rutil ( $\text{TiO}_2$ ) i ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) [9]. Najčešći spoj titanija je titanijev dioksid ( $\text{TiO}_2$ ), bijeli prah, koji se koristi kao bijeli pigment u bojama, papiru, zubnim pastama te kao prehrambena boja. Porculanskim emajlima daje sjaj, tvrdoću i otpornost na kiseline. Značajna je primjena i u kozmetičkoj industriji, gdje se dodaje u proizvode u svrhu zaštite kože od ultraljubičastog zračenja. Titanijev dioksid bio je jedan od prvih materijala koji su se primjenjivali u nanotehnologiji. Usprkos širokom području primjene, postoji problem potencijale toksičnosti nanočestica titanijevog dioksida koje se koriste u mnogim kozmetičkim proizvodima. Međunarodna agencija za istraživanje raka (engl. *International Agency for Research on Cancer*, IARC) klasificirala je nanočestice titanijevog dioksida kao moguću kancerogenu tvar [10]. Neka istraživanja ukazuju na to da bi nanočestice titanijevog dioksida, definirane kao čestice manje od 100 nanometara, potencijalno mogle biti toksične za neke vodene i kopnene organizme. Dokazano je da se nanočestice u okolišu ponašaju drugačije od većih čestica istog sastava. U ovom odlomku je već bilo spomenuto da se nanočestice titanijevog dioksida koriste u mnogim kozmetičkim proizvodima, bojama, građevnom materijalu itd. Veliki porast primjene nanočestica, pa tako i nanočestica titanijevog dioksida, u budućnosti bi mogao predstavljati sve veći ekološki problem [11].

Titanij je, osim u tlu, prisutan i u prirodnim slanim i slatkim vodama, ali, zbog svoje loše topivosti, u vrlo malim koncentracijama. Također, moguće ga je pronaći i u kopnenim i vodenim biljnim organizmima [12]. U manjim količinama, titanij je moguće detektirati i u ljudskim, pa tako i životinjskim organizmima, iako se većinom ne apsorbira, već samo prolazi kroz organizam [13]. Zanimljiva je činjenica da se titanij ne nalazi samo na Zemlji i u Zemljinoj kori, već i u ostatku svemira, u meteoritima i zvijezdama [14]. Na Mjesecu su pronađene rude za koje se procjenjuje da su i do deset puta bogatije titanijem od onih na Zemlji [15].

### 3.1. Kemijska, fizikalna, mehanička i druga svojstva titanija

Tablica 1. Svojstva titanija [16, 17]

Atomski broj	22
Relativna atomska masa	47,90
Oksidacijski stupnjevi (valentna stanja)	+II, +III, +IV
Modul elastičnosti, $E$	110000 MPa
Koeficijent toplinskog rastezanja, $\alpha$	$9 \cdot 10^{-6}/K$
Koeficijent toplinske vodljivosti, $\lambda$	16,75 W/m·K
Istezljivost, $A$	> 10 %
Vlačna čvrstoća, $R_m$	250 MPa – 700 MPa
Savojna čvrstoća, $R_{ms}$	430 MPa
Granica razvlačenja, $R_{p0,2}$	170 MPa – 480 MPa
Tvrdoća po Vickersu, $HV$	910
Temperatura tališta, $T_t$	1670 °C
Gustoća, $\rho$	4500 kg/m <sup>3</sup>

U Tablici 1., prema literaturi [16] i [17], prikazana su neka od osnovnih kemijskih, mehaničkih i fizikalnih svojstava titanija. Iz tablice je vidljiva relativno visoka temperatura tališta koja omogućava primjenu na povišenim radnim temperaturama, mala gustoća, nizak koeficijent toplinskog rastezanja te nizak modul elastičnosti što predstavlja jedan od nedostataka ovog metala.

Osim toga, treba naglasiti još neka važna svojstva titanijevih legura koje će detaljnije biti opisane u nastavku rada. Titanijeve legure posjeduju visoku dinamičku izdržljivost, mnogo bolju od legura aluminija. Ovisno o tipu, legure titanija toplinski su stabilne do temperatura 315 °C, odnosno 600 °C. Vrlo je važna i njihova korozivna postojanost te otpornost na puzanje [7].

Titanij je nemagnetičan metal srebrnobijele boje koji je u hladnom stanju krhak, dok se zagrijavanjem poboljšava njegova oblikovljivost. Titanij stvara pasivni film, odnosno zaštitni oksidni sloj te je zbog toga njegova otpornost na koroziju izrazito dobra. Korozivski je postojan na zraku i u morskoj vodi. Također, u hladnom stanju otporan je i na djelovanje većine lužina i anorganskih kiselina, iznimka su koncentrirane kiseline, te nije topiv u vodi. Sumporna,

klorovodična, fosforna i fluoridna kiselina otapaju pasivni film pri čemu može nastupiti točkasta korozija. Pri povišenim temperaturama titanij reagira i s nekim organskim kiselinama kao što su mravlja, oksalna, trikloroctena i trifluoroctena kiselina [16].

Još jedno od važnih svojstava koje titanij čini metalom budućnosti i ostavlja još mnogo prostora za razvoj je biokompatibilnost. Ovo je svojstvo uvelike utjecalo i iniciralo upotrebu titanija u medicini, zdravstvu i biomedicinskom inženjerstvu te se titanij zbog toga smatra biomaterijalom.

Biokompatibilnost, svojstvo koje, uz biofunktionalnost (obavljanje neke funkcije u organizmu) i biodegradaciju (promjene i ponašanja materijala uzrokovane okolinom) čini biološku podnošljivost nekog materijala, označava sposobnost biološki inertnog ponašanja materijala u organizmu. Materijal, kako bi se smatrao biokompatibilnim, ne smije biti toksičan, mutagen i kancerogen, u dodiru s tkivima i tjelesnim tekućinama mora se ponašati neutralno te ne smije izazivati alergijske reakcije, kako kod pacijenata tako i kod medicinskog osoblja [18]. Materijal, uz biološke zahtjeve, mora zadovoljiti određena mehanička svojstva kao što su otpornost na trošenje i otpornost na koroziju kako bi se uspješno integrirao u organizam (biointegracija) i stvorio funkcionalnu cjelinu (biofunktionalnost) [17].

Čak i komercijalno čisti titanij (engl. *Commercially Pure Titanium*, CP Ti), o kojem će više biti rečeno u nastavku, kao jedan od najboljih biomaterijala u svojoj mikrostrukturi sadržava neke nečistoće, a to su uglavnom dušik (N), ugljik (C), kisik (O) i željezo (Fe). Svi ti kemijski elementi, odnosno njihovi maseni udjeli, utječu na mehanička svojstva. Stoga je za određenu primjenu važan postupak dobivanja titanija i čistoća kojom rezultira [19]. Klasifikacija titanija i njegovih legura, proizvodni postupci te tehnička važnost titanija, njegovih legura i spojeva s titanijem bit će opisani u nastavku rada.

### **3.1.1. Usporedba sa sličnim materijalima, prednosti i nedostaci titanija**

Kemijska svojstva titanija najbližija su svojstvima silicija (Si) i cirkonija (Zr). Vodene otopine titanija imaju sličnosti s otopinama kroma (Cr) i vanadija (V). Cirkonij (Zr) i hafnij (Hf) također se nalaze u četvrtoj skupini prijelaznih elemenata. S titanijem dijele zajedničku elektronsku konfiguraciju, a u skladu s jakošću veze između atoma, temperature tališta i vrelišta cirkonija i hafnija više su nego kod titanija. Svaki od triju elemenata lako pasivira, odnosno zbog nastajanja pasivnog filma karakterizira ih dobra korozijska postojanost. Iz konstrukcijske perspektive, temperatura tališta titanija (1670 °C) vrlo je zadovoljavajuća, s obzirom da je ona viša od

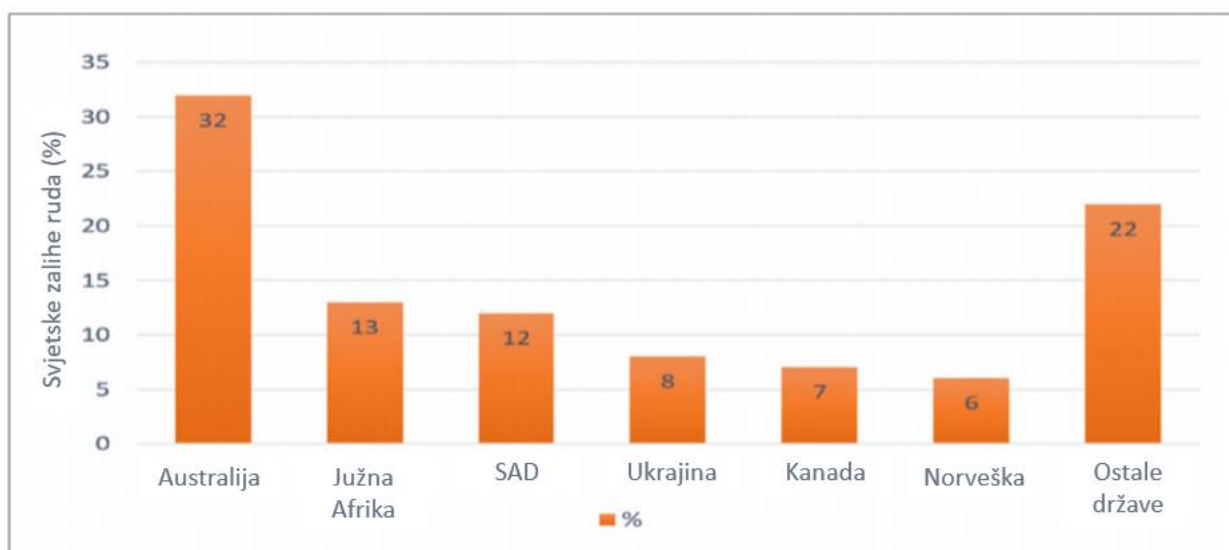
temperature tališta čelika [16]. Područje vrijednosti vlačne čvrstoće odgovara čvrstoćama kod većine čeličnih legura. Mala gustoća u odnosu na čelike i čvrstoća slična onoj kod čelika ističu superiorna svojstva titanija za konstrukcijske primjene. Također, u usporedbi s aluminijem titanij ima gotovo dvostruko veću čvrstoću [17].

Zbog relativno visoke temperature tališta, kemijske reaktivnost s drugim metalnim ili nemetalnim elementima te visoke termodinamičke stabilnosti titanijevog dioksida, titanij se smatra elementom kojeg je teško izdvojiti iz spojeva [20].

Može se zaključiti kako titanij pokazuje mnoga povoljna svojstva, od kojih treba naglasiti izvrsnu korozijsku otpornost, visoku čvrstoću, relativno nisku gustoću, otpornost na umor pri povišenim temperaturama te biokompatibilnost. Ta su svojstva neka od glavnih razloga prednosti primjene titanija u usporedbi s ostalim metalima i materijalima. Ipak visoka cijena ovog metala, uzrokovana značajnim troškovima u preradi i proizvodnji, ograničava njegovu primjenu.

#### 4. NALAZIŠTA, IZVORI I MINERALNE SIROVINE TITANIJA

Svjetske zalihe titanija smatraju se značajnima te se procjenjuje da globalna rezerva titanijevog dioksida iznosi 650 milijardi tona. Velika ležišta smještena su u Australiji, Južnoj Africi, Sjedinjenim Američkim Državama, Ukrajini, Kanadi i Norveškoj [21]. Na Slici 3. prikazano je koliki se udio ukupne svjetske zalihe ruda titanija nalazi na području država koje su prethodno navedene kao najveća ležišta.



**Slika 3. Raspodjela titanijevih ruda u svijetu [21]**

Manji dio svjetske proizvodnje mineralnih sirovina titanija smješten je na području Brazila, Indije, Madagaskara, Mozambika, Sjere Leone i Šri Lanke [11].

Nalazišta minerala koji sadrže titanij nalaze se diljem svijeta, a neki od tipova ležišta su [11]:

- magmatska nalazišta s ilmenitom kao primarnim mineralom
- metamorfna nalazišta s rutilom kao primarnim mineralom
- hidrotermalna porfiriska nalazišta s rutilom kao primarnim mineralom (ležišta u eruptivnim stijenama)
- nekonsolidirana i litificirana (očvrsnuta) pješčana nalazišta s koncentracijom teških minerala koja mogu sadržavati ilmenit, rutil i leukoksen.

#### 4.1. Mineralne sirovine

Najučestaliji minerali koji u sastavu sadrže titanijev dioksid su [21]:

- anatas
- brukit
- leukoksen
- perovskit
- titanit
- rutil
- ilmenit.

Titanij se javlja isključivo u silikatnim ili oksidnim mineralima, od kojih su ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ) i rutil ( $\text{TiO}_2$ ) dva najvažnija izvora, iako bi u budućnosti i drugi minerali poput anatasa i perovskita mogli imati gospodarsku važnost. Izvorima titanija smatraju se oksidni minerali koji sadrže titanij, a izlučeni su iz prirodnih izvora te sintetički materijali koji sadrže titanij i koji su prerađeni iz spomenutih prirodnih minerala. Većina proizvedenog rutila i polovica proizvedenog ilmenita potječu iz aluvijalnih, fluvijalnih i eolskih naslaga teških minerala. Ilmenit se danas eksploatira iz dvaju velikih magmatskih nalazišta u stijenama iz doba proterozoika, a to su rudnici Tellnes u Norveškoj i Lac Tio u provinciji Quebec u Kanadi koji zajedno čini otprilike 32 % svjetske proizvodnje titanija [11].

#### 4.1.1 Ilmenit i rutil

Ilmenit ( $\text{FeTiO}_3$ ), prikazan na Slici 4., poznat i kako titanijsko željezo, teški je mineral metalnog oksida crne boje i heksagonske kristalne rešetke. Tvore ga željezov i titanijev oksid. Ime je dobio prema svom prvobitnom nalazištu na području Ilmenske gore u Rusiji. Ilmenit ima izražena optička, električna i magnetska svojstva. Često se zbog svoje magnetičnosti zamjenjuje s mineralima poput hematita i magnetita. Kina je najveći proizvođač ilmenita, dok se u Australiji i Južnoj Africi nalaze najveće rezerve i ilmenita i rutila [21].



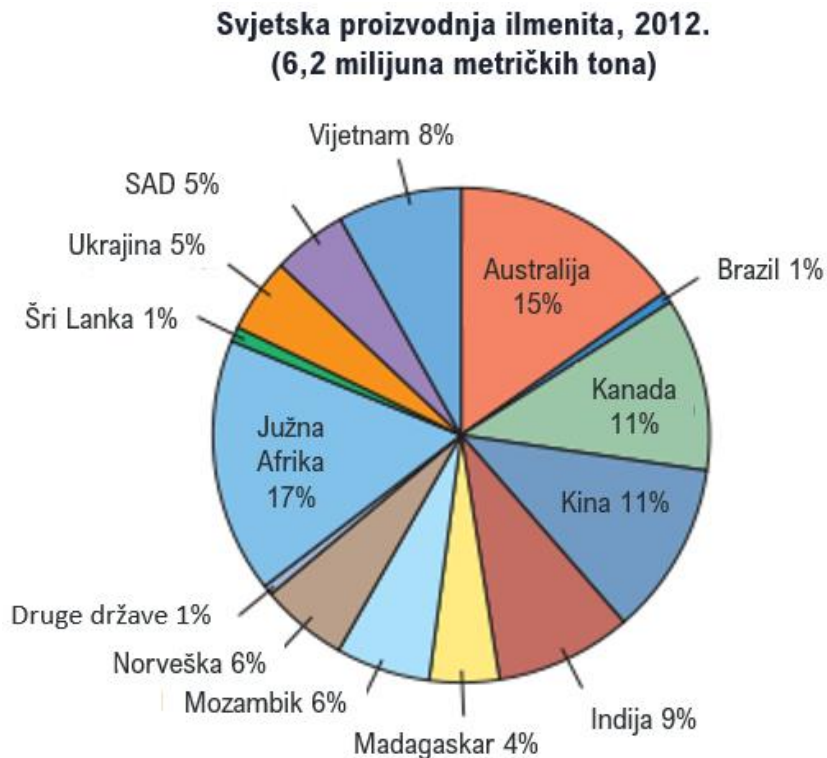
**Slika 4. Mineral ilmenit [22]**

Rutil ( $\text{TiO}_2$ ), prikazan na Slici 5., mineral je titanijevog dioksida tetragonske strukture. Crvenkaste je ili smeđe boje, a ime je dobio prema latinskoj riječi *rutilus* (crven, crvenkast). Rutil se može pronaći u Rusiji, uglavnom na Uralu, SAD-u, Brazilu, pa čak i nekim europskim država kao što su Švicarska, Austrija i Italija [23].

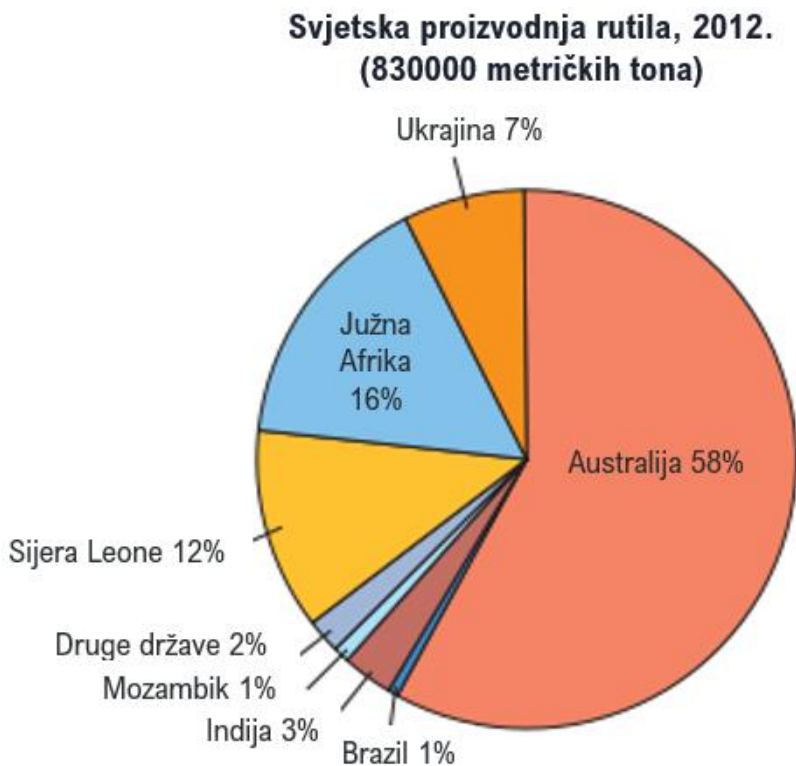


**Slika 5. Mineral rutil [24]**

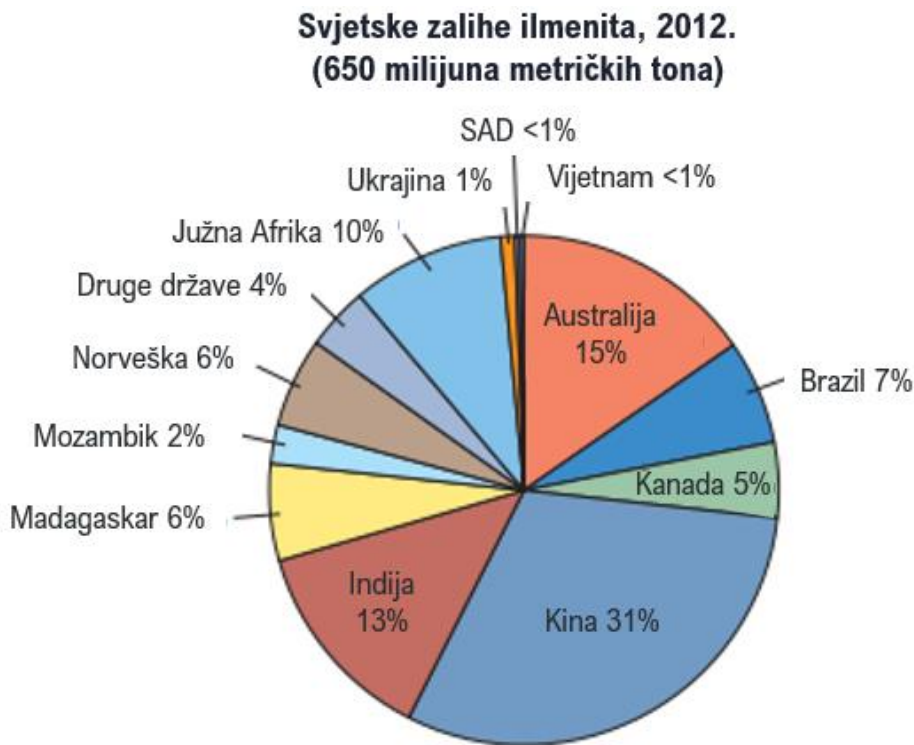




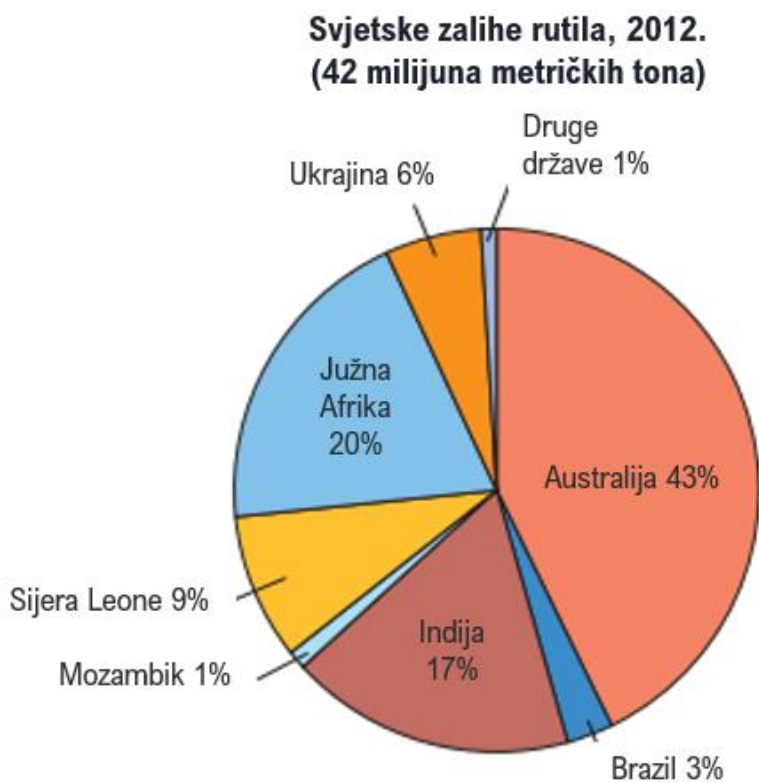
**Slika 6. Rudarska proizvodnja ilmenita u svijetu u 2012. godini [11]**



**Slika 7. Rudarska proizvodnja rutila u svijetu u 2012. godini [11]**



**Slika 8. Zalihe ilmenita u svijetu u 2012. godini [11]**



**Slika 9. Zalihe rutila u svijetu u 2012. godini [11]**

Slika 6., Slika 7., Slika 8. i Slika 9. prikazuju svjetsku rudarsku proizvodnju i zalihe ilmenita i rutila iz 2012. godine prema podacima Geološkog instituta SAD-a (engl. *U.S. Geological Survey*). Velika poteškoća u kvantificiranju resursa titanija je niz standarda koje pojedine zemlje i tvrtke primjenjuju za kategorizaciju resursa. Neki od utjecajnih faktora, također su i mineraloški parametri koji uvjetuju gospodarsku isplativost rudarenja na određenom nalazištu. Nadalje, neke procjene globalnih resursa u obzir uzimaju, uz poznata nalazišta, i ona potencijalna [11].

Maseni udio titanijevog dioksida u sastavu ilmenita kreće se od 40 % do 65 %, dok ostatak sastava čine željezov (II) oksid (FeO) ili željezov (III) oksid (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) te ponekad male količine vanadija, magnezija i mangana. Maseni udio u sastavu rutila kreće se od 93 % do 96 %. Iako je rutil bogatiji titanijevim dioksidom, on se teško pronalazi u prirodnim nalazištima, stoga je ilmenit najznačajniji mineral u proizvodnji titanija te pokriva oko 92 % svjetske proizvodnje i potreba za mineralnim sirovinama titanija [21].

#### **4.2. Mogući problemi u eksploataciji**

Titanij i pigment TiO<sub>2</sub> smatraju se izuzetno važnim zbog svojih jedinstvenih svojstava. Nalazišta titanija nalaze se na području relativno malog broja država, što dovodi do ovisnosti ostalih država o uvozu titanija. Primjerice, Kina, zbog kontinuiranog rasta gospodarstva i sve većih vlastitih potreba i potražnje, ima značajan utjecaj na industriju titanija. Minerali koji sadrže titanij nalaze se u različitim geološkim okruženjima, ali je većina poznatih nalazišta još uvijek gospodarski neisplativa za eksploataciju titanija zbog nezadovoljavajućih mineraloških karakteristika i prisutnosti kontaminirajućih tvari koje utječu na procese proizvodnje. Potencijalni izvori ruda titanija čekaju tehnološki napredak i povoljno gospodarsko stanje prije nego što se počnu iskorištavati. Također, postoji prostor za razvoj novih tehnologija koje bi omogućile izdvajanje titanija iz nekonvencionalnih ležišta i mineralnih ruda čime bi se potaknulo eksploatiranje značajnih i još uvijek neiskorištenih resursa. Gospodarska vrijednost i mogućnost rada novih rudnika na nalazištima titanija uvelike ovisi o mineralogiji, više nego o samom sadržaju titanija. U svijetu, bez obzira na veliku količinu izvora ilmenita i rutila, nedostaje visokokvalitetnih ilmenitnih i rutilnih nalazišta. Vrsta ležišta, veličina zrna, morfologija, tekstura, vrsta i količina drugih prisutnih elemenata uvjetuju gospodarski potencijal nalazišta. Općeniti napredak industrije, raznih tehnologija i sve veća ekološka osviještenost, također, utječu na dinamiku industrije titanija. Primjerice, za novije zrakoplove i cestovna vozila zahtijevaju se sve veći udjeli titanija u njihovim

konstrukcijama kako bi se povećala njihova izdržljivost i trajnost te kako bi se smanjila masa, a time i potrošnja goriva. Neka od ekoloških pitanja vezana su uz odlaganje rudarskog otpada i utjecaj tvari i elemenata koji se u tragovima nalaze u rudama koje se eksploatiraju. Titanij je općenito inertnog ponašanja u okolišu, a i svojstvo biokompatibilnosti znači da su rizici za ljudsko zdravlje što se tiče samog titanija minimalni. Međutim, procesi izdvajanja titanija iz sirovina ipak rezultiraju određenom količinom industrijskog otpada [11].

#### **4.2.1. Rudarski otpad**

Rudarenjem otvorenog kopa, kojim se rude eksploatiraju iz masivnih magmatskih ležišta ilmenita i koje je tipično za eksploataciju ruda titanija, proizvode se velike količine otpada. Primjerice, rudnik Storgangen u Norveškoj, koji je u funkciji bio od 1917. do 1965. godine, proizveo je više od 10 milijuna tona rude, a uz to i više od 8 milijuna tona otpada. Za rudnik Tellnes, prikazan na Slici 10., koji se također nalazi u Norveškoj, prema podacima iz 1999. godine, godišnja proizvodnja ruda iznosila je oko 2 milijuna tona uz 1,6 milijuna tona otpada. Rudnik Lac Tio u pokrajini Quebec u Kanadi s radom je započeo početkom 1950-ih godina, a prema procjenama iz 2008. godine rudarski otpad težio je više od 72 milijuna tona i pokrivao otprilike 100 hektara zemlje pri čemu je visina naslaganog otpada na nekim mjestima sezala i do 80 metara [11].



**Slika 10. Rudnik Tellnes, Norveška [25]**

#### **4.2.2. Utjecaj na ljudsko zdravlje**

Utjecaj titanija na ljudsko zdravlje i zabrinutost vezana uz njegovo djelovanje smatraju se minimalnima. Titanij može ući u ljudski organizam, uglavnom dišnim putem, ali se većinom ne apsorbira. Problem mogu stvarati udisanje i izlaganje velikim količinama prašine prilikom prerade titanija. Također, prilikom prerade teškog mineralnog pijeska u rudnicima, radnici mogu biti izloženi manjim količinama radioaktivnog zračenja. Iako su, uglavnom, razine zračenja u teškim mineralima preniske da bi se smatrale radioaktivnima, prilikom izdvajanja radioaktivnih minerala potrebno je poduzeti mjere opreza i zaštite od izlaganja niskoj razini zračenja [11].

## 5. PROIZVODNJA

Razlog visoke cijene titanijevih materijala ponajprije je veliki afinitet titanija prema kisiku. To čini izdvajanje titanija iz mineralnih spojeva i proizvodnju legura zahtjevnima te utječe na cijenu konačnog proizvoda. Kako bi titanij postao pristupačniji za širu primjenu, nužno je sniziti troškove proizvodnje metala titanija i prerade iz ruda. Trenutno se intenzivno radi na istraživanju i razvoju novih proizvodnih procesa koji bi bili ekonomičniji od trenutno jedinog komercijalnog procesa, odnosno Krollvog procesa [26].

Čisti metal titanija prvi put je izdvojen 1910. godine, ali sve do 1940-ih godina i razvoja Krollvog procesa nije bio komercijalno dostupan [11]. Interes za titanij i njegove legure počeo se javljati krajem 1940-ih i početkom 1950-ih godina zahvaljujući mnogim povoljnim svojstvima i sve prepoznatljivijoj primjeni ovog metala u zrakoplovnoj industriji. S vremenom su gotovo svi dijelovi zrakoplovnih konstrukcija imali koristi od uvođenja titanija na tržište. Pretpostavlja se da je do 1972. godine na tržištu postojalo tridesetak komercijalnih legura titanija. Tržište titanija, pa tako i proizvodnja rastu s potrebama koje se javljaju iz raznih područja industrije. Prah titanijevog dioksida proizvodi se u najvećim količinama za razne potrebe. Interesantan je podatak da je 1977. godine tek mali dio svjetske proizvodnje i prerade titanijevih ruda bio namijenjen za proizvodnju titanijeve spužve, dok se ostatak iskopanih ruda koristio za proizvodnju upravo bijelog praha titanijevog dioksida kao pigmenta za boje [27].

Komercijalna proizvodnja titanijeve spužve (prije spomenuti produkt Krollvog procesa) započela je ranih 1950-ih godina u SAD-u, Japanu i tadašnjem SSSR-u te krajem 1950-ih godina u Ujedinjenom Kraljevstvu. Kroz godine kapacitet proizvodnje intenzivno je bio u porastu, a prema podacima iz 2008. godine, godišnja proizvodnja je premašila 150000 tona. Iako je porast u proizvodnji bio značajan s početnih 85000 tona iz razdoblja 50-ih godina prošlog stoljeća, stvarna razina proizvodnje često je prolazila kroz uspone i padove te je nekoliko cikličkih promjena obilježilo industriju proizvodnje titanija. U samim počecima, primjena titanija najviše je ovisila o potrebama vojne zrakoplovne industrije koja je za vrijeme hladnog rata proživljavala stalne oscilacije. Dvije najizraženije faze u povijesti proizvodnje titanijeve spužve su drastičan pad

potražnje i potrebe za proizvodnjom metala izazvan raspadom SSSR-a početkom 1990-ih godina i drastičan rast tržišta zbog razvoja sektora civilnog zrakoplovstva [20].

Utjecajni čimbenici na cijenu metala titanija su [26]:

- sirovina
- reducirajuće sredstvo
- proces redukcije
- recikliranje kemikalija iz procesa.

Postoje mnoge metode za dobivanje metalnog praha titanija, a uglavnom se baziraju na izdvajanju ili ekstrakciji titanija iz titanijevog tetraklorida ( $\text{TiCl}_4$ ) ili titanijevog dioksida ( $\text{TiO}_2$ ) [21]. Ipak, niti jedna metoda još uvijek ne može parirati Krollovom procesu na komercijalnoj razini. Zbog toga što se titanij proizvodi u obliku praha, veliki je problem kontrola udjela kisika što u nekim metodama predstavlja poteškoću. Nizak udio kisika postiže se jedino uz kompenzaciju učinkovitosti procesa. S druge strane, neke metode koje su se pokazale znanstveno i tehnički pouzdanima, naišle su na mnoge prepreke i premalo sredstava za početak primjene na komercijalnoj razini [26].

Metode dobivanja titanija dijele se na [21]:

- a) termokemijske metode
- b) elektrokemijske metode.

Najpoznatija elektrokemijska metoda je Fray, Farthing i Chen (FFC), odnosno Cambridge metoda koja se temelji na redukciji titanijevog dioksida elektrolizom. Krollov i Hunterov proces primjeri su termokemijskih metoda kojima se redukcijom titanijevog tetraklorida izdvaja titanij [21]. U Tablici 2., prema literaturi [21], prikazana je podjela metoda za proizvodnju titanija i vrste reakcija na kojima se metode temelje.

**Tablica 2. Metode proizvodnje titanija [21]**

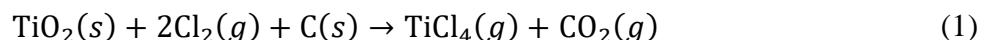
Termokemijske metode		Elektrokemijske metode
Redukcija TiCl <sub>4</sub> pomoću Mg	Redukcija TiCl <sub>4</sub> pomoću Na	Redukcija TiO <sub>2</sub> elektrolizom
Krollov proces	Hunterov proces	Cambridge FCC metoda
	Armstrongov proces	

Uz navedene metode postoji i niz drugih termokemijskih i elektrokemijskih metoda, no samo one dane u Tablici 2. biti će detaljnije opisane u radu.

### 5.1. Dobivanje titanijevog tetraklorida (TiCl<sub>4</sub>)

Reaktivnost prema kisiku i dušiku, osobito na povišenim temperaturama, predstavlja poteškoću u izdvajanju i dobivanju čistog titanija te uobičajenom metodom redukcije oksida ugljikom nije moguće dobiti titanij zbog nastajanja karbida. Iz tog su razloga, za izdvajanje titanija, osmišljene posebne metode i procesi [14]. Tek nešto više od 5 % minerala titanija troši se na proizvodnju metala titanija, a sve ostalo koristi se za proizvodnju pigmenta. U industriji se primjenjuju dva procesa prerade ruda, sulfatni proces ili proces karbokloriranja koji je ekološki mnogo prihvatljiviji. Kako bi se dobio metal titanij ili pigment, odnosno bijeli prah titanijevog dioksida, prvo je potrebno proizvesti titanijev tetraklorid. Procesom karbokloriranja titanijev dioksid iz ruda pretvara se u titanijev tetraklorid. Za dobivanje pigmenta titanijev tetraklorid ponovno se oksidira u titanijev dioksid. Također, ovim se procesom osiguravaju i dovoljne količine titanijevog tetraklorida potrebne za proizvodnju metala titanija. Zahtjevi su da rude koje se koriste u procesu karbokloriranja sadrže više od 90 % TiO<sub>2</sub>. Taj zahtjev ispunjava samo prirodni rutil, no ilmenit se može poboljšati određenim procesima za proizvodnju sintetičkog rutila od 90 do 93 % TiO<sub>2</sub> [28].

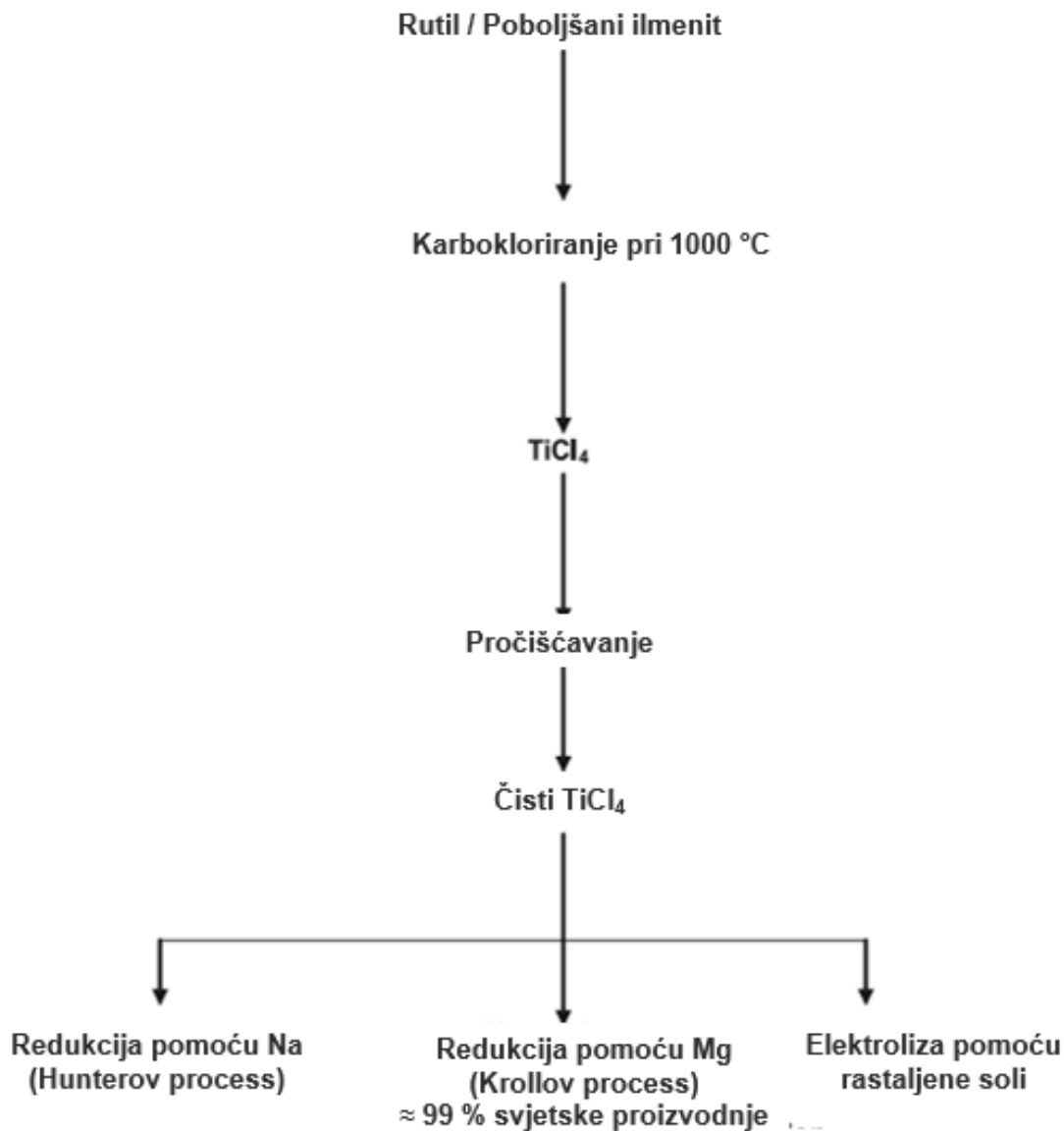
Kao što je već rečeno, titanijev tetraklorid dobiva se kloriranjem titanijeve rude, rutila ili poboljšanog ilmenita, uz prisutnost ugljika. Oksidne rude (TiO<sub>2</sub>) reagiraju s klorom u fluidiziranom sloju naftnog koksa na temperaturi nešto višoj od 1000 °C [2]. Reakcija je, prema literaturi [2], prikazana jednadžbom (1).





Nečistoće koje nastaju u ovom procesu i koje je potrebno ukloniti su kloridi raznih elemenata kao što su željezo (Fe), aluminij (Al), vanadij (V), silicij (Si) te kositar (Sn). Kloridi željeza i aluminija imaju veće temperature vrelišta od titanijevog tetraklorida te se uklanjaju kondenzacijom za vrijeme reakcije nastajanja titanijevog tetraklorida. Kloridi vanadija, kositra i silicija, čija je temperatura vrelišta slična temperaturi vrelišta titanijevog tetraklorida, ostaju prisutni kao međuprodukti reakcije. Te se nečistoće reduciraju pomoću sumporovodika ( $H_2S$ ) kako bi se dobili spojevi viših temperatura tališta ili destilacijom koja se ponavlja nekoliko puta. Na kraju se dobiva titanijev tetraklorid čistoće veće i od 99,98 %. Tako proizvedeni titanijev tetraklorid sprema se u čelični spremnik s inertnim plinom (argonom) [2]. Inertni plin sprječava ulazak zraka u spremnik, a time i reakciju vode iz zraka s titanijevim tetrakloridom [29].

Na Slici 11. prikazan je opisani proces dobivanja titanijevog tetraklorida te metode kojima se titanijev tetraklorid najčešće prerađuje u titanij.



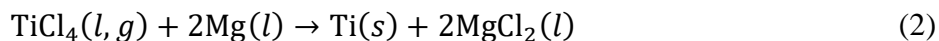
**Slika 11. Koraci u dobivanju titanijevog tetraklorida i konvencionalne metode dobivanja titanija [20]**

## 5.2. Termokemijske metode

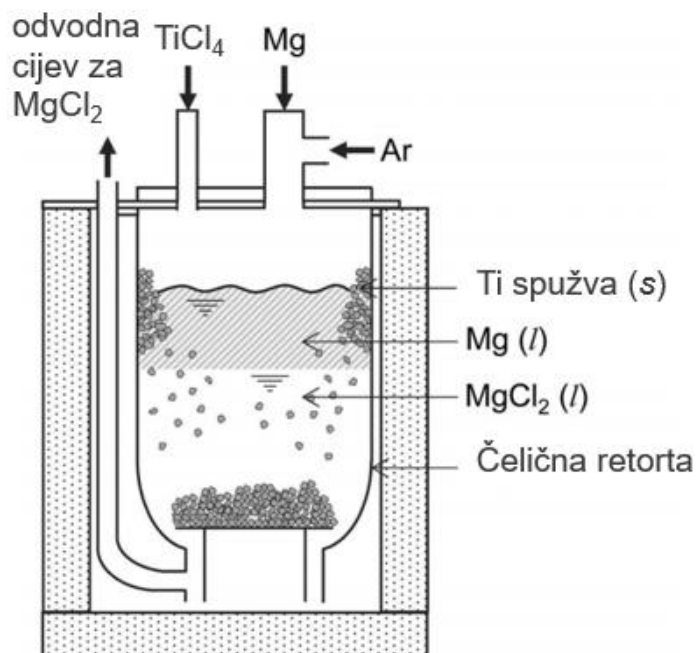
### 5.2.1. Krollov proces

Krollov proces proizvodnje titanija, odnosno titanijeve spužve temelji se na redukciji titanijevog tetraklorida visoke čistoće, koji se dobiva prethodno opisanim postupkom. Spremnik u koji se pohranjuje titanijev tetraklorid također sadrži i magnezij, koji u reakciji služi kao reducens [2]. Kao što je u radu već rečeno, Krollov proces danas se jedini komercijalno primjenjuje u industriji.

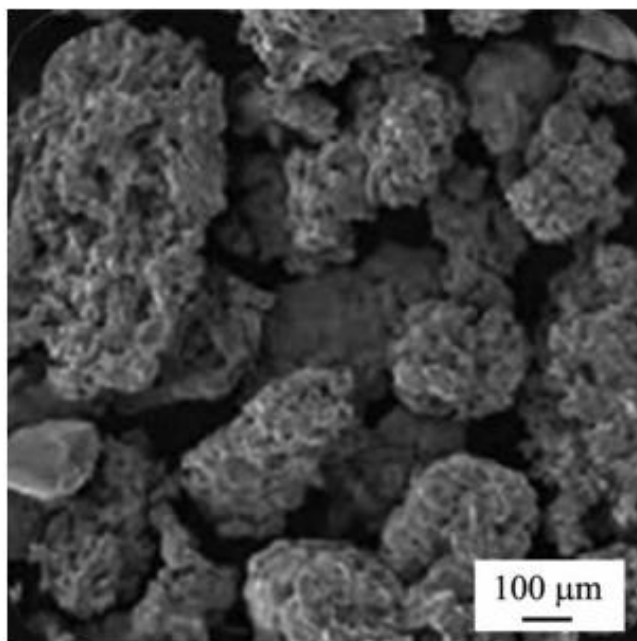
Proces redukcije je dan jednadžbom (2) i prikazan na Slici 12., prema literaturi [2].



Ova je reakcija vrlo egzotermna, što dovodi do intenzivnog zagrijavanja spremnika i nastajanja rastaljene legure titanija i željeza ukoliko se prijeđe eutektička temperatura koja za sustav titanij – željezo iznosi 1085 °C. Pritom može doći do znatnog oštećenja spremnika. Zbog toga je važno da se temperatura reakcije strogo kontrolira i ne prelazi 1085 °C. Temperatura se kontrolira regulacijom brzine punjenje titanijevog tetraklorida i hlađenjem spremnika. Uslijed procesa redukcije, na stijenkama spremnika nastaje metal titanij u obliku poroznih naslaga (titanijeva spužva). Nastala titanijeva spužva [Slika 13.], unutar svojih pora, sadrži magnezijev klorid ( $\text{MgCl}_2$ ) te metal magnezij koji nije reagirao u procesu. Magnezijev klorid koji se povremeno uklanja iz spremnika za vrijeme procesa redukcije podvrgava se procesu elektrolize [2].

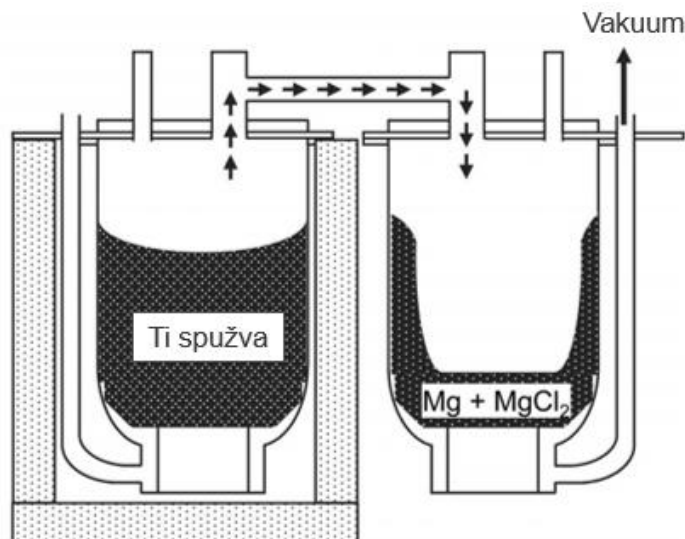


**Slika 12. Redukcija titanijevog tetraklorida pomoću magnezija (Krollov proces) [2]**



**Slika 13. Titanijeva spužva proizvedena Krollovim procesom (fotografija snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom) [30]**

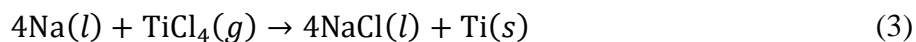
Nakon završenog procesa redukcije, preostali magnezijev klorid i metal magnezij uklanjaju se vakuumskom destilacijom, prikazanom na Slici 14., za što je, za količinu od 10 tona, u prosjeku potrebno 90 sati. Isparavanje magnezijevog klorida i metala magnezija endotermna je reakcija, što znači da je u proces potrebno dovoditi toplinu. Dovodjenje topline u titanijevu spužvu predstavlja poteškoću, pogotovo za velike količine te je zbog toga proces vakuumske destilacije dugotrajan. Nakon vakuumskog isparavanja slijedi produljeni proces hlađenja. Titanijeva spužva se iz spremnika uklanja mehanički i usitnjuje te prolazi provjeru kvalitete, nakon čega slijedi proces taljenja za proizvodnju titanijevog ingota. Najvažnija značajka Krollovog procesa je proizvodnja metala titanijsa s vrlo niskim udjelom kisika. Potrebno je obratiti pažnju na to da neki dijelovi titanijevih spužvi, odnosno naslaga koje se nalaze točno uz stijenke spremnika mogu sadržavati velike količine željeza. Iako postoje proizvodni pogoni koji su u mogućnosti proizvoditi 13 tona titanijsa po spremniku, brzina proizvodnje još uvijek je poprilično mala. Za cijeli je proces potrebno i više od deset dana, odnosno brzina proizvodnje za jedan spremnik približno je jednaka jednoj toni po danu [2].

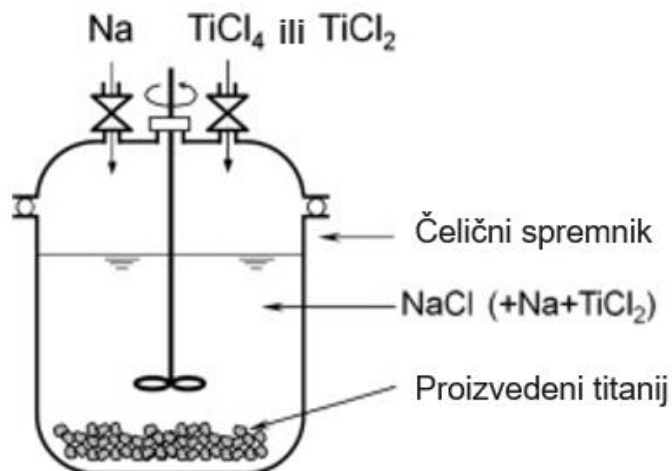


Slika 14. Vakuumska destilacija metala magnezija i magnezijevog klorida [2]

### 5.2.2. Hunterov proces

Hunterov proces, prikazan na Slici 15., osmišljen je 1910. godine te je bio prvi industrijski postupak dobivanja čistog metala titanija [30]. Temelji na redukciji titanijevog tetraklorida pomoću natrija. U procesu se titanijev tetraklorid i natrij postupno dodaju u reaktor. Temperatura procesa viša je od 800 °C. Titanij se formira na površini rastaljene kupke, gdje plinoviti titanijev tetraklorid dolazi u kontakt s natrijem. Nakon toga nastaju kristali titanija koji padaju na dno kupke. Neke čestice titanija formiraju titanijevu spužvu, dok se druge talože u obliku titanijevog praha. Čistoća proizvedenog titanijevog praha uglavnom je viša od 99 % [21]. Reakcija redukcije titanijevog tetraklorida pomoću natrija prikazana je jednadžbom (3), prema literaturi [30].



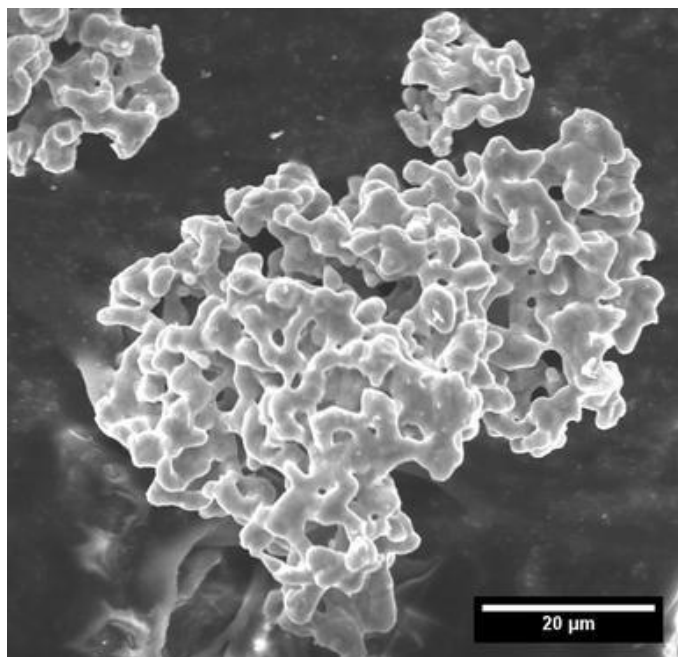


**Slika 15. Redukcija titanijevog tetraklorida pomoću natrija (Hunterov proces) [31]**

Hunterov proces poprilično je sličan Krollovom procesu s kemijskog aspekta, no Hunterov je proces, u uspoređivanju s Krollovim, znatno manje ekonomičan. Razlog tome su veće količine natrija koje su potrebne u reakciji. Kod Krollovog procesa potrebna su dva mola magnezija, dok su kod Hunterovog procesa potrebna četiri mola natrija za dobivanje jednog mola titanija. Također, cijena proizvodnje natrija elektrolizom približno je jednaka cijeni proizvodnje magnezija. Sve to znatno povisuje troškove proizvodnje Hunterovim procesom. Prednost Hunterovog procesa je mogućnost proizvodnje i titanijevog praha, uz titanijevu spužvu [21]. Fino dispergirani prah se proizvodi pri niskim temperaturama redukcije u organskim medijima korištenjem alkalnih metala ili amalgama kao redukcijskih sredstava [30].

### 5.2.3. Armstrongov proces

Armstrongov proces, kao i Hunterov, temelji se na redukciji titanijevog tetraklorida pomoću natrija, a smatra se i jednim od najnaprednijih postupaka. Važna razlika između ova dva procesa je to što je Armstrongov proces kontinuiran, dok se proizvodnja Hunterovim procesom odvija u ciklusima. Kod Armstrongovog procesa, rastaljeni natrij dovodi se u reaktor gdje reagira s titanijevim tetrakloridom u plinovitom stanju [21]. U procesu nastaju natrijev klorid i titanijev prah koji se iznese u preostaloj struji natrija. Titanij, natrij i natrijev klorid odvajaju se filtracijom, destilacijom i ispiranjem. Proizvedeni titanijev prah [Slika 16.] ima razinu čistoće približno jednaku onoj kod komercijalno čistog titanija prvog razreda. Također, istodobnom redukcijom drugih metalnih klorida moguće je proizvesti legure prahova [30].



**Slika 16. Titanijev prah u obliku koralja dobiven Armstrongovim procesom (fotografija snimljena skenirajućim elektronskim mikroskopom) [32]**

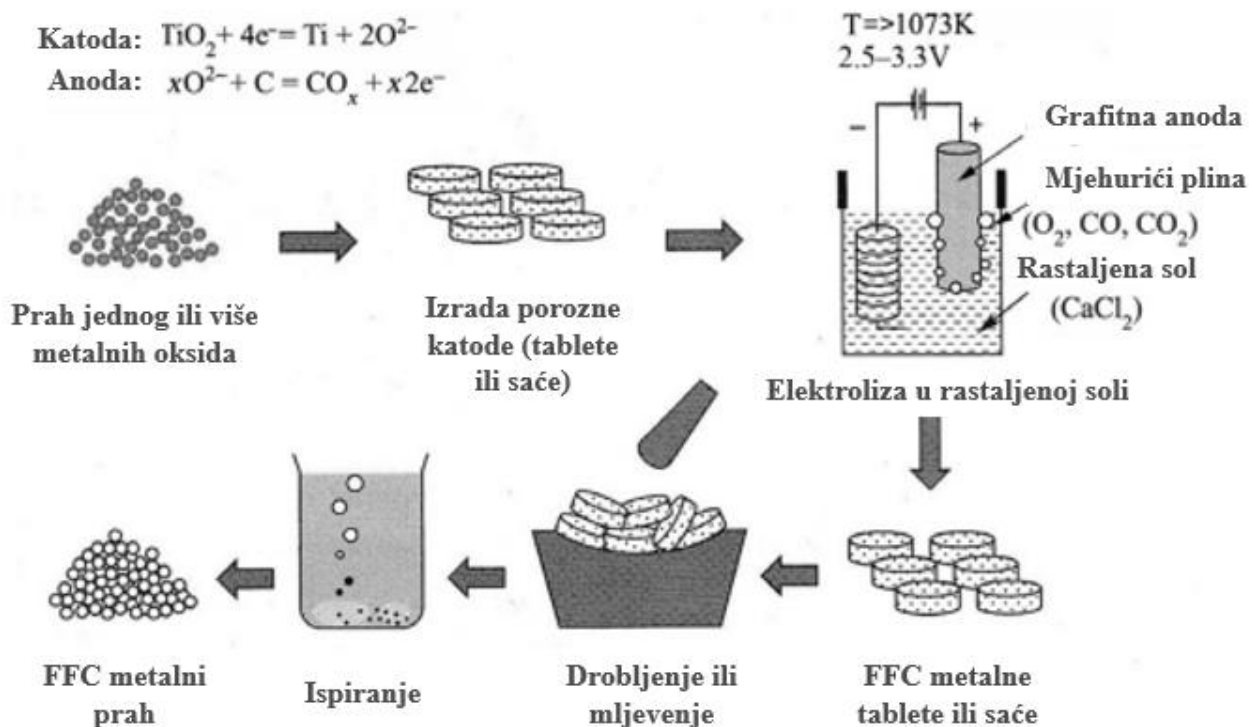
### **5.3. Elektrokemijske metode**

#### **5.3.1. Cambridge FCC metoda**

Desetljećima se smatralo da je teško proizvesti metal titanij s niskim udjelom kisika. 2000. godine predstavljena je nova metoda kojom je moguće reducirati kruti titanijev dioksid u metal pomoću rastaljenog kalcijevog klorida ( $\text{CaCl}_2$ ). Osim što je jeftin i nije toksičan, kalcijev klorid je taljiv i može prenositi ione kisika [21].

Ovu su metodu osmislili znanstvenici Fray, Farthing i Chen na Sveučilištu Cambridge te iz toga i slijedi sam naziv metode (FFC Cambridge metoda). U ovom se procesu, prikazanom na Slici 17., kruti titanijev dioksid u kupki rastaljene soli (kalcijevog klorida), pri temperaturama oko  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , katodno reducira u metal titanij ili legure titanija. Titanijev dioksid miješa se s vodom kako bi se formirala pasta koja se zatim suši i ekstrudira kroz matricu kako bi se dobio oblik saća ili tableta. Ekstrudirani proizvod postavlja se na žicu čineći katodu. Reakcija je ostvarena stavljanjem elektrode od metalnog oksida u rastaljenu solnu kupku, odnosno elektrolit s grafitnom anodom zagrijan na oko  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  te propuštanjem električne struje između katode i anode. Oksidni ioni napuštaju metalni oksid i prenose se preko rastaljene solne kupke do anode, gdje se pretvaraju u plin. Kada se iz električki nevodljive rutilne faze uklone male količine kisika, ona postaje visoko

vodljiva, tzv. Magnellijeva faza. Kontinuiranom elektrolizom, otapanjem u elektrolitu, uklanja se kisik s katode te se nastali kisik, ugljikov monoksid i ugljikov dioksid uklanjaju na anodi. Pri naponu od 2,5 V do 3,3 V, kalcij iz rastaljene soli se ne taloži. Vrijeme trajanja procesa iznosi između 24 sata i 48 sati te rezultira niskim razinama kisika u sastavu metala titanija [30].



Slika 17. FFC Cambridge metoda [30]



## 6. LEGURE TITANIJA

Razvoj titanijevih legura iniciran je krajem 1940-ih godina od strane zrakoplovne industrije kada se javila potreba za novim materijalima koji imaju povoljan odnos čvrstoće i gustoće te koji su postojani na povišenim temperaturama. Upravo se na temelju visoke temperature tališta titanija pretpostavilo da bi titanijeve legure bile pogodne za tu upotrebu i to u širokom rasponu temperatura. Iako se kasnije ispostavilo da je taj raspon manji od očekivanog, titanijeve legure ipak su dobile veliku važnost u zrakoplovnoj industriji [33]. Titanijeve legure posjeduju višu apsolutnu i specifičnu čvrstoću u odnosu na aluminijeve legure te nižu gustoću i veću specifičnu čvrstoću u odnosu na čelik i superlegure na temperaturama do 550 °C. Uz već navedenu visoku čvrstoću i malu gustoću, titanijeve legure karakterizira i izvrsna korozijska postojanost. Glavni je nedostatak titanijevih legura visoka cijena kao posljedica procesa prerade ruda i dobivanja metala, koji sam po sam po sebi iziskuje velike troškove. Visokoj cijeni pridonose i poteškoće u daljnjoj preradi metala titanija u željene proizvode. Upravo zbog toga je većina početnog razvoja titanijevih legura bila namijenjena za vojne svrhe, gdje su zahtjevi za boljim svojstvima mogli opravdati povećane troškove. Tako su titanijeve legure zamijenile čelik, superlegure te legure aluminija. Titanijeve legure prvi su se puta značajnije počele primjenjivati 1960-ih godina za konstrukciju izviđačkog zrakoplova SR-71 Blackbird [Slika 18.]. Legure aluminija nisu zadovoljavale zahtjeve postavljene zbog velikih brzina leta i visokih temperatura, dok je kod čelika i superlegure problem bila prekomjerna masa. Zanimljiv je podatak da je oko 93 % ukupne mase konstrukcije zrakoplova SR-71 Blackbird proizvedeno od titanijevih legura, a upravo za tu primjenu razvijena je prva komercijalna legura titanija (TiV13Cr11Al3) [34].



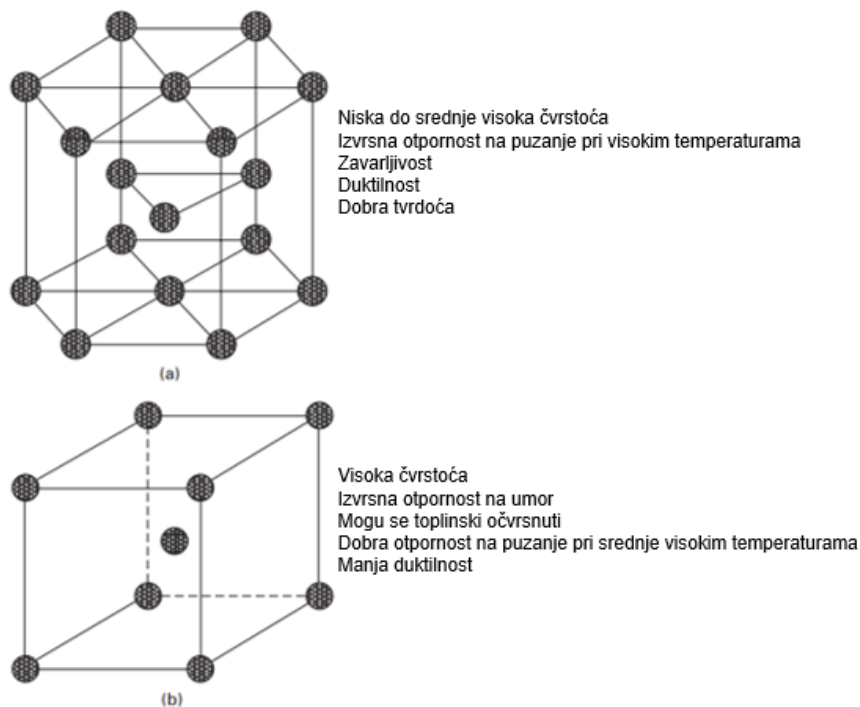
**Slika 18. SR-71 Blackbird [35]**

Posebnosti titanija koje utječu na mogućnosti legiranja, jedinstvena metalurgija i kombinacija svojstava titanijevih legura u usporedbi s legurama aluminija i čelika [34]:

- Kao što je u radu već bilo navedeno, kod čistog metala titanija, pri 885 °C, odvija se alotropska transformacija  $\alpha$ -faze u  $\beta$ -fazu, odnosno transformacija gusto slagane heksagonske (HCP) rešetke [Slika 19. (a)] u prostorno centriranu kubičnu (BCC) rešetku [Slika 19. (b)]. Pri tom  $\beta$ -faza ostaje stabilna sve do temperature tališta.  $\alpha$  i  $\beta$ -faze u legurama koegzistiraju u ravnoteži u širokom rasponu temperatura. Također, temperatura transformacije, odnosno prekrystalizacije ovisi o dodatku legirnih elementa. To omogućava obradu titanijevih legura u visokotemperaturnom jednofaznom  $\beta$  ili dvofaznom  $\alpha + \beta$  području te hlađenje različitim brzinama, odnosno kontrolirano legiranje i dobivanje željene mikrostrukture. S druge strane, legiranje aluminija ograničeno je potrebom da se postigne jednofazna prezasićena čvrsta otopina obradom u uskom temperaturnom području, nakon čega slijedi naglo gašenje na sobnu temperaturu.
- Zbog stvaranja čvrstih otopina s većinom elemenata i mogućnosti precipitacijskog očvrnuća i  $\alpha$  i  $\beta$ -faze (od kojih svaka može biti matrica u leguri ovisno o sastavu i preradi) te zbog dodatnog očvrnuća kojim rezultira prisutnost granica zrna i usitnjenje zrna, kod titanijevih legura postoji veliki broj mogućih kombinacija svojstava. Legure aluminija i

čelika mogu se očvrtnuti precipitacijom isključivo jedne faze, uz mali doprinos ostalih mehanizama očvrtnuća.

- Visokotemperaturna  $\beta$ -faza prolazi kroz martenzitnu transformaciju prilikom naglog gašenja kao i austenitna faza kod čelika. Iako ova transformacija ne omogućava zadovoljavajuće očvrtnuće titanijevih legura, dvofazna mikrostruktura može se izmijeniti variranjem temperatura obrade i brzinom hlađenja kako bi se postigla lamelarna, homogena ili kombinacija obje mikrostrukture koja daje traženu kombinaciju čvrstoće, tvrdoće i otpornosti na umor.
- Značajne količine  $\beta$ -faze mogu se zadržati na sobnoj temperaturi ukoliko je prilikom gašenja temperatura početka martenzitne pretvorbe (engl. *Martensite start temperature*,  $M_s$ ) niža od sobne temperature. Dozrijevanjem zaostale, metastabilne  $\beta$ -faze nastaje fino dispergirana, sekundarna  $\alpha$ -faza, čime se postiže znatan porast čvrstoće. Kod čelika, očvrtnuće je rezultat upravo martenzitne pretvorbe, kaljenjem se povećava tvrdoća uz kompenzaciju čvrstoće. Također, zaostala visokotemperaturna, austenitna faza kod čelika nepovoljno utječe na svojstva.
- Titanijeve legure pogodne su i za kovanje i za lijevanje.



**Slika 19. Kristalna rešetka i svojstva (a)  $\alpha$ -legura i (b)  $\beta$ -legura titanija [36]**

## 6.1. Klasifikacija titanijevih legura

Najšira podjela titanijevih materijala je na dvije skupine [33]:

- Komercijalno čisti titanij (engl. *Commercially pure titanium, CP Ti*)
- Legure na bazi titanija

### 6.1.1. Komercijalno čisti titanij

Komercijalno čisti (CP) titanijevi materijali su u suštini metali titanija čistoće veće od 99 % i uglavnom su podijeljeni u četiri razreda ovisno o udjelima kisika, željeza, ugljika, dušika i vodika, koji određuju svojstva kao što su čvrstoća, duktilnost i korozivna postojanost [33]. Ovi kemijski elementi u CP-titaniju predstavljaju nečistoće, a ostaju prisutni nakon prerade iz titanijevih ruda. Iako se smatraju nečistoćama, atomi željeza i kisika pozitivno utječu na povećanje čvrstoće i tvrdoće. Oblici komercijalno čistog titanija, kao i legure titanija, klasificirani su prema ASTM-standardu (engl. *American Society for Testing and Materials*). Komercijalno čisti titanij ima relativno nisku čvrstoću, oko 170 MPa do 480 MPa, koja je preniska za primjenu u zrakoplovnoj industriji. Ipak, važno je svojstvo CP-titanija da zadržava dobru čvrstoću i duktilnost pri izrazito niskim temperaturama, pa tako, primjerice, može poslužiti za izradu spremnika za tekući vodik koji se skladišti pri temperaturi od  $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$  [36].

U Tablici 3. prikazana je klasifikacija CP-titanija te maseni udjeli ostalih kemijskih elemenata u sastavu prema razredima čistoće.

**Tablica 3. Klasifikacija komercijalno čistog titanija [33]**

Udio kemijskih elemenata kao nečistoća u sastavu čistog titanija, %						
	O	Fe	H	N	C	Ti
ASTM Razred 1	$\leq 0,18$	$\leq 0,2$	$\leq 0,015$	$\leq 0,03$	$\leq 0,1$	$\geq 99,5$
ASTM Razred 2	$\leq 0,25$	$\leq 0,3$	$\leq 0,015$	$\leq 0,03$	$\leq 0,1$	$\geq 99,2$
ASTM Razred 3	$\leq 0,35$	$\leq 0,3$	$\leq 0,015$	$\leq 0,05$	$\leq 0,1$	$\geq 99,1$
ASTM Razred 4	$\leq 0,5$	$\leq 0,5$	$\leq 0,015$	$\leq 0,05$	$\leq 0,1$	$\geq 99$

Legure titanija dobivaju se dodavanjem jednog ili više legiranih elemenata u sastav CP titanija, odnosno titanija visoke razine čistoće. Fazni dijagrami titanijevih legura često su vrlo kompleksni,

a neki od njih još nisu u cijelosti istraženi. Ipak, prema dijelovima pseudobinarnih sustava koji su bogati titanijem, moguće je klasificirati titanijeve legure u nekoliko osnovnih skupina [33].

### 6.1.2. Legure na bazi titanija

Klasifikacija legura na bazi titanija prema mikrostrukturi, odnosno udjelu  $\alpha$  i  $\beta$ -faza na sobnoj temperaturi [7] :

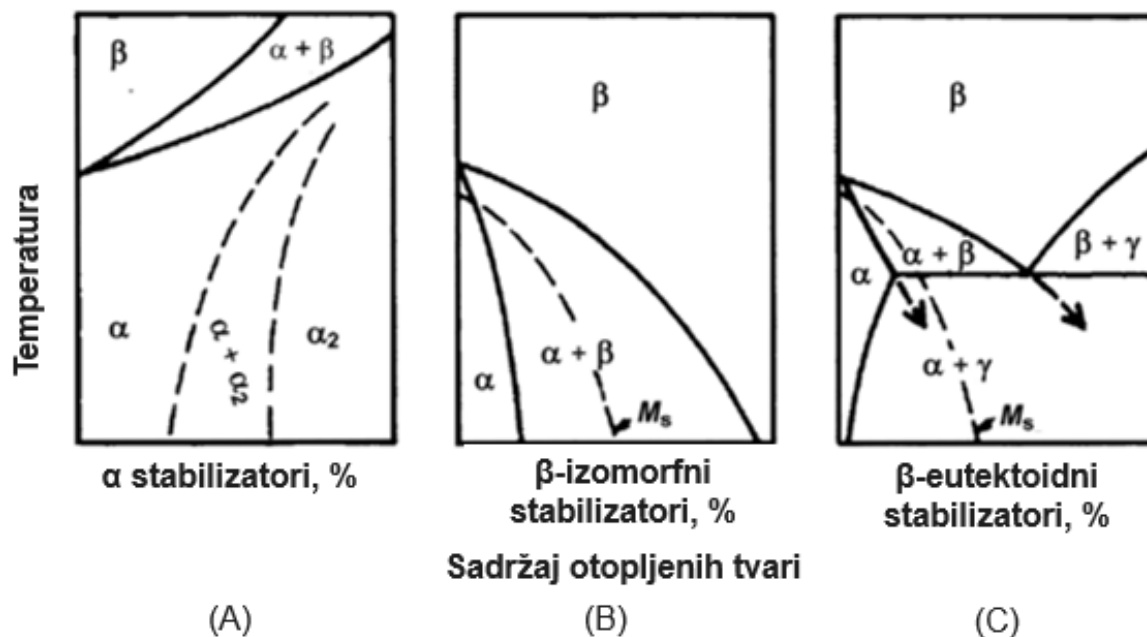
- $\alpha$ -legure
- približno  $\alpha$ -legure
- ( $\alpha + \beta$ )-legure
- $\beta$ -legure

Dodatak legiranih elemenata utječe na promjenu udjela  $\alpha$  i  $\beta$ -faze te na temperaturu prekrystalizacije koja za tehnički čisti, nelegirani titanij iznosi 885 °C.

U Tablici 4., prema literaturi [33], prikazana je podjela i kako određeni kemijski elementi utječu na fazna područja u pseudobinarnim dijagramima titanijevih legura.

**Tablica 4. Utjecaj kemijskih elemenata na fazna područja u pseudo binarnom dijagramu titanijevih legura [32]**

Stabilizatori $\alpha$ - faze	Stabilizatori $\beta$ -faze		Neutralni elementi
	$\beta$ -izomorfni elementi	$\beta$ -eutektoidni elementi	
aluminij	molibden	krom	kositar
kisik	vanadij	željezo	silicij
dušik	krom	bakar	cirkonij
ugljik	volfram	nikal	
galij		magnezij	
		kobalt	
		vodik	
		paladij	



**Slika 20. Tipični fazni dijagrami stanja titanijevih legura [33]**

Na Slici 20. prikazani su uobičajeni fazni dijagrami titanijevih legura ovisno o vrsti dodanih legirnih elemenata. Na Slici 20. (A) prikazan je fazni dijagram materijala na bazi titanija koji je legiran elementima koji stabiliziraju  $\alpha$ -fazu. Na Slici 20. (B) prikazan je fazni dijagram uz djelovanje  $\beta$ -izomorfni legirnih elemenata, dok se Slika 20. (C) odnosi na djelovanje  $\beta$ -eutektoidnih legirnih elemenata [33].

Stabilizatori  $\alpha$ -faze su elementi koji se otapaju u  $\alpha$ -fazi i tako proširuju područje te faze i povisuju temperaturu prekrystalizacije  $\alpha$ -faze u  $\beta$ -fazu. Dok elementi stabilizatori  $\beta$ -faze snižavaju tu temperaturu, odnosno proširuju područje  $\beta$ -faze. Elementi kao što su kositar i silicij nemaju značajan utjecaj ni na jednu od dviju faza te se stoga smatraju neutralnima. Iako se i cirkonij ubraja u skupinu neutralnih elemenata, Ti – Zr fazni dijagram pokazuje da cirkonij s porastom udjela djeluje na sniženje temperature prijelaza u područje  $\beta$ -faze te bi se, iz tog razloga, trebao ubrajati u stabilizatore  $\beta$ -faze [33].

#### 6.1.2.1. $\alpha$ i približno $\alpha$ -legure titanija

$\alpha$ -legure titanija sadrže veliki udio stabilizatora  $\alpha$ -faze te se njihova struktura u potpunosti sastoji od zrna  $\alpha$ -faze. S druge strane, približno  $\alpha$ -legure, iako također sadrže veliki udio stabilizatora  $\alpha$ -faze, sadrže i manje udjele stabilizatora  $\beta$ -faze. U njihovoj strukturi nalazi se i mali broj zrna  $\beta$ -

faze. Približno  $\alpha$ -legure posjeduju bolju čvrstoću, upravo zbog udjela  $\beta$ -faze te izvrsnu otpornost na puzanje pri visokim temperaturama. Iz tog razloga se u primjeni preferiraju približno  $\alpha$ -legure u odnosu na  $\alpha$ -legure. Očvršnuće  $\alpha$ -legura postiže se mehanizmima plastične deformacije prilikom hladnog oblikovanja, stvaranjem kristala mješanaca te usitnjenjem kristalnog zrna. Aluminijski je glavni legirni element kod  $\alpha$ -legura te služi, osim za stabilizaciju  $\alpha$ -faze, za povećanje otpornosti na puzanje i tlačne čvrstoće. Uz dodatak aluminijski veći od 9 %, dolazi do stvaranja krhkih precipitata titanijevog aluminida ( $Ti_3Al$ ) koji snižavaju lomnu žilavost i duktilnost. Iz tog razloga udio aluminijski se uglavnom održava ispod 6 % do 7 %.  $\alpha$ -legure ne mogu se toplinski očvršnuti, što pozitivno utječe na njihovu primjenu pri povišenim temperaturama. Toplinska stabilnost i otpornost na dozrijevanje približno  $\alpha$ -legura čine da njihova mehanička svojstva ostaju nepromijenjena pri visokim radnim temperaturama [36].

Svojstva  $\alpha$  i približno  $\alpha$ -legura [7] su:

- Ne mogu se toplinski očvršnuti.
- Teško se oblikuju u hladnom stanju.
- Mogu se zavarivati.
- Imaju relativno dobru čvrstoću i dobru lomnu žilavost.
- Pri temperaturama od 315 do 590 °C imaju dobru otpornost puzanju.
- Zahvaljujući HCP kristalnoj rešetci imaju dobru postojanost svojstava pri niskim temperaturama.

Jedina komercijalno dostupna  $\alpha$ -legura je  $TiAl_5Sn_{2,5}$ , dok ostale legure prikazane u Tablici 5. spadaju u skupinu približno  $\alpha$ -legura. Ove legure primjenjuju se za rad na povišenim temperaturama, gdje se zahtjeva visoka čvrstoća, žilavost i otpornost puzanju [7].

**Tablica 5. Komercijalne  $\alpha$  i približno  $\alpha$ -legure i njihova svojstva [7]**

Vrsta legure	$R_e$ , MPa	$R_m$ , MPa	Maks. sadržaj nečistoća, %					Sadržaj legirnih elemenata, %				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
TiAl5Sn2,5	760	790	0,05	0,08	0,020	0,50	0,20	5	2,5	-	-	-
TiAl5Sn2,5 ELI	620	690	0,07	0,08	0,0125	0,25	0,12	5	2,5	-	-	-
TiAl8Mo1V1	830	900	0,05	0,08	0,015	0,30	0,12	8	-	-	1	1 V
TiAl6Sn2Zr4 Mo2	830	900	0,05	0,05	0,0125	0,25	0,15	6	2	4	2	0,08 Si
TiAl6Nb2Ta1 Mo0,8	690	790	0,02	0,03	0,0125	0,12	0,10	6	-	-	1	2 Nb, 1 Ta
TiAl2,25Sn11 Zr5Mo1	900	1000	0,04	0,04	0,008	0,12	0,17	2,25	11	5	1	0,2 Si
TiAl5,8Sn4 Zr3,5Nb0,7 Mo0,5i0,35	910	1030	0,03	0,08	0,006	0,05	0,15	5,8	4	3,5	0,5	0,7 Nb, 0,35 Si

#### 6.1.2.2. ( $\alpha + \beta$ )-legure titanija

( $\alpha + \beta$ )-legure smatraju se najvažnijom skupinom titanijevih legura. Proizvode se dodavanjem stabilizatora i  $\alpha$  i  $\beta$ -faze kako bi se ostvarilo formiranje zrna obje faze. Udjeli stabilizatora  $\alpha$ -faze kreću se između 2 % i 6 %, dok se udjeli stabilizatora  $\beta$ -faze kreću između 6 % i 10 %. Čvrstoća ( $\alpha + \beta$ )-legura postiže se pomoću nekoliko mehanizama, a to su precipitacijsko očvrnuće, stvaranje kristala mješanaca, očvrnuće ustinjenjem zrna te hladnim oblikovanjem. Također, moguće je očvrnuće toplinskom obradom, odnosno dozrijevanjem pri temperaturama između 480 °C i 650 °C, čime se može postići od 30 % do 50 % veća čvrstoća. U tom procesu dolazi do transformacije dijela  $\beta$ -faze u čestice  $\alpha$ -faze. Potpunim dozrijevanjem moguće je postići vrijednosti tlačne čvrstoće i do 1400 MPa [36].

Svojstva ( $\alpha + \beta$ )-legura [7]:

- Primjenjive su pri temperaturama od 315 do 400 °C.
- Nisu otporne na puzanje te zbog toga nisu namijenjene za dugotrajne primjene na povišenim temperaturama.
- Mogu se toplinski očvrnuti kombinacijom rastopnog žarenja i dozrijevanja.
- Imaju dobru čvrstoću.
- Relativno su dobro oblikovljive.



Komercijalno najvažnija ( $\alpha + \beta$ )-legura je legura TiAl6V4 čija proizvodnja gotovo 50 % ukupne proizvodnje svih materijala na bazi titanija, pa tako i čistog titanija. Osim navedene legure, u Tablici 6. prikazane su još neke komercijalno važne ( $\alpha + \beta$ )-legure te njihova svojstva i kemijski sastav [7].

**Tablica 6. Komercijalne ( $\alpha + \beta$ )-legure i njihova svojstva [7]**

Vrsta legure	$R_e$ , MPa	$R_m$ , MPa	Maks. sadržaj nečistoća, %					Sadržaj legirnih elemenata, %				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
TiAl6V4	830	900	0,05	0,10	0,0125	0,30	0,20	6	-	-	-	4 V
TiAl6V4 ELI	760	830	0,05	0,08	0,0125	0,25	0,13	6	-	-	-	4 V
TiAl6V6Sn2	970	1030	0,04	0,05	0,015	1,0	0,20	6	2	-	-	0,75 Cu, 6 V
TiAl6Sn2Zr4 Mo6	1100	1170	0,04	0,04	0,0125	0,25	0,15	6	2	4	6	-
TiAl5Sn2Zr2 Mo4Cr4	1055	1125	0,04	0,05	0,0125	0,3	0,13	5	2	2	4	4 Cr
TiAl6Sn2Zr2 Mo2Cr2	965	1035	0,03	0,05	0,0125	0,25	0,14	5,7	2	2	2	2 Cr, 0,25 Si
TiAl3V2,5	520	620	0,015	0,05	0,015	0,30	0,12	3	-	-	-	2,5 V
TiAl4Mo4 Sn2Si0,5	960	1100	0,04	0,02	0,0125	0,20	0,14	4	2	-	4	0,5 Si

### 6.1.2.3. $\beta$ -legure titanija

$\beta$ -legure dobivaju se legiranjem titanija elementima koji stabiliziraju  $\beta$ -fazu i na sobnoj temperaturi nakon hlađenja s temperature prekrystalizacije. Velik broj kemijskih elemenata djeluje stabilizirajuće na  $\beta$ -fazu, a vanadij, molibden, niobij, željezo i krom dodaju se u najvećim količinama. Maseni udjeli obično su između 10 % i 20 %.

Vrijednosti čvrstoće većine ovih legura kreću se između 1150 MPa i 1300 MPa, što je veće u odnosu na  $\alpha$ -legure čije čvrstoće iznose od 750 MPa do 1000 MPa. Viša čvrstoća rezultat je značajnijeg očvrstnuća stvaranjem kristala mješanaca, odnosno legiranja te precipitacijskog očvrstnuća. Legiranjem i dozrijevanjem može se postići od 30 % do 50 % veća čvrstoća. Postupci toplinske obrade sastoje se od zagrijavanja na temperaturu oko 750 °C, naglog gašenja na sobnu temperaturu te dozrijevanja pri temperaturama između 450 °C i 650 °C u trajanju od nekoliko sati. Kao i kod ( $\alpha + \beta$ )-legura, prilikom dozrijevanja dolazi do nastajanja  $\alpha$ -titanijevih čestica iz  $\beta$ -faze. Te čestice precipitiraju unutar matrice  $\beta$ -faze, često uz granice zrna i dislokacije, čime se povećava

čvrstoća. Osim toga, čvrstoća se može povisiti i hladnim oblikovanjem, odnosno plastičnom deformacijom, čime se postiže porast čvrstoće za 50 % do 70 %. Treba ukazati na to da očvrnuće plastičnom deformacijom rezultira sniženjem duktilnosti i žilavosti te se iz tog razloga ne primjenjuje značajno [36].

Svojstva  $\beta$ -legura [7]:

- Zahvaljujući BCC kristalnoj rešetci mogu se jednostavno toplinski obraditi i očvrnuti postupcima žarenja i dozrijevanja.
- Imaju dobru duktilnost i žilavost u žarenom stanju.
- Lakše su oblikovljive u odnosu na ostale skupine legura.
- Imaju izrazito dobru žilavost.
- Nisu otporne na puzanje, stoga je njihova primjena na povišenim temperaturama ograničena.
- Imaju visoku čvrstoću.
- Mogu se zavarivati.
- Pri niskim temperaturama pokazuju krhkost.
- Zbog dodatka legirnih elemenata koji stabiliziraju  $\beta$ -fazu imaju povišenu gustoću.

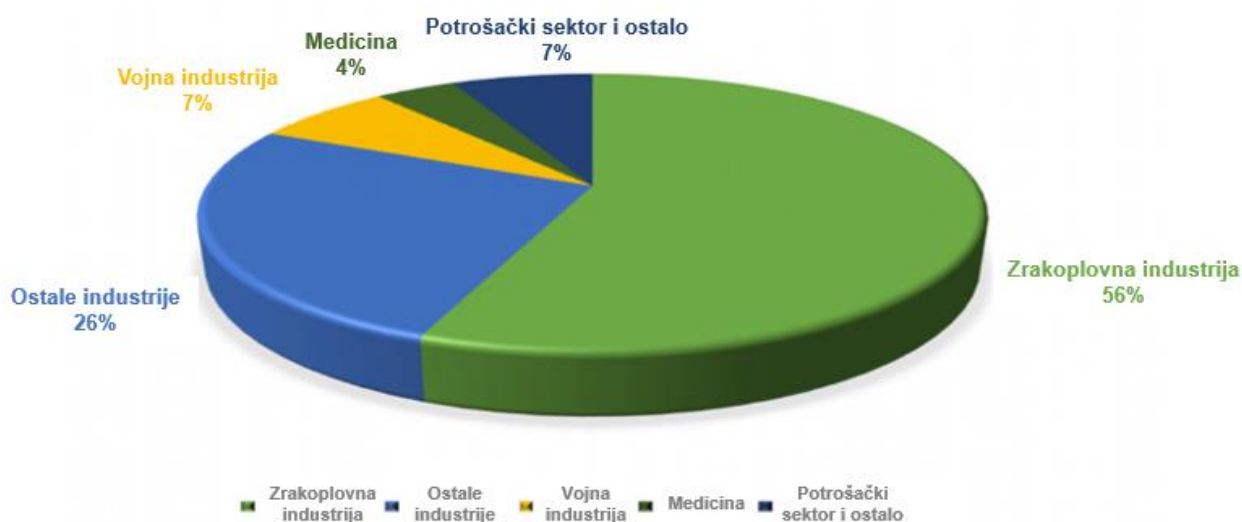
**Tablica 7. Komercijalne  $\beta$ -legure i njihova svojstva [7]**

Vrsta legure	$R_e$ , MPa	$R_m$ , MPa	Maks. sadržaj nečistoća, %					Sadržaj legirnih elemenata, %				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
TiV10Fe2 Al3	1100	1170	0,05	0,05	0,015	2,5	0,16	3	-	-	-	10 V
TiAl3V8Cr6 Mo4Zr4	830	900	0,03	0,05	0,020	0,25	0,12	3	-	4	4	6 Cr, 8 V
TiV15Al3 Cr3Sn3	985	1096	0,05	0,05	0,015	0,25	0,13	3	3	-	-	15 V, 3 Cr
TiMo15Al3 Nb2,7Si0,25	793	862	0,05	0,05	0,015	0,25	0,13	3	-	-	15	2,7 Nb 0,25 Si

Kao što je iz Tablice 7. vidljivo,  $\beta$ -legure daju visoke iznose čvrstoće. Ipak, uz to pokazuju vrlo dobru otpornost na napetosnu koroziju, dinamičku izdržljivost, žilavost te su primjenjive na povišenim temperaturama [7].

## 7. PRIMJENA TITANIJA I NJEGOVIH LEGURA

Titanij i njegove legure, zbog jedinstvene, izvrsne kombinacije mehaničkih i fizikalnih svojstava, primjenu pronalaze u mnogim industrijama, medicini, sportu i potrošačkom sektoru. Kao i u samom početku razvoja titanijevih legura, zrakoplovna industrija najveća je grana primjene. Već spomenuta, visoka cijena ovih materijala najveći je ograničavajući faktor u primjeni, sve dok zahtjevi koji se postavljaju na svojstva materijala ne traže isključivu primjenu titanija ili njegovih legura i dok postoje drugi prihvatljivi materijali. Razlog više cijene u odnosu na ostale metale objašnjen je kroz velike troškove prerade i proizvodnje titanija. Svojstva poput korozijske postojanosti, visoke čvrstoće, male gustoće te otpornosti na puzanje pri povišenim temperaturama neki su od glavnih razloga primjene ovih materijala. Osim komercijalno čistog titanija i legura, titanij se javlja i u obliku bijelog praha koji se koristi kao pigment, kompozitnih materijala te zaštitnih prevlaka koje se nanose na površine, od kojih je najpoznatija titanijev nitrid (TiN). Na Slici 21. prikazana su područja i udio primjene materijala na bazi titanija u tim područjima. Podatci se odnose na 2017. godinu i zapadno tržište.



Slika 21. Primjena titanija na zapadnom tržištu 2017. godine [21]

### 7.1. Primjena u zrakoplovnoj industriji

Složena aerodinamika, velika toplinska i mehanička opterećenja te ekstremni uvjeti rada u različitim okolišnim uvjetima stvaraju značajna dinamička naprezanja kojima su različite komponente zrakoplova izložene tijekom leta. Loša ekonomičnost uzrokovana velikom potrošnjom goriva, nedostatak sirovina, potreba za postizanjem bolje učinkovitosti, potražnja za većim brojem vojnih i putničkih zrakoplova, sve viši ekološki standardi kojima se nastoji smanjiti emisija ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>) i onečišćenje bukom te mogućnosti recikliranja materijala neki su od čimbenika koji su stvorili potrebu za razvojem što čvršćih i što lakših konstrukcijskih dijelova zrakoplova [37]. Sve veća primjena materijala poput titanija i njegovih legura, kako u vojnim, tako i u putničkim zrakoplovima, rezultat je tih čimbenika.

Zrakoplovna industrija najveće je tržište titanijevih materijala i proizvoda. Oko 80 % svjetske proizvodnje metala titanija namijenjeno je upravo za zrakoplovnu industriju. Legure titanija koriste se za konstrukcije trupa i podvozja zrakoplova te u dijelovima mlaznih motora. Titanijeve legure prvobitno su se, 1950-ih godina počele primjenjivati u zrakoplovnoj industriji zbog mogućnosti primjene na povišenim temperaturama. Radne temperature legura titanija mogu se kretati sve do 600 °C, što je znatno više od graničnih radnih temperatura legura aluminija i magnezija te polimernih kompozita koji se primjenjuju zbog male gustoće. TiAl6V4 najčešće je korištena ( $\alpha + \beta$ )-legura titanija u konstrukcijama zrakoplova i mlaznim motorima [36]. Titanijeve legure, osim mogućnosti primjene na visokim temperatura, odlikuju i relativno mala gustoća, dobra čvrstoća i lomna žilavost, otpornost na puzanje, koroziju i oksidaciju. Sve su to svojstva koja pogoduju primjeni titanija u zrakoplovnoj industriji, kako vojnoj, tako i komercijalnoj te svemirskoj industriji.

NASA (engl. *National Aeronautics and Space Administration*) je inicirala primjenu materijala na bazi titanija u svojim prvim programima svemirskih letova, odnosno u konstrukcijama letjelica Mercury i Apollo, nakon čega se primjena nastavila i u vojne svrhe [7].

Prema literaturi [36], u Tablici 8., napravljena je usporedba prednosti i nedostataka primjene titanijevih legura u zrakoplovnoj industriji.

**Tablica 8. Prednosti i nedostaci primjene titanijevih legura u zrakoplovnoj industriji**  
[36]

Prednosti	Nedostaci
Visoka čvrstoća na povišenim radnim temperaturama	Visoka cijena materijala
Otpornost na koroziju i oksidaciju	Relativno visoka gustoća u odnosu na legure aluminijske i neke kompozitne materijale
Dobra otpornost na puzanje	Zahtjevna strojna obrada materijala
Manja gustoća u odnosu na superlegure na bazi nikla	
Zavarljivost nekih legura smanjuje potrebu za vijčanim, zakovičnim i lijepljenim spojevima	

Područja primjene i udio od ukupne količine titanija korištenog u zrakoplovnim i svemirskim konstrukcijama u SAD-u [36]:

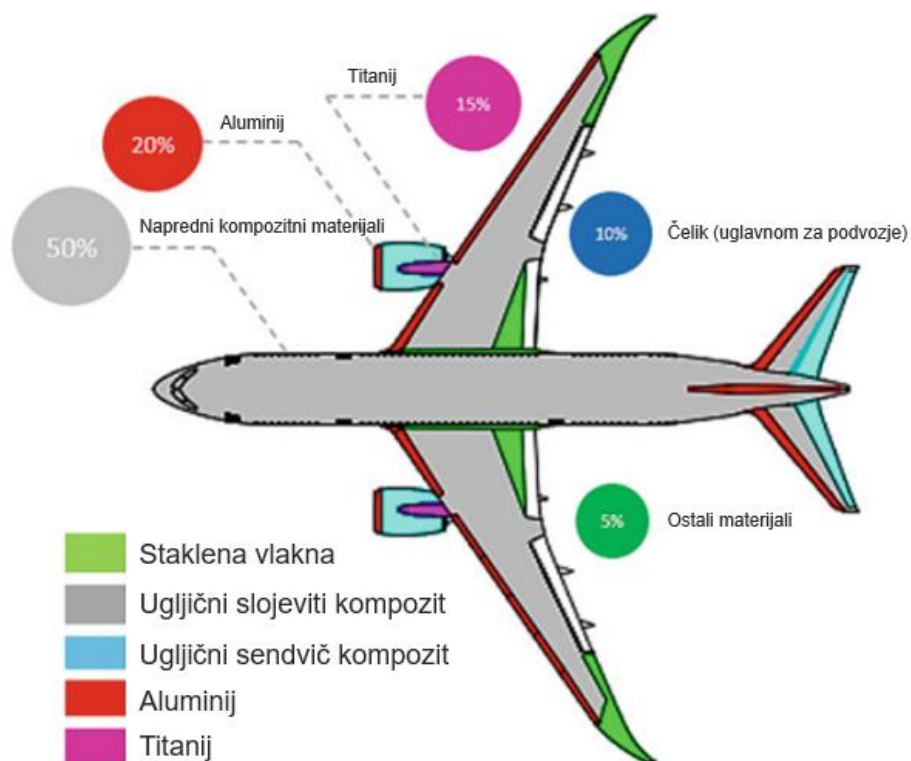
- mlazni motori komercijalnih zrakoplova: 37 %
- mlazni motori vojnih zrakoplova: 24 %
- konstrukcije komercijalnih zrakoplova: 18 %
- konstrukcije vojnih zrakoplova: 12 %
- rakete i svemirske letjelice: 8 %
- helikopteri i naoružanje: 1 %.

Vojni zrakoplovi namijenjeni su borbenim operacijama, većim brzinama i zahtjevnijim načinima leta te su samim time izloženi većim opterećenjima u odnosu na komercijalne, putničke zrakoplove. To je razlog većeg udjela titanijevih materijala u masi konstrukcija vojnih zrakoplova. Primjerice, legure titanija čine između 10 % i 30 % mase konstrukcija borbenih zrakoplova. Jedan od takvih zrakoplova je F-14 Tomcat [Slika 22.], čijih je 26 % mase konstrukcije, odnosno 7000 kg, izrađeno od titanijevih legura [36]. Interesantan je primjer i, već spomenuti, SR-71 Blackbird čija je konstrukcija gotovo u potpunosti izrađena od titanijevih legura [Slika 18.].



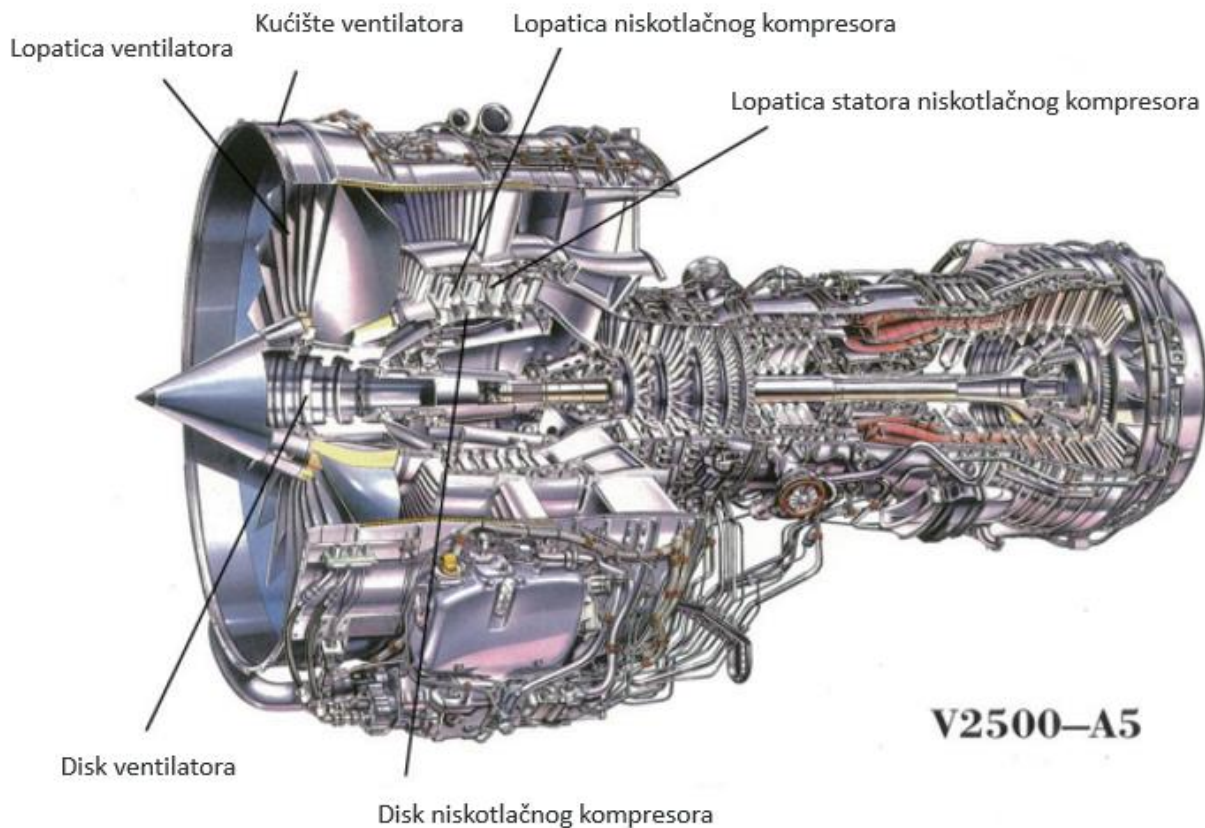
**Slika 22. F-14 Tomcat [38]**

Udio titanija i njegovih legura u putničkim zrakoplovima konstruiranim prije 1980-ih godina bio je vrlo skroman te iznosio otprilike od 3 % do 5 % mase konstrukcije [36]. Danas je taj udio nešto veći, što je prikazano na primjeru zrakoplova Boeing 787 Dreamliner [Slika 23.].



**Slika 23. Materijali koji se primjenjuju kod zrakoplova Boeing 787 Dreamliner [39]**

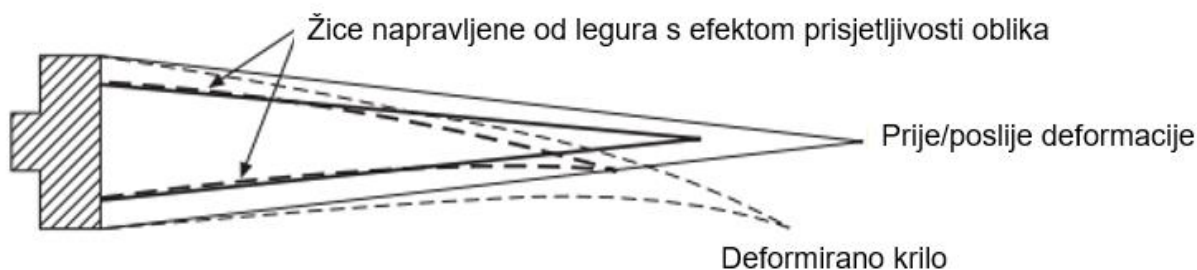
Veliki dio primjene titanijevih materijala u zrakoplovnoj industriji vezan je uz dijelove mlaznih motora. Slika 24. prikazuje dijelove motora V2500 koji se koristi u zrakoplovima Airbus A320 napravljene od legura titanija. Uglavnom su to dijelovi niskotlačnih kompresora i ventilatora, lopatice, diskovi i dijelovi kućišta. Najčešće korištene legure su TiAl6V4 i TiAl6Sn2Zr4Mo2Si0,1 [40].



**Slika 24. Dijelovi mlaznog motora V2500 japanske korporacije Aero Engines napravljeni od legura titanija [40]**

Titanijevi aluminidi ( $Ti_3Al$  i  $TiAl$ ), intermetalni spojevi, potencijalno su važni materijali za budućnost zrakoplovne industrije. U usporedbi s titanijevim legurama, imaju manju gustoću, veću krutost i bolju čvrstoću pri povišenim temperaturama. Neki od nedostataka titanijevih aluminida su sklonost krhkom lomu zbog niske lomne žilavosti te visoka cijena obrade. Također, legure s efektom prisjetljivosti oblika na bazi nikla i titanija mogući su izbor materijala za primjenu u budućnosti [36]. Taj je efekt prisutan kod određene skupine metalnih materijala koji se pri

određenom postupku toplinske obrade mogu vratiti u svoje početno, odnosno definirano stanje. Promjene oblika uzrokovane su transformacijom austenitne faze (stabilne pri višim temperaturama) u martenzitnu fazu (stabilnu pri nižim temperaturama) i obratno [41]. Slika 25. prikazuje shematski prikaz ponašanja deformiranog „pametnog“ krila zrakoplova s dijelovima napravljenim od legura s efektom prisjetljivosti oblika.



**Slika 25. Shematski prikaz fleksibilnog „pametnog“ krila zrakoplova koje sadrži dijelove napravljene od legura s efektom prisjetljivosti oblika [36]**

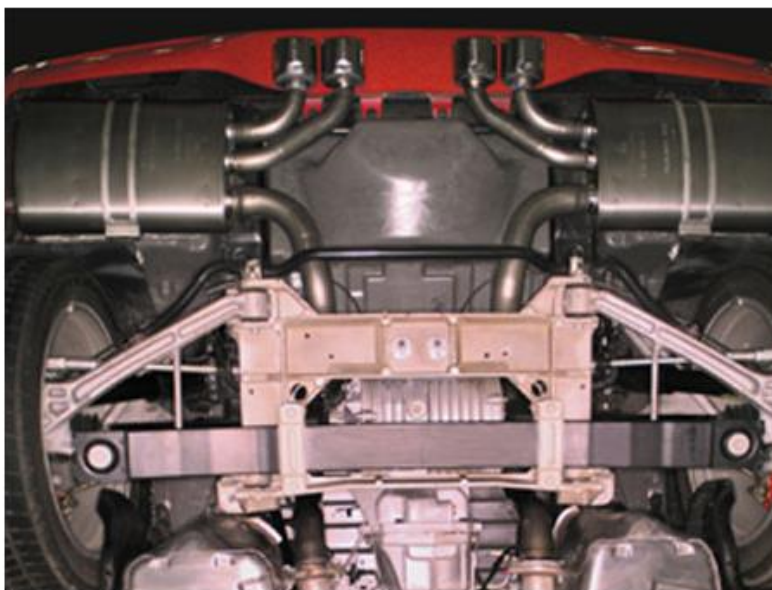
## 7.2. Primjena u automobilskoj industriji

Glavni je razlog primjene materijala na bazi titanija u automobilskoj industriji smanjenje mase vozila. Reduciranje mase povoljno utječe na smanjenje otpora pri vožnji te poboljšanje performansi pojedinih komponenti uz smanjenje gubitaka zbog trenja. Također, manja masa vozila uvelike utječe na smanjenje potrošnje goriva. Utjecaj ekologije i zaštite okoliša potaknuo je svojevrsnu revoluciju u proizvodnji pogonskih sklopova za smanjenje emisije ugljikovog dioksida (CO<sub>2</sub>). Pa je tako, osim smanjenja mase, razlog primjene materijala na bazi titanija njegova pogodnost u razvoju novih pogonskih sklopova za električna vozila, hibridna i *plug-in* hibridna vozila te vozila na gorive ćelije. Nemagnetičnost i relativno visok električni otpor važna su svojstva titanija koja omogućavaju njegovu primjenu u električnim motorima. Električni otpor smatra se ključnim u smanjenju gubitaka uzrokovanih vrtložnim strujama, stoga se titanijeve legure s pravom smatraju nezamjenjivim materijalima u automobilima koji se oslanjaju na električnu energiju. Kod klipnih motora, tipični primjeri primjene titanijevih legura su usisni i ispušni ventili, držači opruga i opruge ventila, podizači ventila, klipnjače i osovinice klipa. Kod ispušnih sustava automobila, prigušnice su dijelovi najčešće izrađeni od titanijevih legura. Primjer nešto novije i modernije primjene je separator goriva kod vozila na gorive ćelije. Glavni zahtjevi kod takvih separatora su visoka specifična čvrstoća i korozijska postojanost. Primjena separatora



izrađenog od titanijevih legura značajno smanjuje troškove eliminiranjem potrebe za skupim površinskim obradama kod separatora izrađenih od nehrđajućeg čelika [42].

1990-ih godina klipnjače izrađene od titanijevih legura počele su se koristiti kod luksuznih sportskih automobila. Prvi takav automobil bio je NSX japanskog proizvođača Honda. 2000-ih godina, dijelovi napravljeni od titanijevih legura, primjerice usisni i ispušni ventili, prigušnice, turbopunjači i zavojne opruge, počinju se koristiti i u masovnoj proizvodnji automobila. Toyota Altezza, iz 1998. godine, prvi je serijski proizveden automobil s dijelovima napravljenim od titanijeve legure. Korištenjem titanijeve legure u ispušnom sustavu automobila Corvette Z06 [Slika 26.], kojeg su, 2001. godine, proizvele tvrtke Chevrolet i General Motors, postignuto je smanjenje mase za 41 %. Corvette Z06 tako je postao automobil s, do tada, najboljim performansama među automobilima serije Corvette. Thrust SSC (engl. *SuperSonic Car*, SSC) [Slika 27.], britanski automobil s mlaznim pogonom, primjer je automobila kod kojeg je veliki dio karoserije i konstrukcijskih dijelova napravljen od legura titanija. Zanimljivost je da je Thrust SSC, postignuvši rekordnu brzinu od 1228 km/h, postao prvo kopneno vozilo koje je probilo zvučni zid [42].



**Slika 26. Dvostruki ispušni sustav automobila Corvette Z06 [43]**



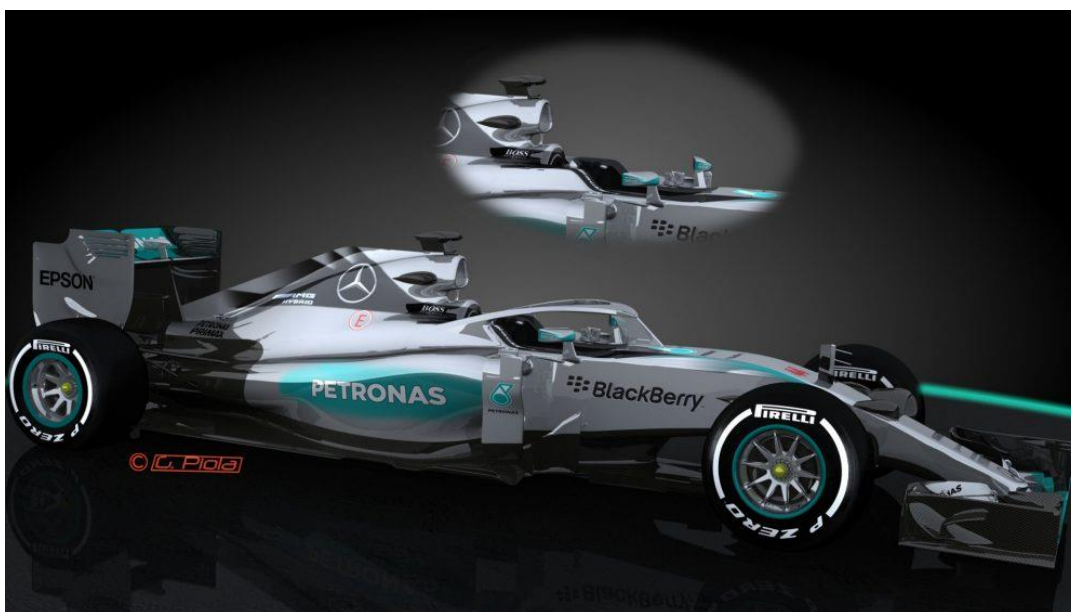
Slika 27. Thrust SSC [44]

Ipak, primjena titanijevih legura u tako značajnim količinama, za serijsku proizvodnju automobila nepraktična je i neekonomična. U usporedbi s materijalima na bazi aluminija ili željeza, titanij je daleko skuplji. Troškovi izrade dijelova od titanija isključuju njegovu širu primjenu u serijskoj proizvodnji automobila. Umjesto toga, titanij i njegove legure smatraju se posebnim materijalima koji svoju primjenu pronalaze uglavnom u automobilizmu i motociklizmu kao sportskim kategorijama [42].

Titanijeve legure značajno se primjenjuju u natjecateljskim automobilističkim i motociklističkim kategorijama i proizvodnji sportskih superautomobila. Takva područja, s posebnim zahtjevima i često ekstremnim uvjetima, mogu opravdati velike troškove koje donosi primjena ovih materijala. Smanjenje mase trkaćih vozila od iznimne je važnosti zbog postizanja što većih brzina i zadovoljavanja propisa. Kako velike brzine uz sebe vežu i velike rizike, sigurnost je sve češća tema u sportskom automobilizmu i motociklizmu te otvara prostor za mnoge tehnološke napretke. Titanijeve legure tako su, zbog izrazito dobre čvrstoće, svoju primjenu našle i u ovom području.

Važna inovacija u klasama Formule 1 Međunarodne automobilističke federacije (fra. *Federation Interationale de l'automobile*, FIA), s ciljem povećanja sigurnosti vozača, uvođenje je zaštitnog

sustava Halo [Slika 28.], koji se postavlja na karoseriju bolida, napravljenog od titanijeve legure ASTM Razreda 5 [45].



**Slika 28. Zaštitni sustav Halo na bolidu Formule 1 [46]**

### 7.3. Primjena u brodogradnji i pomorstvu

Primarni razlog upotrebe titanijevih legura u brodogradnji i pomorstvu je smanjenje troškova tijekom cijelog radnog vijeka. Najveći gubitci u radu brodskih i pomorskih konstrukcija uzrokovani su troškovima održavanja i prisilnim zastojsima zbog popravaka i zamjene opreme. Najčešće legure korištene u pomorskim objektima su legure ASTM Razreda 5 i Razreda 23 [47]. Izvrsna korozijska postojanost titanijevih legura otvorila je vrata primjeni ovih materijala za konstrukcije izložene izrazito agresivnim medijima kao što je morska voda. Takve konstrukcije, osim uz brodogradnju, usko su povezane i uz industriju nafte i plina te podvodnu eksploataciju. Slično kao i kod kopnenih vozila, smanjenje mase plovila znatno utječe na smanjenje potrošnje goriva te povećanje brzine. Tako je, osim korozijske postojanosti koja produžuje radni vijek konstrukcija, gustoća materijala na bazi titanija važan utjecajni čimbenik za primjenu kako u civilnom, tako i vojnom pomorstvu i brodogradnji.

Zanimljiva je primjena titanijevih legura u jedinicama za uplinjavanje (regasifikaciju) zemnog, odnosno prirodnog plina, čiji su dijelovi uvelike izloženi morskoj vodi. Takve jedinice, osim na kopnu, u posljednje vrijeme sve više se javljaju u obliku plutajućih jedinica za skladištenje i

uplinjavanje (engl. *Floating Storage and Regasification Unit*, FSRU), odnosno brodova koji, osim skladištenja ukapljenog prirodnog plina (engl. *Liquified Natural Gas*, LNG), imaju i mogućnost izvođenja procesa uplinjavanja. Prirodni se plin za potrebe transporta, odnosno smanjivanja volumena, mora ukapljiti [48]. Često se postavljaju zahtjevi da primjerice isparivači, izmjenjivači topline i cjevovodi koji su u kontaktu s morskom vodu budu izrađeni od materijala na bazi titanija [49]. Na Slici 29. prikazan je primjer izmjenjivača topline napravljenog od titanijeve legure. Također, osim kod izmjenjivača topline i cjevovoda, titanijeve legure koriste se za konstrukciju osovina propelera [Slika 30.], u podvodnoj robotici, rashladnim sustavima na brodovima i oblogama ispušnih sustava [50].



**Slika 29. Izmjenjivač topline izrađen od legure titanija [51]**



**Slika 30. Brodski vijak (propeler) s dijelovima napravljenim od titanijevih legura [50]**

Iako titanijeve legure već odlikuje izvrsna korozijska postojanost, napredak tehnologije i industrije te otvaranje novih područja primjene postavljat će sve veće zahtjeve i na to svojstvo. Osim u pomorstvu, otpornost na koroziju iznimno je važna i u, već spomenutoj, proizvodnji nafte i plina te kemijskoj industriji.

#### **7.4. Primjena u vojnoj industriji**

Materijali na bazi titanija pokazali su se odličnim izborom za konstrukcije izložene ekstremnim uvjetima, pa se tako, osim u konstrukcijama vojnih zrakoplova, titanijeve legure i kompoziti primjenjuju i u ostalim područjima vojne industrije. Do izražaja ponovno dolazi kombinacija vrlo dobre čvrstoće i relativno male gustoće čime je omogućeno smanjenje mase konstrukcija bez kompenzacije u pogledu ostalih svojstava. Otpornost na koroziju i oksidaciju također su važna svojstva, pogotovo za flote mornarica. U prethodnim su poglavljima već navedeni primjeri primjene ovih materijala u vojnom zrakoplovstvu. Neki od primjera primjene u ostalim dijelovima vojne industrije su zaštitni prsluci, oklopna zaštita, dijelovi konstrukcija bojnih tenkova, brodova i projektila te ostalih vrsta naoružanja [52].

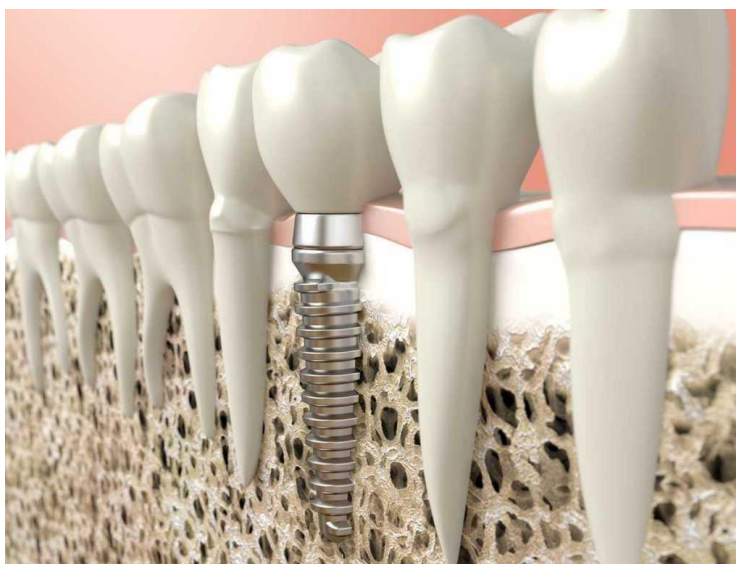
#### **7.5. Primjena u medicini**

Primjena materijala u medicini podrazumijeva direktan kontakt materijala s tjelesnim tkivom ili tekućinama. Mnoga se specifična svojstva zahtijevaju za ovo područje, a biokompatibilnost te korozijska postojanost su među najvažnijima. Titanijeve legure i komercijalno čisti titanij već su

dugo vremena najtraženiji materijali za biomedicinsku primjenu, a uglavnom se koriste za implantate koji zamjenjuju oštećeno tvrdo tkivo, uključujući umjetne zglobove kukova [Slika 31.] i koljena, pločice za osteosintezu, medicinske vijke za fiksaciju prijeloma, proteze srčanih zalistaka, srčane stimulatore i sl. Također, značajna je primjena u stomatologiji, odnosno za stomatološke implantate, krunice, mostove i proteze, medicinske vijke i nadogradnju (engl. *abutment*) koja se pričvršćuje na bazu implantata. TiAl6V4 legura je koja se najčešće primjenjivala u medicini. Ipak, moguće toksično djelovanje ove legure pri dugotrajnoj primjeni potaknulo je korištenje legura koje u svom sastavu ne sadrže vanadij i aluminij [53]. Moderni implantati napravljeni od titanijevih legura posjeduju posebna osteokonduktivna svojstva koja potiču proces osteointegracije [Slika 32.], odnosno srastanja kosti na površinu implantata [54].



**Slika 31. Proteza kuka [55]**



**Slika 32. Osteointegracija, stvaranje veze između površine implantata i kosti [54]**

## 7.6. Primjena u arhitekturi

Titanij je posebnošću svojih svojstava i vrlo atraktivnim prirodnim izgledom reflektirajuće, srebrnkaste boje privukao pažnju i u arhitekturi. Fizička svojstva koja su doprinijela početku upotrebe titanijevih materijala u arhitekturi su ponajprije korozivna postojanost u većini okruženja, niski koeficijent toplinskog rastezanja, mala gustoća, koja rezultira manjim opterećenjem na konstrukcije, zatim visoka čvrstoća i fleksibilnost koja je povoljna za dinamička opterećenja i prirodne utjecaje kojima su građevine izložene. Osim toga, materijali na bazi titanija ekološki su prihvatljivi i moguće ih je reciklirati. Vrlo su dobri toplinski izolatori te se njihovom upotrebom može povoljno utjecati na energetska učinkovitost. Iako se na prvi pogled može činiti da je neekonomično koristiti materijale na bazi titanija u arhitekturi, njihova izvrsna svojstva dugoročno mogu znatno smanjiti troškove održavanja te povećati energetska učinkovitost [56]. Na Slici 33. prikazan je Guggenheimov muzej u Španjolskoj, prva građevina s dijelovima izrađenim od titanija u Europi. Vrlo je zanimljiv primjer preko 40 metara visok spomenik ruskom astronautu Juriju Gagarinu, također izrađen od titanija, koji se nalazi u Moskvi [Slika 34.] [57].



**Slika 33. Muzej Guggenheim (Bilbao, Španjolska) [57]**



**Slika 34. Spomenik Juriju Gagarinu [57]**

### **7.7. Primjena u potrošačkom sektoru**

Iako se u ovom radu često naglašava visoka cijena titanija i materijala na bazi titanija, oni su se ipak našli i u proizvodima koji se svakodnevno koriste. Tako se titanij može pronaći u sportskoj opremi, nakitu, ručnim satovima i okvirima za naočale, kuhinjskom priboru, kućištima prijenosnih računala i mobitela i drugim elektroničkim uređajima, slikarstvu i izradi raznih umjetnina, pa čak i nekim glazbenim instrumentima. Procesom anodizacije, odnosno formiranjem tankog oksidnog filma na površini titanija mogu se postići različite boje ovisno o debljini filma. Boje su rezultat interferencije svjetlosti različitih valnih duljina, odnosno fazne razlike između svjetlosti reflektirane od oksidnog filma i svjetlosti reflektirane od površine metala. Zbog primamljivog izgleda, ovaj se proces često primjenjuje u proizvodima namijenjenim potrošačkom sektoru, ali i u arhitekturi. U ovom se području, također, javlja i primjena aditivnih tehnologija, odnosno 3D-tiskanja („printanja“) za proizvodnju različitih proizvoda [57]. Na Slici 35. prikazani su neki primjeri primjene titanija u ovom području, kao što su okvir teniskog reketa, usnik za trubu, kućišta računala te nakit.





**Slika 35. Primjeri primjene titanija i materijala na bazi titanija u proizvodima za svakodnevnu primjenu [57]**

## 8. RECIKLIRANJE

Globalni rast broja stanovnika, razvoj industrije i novih tehnologija povećavaju potražnju za sirovinama, dok su resursi ograničeni i sve ih je manje. Linearni model gospodarstva, čiji je princip rada osnovan na bacanju proizvoda nakon njihove upotrebe, odnosno planiranom zastarijevanju proizvoda, rezultira velikom potrošnjom materijala i energije. Ovakav tip gospodarstva ostavlja negativne posljedice na klimu i okoliš. Sve veća ekološka osviještenost prisutna je u cijelom svijetu, pa se tako nastoji promaknuti kružni tip gospodarstva. Kružno gospodarstvo model je proizvodnje i potrošnje čija je najvažnija značajka ponovno korištenje, odnosno popravljanje, obnavljanje i recikliranje korištenih proizvoda i materijala. Cilj je produljenje životnog vijeka i vrijednosti proizvoda uz znatno manje otpada, čime bi se smanjila emisija ugljikovog dioksida i zagađenje okoliša. Uz to, ovaj model, osiguravanjem ostanka resursa unutar gospodarstva, pozitivno utječe na napredak industrije i gospodarski rast [58]. Slika 36. prikazuje model kružnog tipa gospodarstva.

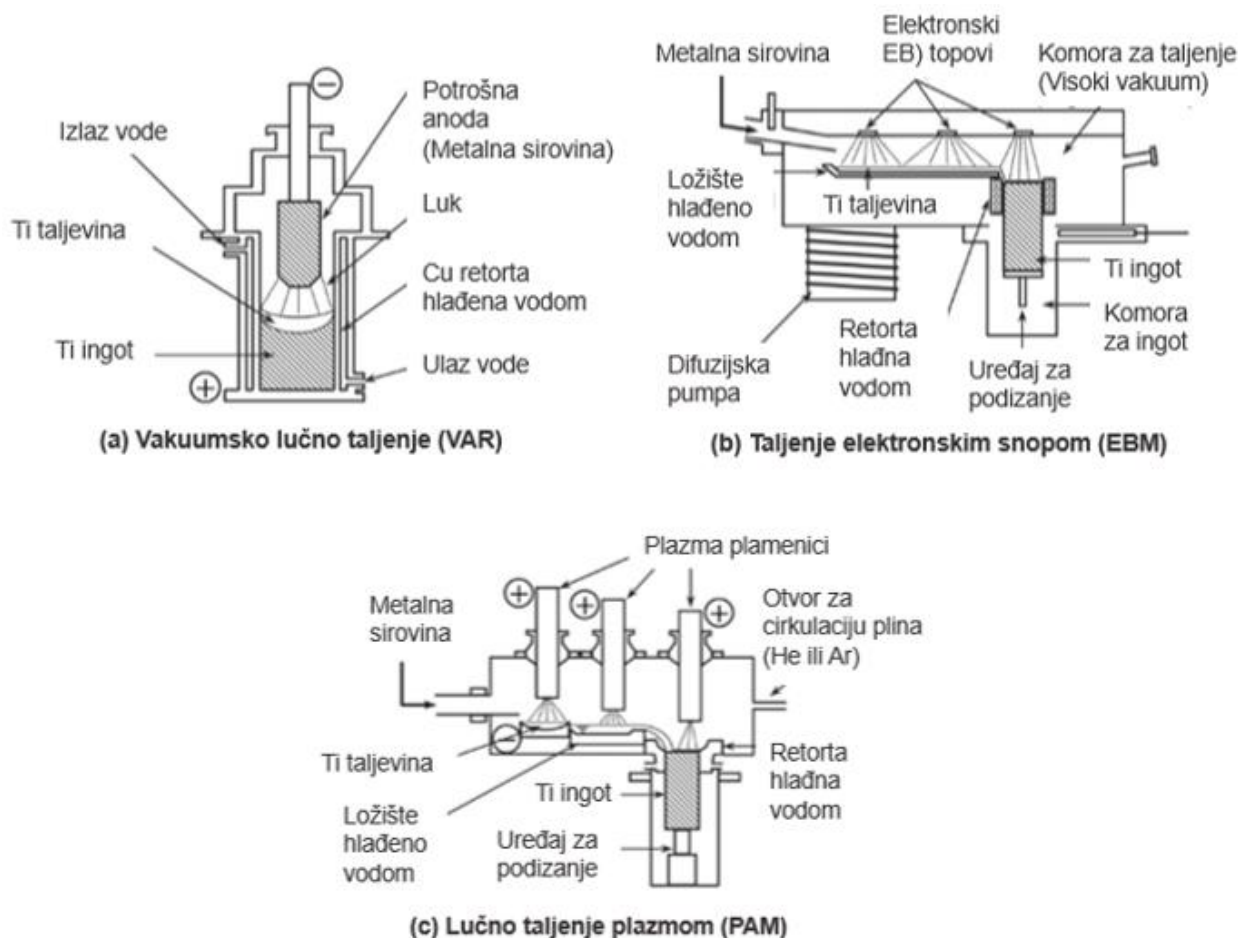


Slika 36. Model kružnog gospodarstva [58]

Osim ograničenosti resursa i ekoloških pitanja, visoka cijena titanija i materijala na bazi titanija potaknula je i razvoj na području recikliranja. Recikliranje titanija dijelom podrazumijeva recikliranje proizvoda od titanija nakon završetka njihove upotrebe. Ipak, takva vrsta recikliranja trenutno nije prioritet industrije iz razloga što su proizvodi od titanija predviđeni za dugotrajnu primjenu, primjerice konstrukcije trupa zrakoplova i izmjenjivači topline u elektranama. Njihov radni vijek često je duži od 10 godina, te je iz tog razloga trenutna količina proizvedenog otpada niska. Mnogo je značajnije recikliranje u procesu proizvodnje i taljenja primarnog materijala (titanijeve spužve) te u procesima strojne obrade. Procjenjuje se da se oko 90 % titanija reciklira, što je značajno više u usporedbi s ostalim metalima [2].

Prilikom proizvodnje Krollovim procesom dolazi do difuzije željeza, kao nečistoće u produkt procesa, odnosno u titanijevu spužvu. Količina titanijeve spužve nedovoljno visoke kvalitete, odnosno čistoće, koja nastaje u procesu redukcije iznosi između 10 % i 20 % ukupne količine proizvodnje. Takav se produkt procesa, značajno onečišćen željezom, smatra otpadom te se ne može koristiti kao sirovina za proizvodnju ingota i legura titanija. Željezne nečistoće trenutno je nemoguće izravno ukloniti iz titanijevih proizvoda industrijski primjenjivim postupcima. Stoga je recikliranje titanijevog otpada onečišćenog željezom izrazito zahtjevno. Kako je količina proizvedenog čelika znatno veća od proizvodnje titanija, velike količine onečišćenog, titanijevog otpada koriste se kao aditiv (ferotitanij, legura željeza i titanija) za legiranje i dezoksidaciju čelika (kaskadno recikliranje). Također, u procesima strojne obrade ingota stvaraju se velike količine titanijeve strugotine. Količine otpada nastale strojnom obradom mnogo su veće od onih nastalih nakon upotrebe proizvoda. Glavni problem u otpadnom materijalu su nečistoće željeza i kisika te se na temelju toga otpad može podijeliti u dvije skupine: otpad s visokim i otpad s niskim udjelom nečistoća. Ostaci materijala na bazi titanija koji nastaju proizvodnim procesima zrakoplovne i drugih industrija recikliraju se procesom pretaljivanja. Ingoti i legure titanija, koji se smatraju otpadnom relativno visoke kvalitete, trenutno se recikliraju miješanjem s titanijevom spužvom visoke čistoće u procesu ponovnog taljenja, uz uvjet da udio nečistoća ne prelazi granice prihvatljivosti. U industriji se koriste tri postupka pretaljivanja titanijevog otpada, prikazani na Slici 37., koje mogu minimizirati kontaminaciju kisikom, a to su taljenje elektronskim snopom (engl. *Electron Beam Melting*, EBM), lučno taljenje plazmom (engl. *Plasma Arc Melting*, PAM) te vakuumsko lučno taljenje (engl. *Vacuum Arc Remelting*, VAR). U SAD-u se za pretaljivanje koristi kombinacija svih triju metoda. Otpad niske kvalitete, kako je već spomenuto, kaskadno se

reciklira kao ferotitanij u industriji proizvodnje čelika. Ova skupina podrazumijeva otpad iz nepoznatih izvora i nepoznatih udjela nečistoća, kao i otpad s visokom razinom nečistoća. U tom slučaju kontaminacija željezom i kisikom nije veliki problem te se, zbog nešto niže cijene, koristi metoda indukcijskog taljenja (engl. *Induction Melting, IM*) [2].



**Slika 37. Postupci pretaljivanja [2]**

Ukoliko u budućnosti dođe do intenzivnog rasta industrijske proizvodnje titanija, količine proizvedenog titanija onečišćenog željezom mogle bi premašiti potražnju za ferotitanijem u industriji čelika. Iz tog je razloga nužan razvoj novih, učinkovitih tehnologija za uklanjanje željeza iz titanijeve spužve te za pročišćavanje otpada koje se reciklira pretaljivanjem [2].

## 9. ZAKLJUČAK

U radu su iznesena mnoga povoljna mehanička i fizikalna svojstva metala titanija te njegovih legura, zbog kojih su ovi materijali posebno zanimljivi za mnoge industrijske primjene. Ipak, visoka cijena uvijek predstavlja ograničavajući čimbenik za velik broj primjena. Sve dok postoje materijali koji su prihvatljiva zamjena titaniju, njegova izrazito dobra svojstva uglavnom ne mogu opravdati povećane troškove. Ovaj je slučaj moguće promotriti i iz druge perspektive, naime veća početna ulaganja u materijal mogu rezultirati smanjenim troškovima održavanja, kao što je to primjerice u brodogradnji, zrakoplovnoj industriji te arhitekturi. Bez obzira na to, rast industrije i potražnje pokretači su nužnog razvoja novih tehnologija, pa se tako intenzivno radi i na razvoju novih, ekonomičnijih i učinkovitijih postupaka proizvodnje i prerade titanija, čime bi se smanjila i cijena samog materijala. Niža cijena dovela bi do veće potražnje i primjene, a time i do veće količine nastalog otpada, što za sobom povlači mnoga ekološka pitanja. Stoga je nužan napredak i na području postupaka recikliranja titanija i njegovih legura te rješavanje problema prisutnih nečistoća. Iako se može s pravom reći da je titanij, na određeni način, obilježio 20. stoljeće, prostor za tehnološki napredak, kojem sve industrije prirodno teže, uvijek je prisutan. Svi potencijali titanija zasigurno još uvijek nisu iskorišteni, pa ni istraženi i to je ono što ovaj metal, uz njegova posebna svojstva, čini metalom budućnosti.

## LITERATURA

- [1] Sha W, Malinov S. Titanium Alloys: Modelling of Microstructure, Properties and Applications. Woodhead Publishing; 2009. 1–2 str.
- [2] Takeda O, Ouchi T, Okabe TH. Recent Progress in Titanium Extraction and Recycling. Metallurgical and Materials Transactions B. 07. kolovoz 2020.;51(4):1315–6. doi: 10.1007/s11663-020-01898-6
- [3] TOHO Titanium CO.,LTD. [Internet]. (pristupljeno: 2023-01-18). Dostupno na: <https://www.toho-titanium.co.jp/en/products/sponge/>
- [4] ilmenit. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje [Internet]. Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. (pristupljeno: 2023-01-18). Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=61477>
- [5] Anguelova M, Fehr MA, Takazawa E, Schönbacher M. Titanium isotope heterogeneity in the Earth's mantle: A case study of the Horoman peridotite massif. Geochim Cosmochim Acta. listopad 2022.;335:356–68. doi: 10.1016/j.gca.2022.07.005
- [6] The Creation of Titanium in Stars I NASA [Internet]. NASA. (pristupljeno: 2023-01-22). Dostupno na: <https://www.nasa.gov/jpl/nustar/pia17840/#.Y80jg3bMKM9>
- [7] Ćorić D. Posebni metalni materijali - III Dio -. 2. izd. Ciglar D, urednik. Zagreb: Fakultet strojarstva i brodogradnje ; 2019.
- [8] periodni sustav elemenata I Hrvatska enciklopedija [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-14). Dostupno na: <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=47629>
- [9] Sibum H. Titanium and Titanium Alloys—From Raw Material to Semi-finished Products. Adv Eng Mater. 26. lipanj 2003.;5(6):393–8. doi: 10.1002/adem.200310092
- [10] titanium dioxide. Encyclopedia Britannica [Internet]. Britannica, The Editors of Encyclopaedia . (pristupljeno: 2023-01-21). Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/titanium-dioxide>
- [11] Woodruff LG, Bedinger GM, Piatak NM, Survey USG. Titanium [Internet]. Schulz KJ, DeYoung John H. Jr, Seal II RR, Bradley DC, urednici. Professional Paper.

- Reston, VA; 2017. Dostupno na: <http://pubs.er.usgs.gov/publication/pp1802T> doi: 10.3133/pp1802T
- [12] Dumon JC, Ernst WHO. Titanium in Plants. *J Plant Physiol.* rujan 1988.;133(2):203–9. doi: 10.1016/S0176-1617(88)80138-X
- [13] TITEK [Internet]. (pristupljeno: 2023-01-21). Dostupno na: <https://titek.co.uk/is-titanium-safe-for-the-body/>
- [14] Britannica TE of E. titanium. *Encyclopedia Britannica* [Internet]. Britannica, The Editors of Encyclopedia . (pristupljeno: 2023-01-18). Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/titanium>
- [15] Servi - Solar System Exploration Research - Virtual Institute [Internet]. (pristupljeno: 2023-01-21). Dostupno na: <https://sservi.nasa.gov/articles/lro-finds-moon-filled-titanium-ores/>
- [16] Bišćan V, Luetić V. Svojstva titanija i njegovih legura. Veleučilište u Karlovcu; 2012.
- [17] Mehulić K. *Gradivni materijali u implantoprotetici*. [Zagreb]: Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet; 2020.
- [18] Jerolimov V i ostali. *Osnove stomatoloških materijala*. Jerolimov V, urednik. Zagreb: Sveučilište u Zagrebu, Stomatološki fakultet; 2005. 21 str.
- [19] Stricker A, Bergfeldt T, Fretwurst T, Addison O, Schmelzeisen R, Rothweiler R, i ostali. Impurities in commercial titanium dental implants – A mass and optical emission spectrometry elemental analysis. *Dental Materials.* kolovoz 2022.;38(8):1395–6. doi: 10.1016/j.dental.2022.06.028
- [20] Nagesh ChRVS, Ramachandran CS, Subramanyam RB. Methods of titanium sponge production. *Transactions of the Indian Institute of Metals.* 28. listopad 2008.;61(5):341–8. doi: 10.1007/s12666-008-0065-7
- [21] el Khalloufi M, Drevelle O, Soucy G. Titanium: An Overview of Resources and Production Methods. *Minerals.* 16. prosinac 2021.;11(12):1425. doi: 10.3390/min11121425
- [22] ilmenite. *Encyclopedia Britannica* [Internet]. Britannica, The Editors of Encyclopedia . (pristupljeno: 2023-01-22). Dostupno na: <https://www.britannica.com/science/ilmenite>

- [23] Anthony JW, Bideaux RA, Bladh KW, Nichols MC. Handbook of Mineralogy [Internet]. Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. (pristupljeno: 2023-01-22). Dostupno na: <https://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/rutile.pdf>
- [24] Rutile - Minerals Education Coalition [Internet]. Minerals Education Coalition 12999 E. Adam Aircraft Circle Englewood, CO 80112. (pristupljeno: 2023-01-22). Dostupno na: <https://mineralseducationcoalition.org/minerals-database/rutile/>
- [25] Woodruff L, Bedinger G. Titanium - Light, strong and white [Internet]. Sv. 3059, U.S. Geological Survey Fact Sheet. 2013 (pristupljeno: 2023-01-25). str. 2. Dostupno na: <https://pubs.usgs.gov/fs/2013/3059/>
- [26] Fang ZZ, Lefler HD, Froes FH, Zhang Y. Introduction to the development of processes for primary Ti metal production. U: Extractive Metallurgy of Titanium. Elsevier; 2020. str. 1–10.
- [27] Welsch G, Boyer R, Collings E.W. Materials properties handbook: titanium alloys. ASM International, Materials Park, OH; 1994. 3–4 str.
- [28] Seagle S. R. titanium processing. Encyclopedia Britannica [Internet]. Britannica, The Editors of Encyclopaedia . (pristupljeno: 2023-01-29). Dostupno na: <https://www.britannica.com/technology/titanium-processing/Extraction-and-refining>
- [29] Earlam MR. The Kroll process and production of titanium sponge. U: Extractive Metallurgy of Titanium. Elsevier; 2020. str. 97–112.
- [30] Neikov OD, Gopienko VG. Production of Titanium and Titanium Alloy Powders. U: Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. Elsevier; 2019. str. 549–570.
- [31] Takeda O, Uda T, Okabe TH. Rare Earth, Titanium Group Metals, and Reactive Metals Production. U: Treatise on Process Metallurgy. Elsevier; 2014.
- [32] MacDonald D, Fernández R, Delloro F, Jodoin B. Cold Spraying of Armstrong Process Titanium Powder for Additive Manufacturing. Journal of Thermal Spray Technology. 09. travanj 2017.;26(4):598–609. doi: 10.1007/s11666-016-0489-2
- [33] Polmear I, StJohn D, Nie J-F, Qian M. Titanium Alloys. U: Light Alloys. Elsevier; 2017. str. 369–460.



- [34] Sankaran KK, Mishra RS. Titanium Alloys. U: Metallurgy and Design of Alloys with Hierarchical Microstructures. Elsevier; 2017. str. 177–288.
- [35] SR-71 Blackbird I NASA [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-14). Dostupno na: <https://www.nasa.gov/centers/dryden/history/pastprojects/SR71/index.html>
- [36] Titanium alloys for aerospace structures and engines. U: Introduction to Aerospace Materials. Elsevier; 2012. str. 202–23.
- [37] Singh P, Pungotra H, Kalsi NS. On the characteristics of titanium alloys for the aircraft applications. Mater Today Proc. 2017.;4(8):8971–82. doi: 10.1016/j.matpr.2017.07.249
- [38] F-14 Tomcat I Naval Technology [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-03). Dostupno na: <https://www.naval-technology.com/projects/f14-tomcat/>
- [39] Shyha I, Huo D, urednici. Advances in Machining of Composite Materials. Cham: Springer International Publishing; 2021.
- [40] Inagaki I, Takechi T, Ariyasu YSN. Application and Features of Titanium for the Aerospace Industry. Nippon Steel & Sumitomo Metal Technical Report. 2014; 106(7).
- [41] Ivanić I. Slitine s prisjetljivosti oblika (I. dio): najznačajnija svojstva. Kemija u industriji. rujan 2014.;63(9–10):323–30. doi: 10.15255/KUI.2013.016
- [42] Furuta T. Automobile applications of titanium. U: Titanium for Consumer Applications. Elsevier; 2019. str. 77–90
- [43] 2001 - 2004 Corvette Z06 titanium exhaust system - Corvette Action Center [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-04). Dostupno na: <https://www.corvetteactioncenter.com/specs/c5/z06/z06exhaust.html>
- [44] Thrust SSC - Andy Green - Land Speed Record [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-04). Dostupno na: <https://landspeedrecord.org/thrust-ssc-andy-green/>
- [45] How to make an F1 Halo - Federation Internationale de l'automobile [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-04). Dostupno na: <https://www.fia.com/news/how-make-f1-halo>
- [46] Formula 1 - Tech Tuesday [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-04). Dostupno na: <https://www.formula1.com/en/latest/article.tech-tuesday-a-close-look-at-the-halo-and-how-it-saved-hamiltons-neck-in.68Ajvw12Xza2P3JvuXGRO3.html>

- [47] Gorynin IV. Titanium alloys for marine application. *Materials Science and Engineering: A*. svibanj 1999.;263(2):112–6. doi: 10.1016/S0921-5093(98)01180-0
- [48] How Does Regasification Of LNG Work? - Econnect Energy [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-05). Dostupno na: <https://www.econnectenergy.com/articles/how-does-regasification-of-lng-work>
- [49] Naveiro M, Romero Gómez M, Arias Fernández I, Romero Gómez J. Exploitation of Liquefied Natural Gas Cold Energy in Floating Storage Regasification Units. *Brodogradnja*. 31. prosinac 2021.;72(4):47–78. doi: 10.21278/brod72404
- [50] Defense Industry I Titanium Industries [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-05). Dostupno na: <https://titanium.com/markets/defense/>
- [51] Titanium Heat Exchangers [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-05). Dostupno na: <https://www.hcpetroleum.hk/product-detail/titanium-heat-exchanger>
- [52] Military uses of titanium - North Steel Co. [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-04). Dostupno na: <https://www.northsteel.com/2019/01/22/military-uses-of-titanium/>
- [53] Elias CN, Lima JHC, Valiev R, Meyers MA. Biomedical applications of titanium and its alloys. *JOM*. 25. ožujak 2008.;60(3):46–9. doi: 10.1007/s11837-008-0031-1
- [54] Titanium dental implants - Stomatološka poliklinika Apolonija [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-05). Dostupno na: <https://www.apolonija.hr/dental-implants/metalni-zubni-implantati/?lang=en>
- [55] Hip Replacement Implants - Lyfboat [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-05). Dostupno na: <https://www.lyfboat.com/knowledge-center/hip-replacement-implants-quick-comparison-guide/>
- [56] Titanium - Architectural Suitability [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-05). Dostupno na: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1299>
- [57] Titanium for Consumer Applications. Elsevier; 2019.
- [58] Kružno gospodarstvo: definicija, vrijednosti i koristi [Internet]. (pristupljeno: 2023-02-07). Dostupno na: <https://www.europarl.europa.eu/news/hr/headlines/economy/20151201STO05603/kruzno-gospodarstvo-definicija-vrijednosti-i-korist>