

Anodizacija titanijeve legure

Kelava, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:783714>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-27**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Nikolina Kelava

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Vesna Alar, dipl. ing.

Student:

Nikolina Kelava

Zagreb, 2020.

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof. dr. sc. Vesni Alar na savjetima i stručnom vodstvu prilikom izrade završnog rada.

Zahvaljujem se djelatnicima Laboratorija za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu na pruženoj pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela.

Posebno hvala obitelji i prijateljima na pruženoj potpori.

Nikolina Kelava



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne 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:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Nikolina Kelava** Mat. br.:0035210115

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **ANODIZACIJA TITANIJEVE LEGURE**

Naslov rada na engleskom jeziku: **ANODIZATION OF TITANIUM ALLOY**

Opis zadatka:

Titanij i legure titanija imaju dobru kemijsku stabilnost, titanij je netoksičan i nemagnetičan, što ga čini dobrim izborom za primjenu u medicini. Titanijeve legure imaju nisku tvrdoću, slabu otpornost na trošenje, a elektrokemijski potencijal im je relativno pozitivan. Međutim, titanijeve legure sklone su kontaktnoj koroziji kada su u kontaktu s drugim materijalima, a osjetljive su i na vodikovu krhkost. Za rješavanje nedostataka u izvedbi legura titanija su metode površinske obrade. Metode obrade površine uključuju obradu oblaganjem kemijskom pretvorbom, anodizaciju, galvanizaciju, toplinsku difuziju, površinsko taloženje, lasersku i ionsku površinsku obradu. Među njima se naješće koristi anodizacija.

U radu je potrebno opisati svojstva titanijevih legura, najvažnije značajke i područje uporabe.

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je definirati parametre anodizacije u kiselom elektrolitu.

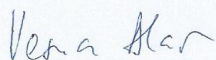
Analizirati rezultate, dati zaključak, navesti korištenu literaturu te eventualno dobivenu pomoć.

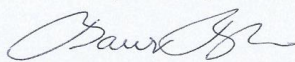
Zadatak zadan:
28. studenog 2019.

Datum predaje rada:
1. rok: 21. veljače 2020.
2. rok (izvanredni): 1. srpnja 2020.
3. rok: 17. rujna 2020.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 24.2. – 28.2.2020.
2. rok (izvanredni): 3.7.2020.
3. rok: 21.9. - 25.9.2020.

Zadatak zadao:


Prof.dr.sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TITANIJ I TITANIJEVE LEGURE.....	2
2.1. Općenito	2
2.2. Svojstva titanija.....	2
2.3. Legirni sustavi.....	5
2.3.1. Nelegirani (tehnički) titanij.....	5
2.3.3. $\alpha + \beta$ legure	7
2.3.4. β legure.....	8
2.4. Toplinska obrada.....	9
2.5. Postupci dobivanja titanija	11
3. PRIMJENA TITANIJA I NJEGOVIH LEGURA.....	13
3.1. Primjena u zrakoplovnoj industriji.....	13
3.2. Primjena u brodogradnji.....	15
3.3. Primjena u automobilskoj industriji	16
3.4. Primjena u kemijskoj industriji	17
3.5. Primjena u arhitekturi.....	18
3.6. Primjena u medicini	19
3.7. Primjena u industriji sportskih rekvizita	20
3.8. Titanij kao nakit	21
3.9. Titanij u slikarstvu	21
4. KOROZIJSKA POSTOJANOST TITANIJA	22
4.1. Korozija titanija i njegovih legura	22
4.2. Anodizacija titanija	23
5. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA.....	27
5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom	27
5.1.1. Određivanje korozijskog potencijala	28
5.1.2. Ciklička polarizacija	30
6. EKSPERIMENTALNI DIO	32

6.1. Materijal i anodna oksidacija	32
6.1.1. Debljina oksidnog sloja.....	35
6.1.2. Kemijski sastav metalnog sloja.....	36
6.1.3. Mikrotvrdoća i hrapavost.....	36
6.2. Elektrokemijsko ispitivanje.....	37
7. ZAKLJUČAK.....	39
8. LITERATURA	40

POPIS SLIKA

Slika 1. Kristalne rešetke čistog titanija [2]	2
Slika 2. Vlačna čvrstoća za određene Ti-legure pri povišenoj temperaturi [1].....	3
Slika 3. Toplinsko očvrnuće $\alpha+\beta$ legura titanija: 1. rastvorno žarenje, 2. gašenje,	9
Slika 4. Mikrostruktura titanija [6].....	10
Slika 5. Kristal titanija dobiven van Arkel – de Boer postupkom [8]	12
Slika 6. Primjer primjene titanijske legure na motoru zrakoplova [9].....	13
Slika 7. Primjeri primjene titanijskih legura: a) lopatice ventilatora, b) precizno lijevani dijelovi helikoptera, c) precizno lijevana ispušna cijev pomoćnog sustava napajanja, d) precizno lijevano kućište ventilatora plinske turbine [2].....	14
Slika 8. Blackbird SR-71 [2]	15
Slika 9. Podmornica s trupom od titanija [2]	15
Slika 10. Karike i spojnice od titanija [2].....	16
Slika 11. a) ispušni sustav, b) usisni sustav [2].....	16
Slika 12. Izmjenjivač topline od titanija [13].....	17
Slika 13. Guggenheim muzej u Bilbao-u [15].....	18
Slika 14. Muzej znanosti i IMAX centar u Glasgow-u [2]	19
Slika 15. Umjetni kuk [17]	19
Slika 16. Proteza goljenične kosti [2].....	20
Slika 17. Bicikl i palice za golf [10].....	20
Slika 18. Nakit od titanija [10]	21
Slika 19. Pigment titanijski bijela [19]	21
Slika 20. a) rupičasta korozija, b) opća korozija [21]	23
Slika 21. Titanij anodiziran tipom 2 [24]	24
Slika 22. Uzorci dostupnih boja titanija kod anodiziranja tipa 3 [23].....	24
Slika 23. Ovisnost boje o naponu [25]	25
Slika 24. Primjeri anodiziranog titanija [25]	26
Slika 25. Raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [27].....	28
Slika 26. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [27]	29
Slika 27. Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu [28].....	31
Slika 28. Odmašćivanje uzorka u 70 % - tnom etanolu	32

Slika 29. Anodna oksidacija uzorka pri 41,2 V	33
Slika 30. Žuta boja prvog uzorka	33
Slika 31. Ljubičasta boja drugog uzorka	34
Slika 32. Plava boja trećeg uzorka	34
Slika 33. Uzorak anodiziran pri različitim naponima	35
Slika 34. Mikroskopski prikaz površine uzoraka	35
Slika 35. Kemijski sastav sloja.....	36
Slika 36. Potenciostat VersaSTAT3	37
Slika 37. Dijagram cikličke polarizacije	38

POPIS TABLICA

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva titanija [3]	4
Tablica 2. Pregled komercijalnih razreda čistog titanija [2]	5
Tablica 3. Svojstva i sastav nekih α i približno α legura titanija [2]	6
Tablica 4. Svojstva i sastav $\alpha + \beta$ legura titanija [2]	8
Tablica 5. Sastav i svojstva β legura titanija [2]	8
Tablica 6. Rezultati mjerene hrpavosti površine	37
Tablica 7. Vrijednost korozijskog potencijala.....	38

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
<i>Re</i>	N/mm ²	granica razvlačenja
<i>Rm</i>	N/mm ²	vlačna čvrstoća
λ_c	mm	granična valna duljina
l_n	mm	duljina vrednovanja
<i>r</i>	mm	radijus vrha ticala
<i>Ra</i>	μm	srednje aritmetičko odstupanje profila
<i>Rz</i>	μm	najveća visina profila
<i>Rt</i>	μm	suma najveće dubine dola i najvišeg vrha profila
<i>Rk</i>	μm	dubina jezgre hrapavosti profila
<i>E_{corr}</i>	mV	korozijski potencijal

SAŽETAK

Cilj ovog rada je detaljnije obraditi titanij i njegove legure, opisati njihova svojstva i područje uporabe te definirati parametre anodizacije u kiselom elektrolitu.

Rad se sastoji od dvije cjeline; teorijskog i eksperimentalnog dijela.

U teorijskom dijelu su opisana mehanička svojstva titanija kao i njegove glavne karakteristike. Nadalje, razrađeni su legirni sustavi i postupci dobivanja titanija. Opisana je primjena titanija i njegovih legura koja ima sve širi spektar uporabe. Osim toga, spomenuta je korozijska postojanost titanija i načini elektrokemijskog korozijskog ispitivanja.

Eksperimentalnim dijelom su utvrđeni optimalni parametri anodne oksidacije za titanijevu leguru oznake Ti6Al4V u kiselom elektrolitu. Ispitana je debljina, sastav i hrapavost dobivenog oksidnog sloja te je elektrokemijskim ispitivanjem utvrđeno postoji li mogućnost pojave korozije.

Ključne riječi: titanij, Ti6Al4V, korozija, anodizacija, elektrokemijska ispitivanja

SUMMARY

The aim of this paper is to process titanium and its alloys in more detail, to describe their properties and area of use, and to define the anodizing parameters in an acid electrolyte.

This work consists of two parts; theoretical and experimental part.

In the theoretical part, mechanical properties of titanium are described as well as its main characteristics. Furthermore, alloying system and titanium production processes are elaborated. The application of titanium and its alloys, which have an ever-widening range of uses, is described. In addition, the corrosion resistance of titanium and methods of electrochemical corrosion testing are mentioned.

The experimental part determined the optimal anodic oxidation parameters for titanium alloy Ti6Al4V in an acid electrolyte. The thickness, composition and roughness of the obtained oxide layer were examined and it was determined by electrochemical testing whether there is a possibility of corrosion.

Key words: titanium, Ti6Al4V, corrosion, anodization, electrochemical tests

1. UVOD

Sukladno napredovanju današnjeg svijeta, potrebno je da i konstrukcijski materijali napreduju zajedno s njim. Postavljaju se sve veći zahtjevi na mehanička svojstva metala, kao što su bolja čvrstoća, i granica razvlačenja, veća izdržljivost i otpornost na udarna opterećenja. Naglasak se stavlja i na bolja kemijska svojstva; bolja otpornost na koroziju te na razne kemikalije i plinove. Raznim novim tehnologijama i načinima obrade ti ciljevi se uspijevaju dostići.

Među metalima, titanij se istaknuo kao materijal koji ima odličnu dinamičku izdržljivost i toplinsku stabilnost. Titanij nije toksičan i nemagnetičan je, zbog čega je pronašao široku primjenu u medicini. Iako ima dobru kemijsku stabilnost, sklon je kontaktnoj koroziji kada se nalazi u blizini drugih metala. Nedostatak mu je i osjetljivost na vodikovu krhkost.

Iako kao sirovina titanij nije skup, nakon svih obrada, u konačnom obliku, spada u skupinu skupljih materijala, što je često jedan od glavnih kriterija pri odabiru materijala. Usprkos visokoj cijeni, titanij je nerijetko jedini metal koji može ispuniti sve postavljene zahtjeve.

Premda titanij ima dobru otpornost na koroziju, za poboljšavanje i rješavanje njegovih nedostataka se koriste razne metode površinske obrade kao što su anodna oksidacija, galvanizacija, laserska i ionska površinska obrada, toplinska difuzija i površinsko taloženje. Od navedenih se najčešće koristi anodizacija, koja će detaljnije biti obrađena u ovome radu.

2. TITANIJ I TITANIJEVE LEGURE

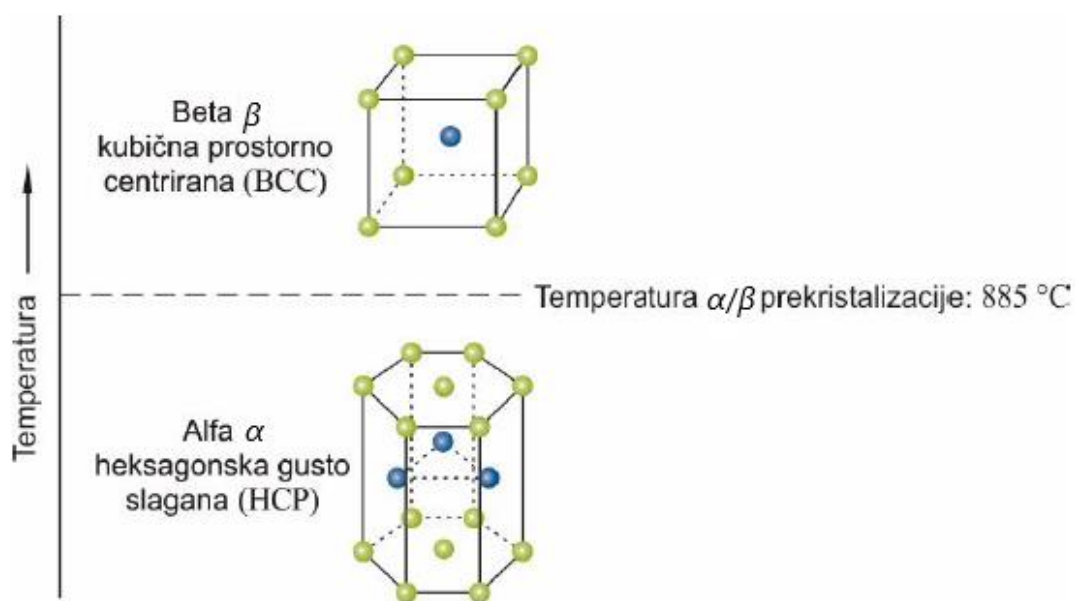
2.1. Općenito

Titanij je metal sive boje. Zastupljenost u zemljinoj kori je oko 0,7 %. U prirodi ga se najčešće pronalazi u rudama rutil (TiO_2) i ilmenit (FeTiO_3), no može se nalaziti i u pijesku vulkanskog podrijetla. Kanada, Rusija, Norveška i Australija su glavna nalazišta ruda [1].

Zahvaljujući dobrim svojstvima, titanij i njegove legure su sve zastupljeniji materijali u široj primjeni. U usporedbi s drugim konstrukcijskim materijalima je skuplji te se stoga upotrebljava samo za određene komponente gdje su njegova svojstva neophodna.

2.2. Svojstva titanija

Titanij je polimorfni metal koji posjeduje dvije alotropske modifikacije kristalne rešetke. Na sobnoj temperaturi je prisutna heksagonska gusto slagana HCP rešetka, α -titanij. Do prekrystalizacije dolazi pri temperaturi od $885\text{ }^\circ\text{C}$ te α faza prelazi u β fazu. β faza, tj. β -titanij, ima kubičnu prostorno centriranu kristalnu rešetku koja se zadržava sve do temperature taljenja. Na slici 1. su prikazane alotropske modifikacije titanija.

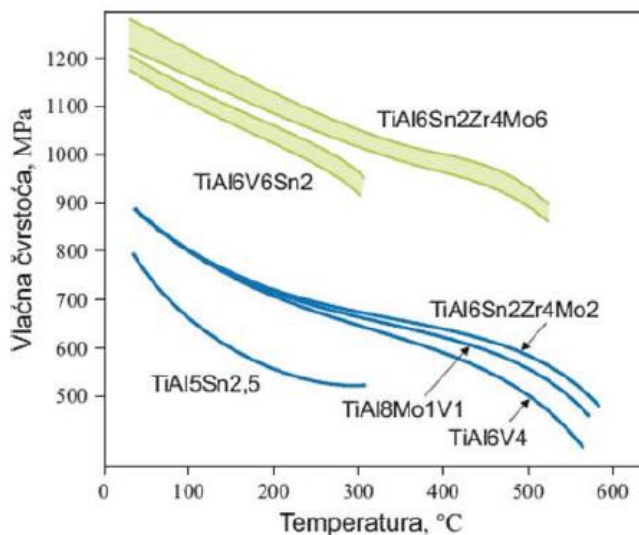


Slika 1. Kristalne rešetke čistog titanija [2]

Svojstva kojima se titanij ističe su visoka čvrstoća (na slici 2. prikazana je vlačna čvrstoća za različite legure), mala gustoća i dobra korozijska postojanost, što ga čini puno atraktivnijim materijalom od čelika i niklovih legura. Alotropna modifikacija titanija, udio i vrsta legiranih elemenata značajno utječu na svojstva titanijevih legura [1].

Glavne karakteristike titanija i njegovih legura:

- visoka dinamička izdržljivost – veća izdržljivost od aluminija; koristi se za ciklički visokopterećene dijelove,
- toplinska stabilnost – legure titanija su postojane do 315 ili 600 °C, ovisno o vrsti legura,



Slika 2. Vlačna čvrstoća za određene Ti-legure pri povišenoj temperaturi [1]

- odlična biokompatibilnost – titanij i njegove legure su izuzetno otporne na djelovanje tjelesnih tekućina, što im omogućuje primjenu u svim spektrima medicine,
- otpornost na puzanje – određene legure titanija (α legure) imaju veliku otpornost na puzanje,
- visoka specifična čvrstoća – visoka čvrstoća titanija u odnosu na masu omogućuje zamjenu čelika te zbog zadržavanja čvrstoće pri širokom rasponu temperatura (od -200 do 500 °C) ima prednost pred ostalim konstrukcijskim materijalima,
- korozijska postojanost – korozijska postojanost titanijevih materijala je znatno bolja od čeličnih i aluminijskih legura; titanijeve legure su također dobro postojane u raznim agresivnim medijima kao što su kloridne otopine, morska voda i kiseline [1].

U tablici 1. dan je prikaz fizikalnih i mehaničkih svojstva titanija.

Tablica 1. Fizikalna i mehanička svojstva titanija [3]

Gustoća [kg/m³]	4500
Talište [°C]	1670
Modul elastičnosti [N/mm²]	110 000
Toplinska rastezljivost [10⁻⁶/K]	9
Vlačna čvrstoća* [N/mm²]	250-700
Istezljivost* [%]	>10

Titanij je dva puta lakši od niklovihi superlegura i čelika zbog svoje male gustoće. Privlačnim materijalom ga također čini dobra toplinska vodljivost i svojstvo nemagnetičnosti. Komponente od titanija imaju visoku dimenzijsku stabilnost zahvaljujući koeficijentu toplinske rastezljivosti koji je dvostruko manji od aluminijevog te niži od čelikovog koeficijenta [2].

Sposobnost hladnog oblikovanja kod titanija je ograničena te je potrebno više međuzarenja ukoliko se zahtijeva veći stupanj deformacije. Oblikovljivost je bolja pri višim temperaturama, no ne smije biti viša od 950 °C zbog titanijevog velikog afiniteta prema kisiku, vodiku, ugljiku i dušiku koji ulaze u materijal i uzrokuju krhkost. Kao zaštita pri toplinskoj obradi ili deformiranju, koristi se oksidna prevlaka koja se kasnije mehanički uklanja. Upravo iz tog razloga se sitni dijelovi obrađuju u zaštitnoj atmosferi inertnog plina ili u vakuumu [2].

Zbog svoje žilavosti titanij se vrlo teško obrađuje odvajanjem čestica jer se lijepi za alat te čak može doći do zapaljenja strugotine [1].

Titanij je četvrti najzastupljeniji element u zemljinoj kori. Kemijski simbol mu je Ti, a redni atomski broj 22. Pripada skupini prijelaznih metala te ga karakterizira više valentnih stanja. Ima pet stabilnih izotopa u prirodnoj izotopnoj smjesi, a otkriveni su i nestabilni radioaktivni izotopi. Zbog snažnih reakcija titanijevih legura s fluorom, klorom, vodikom i kadmijem, javljali su se problemi u počecima proizvodnje. Danas su također troškovi obrade i proizvodnje titanijevih legura uistinu visoki, bez obzira na njegovu zastupljenost, što predstavlja problem koji ograničava uporabu titanija i njegovih legura [1,4].

2.3. Legirni sustavi

2.3.1. Nelegirani (tehnički) titanij

Tehnički titanij sadrži između 98,9 i 99,5 % Ti, ostatak čine nečistoće. Kisik i željezo čine većinu nečistoća. Različit udio intersticijskih elemenata rezultira variranjem granice razvlačenja nelegiranog titanija između 170 do 480 MPa, prikazano u tablici 2 [2,3].

Tablica 2. Pregled komercijalnih razreda čistog titanija [2]

Oznaka	R_e [MPa]	R_m [MPa]	Maks. sadržaj nečistoća [%]					Sadržaj legiranih elemenata [%]				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
ASTM razred 1	170	240	0,03	0,08	0,015	0,2	0,18	-	-	-	-	-
ASTM razred 2	280	340	0,03	0,08	0,015	0,3	0,25	-	-	-	-	-
ASTM razred 3	380	450	0,05	0,08	0,015	0,3	0,35	-	-	-	-	-
ASTM razred 4	480	550	0,05	0,08	0,015	0,5	0,4	-	-	-	-	-
ASTM razred 7	280	340	0,03	0,08	0,015	0,3	0,25	-	-	-	-	-
ASTM razred 11	170	240	0,03	0,08	0,015	0,2	0,18	-	-	-	-	-

Titanij je poseban među ostalim metalima zbog visoke topljivosti intersticijskih elemenata kisika i dušika. Pri zagrijavanju dolazi do oksidacije površine te difuzije kisika i dušika u površinske slojeve što rezultira stvaranjem površinski otvrdnutog α sloja. Mehaničkim postupkom uklanjanja tog sloja dolazi do smanjenja dinamičke izdržljivosti i duktilnosti [2].

Svojstva i mikrostruktura titanijevih legura najviše ovise o legirnim elementima. Legiranjem dolazi do stvaranja supstitucijskih i intersticijskih kristala mješanaca, a nastala deformacija kristalne rešetke rezultira povećanjem čvrstoće. Titanijeve legure dijelimo na α , približno α , $\alpha+\beta$ i β legure, ovisno o udjelu pojedine faze pri sobnoj temperaturi. Temperatura prekrystalizacije α/β faza ovisi o količini legirnog elementa. α stabilizatori su elementi koji povisuju temperaturu prekrystalizacije, a to su O, N, C i Al. Elementi koji snižavaju temperaturu prekrystalizacije se nazivaju β stabilizatori te ih dijelimo na β izomorfne elemente (Mo, V, Nb, Ta) i β eutektoidne elemente (Mn, Cr, Si, Fe, Co, Ni, Cu). β izomorfni elementi imaju visoku topljivost u titaniju dok je kod β eutektoidnih elemenata topljivost ograničena. Elementi koji ne utječu na temperaturu prekrystalizacije, a ipak rezultiraju većom čvrstoćom su kositar i cirkonij pa se smatraju neutralnim elementima [2].

α legure ne sadrže β fazu, dok približno α ima manji udio β faze. Dvofazne $\alpha+\beta$ legure sadrže i jednu i drugu fazu u približno podjednakim udjelima. Takve legure se mogu oblikovati deformiranjem i toplinski su očvrstljive. β legure najvećim dijelom sadržavaju β fazu uz naznake α faze [2].

2.3.2. α i približno α legure

α i približno α legure karakterizira dobra zavarljivost, otežano hladno oblikovanje te dobra lomna žilavost. Uglavnom su namjenjene za uporabu pri povišenim temperaturama zbog dobre otpornosti na puzanje u rasponu temperatura od 315 do 590 °C. Zahvaljujući gusto slaganoj heksagonskoj rešetki koja garantira čvrstoću i žilavost može se koristiti i pri nižim temperaturama [1].

Glavni legirni element ove skupine je aluminij. Prevelik udio aluminija može rezultirati pojavom krhke Ti_3Al intermetalne faze, stoga se njegov sadržaj ograničava na otprilike 6 %. Velik porast čvrstoće je glavni razlog legiranja aluminijem. $TiAl_5Sn_{2,5}$ je jedina α legura koja je komercijalno dostupna. Njezine glavne karakteristike su odlična svojstva pri niskim temperaturama te dobra korozijska i oksidacijska postojanost [1].

Približno α legure pokazuju najbolju otpornost na puzanje pri povišenim temperaturama od svih titanijevih legura. Komercijalno su dostupne uz udio Al između 5 i 8 % te s dodatkom Zn i Sn te nekih β stabilizatora. Takve legure se najčešće primjenjuju u zrakoplovstvu za diskove kompresora i lopatice plinskih turbina motora te okvire zrakoplova jer takve komponente zahtijevaju visoku čvrstoću i žilavost [2].

U tablici 3. su navedene neke α i približno α legure, njihove vlačne čvrstoće i granice tečenja te udjeli legirnih elemenata.

Tablica 3. Svojstva i sastav nekih α i približno α legura titanija [2]

Vrsta legure	R_e [MPa]	R_m [MPa]	Maks. sadržaj nečistoća [%]					Sadržaj legirnih elemenata [%]				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
$TiAl_5Sn_{2,5}$	760	790	0,05	0,08	0,020	0,5	0,2	5	2,5	-	-	-
$TiAl_5Sn_{2,5}$ ELI	620	690	0,07	0,08	0,0125	0,25	0,12	5	2,5	-	-	-
Ti Al8Mo1V1	830	900	0,05	0,08	0,015	0,3	0,12	8	-	-	1	1V
$TiAl_6Sn_2Zr_4Mo_2$	830	900	0,05	0,05	0,0125	0,25	0,15	6	2	4	2	0,08Si
$TiAl_6Nb_2Ta_1Mo_{0,8}$	690	790	0,02	0,03	0,0125	0,12	0,1	6	-	-	1	2 Nb, 1 Ta
$TiAl_{2,25}Sn_{11}Zr_5Mo_1$	900	1000	0,04	0,04	0,008	0,12	0,17	2,25	11	5	1	0,2 Si
$TiAl_{5,8}Sn_4Zr_{3,5}Nb_{0,7}Mo_{0,5}Si_{0,35}$	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

2.3.3. $\alpha + \beta$ legure

Sukladno svome imenu, α i β legure se sastoje od α i β faza. Zbog odlične kombinacije mehaničkih svojstava, ova legura predstavlja većinsku proizvodnju titanijevih materijala. Upravo zbog manjeg udjela α faze, njihova svojstva pri povišenim temperaturama nisu toliko dobra i postoji velika opasnost od puzanja. Iz tog razloga se primjena ograničava na rad u temperaturnom rasponu od 315 do 400 °C i kratkotrajni rad pri povišenoj temperaturi. Ove legure su toplinski obradljive i oblikovljivost im je bolja od α i približno α legura [2].

Najvažnija titanijeva legura je TiAl6V4 i čini polovicu od ukupne proizvodnje titanija i njegovih legura. Sadrži 90 % Ti, 6 % Al i 4 % V. Vanadij stabilizira β fazu, dok aluminij stabilizira α fazu. To je standardna legura i služi za usporedbu sa svim ostalim titanijevim materijalima [1].

TiAl6V4 se toplinski može obraditi na jedan od sljedećih načina:

- meko žarenje – najčešća toplinska obrada pri kojoj se postiže dobra otpornost na umor, vlačna čvrstoća od približno 900 MPa i osrednja lomna žilavost,
- rekristalizacijsko žarenje – u neznatnoj mjeri se snižava dinamička izdržljivost i čvrstoća, a poboljšava se lomna žilavost i usporava brzina rasta napuklina,
- betatizacijsko žarenje – primjenjuje se kada je potrebna maksimalna lomna žilavost i spora brzina rasta napuklina, no drastično snižava vrijednosti dinamičke izdržljivosti,
- rastopno žarenje i dozrijevanje – ovom obradom se postiže maksimalna vlačna čvrstoća koja iznosi 1100 MPa i više [2].

U tablici 4. su prikazane neke $\alpha + \beta$ legure s odgovarajućim svojstvima.

Tablica 4. Svojstva i sastav $\alpha + \beta$ legura titanija [2]

Vrsta legure	Re [MPa]	Rm [MPa]	Maks. sadržaj nečistoća [%]					Sadržaj legirnih elemenata [%]				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
TiAl6V4	830	900	0,05	0,1	0,0125	0,3	0,2	6	-	-	-	4V
TiAl6V4 ELI	760	830	0,05	0,08	0,0125	0,25	0,13	6	2,5	-	-	4V
TiAl6V6Sn2	970	1030	0,04	0,05	0,015	0,1	0,2	3	2	-	-	0,75 Cu, 6 V
TiAl6Sn2Zr4Mo6	1100	1170	0,4	0,4	0,0125	0,25	0,15	6	2	4	6	-
TiAl5Sn2Zr2Mo4Cr4	1055	1125	0,04	0,05	0,0125	0,3	0,13	5	2	2	4	4 Cr
TiAl6Sn2Zr2Mo2Cr2	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	0,3	0,12	3	-	-	-	2,5
TiAl4Mo4Sn2Si0,5	960	1100	0,04	0,2	0,0125	0,2	0,14	4	2	-	4	0,5 Si

2.3.4. β legure

β legure imaju odličnu osjetljivost na toplinsku obradu, dobru duktilnost i žilavost u žarenom stanju, a sve zahvaljujući visokom udjelu β faze prostorno centrirane kubične rešetke. Upravo zbog visokog udjela β faze postoji opasnost od puzanja te je primjena ograničena na temperature do 370 °C. β legure su visoko prokaljive, imaju odličnu lomnu žilavost te su bolje oblikovljive u odnosu na α i približno α legure [2].

Radi stabilizacije β faze se dodaju elementi Cr, Mo, V i Nb što rezultira povišenom gustoćom. Među glavne nedostatke se ubraja i krhkost pri niskim temperaturama. β legure mogu postići visoku čvrstoću toplinskom obradom, naročito u hladno očvrstnutom stanju [2].

U tablici 5. dana su mehanička svojstva β legure titanija.

Tablica 5. Sastav i svojstva β legura titanija [2]

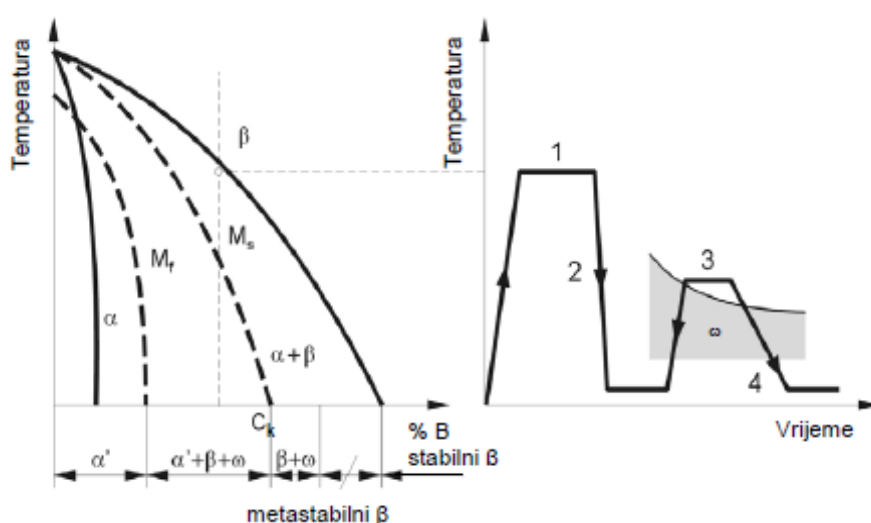
Vrsta legure	Re [MPa]	Rm [MPa]	Maks. sadržaj nečistoća [%]					Sadržaj legirnih elemenata [%]				
			N	C	H	Fe	O	Al	Sn	Zr	Mo	Ostali
TiV10Fe2Al3	1100	1170	0,05	0,05	0,015	2,5	0,16	3	-	-	-	10V
TiAl3V8Cr6Mo4Zr4	830	900	0,03	0,05	0,020	0,25	0,12	3	-	4	4	6 Cr, 8 V
TiV15Al3Cr3Sn3	985	1096	0,05	0,05	0,015	0,25	0,13	3	3	-	-	15 V, 3 Cr
TiMo15Al3Nb2,7Si0,25	793	862	0,05	0,05	0,015	0,25	0,13	3	-	-	15	2,7 Nb, 0,25 Si

Legure navedene u tablici 5. karakterizira visoka čvrstoća i otpornost na koroziju. Među njima se ističe legura TiMo15Al3Nb2,7Si0,25 koja ima bolju otpornost na puzanje od TiAl6V4 legure. Jedina je otporna na hidraulična ulja koja se rabe u komercijalnim zrakoplovima te se upotrebljava za izradu metalnih matrica za kompozite za visoke temperature [2].

2.4. Toplinska obrada

U toplinsku obradu titanijevih legura se ubraja žarenje, rastvorno žarenje i dozrijevanje te obrada za redukciju zaostalih naprezanja. Žarenje se dijeli na: meko žarenje, žarenje na dupleks strukturu, rekristalizacijsko žarenje, betatizacijsko žarenje i žarenje za smanjenje zaostalih naprezanja [2].

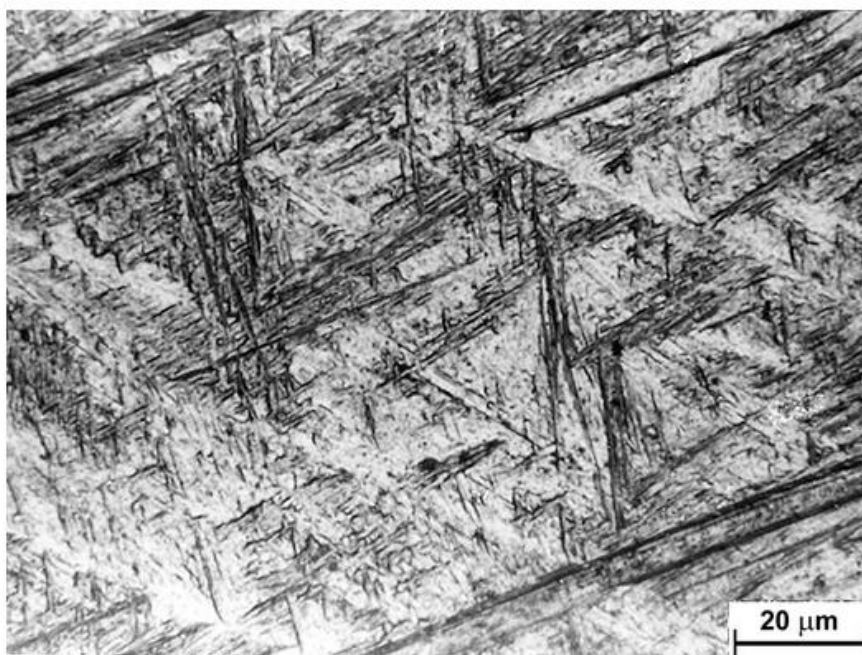
α i približno α legure ne mogu očvrnuti postupkom toplinske obrade, dok $\alpha+\beta$ i β legure povećavaju čvrstoću rastvornim žarenjem i dozrijevanjem. Rastvorno žarenje se provodi u blizini α/β temperature prekrystalizacije kada su prisutne obje faze, pri čemu je veći udio β faze. Nakon žarenja slijedi hlađenje na zraku ili gašenje u vodi ili ulju. β fazu je moguće očuvati sve do okolišne temperature, ali je moguća i potpuna ili djelomična pretvorba u martenzitnu (igličastu) α' fazu. Martenzitna pretvorba se javlja kada je maseni udio legirnog elementa B manji od kritičnog (C_k) [5]. Pretvorbe su prikazane na slici 3.



Slika 3. Toplinsko očvrtnuće $\alpha+\beta$ legura titanija: 1. rastvorno žarenje, 2. gašenje, 3. dozrijevanje, 4. hlađenje [2]

Sva β faza se neće pretvoriti u α' fazu, ako je M_s temperatura (početak prekrystalizacije) viša od okolišne, a temperatura M_f (završetak prekrystalizacije) niža od okolišne. Gašenjem se javlja i određena količina metastabilne β faze. Pri gašenju legura koje sadrže veći maseni udio legirnog elementa B od kritičnog, ne dostiže se M_s temperatura te mikrostruktra sadrži netransformiranu β fazu. ω faza je metastabilna prijelazna faza koja može nastati pri gašenju ili nakadnom dozrijevanju, no nepoželjna je zbog velike krhkosti. Nakon rastvornog žarenja i gašenja potrebno je leguru dozrijevati na temperaturi između 480 do 650 °C pri čemu dolazi do precipitacije α faze i nastaje mješavina α i α' faze uz prisutnost netransformirane β faze [5].

Rastvornim žarenjem i dozrijevanjem čvrstoća $\alpha+\beta$ legura može se povisiti za 30 do 50 % pa čak i više, dok se legure koje imaju nizak udio β stabilizatora moraju gasiti brže radi boljeg efekta očvršnuća [5].



Slika 4. Mikrostruktura titanija [6]

Mikrostruktura titanijevog martenzita prikazana na slici 4. je relativno mekana i prezasićena faza, za razliku od čvrstog i tvrdog martezita kod čelika [2].

2.5. Postupci dobivanja titanija

Za izdvajanje čistog titanija koristi se titanijev (IV) klorid (TiCl_4) koji se reducira do metala zagrijavanjem s metalnim magnezijem pri temperaturi od $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Kao sirovina upotrebljava se rutil ili ilmenit koji se zagrijava s ugljikom do $900\text{ }^\circ\text{C}$ u struji klora, pri čemu nastaje titanijev (IV) klorid [4]:



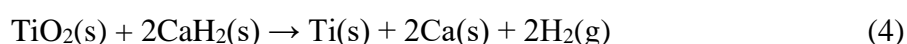
Plinoviti TiCl_4 odvaja se od smjese CO i CO_2 ukapljavanjem i hlađenjem. Po potrebi se pročišćava frakcijskom destilacijom. Pročišćeni TiCl_4 se pri temperaturi od $800\text{ }^\circ\text{C}$ ili atmosferi argona reducira rastaljenim magnezijem u elementarni titanij:



Ohlađena smjesa izvadi se iz reaktora, a magnezij i magnezijev (II) klorid odvoje se od titanija otapanjem u razrijeđenim kiselinama ili destilacijom u vakuumu. Redukcija TiCl_4 može se izvršiti i pomoću rastaljenog natrija:



Moguće je dobiti metal u obliku praha zagrijavanjem titanijevog dioksida s kalcijevim hidridom:



Čisti titanij može se dobiti i termičkim raspadom para titanijevog (IV) jodida:



U tu svrhu primjenjuje se van Arkel – de Boer postupak. Na slici 5. prikazan je kristal titanija dobiven tim postupkom. Smjesa titanijeva praha i joda zagrijava se na $500\text{ }^\circ\text{C}$ u vakuumiranoj posudi sličnoj volframovoj žarulji, pri čemu nastaje titanijev (IV) jodid koji hlapi i raspada se na tankoj volframovoj žici u obliku štapa. Oslobođeni jod s titanijevim prahom nadalje ponovno stvara titanijev (IV) jodid [4].



Slika 5. Kristal titanija dobiven van Arkel – de Boer postupkom [8]

Titanijevi materijali su teško obradivi odvajanjem čestica upravo zbog svoje žilavosti. β legure su posebno teško obradive. Budući da zahtijevaju veće sile rezanja nego čelik, može doći do zapaljenja strugotine. Sljedeći korak kojim se smanjuje žilavost, a povisuje tvrdoća i čvrstoća je zavarivanje. Zbog mogućnosti stvaranja krhkih faza, ukoliko dođe do vezanja kisika, dušika i vodika, zavarivanje se mora strogo kontrolirati. Zavareni dio mora ostati pod zaštitom sve do potpunog hlađenja [4].

Postupak difuzijskog titaniranja ovisi o sastavu plinske smjese, a može se postići na površini čeličnih predmeta zone spojeva od titanijevih karbida i titanijevih nitrida. Karbonitriranje se provodi puštanjem struje smjese TiCl_4 , razrijeđene vodikom i metanom preko obrađivanog predmeta pri temperaturi 980 do 1050 °C u trajanju od 2 sata. Dobiva se titanijev (IV) ugljik koji je relativno krhak, ali otporan na abrazijsko trošenje. Kod postupka nitrotitaniranja, zona spojeva sastoji se od titanijevih nitrida. Postupak se provodi u struji TiCl_4 , razrijeđenoj vodikom i dušikom pri temperaturi od 900 do 1051 °C. Dobiveni spojevi titanijeva (IV) nitrida mekši su od karbida, ali znatno duktilniji [7].

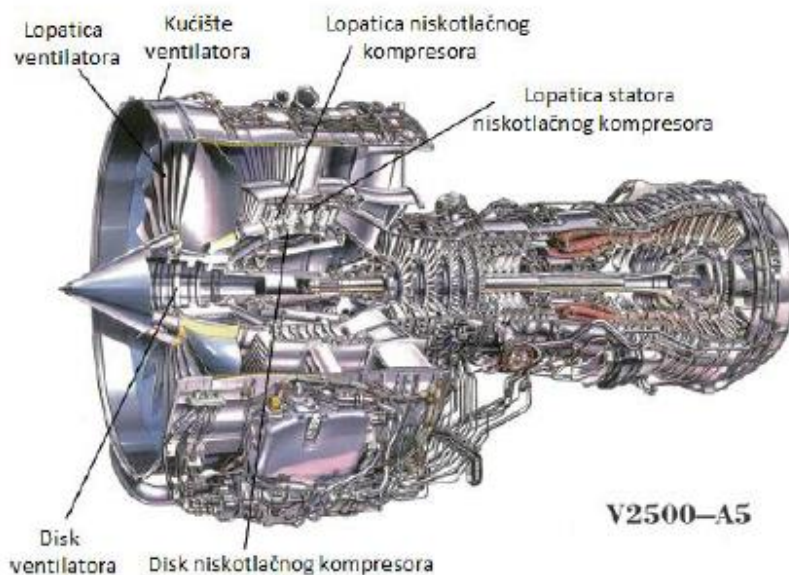
3. PRIMJENA TITANIJA I NJEGOVIH LEGURA

Zahvaljujući svojim odličnim svojstvima, visokoj čvrstoći, maloj gustoći te dobroj otpornosti na koroziju, titanij je jedan od najatraktivnijih konstrukcijskih metala. Iako ima relativno visoku cijenu, u nekim industrijama je neophodan. Titanij i njegove legure se koriste u raznim granama industrije, no najviše se upotrebljavaju za dijelove zrakoplova te projekte.

3.1. Primjena u zrakoplovnoj industriji

Primjena titanija i njegovih legura u zrakoplovnoj industriji je prisutna već duži niz godina. Prva upotreba je zabilježena na svemirskim brodovima Apollo i Mercury te je od tada titanij neizostavan materijal svemirske i vojne zrakoplovne industrije. Očekuje se porast potražnje za titanijem jer njegova mala masa smanjuje masu cijelog zrakoplova što rezultira znatnim uštedama goriva. Titanijeva kompatibilnost sa kompozitima ojačanima ugljičnim vlaknima je također jedan od razloga zašto je poželjan materijal. Ti6Al4V, glavni predstavnik titanija i titanijevih legura, koristi se uglavnom za izradu dijelova motora i konstrukcije zrakoplova kao što su vijci, spojevi sjedala, lopatice ventilatora, kućište ventilatora te u usisnom dijelu. Svojstva zbog kojih se Ti6Al4V ističe su čvrstoća i visoka temperaturna čvrstoća, lomna žilavost, duktilnost, karakteristike puzanja i zavarljivost [5,9].

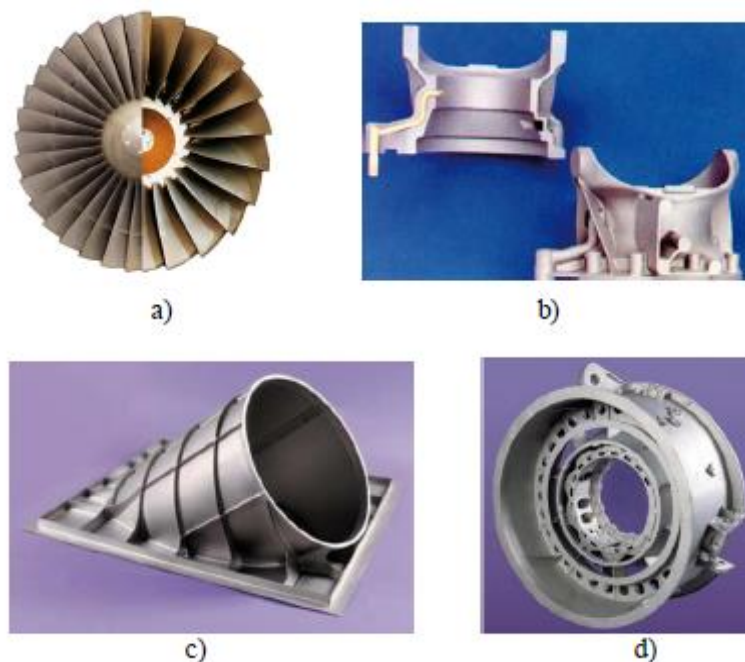
Slika 6. prikazuje primjenu titanijeve legure za izradu motora zrakoplova.



Slika 6. Primjer primjene titanijeve legure na motoru zrakoplova [9]

Titanijeve legure pronalaze svoju primjenu i u komercijalnim putničkim zrakoplovima gdje čine 20 – 30 % mase, pogotovo kada se govori o niskotlačnom i visokotlačnom kompresoru. Od ovih legura se proizvode dinamički visokoopterećeni elementi te lopatice kompresora i ventilatora, mlaznice, glavine i kućišta. Tehnologijom preciznog lijevanja mogu se proizvesti tankostijeni te veliki i geometrijski složeni dijelovi [2].

Na slici 7. su prikazani primjeri dijelova.



Slika 7. Primjeri primjene titanijevih legura: a) lopatice ventilatora, b) precizno lijevani dijelovi helikoptera, c) precizno lijevana ispušna cijev pomoćnog sustava napajanja, d) precizno lijevano kućište ventilatora plinske turbine [2]

U vojnom zrakoplovstvu se titanij počeo koristiti prije otprilike 60 godina. 1960. - ih je napravljen prvi zrakoplov, naziva *Blackbird* SR-71 (slika 8.), gotovo cijeli od titanija i njegovih legura (93 %). U modernom vojnom zrakoplovstvu, titanij i njegove legure čine 42 % mase strukture zrakoplova kao što je to kod F22 Raptora [10].



Slika 8. Blackbird SR-71 [2]

3.2. Primjena u brodogradnji

Titanij se primjenjuje u brodogradnji zbog svoje odlične otpornosti na koroziju u morskoj vodi. Upravo zbog tog svojstva ima prednost kada se radi o vojnim brodovima ili podmornicama, prikazano na slici 9.



Slika 9. Podmornica s trupom od titanija [2]

Titanij je 40 % lakši i 40 % čvršći od čelika te nije sklon pucanju. Iz tog razloga se upotrebljava za izradu raznih metalnih dijelova kao što su kuke, spojnice, okovi, ventili, razni odljevci te izmjenjivači topline koji koriste morsku vodu [2].

Na slici 10. dan je primjer korištenja titanija pri izradi karika i spojnica.



Slika 10. Karike i spojnice od titanija [2]

U Rusiji je već sada upotreba titanija na brodovima dosegla 15 – 20 %, što znači da će tržište titanija drastično ojačati te doseći vrijednost od stotina milijardi dolara tržišne vrijednosti. Eksploatacija nafte je slijedeće potencijalno tržište titanija. Samo jedna obalna platforma za bušenje nafte zahtijeva 1500 – 2000 tona titanija. Kina u skoroj budućnosti planira izgraditi 70 – ak platformi, čime će potrošnja titanija dostići 140 tisuća tona [10].

3.3. Primjena u automobilskoj industriji

U autoindustriji titanij se počeo prvi put primjenjivati za dijelove motora trkaćih automobila u ranim 1980-ima. Od tada do danas, raspon upotrebe titanija seže od prigušivačkog sustava motocikala do ograničenih modela automobila visokih performansi [10].

Radi sve strožih zahtjeva po pitanju ekološke prihvatljivosti i potrošnje goriva poželjni su materijali koji će omogućiti manju masu vozila, a time i potrošnju goriva. Titanij sa svojom malom gustoćom i dobrom čvrstoćom zadovoljava takve uvjete pa se upotrebljava za izradu komponenata poput ventila, spojnica, lopatica kompresora, diskova, glavina te usisnog i ispušnog sustava prikazanih na slici 11 [2].



Slika 11. a) ispušni sustav, b) usisni sustav [2]

3.4. Primjena u kemijskoj industriji

Titanij pokazuje veliki afinitet prema kisiku i vlazi iz zraka te se kao rezultat stvara čvrst i postojan oksidni sloj TiO_2 na površini metala pri sobnoj temperaturi. U slučaju oštećenja taj sloj se automatski regenerira i zato se titanij upotrebljava u kemijskoj industriji i energetici. Prvobitno je bio namijenjen za kontrolu procesa u oksidirajućem kloridnom okruženju. Danas se nastavlja koristiti u okruženju agresivnih medija, kao što su kiseline, vlažni brom i aceton. Titanij pokazuje veliku stabilnost prema raznim kiselinama (npr. mravlja, limunska, vinska, stearinska), plinovima, alkalnim medijima, itd [11].

Kemijska industrija je doživjela veliku promjenu na bolje uvodeći titanij u svoja postrojenja jer je to najučinkovitiji metal za upotrebu. Upravo zbog sjajne otpornosti na koroziju, produžava životni vijek komponenata i čini troškove održavanja što manjim mogućim. Najčešće se upotrebljava za posude, separatore, pumpe, izmjenjivače topline (slika 12.), cijevi, rezervoare, isparivače, tlačne reaktore [12].



Slika 12. Izmjenjivač topline od titanija [13]

3.5. Primjena u arhitekturi

Zbog poboljšanja u proizvodnji i obradi, titanij je postao jedan od konkurirajućih metala u arhitekturi. Njegova otpornost na koroziju, čvrstoća i mala gustoća su omogućile da se reducira debljina zidova, čime se smanjuju troškovi izgradnje. Titanijev modul elastičnosti iznosi $1100\ 000\ \text{N/mm}^2$, što je upola manje od čelika. To znači da je elastičniji od ostalih konstrukcijskih metala i radi toga bolje podnosi potrese i ostala podrhtavanja. Ima nizak koeficijent toplinskog rastezanja koji je upola manji od koeficijenta bakra i nehrđajućeg čelika, a jednak je koeficijentu stakla i betona što ga čini kompatibilnim s tim materijalima. Prema tome, toplinska naprežanja titanija su vrlo mala. Kao materijal za izgradnju, titanij je dostupan u prirodnoj srebrno sivoj boji ili velikom spektru boja koje se postižu anodizacijom pri različitom naponu [14].

Koristi se za izradu unutarnjih i vanjskih obloga, oplata, krovova, zaštitnih obloga za stupove, spomenike i skulpture. Građevina koje je prva napravljena te potakla ostale europske arhitekta na inovativan pristup uporabi titanija je *Guggenheim* muzej u Bilbao-u (slika 13.). Obložen je s ukupno $32\ 000\ \text{m}^2$ titanijevih ploča. Muzej znanosti u Glasgow-u i IMAX centar (slika 14.) su slijedili taj primjer te su u cijelosti prekriveni oblogama od titanija [2].



Slika 13. Guggenheim muzej u Bilbao-u [15]

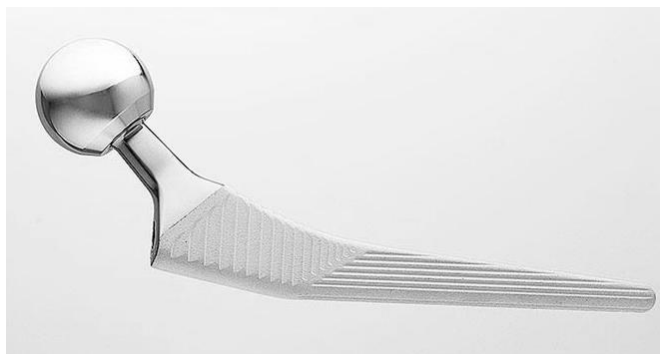


Slika 14. Muzej znanosti i IMAX centar u Glasgow-u [2]

3.6. Primjena u medicini

Biokompatibilnost je jedan od najvažnijih razloga zašto se titanij primjenjuje u medicini. Bitna osobina je netoksičnost i ne izaziva nikakve alergijske ili upalne reakcije. Otporan je na djelovanje medija s određenim sadržajem klora i drugih vrsta otopina što ga čini superiornijim od ostalih materijala jer se takvi mediji najčešće nalaze u ljudskim tkivima, tj. tekućinama [16].

U početku se koristio čisti titanij koji je uveden kao zamjena austenitnom nehrđajućem čeliku i kobalt – krom legurama. Radi niže čvrstoće i lošijih triboloških svojstava, primjena se odnosila uglavnom na ugradnju različitih kardiovaskularnih implantanata. Čisti titanij ubrzo zamjenjuju $\alpha+\beta$ legure poput Ti6Al4V. Te legure posjeduju visoku korozivsku postojanost, odličnu biokompatibilnost, nizak modul elastičnosti i visoku čvrstoću. Primjena ove legure obuhvaća izradu proteza kuka (slika 15.) i koljena, zubnih implantanata, žica, vijaka i pločica [16].



Slika 15. Umjetni kuk [17]

Legure poput TiAl3V2.5 koriste se za izradu proteza bedrene i goljenične kosti, prikazane na slici 16. Međutim, mnoga istraživanja su pokazala štetno djelovanje vanadija i aluminija na ljudski organizam. Također su pronađene znatne količine titanijevih, vanadijevih i aluminijevih produkata tribološkog trošenja u tkivima oko implantanata. Iz tog razloga istraživanja su usmjerena na prolazak zamjene za vanadij ili na razvoj novih prevlaka kako bi se spriječio kontakt štetnih komponenti s tkivom. Razvijene su nove titanij legure bez vanadija poput Ti6Al7Nb i Ti5Al2.5Fe [16].



Slika 16. Proteza goljenične kosti [2]

3.7. Primjena u industriji sportskih rekvizita

Titanij je brzo pronašao svoje mjesto i u proizvodnji sportske opreme kao što su bicikli, teniski reketi i palice za golf. Okviri bicikla koji su napravljeni od titanijevih legura su izrazito privlačni jer su izuzetno lagani i nemaju tendenciju nadraživanja kože. Budući da mu se anodizacijom može promijeniti boja, to ga čini još atraktivnijim materijalom. Primjenjuje se također pri izradi klizaljki, palica za hokej i pribora za ribolov [10].

Slika 17. prikazuje bicikl i palice za golf izrađene od titanija.



Slika 17. Bicikl i palice za golf [10]

3.8. Titanij kao nakit

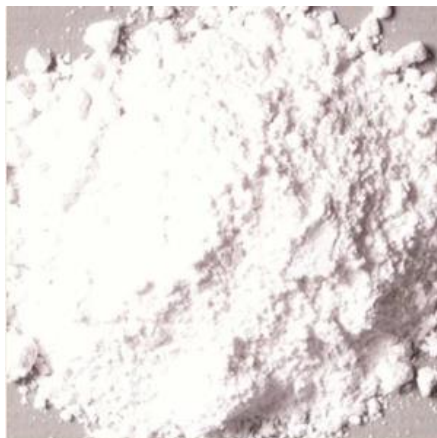
Titanij je postao popularan dizajner nakita zbog svoje izdržljivosti. Najčešće se proizvodi prstenje (slika 18.). Odličan je izbor za osobe koje imaju problema s alergijama ili će nositi nakit u okruženju poput bazena. Titanij se legira sa zlatom kako bi se proizvela legura koja bi se mogla prodati kao 24 karatno zlato jer 1 % titanij legure nije dovoljno da bi se mogla zahtijevati manja oznaka. Dobivena legura ima tvrdoću približno 14 karatnom zlatu [18].



Slika 18. Nakit od titanija [10]

3.9. Titanij u slikarstvu

Titanijev dioksid se može pronaći i kao pigment u slikarstvu imena titanij bijela, prikazana na slici 19. Pripada grupi novijih pigmenata. Odlikuje se izrazitom čistoćom i intenzitetom bjeline te boljom pokrivnom snagom u odnosu na druge pigmente. Prema ulju se ne ponaša kao reaktivan materijal, no malo se sporije suši. Koristi se u svim tehnikama, a u vodenim vezivima ne manifestira svoje nedostatke [19].



Slika 19. Pigment titanij bijela [19]

4. KOROZIJSKA POSTOJANOST TITANIJA

Titanijski je od svih metala najlakše pasivirati, stoga dolazi do izražavanja njegove odlične korozijske otpornosti u mnogim agresivnim sredinama kao što su otopine anorganskih kiselina, lužine, slatka i morska voda, atmosfera. Za odličnu otpornost je zaslužan oksidni film na površini titanija (TiO_2), no na višim temperaturama postaje nestabilan [20].

Metodama površinske obrade se najbolje rješavaju nedostaci titanijskih legura. Te metode uključuju anodizaciju, galvanizaciju, toplinsku difuziju, površinsko taloženje, lasersku i ionsku površinsku obradu. Od svih navedenih postupaka, anodizacija se provodi najčešće.

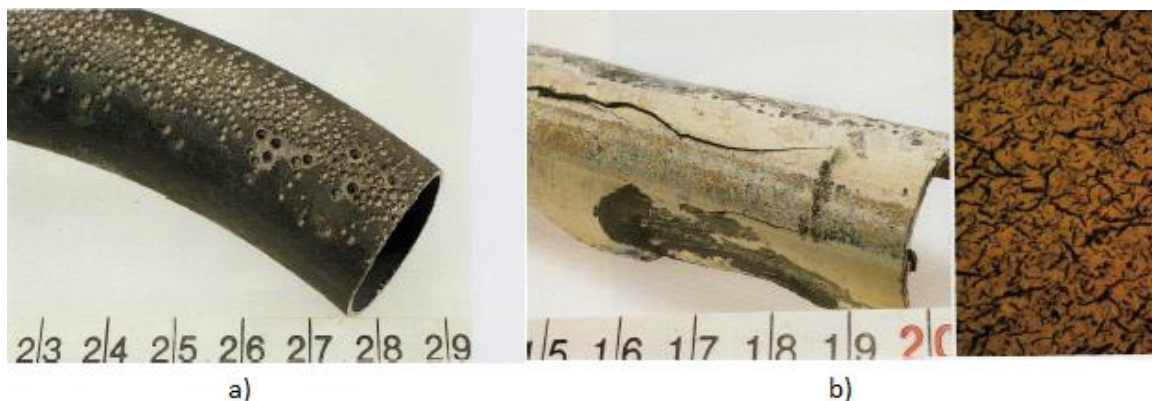
4.1. Korozija titanija i njegovih legura

Titanijski je otporan na kontaktnu koroziju te je često plemenitiji metal u galvanskom članku. Kontakt sa manje plemenitim metalima (Mn, Zn, Al) može dovesti do korozije manje plemenitog metala i izazvati nepoželjna oštećenja. Galvansku koroziju se može umanjiti pravilnim konstruiranjem kao što su katodna zaštita, inhibitori korozije, smanjenje omjera dodirnih površina katoda/anoda ili električka izolacija titanijskih komponenti. Kontakt titanija s drugim metalima u elektrolitima izaziva slične posljedice, kao kod kontakta s nehrđajućim čelicima. Na taj način se ubrzava korozija magnezija i njegovih legura u slanoj vodi [21].

Iako su titanijski i njegove legure općenito otporne na koroziju u mnogim medijima, napetosna korozija tehničkog titanija i njegovih legura može se pojaviti u nekoliko specifičnih okoliša. U dimećoj nitratoj kiselini je bila uočena prva pojava napetosne korozije. Pukotine su se pojavile interkristalno. Pojava je uočena samo u suhim uvjetima, no prisutstvo malih količina vode je potpuno zaustavilo reakciju. Sve titanijske legure su podložne napetosnoj koroziji u ovim uvjetima [21].

Vodikova krhkost je specifična vrsta napetosne korozije koja se još pojavljuje kod titanija. Nastaje kao posljedica zaostajanja vodika u kristalnoj rešetci tijekom proizvodnje, prerade ili zavarivanja čelika, no može se i naknadno apsorbirati iz tekuće ili plinovite faze. Ovakva oštećenja rezultiraju smanjenjem duktilnosti, stvaranjem hidrida, krhkim lomom, pojavom površinskih blistera, itd. Budući da samo atomarni vodik može ući u titanijski, potrebna je visoka temperatura, prisutstvo vlage ili izdvajanje vodika nastalog korozijom, elektrolizom ili nagrivanjem [22].

Rupičasta i pukotinska korozija se najčešće pojavljuju u kloridnoj, mravljoj, sulfatnoj, oksalnoj kiselini srednjih koncentracija. Pukotine uslijed napetostne korozije nastaju u vrelin koncentriranim otopinama CuCl_2 , ZnCl_2 i CaCl_2 , u kloridnoj kiselini, u dimećoj nitratnoj kiselini, u talinama klorida [21]. Na slici 20. su prikazana oštećenja uzrokovana rupičastom i općom korozijom.



Slika 20. a) rupičasta korozija, b) opća korozija [21]

4.2. Anodizacija titanija

Anodizacija titanija je elektrolitski proces gdje se stvara oksidni sloj na površini titanija pomoću struje i napona. Titanij se ponaša kao anoda, tj. pozitivna elektroda. Anodizacija titanija je prvi put upotrijebljena 1923. godine da bi se zaštitio britanski hidroavion od korozivnog djelovanja slane vode. Nastavila se upotrebljavati u zrakoplovnim kompanijama kao zaštita metala od starenja, trošenja i korozije. Koristi se i u medicinskoj industriji jer anodizirani titanij nije otrovan i ima dobru biokompatibilnost [23].

Postoje tri tipa anodizacije titanija od kojih se najčešće koriste tip 2 i tip 3. Anodizacija tipa 1 se rijetko koristi, osim za posebne tretmane pri visokim temperaturama [23].

Tip 2 se uglavnom koristi da bi se titanij zaštitio od trošenja. Kada dolazi do trljanja između dva nezaštićena dijela titanija, stvara se titanijev prah koji nije poželjan, npr. kod ortopedskih implantanata. Tip 2 pruža površinu otporniju na trošenje i trenje između klizećih površina. Smanjeno trenje omogućava bolju pokretljivost zglobova kod proteza. Titanij anodiziran tipom 2 je kompatibilan sa fluidima u zrakoplovu i može podnijeti temperaturu od -60 do 130 °C. Posjeduje otpornost na koroziju nastalu od morske vode i vlage. Ovako anodiziran titanij posjeduje karakterističnu sivu boju te ga se lako razlikuje od nehrđajućeg čelika ili obojenog titanija, slika 21 [23].



Slika 21. Titanij anodiziran tipom 2 [24]

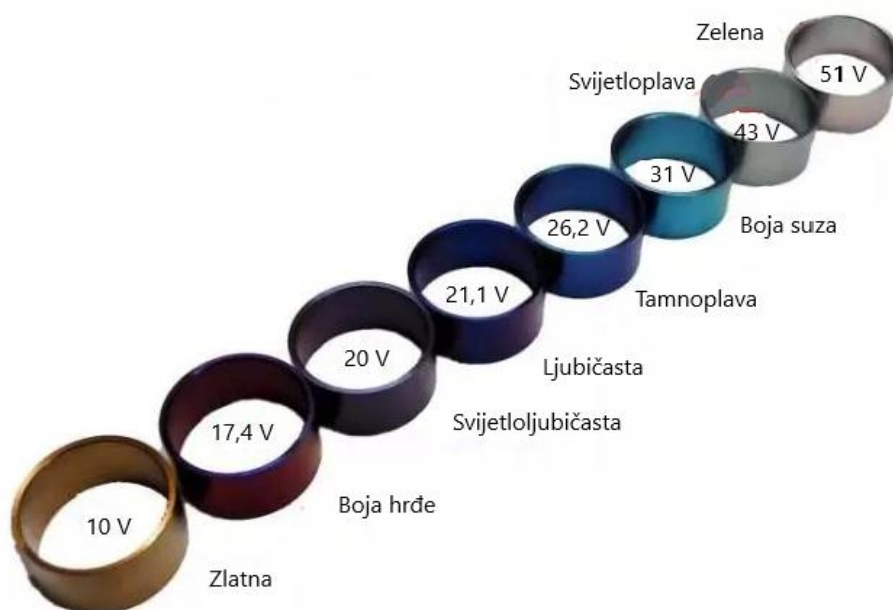
Anodizacija titanijskih tipova 3 naziva se i anodizacija u boji. Široku upotrebu je pronašao u medicini radi vizualne identifikacije dijelova. Na primjer, tijekom ortopedске operacije kirurg može jednostavno zatražiti plavi koštani vijak bez da naglasi njegovu dužinu od 12 mm. Rjeđe se upotrebljava u zrakoplovnoj industriji, osim kada je potrebna brza identifikacija u kompliciranim sklopovima. Osim u medicini i zrakoplovnoj industriji, upotrebljava se i u proizvodnji nakita. Za razliku od tipa 2, njegova površina nema poboljšani otpor na trenje i trošenje [23]. Na slici 22. su dani uzorci dostupnih boja pri anodizaciji titanijskih tipova 3.



Slika 22. Uzorci dostupnih boja titanijskih tipova 3 kod anodiziranja tipa 3 [23]

Sloj titanijeva oksida na površini daje percepciju boje zbog interferencijskog fenomena, poput prizme. Svjetlost se reflektira od titanija i oksidnog sloja pod različitim kutovima i dolazi do interferencije svjetlosnih refleksija. Određene valne duljine svjetlosti ponište jedna drugu ili se spajaju tako da se preostala svjetlost percipira kao boja. Na normalnim uvjetima debljina oksidnog sloja iznosi 1 – 2 nanometra kada se prvi put stvori, no nastavlja rasti na zraku. Prosječni oksidni sloj koji nije anodiziran iznosi 20 – 25 nanometara. Brončana boja je najtanji oksidni sloj od titanijevog spektra boja čija debljina iznosi 30 – 35 nanometara. Suprotno tome, najdeblji oksidni sloj zahtijeva zelena boja i iznosi 50 – 55 nanometara [23].

Kod anodizacije tipa 3, titanij je uronjen u elektrolit, najčešće u alkalnu otopinu, no postoji mnogo drugih opcija. Električni dio anodizacije zahtijeva ispravljač koji pretvara izmjeničnu u istosmjernu struju. Pomoću njega se mogu kontrolirati napon i jačina struje. Jačina napona određuje boju titanija. Raspon napona za anodiziranje u boji je između 15 i 110 V. Sa 16 V se može postići brončana boja sa najtanjim oksidnim slojem, dok je za najdeblji oksidni sloj, zelenu boju, potrebno 106 V. Za razliku od napona, jačina struje određuje vrijeme potrebno za proces. Povećanjem jačine struje, formiranje oksidnog sloja se odvija brže, no pri prevelikim brzinama formiranja sloja može doći do diskontinuiteta u boji. Jakost struje ovisi o veličini dijela, sukladno tome, što veći dio, veća jačina struje [23]. Na slici 23. je prikazana ovisnost boje o jačini napona.



Slika 23. Ovisnost boje o naponu [25]

Za uspješan postupak anodizacije je vrlo važna priprema metala. Prvo se mehanički čisti površina od nečistoća, nakon toga je potrebno površinu dobro isprati. Da bi se oksidni sloj u potpunosti očistio i da nema kontaminirajućih ostataka potrebno ga je uroniti u kiselu kupku i ponovno dobro isprati. Slijedi čišćenje alkoholom i sušenje na mokrom zraku. Površina je očišćena i slijedi anodizacija. Vrlo je važno da se postupak anodizacije provede odmah nakon pripreme, u protivnom će se već nakon 6 do 8 sati stvoriti oksidni sloj na površini koji će rezultirati nepoželjnim mrljama na površini nakon anodizacije. U slučaju pogrešaka pri anodizaciji, npr. postignuta je magenta boja umjesto zlatne ili mrlje na površini, moguće ih je popraviti. Potrebno je očistiti površinu visokoalkalnim sredstvom te ponoviti pripremu površine i samu anodizaciju [23]. Na slici 24. se nalaze primjeri anodiziranog titanija.



Slika 24. Primjeri anodiziranog titanija [25]

5. ELEKTROKEMIJSKA KOROZIJSKA ISPITIVANJA

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. direct current technics) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. alternating current technics) [26].

5.1. Elektrokemijska korozijska ispitivanja istosmjernom strujom

Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja. Te metode se dijele na potencioštatičku i galvanostatičku polarizaciju. Potencioštatička polarizacija se provodi uporabom uređaja potencioštata. Na mjernoj elektrodi se uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Za mjerenje galvanostatičke polarizacije se koristi uređaj galvanostat te se na mjernoj elektrodi uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Potencijal ili struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv. U tom slučaju se radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima [27].

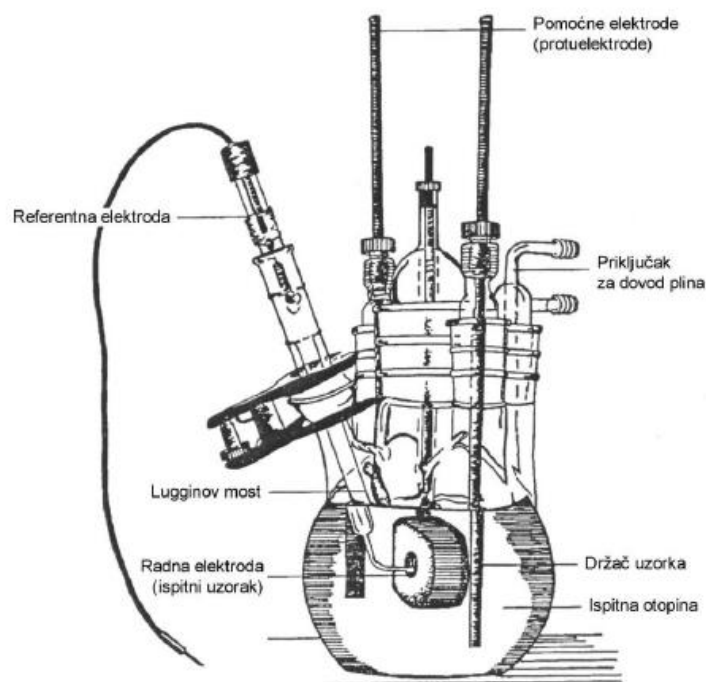
Kod polarizacijskih mjerenja se na sustav djeluje signalom izvana i prati se odziv sustava. Cilj mjerenja je snimanje krivulja polarizacije struja – napon. Na temelju katodnih i anodnih krivulja dobiva se slika o korozijskom ponašanju određenog materijala u određenom mediju. Elektrokemijska mjerenja provode se u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri elektrode: radne (ispitivani metal), referentne (zaštićena kalomel elektroda, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄ ili dr.) i pomoćne elektrode (Pt, grafit ili dr.). Elektrode se spajaju na potencioštat ili galvanostat [26]. Slika 28. prikazuje uobičajenu elektrokemijsku ćeliju za korozijska ispitivanja.

Radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera 16 mm, što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od 1 cm².

Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala i ona ne sudjeluje u strujnom krugu, nego se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratoriju se najčešće koristi zasićena kalomel elektroda, standardnog potencijala +0,242 V odnosu na vodikovu elektrodu. Nije uronjena u ispitni elektrolit, nego se približava radnoj elektrodi.

Protuelektroda je vodič koji zatvara strujni krug. Izrađuje se od korozijski postojanog materijala koji mora biti dobre vodljivosti. U strujnom krugu se nalazi simetrično postavljena radna elektroda između dvije protuelektrode [27].

Na slici 25. je prikazan uobičajen raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima.



Slika 25. Raspored elektroda pri elektrokemijskim ispitivanjima [27]

5.1.1. Određivanje korozijskog potencijala

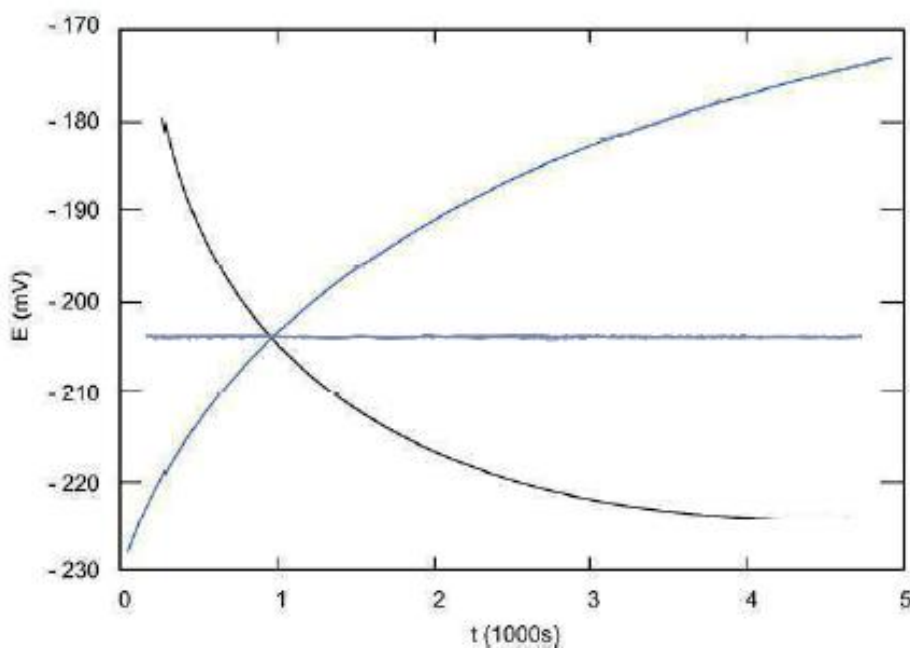
Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebna je stabilizacija sustava metal-elektrolit. Nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između protuelektrode i radne elektrode se pusti otvorenim te se razlika potencijala između radne i referentne elektrode prati kao funkcija vremena. Krivulje u dijagramu $E-t$ mogu izgledati kao na slici 26., ovisno o vrsti materijala koji se ispituje [27].

Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor} . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera.

Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} , moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju:

- pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini),
- negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje,
- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije [27].

Ukoliko nije uspostavljeno stacionarno stanje na granici faza metala i otopine, razlika potencijala razlikuje se od korozijskog potencijala za iznos napona koji se naziva prednaponom.



Slika 26. Određivanje potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} [27]

5.1.2. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija predstavlja dinamičku metodu elektrokemijskog ispitivanja korozije kojom se određuje tendencija prema nastanku pitinga u primijenjenoj korozivnoj sredini. Ovom metodom mogu se uspoređivati i efekti zaštite metala od korozije [28].

Pri izvođenju te metode potencijal uzorka se kontinuirano kreće u anodnom pravcu dok se ne postigne određena jačina struje između radne i pomoćne elektrode, a zatim se potencijal vraća u katodnom pravcu do kraja anodnog područja, što tada predstavlja područje kružnog kretanja potencijala. Kao rezultat eksperimenta se dobiva dijagram koji prikazuje odnos potencijala elektrode i logaritma neto struje koja protiče između radne elektrode i pomoćne elektrode.

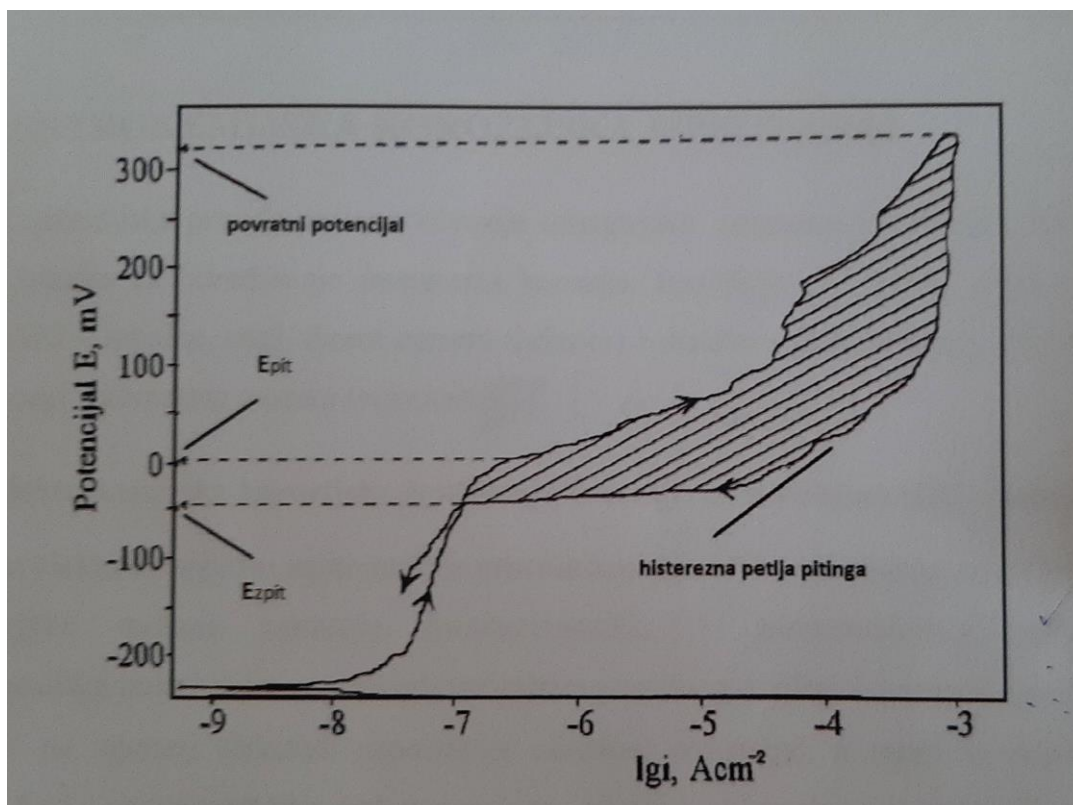
Ukoliko dolazi do pojave pitinga, potencijal pitinga E_{pit} se raspoznaje na dijagramu po naglom skoku vrijednosti struje, koje se zapaža u fazi kretanja potencijala u anodnom pravcu. Pri kretanju potencijala u katodnom pravcu, u slučaju pitinga, nastaje histerežno odstupanje vrijednosti struje u odnosu na anodni pravac. Za iste vrijednosti potencijala, u povratnom smjeru se javlja veća struja, što formira histereznu petlju. Potencijal pri kojem se histerezna petlja zatvara (presjeka katodnog i anodnog pravca) predstavlja potencijal repasivacije, tj. zaštitni potencijal za piting koroziju, E_{zpit} . Pri negativnijim potencijalima od potencijala repasivacije, neće doći do piting korozije na metalu.

Ukoliko su potencijal pitinga i potencijal repasivacije jednaki, tendencija piting koroziji na ispitivanom uzorku je mala. Ako je zaštitni potencijal pozitivniji od potencijala pitinga, ne postoji tendencija ka koroziji. U slučaju da zaštitni potencijal ima negativniju vrijednost od potencijala piting, doći će do pojave pitinga na ispitivanom uzorku. Procjenjuje se da veće histerežno odstupanje na dijagramu cikličke polarizacije ukazuje na veću sklonost ka piting koroziji uzorka u primijenjenoj sredini.

Osim pri procjeni sklonosti piting koroziji, dijagram cikličke polarizacije može se koristiti i za procjenu sklonosti uzoraka prema drugim vrstama lokalne korozije. Veći broj metalnih materijala koji su skloni piting koroziji, pokazuju sklonosti i prema koroziji u procjepu [28].

Piting korozija i korozija u procjepu će se razvijati (ako je počela), ukoliko se potencijal nalazi između potencijala pitinga i potencijala repasivacije, no neće nastajati novi pitovi. To ukazuje da metali koji će se koristiti u agresivnoj korozivnoj sredini obavezno moraju biti dobro mehanički obrađeni, bez oštećenja i rupica, jer su takva mjesta potencijalna za razvitak korozije u procjepu ili piting korozije [28].

Slika 27. prikazuje dijagram cikličke polarizacije za uzorak metala koji je sklon pitingu.



Slika 27. Izgled dijagrama cikličke polarizacije za uzorak metala sklonog pitingu [28]

6. EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperiment je proveden na titanijevoj leguri oznake Ti6Al4V s ciljem da se definiraju parametri anodizacije.

6.1. Materijal i anodna oksidacija

Materijal korišten u ovom eksperimentu je legura Ti6Al4V. Uzorci su promjera 5 mm i duljine 10 mm, pripremljeni od titanijevog ingota. Postupkom elektrokemijske anodizacije uzorci su oksidirani na tri različita napona: (40 ± 2) V, (50 ± 2) V i (60 ± 2) V. Oksidaciji je prethodio odgovarajući tretman pripreme površine:

- odmašćivanje u 70 % - tnom etanolu na par sekundi, prikazano na slici 28.,
- ispiranje u hladnoj vodi,
- uklanjanje oksidnog sloja u kiseloj otopini 10 minuta,
- ponovno ispiranje u hladnoj vodi,
- sušenje na vrućem zraku.

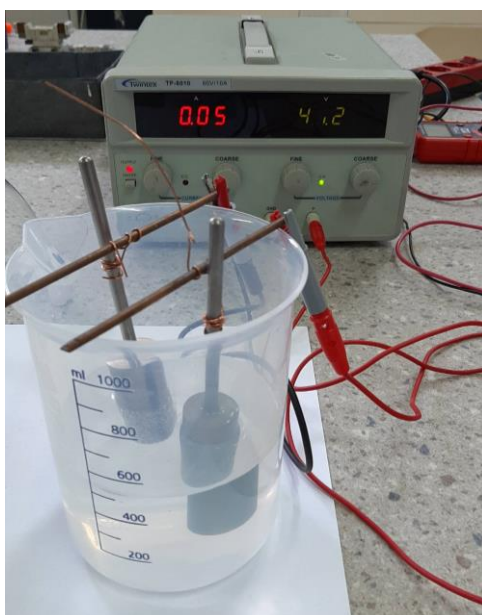


Slika 28. Odmašćivanje uzorka u 70 % - tnom etanolu

Postupak elektrokemijske anodizacije se provodio u 3 % orto fosfornoj kiselini (H_3PO_4) uz sljedeće parametre:

- temperatura elektrolita: sobna temperatura 22 °C
- trajanje anodne oksidacije: 10 minuta
- naponi uzoraka: (40 ± 2) V, (50 ± 2) V, (60 ± 2) V.

Na slici 29. je prikazan postupak anodizacije prvog uzorka pri 41,2 V.



Slika 29. Anodna oksidacija uzorka pri 41,2 V

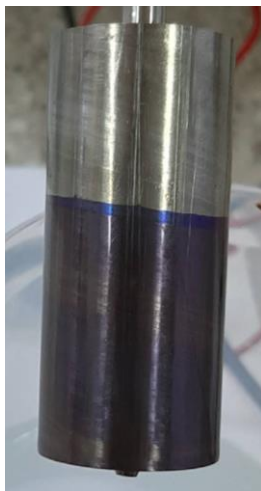
Anodna oksidacija pri različitim naponima rezultirala je različitom bojom površine, što je povezano s različitom debljinom slojeva.

Prvi uzorak je anodiziran pri 41,2 V u trajanju od 10 minuta i rezultirao je žutom bojom, prikazano na slici 30.



Slika 30. Žuta boja prvog uzorka

Drugi uzorak je anodiziran pri 51,3 V u trajanju od 10 minuta i rezultirao je ljubičastom bojom, prikazano na slici 31.



Slika 31. Ljubičasta boja drugog uzorka

Treći uzorak je anodiziran pri 61,1 V u trajanju od 10 minuta i rezultirao je plavom bojom, prikazano na slici 32.



Slika 32. Plava boja trećeg uzorka

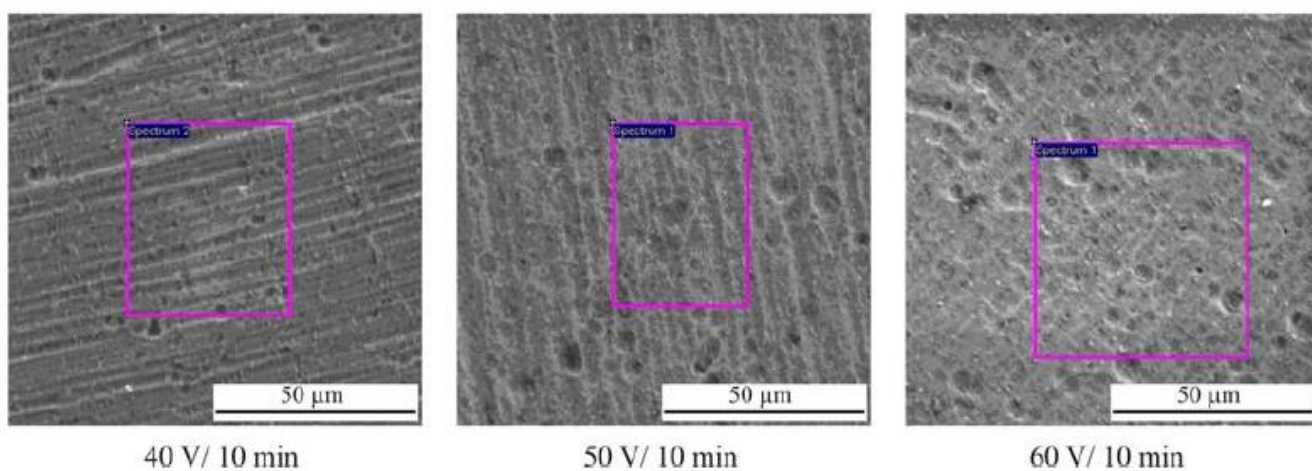
Provedeno je dodatno ispitivanje gdje su na jednom uzorku dobivene sve tri boje, držeći dio po dio uzorka 10 minuta na prije navedenim naponima (prikazano na slici 33.).



Slika 33. Uzorak anodiziran pri različitim naponima

6.1.1. Debljina oksidnog sloja

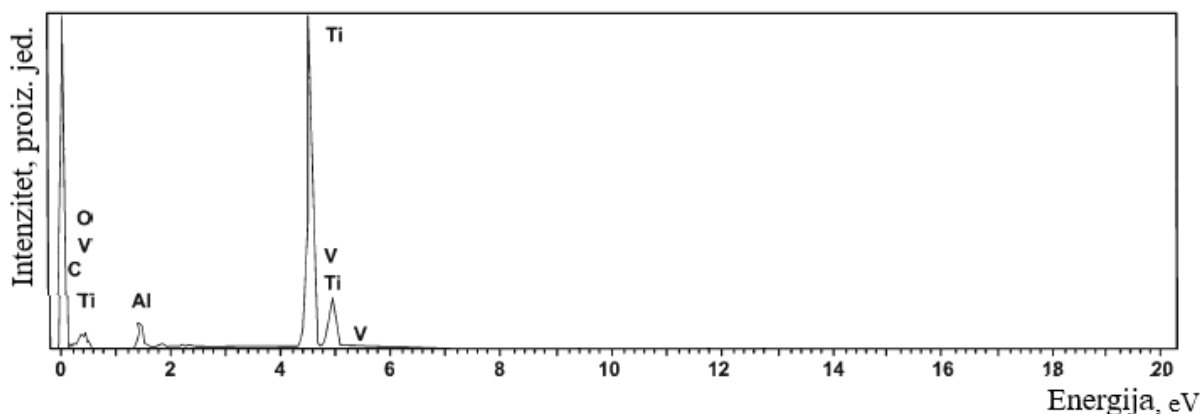
Debljina oksidnog sloja je mjerena pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Izmjerena debljina za napone od 41,2 V, 51,3 V i 61,1 V je iznosila 190 nm, 240 nm i 370 nm. Oblik poroznog filma pri navedenim naponima je izgledom sličan te su veličine pora iznosile od 15 do 30 nm. Poroznost površine se povećavala sukladno povećavanju napona (slika 34.).



Slika 34. Mikroskopski prikaz površine uzoraka

6.1.2. Kemijski sastav metalnog sloja

Kemijski sastav formiranog sloja je ispitan energetsko disperzivnom spektroskopijom. Titanij i kisik dominiraju kao što je prikazano na slici 35.



Slika 35. Kemijski sastav sloja

6.1.3. Mikrotvrdoća i hrapavost

Mikrotvrdoća titanijevog oksidnog filma je izmjerena na uređaju DUH-211S Schimadzu pomoću Berkovichevog indentora u obliku trostrane piramide sa 8 ciklusa opterećenja koja su iznosila od 0,5 mN do 10 mN. Rezultati su pokazali da se mikrotvrdoća nalazi između 8,2 GPa i 9,6 GPa.

Hrapavost je mjerena na instrumentu Perthometer S8P s Gausovim filterom, granične valne duljine (cut-off) $\lambda_c = 0,8$ mm, duljine vrednovanja $l_n = 4$ mm i radijusa vrha ticala $r = 2$ mm. Na svim uzorcima su izmjerene vrijednosti: R_z – najveća visina profila, R_t – suma najveće dubine dola i najvišeg vrha profila, R_a – srednje aritmetičko odstupanje mjenog profila, R_k – dubina jezgre hrapavosti profila. Mjerenje je sadržavalo devet referentnih duljina. Svi parametri hrapavosti su označeni sa proširenom mjernom nesigurnošću U , izraženom uz faktor pokrivanja $k = 2$ i vjerojatnosti $P = 95$ %.

Za parametar R_a proširena mjerna nesigurnost iznosi:

$$U = 0.08 \cdot R_a \text{ (}\mu\text{m)}; k = 2; P = 95 \text{ \%} \quad (1)$$

Za parametre R_z , R_t i R_k proširena mjerna nesigurnost iznosi:

$$U = 0.1 \cdot R_z \text{ (}\mu\text{m)}; k = 2; P = 95 \text{ \%} \quad (2)$$

$$U = 0.1 \cdot Rt (\mu\text{m}); k = 2; P = 95 \% \quad (3)$$

$$U = 0.1 \cdot Rk (\mu\text{m}); k = 2; P = 95 \% \quad (4)$$

U tablici 6. su prikazani rezultati mjerenja.

Tablica 6. Rezultati mjerene hrapavosti površine

Proces	Rz (μm)	Rt (μm)	Ra (μm)	Rk (μm)
40 V/10 min	1.407	1.440	0.156	0.415
50 V/10 min	1.319	1.351	0.118	0.374
60 V/10 min	1.328	1.328	0.140	0.399

Slične vrijednosti parametara Rz i Rt ukazuju na konzistentnost same površine.

6.2. Elektrokemijsko ispitivanje

Ispitivanje je provedeno koristeći potenciostat VersaSTAT 3 prikazan na slici 36. Potencijal radne elektrode (titanijevi uzorci) je mjereno s obzirom na zasićenu kalomelnu elektrodu. Grafit visoke gustoće je korišten kao suprotna elektroda. Ispitivanje je provedeno pri temperaturi od $(36 \pm 1) ^\circ\text{C}$ u otopini od 0,9 % NaCl. Uzorci su bili uronjeni u otopinu 16 minuta. Rezultati ispitivanja su prikazani u tablici 7.



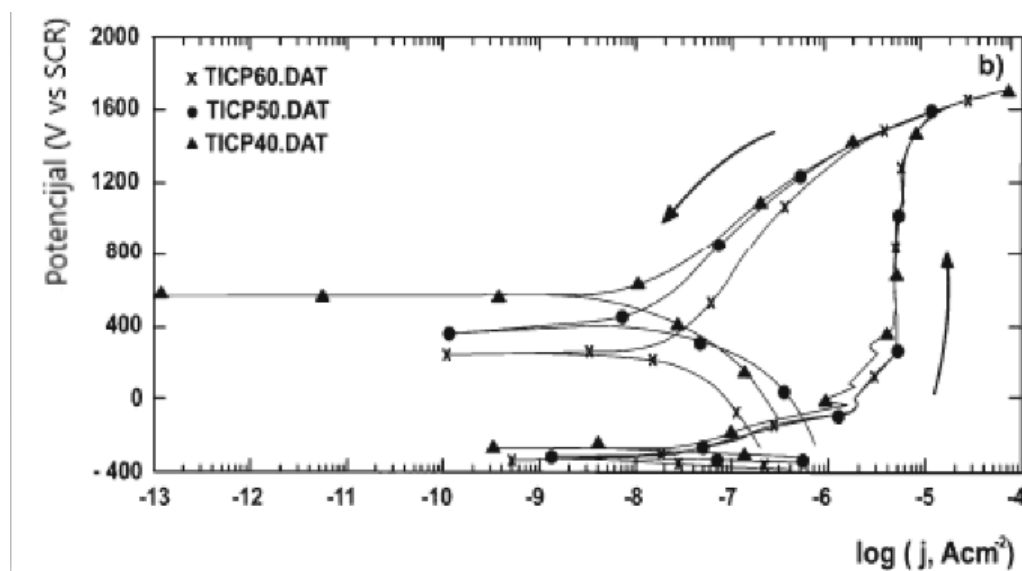
Slika 36. Potenciostat VersaSTAT3

Tablica 7. Vrijednost korozijskog potencijala

Proces	E_{corr} vs SCE (mV)
40 V/10 min	-218
50 V/10 min	-236
60 V/10 min	-293

Negativne vrijednosti korozijskog potencijala ukazuju na mogućnost pojave korozije.

Postupak cikličke polarizacije se provodi kako bi se utvrdila sklonost lokalnoj koroziji. Na slici 37. su prikazani rezultati postupka.



Slika 37. Dijagram cikličke polarizacije

Iz dijagrama se može zaključiti da titanij nije sklon koroziji u procjepu te rupičastoj koroziji koje pripadaju lokalnoj koroziji, zato što je potencijal zaštite pozitivniji od potencijala pitinga. Najbolji se pokazao uzorak anodno oksidiran pri 50 V, što možemo povezati i sa najmanjom vrijednosti R_z .

7. ZAKLJUČAK

Titanij i njegove legure zahvaljujući svojim izrazito dobrim mehaničkim svojstvima imaju sve širu primjenu, od arhitekture, zrakoplova pa sve do medicine i nakita. Veliku prednost ima zbog svoje odlične otpornosti na koroziju. Brzim stvaranjem pasivnog oksidnog filma na površini metala sprječava nastanak oštećenja, uzrokovanih korozijom, u agresivnom okruženju. Iako visoka cijena ovog metala predstavlja problem, upotreba titanija je ponekad nužna.

Ti6Al4V je legura titanija koja se najviše ističe i čini polovicu proizvodnje titanija i njegovih legura. Eksperiment je proveden upravo na toj leguri. Na temelju provedenih ispitivanja s ciljem definiranja optimalnih parametara anodne oksidacije titanija može se zaključiti da:

- a) anodni oksidni sloj na leguri Ti6Al4V dobiven pri naponu od 50 V i vremenu oksidacije 10 minuta pokazuje najbolju otpornost prema lokalnoj koroziji (rupičasta i korozija u procjepu),
- b) oksidni sloj dobiven pri 50 V ima najmanju vrijednost srednjeg aritmetičkog odstupanja profila (Ra) i najmanju visinu profila (Rz), što rezultira najmanjom hrapavosti,
- c) energetska disperzivna spektroskopija pokazuje veliku čistoću sloja koji ima najveći udio TiO_2 uz zanemarive količine ugljika.

Zbog svoje dobre biokompatibilnosti i istaknutih mehaničkih svojstava, titanij s razlogom zovu materijalom budućnosti.

8. LITERATURA

- [1] Čorić, D.: Svojstva i primjena titana i njegovih legura (Prvi dio), Zavarivanje 59 5/6. 125 – 131. 2016.
- [2] Čorić, D.: Posebni metalni materijali – III Dio, (digitalni udžbenik), Fakultet Strojарstva i Brodogradnje, Zagreb, 2017.
- [3] Filetin, T., Kovačićek, F., Indolf, J.: Svojstva i primjena materijala, Fakultet strojарstva i brodogradnje, Zagreb, 2009.
- [4] Bišćan, V., Leutić, V.: Svojstva titana i njegovih legura, Stručni članak, Zagreb, 2012.
- [5] Čorić, D., Filetin, T.: Materijali u zrakoplovstvu, Fakultet strojарstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.
- [6] <https://www.intechopen.com/books/titanium-alloys-advances-in-properties-control/microstructure-and-mechanical-properties-of-high-strength-two-phase-titanium-alloys> (preuzeto 6.5.2020.)
- [7] Gojić, M.: Površinska obrada materijala, Metalurški fakultet, Zagreb, 2010.
- [8] <https://www.flickr.com/photos/paulslab/6971968353/in/photostream/> (preuzeto 6.5.2020.)
- [9] Ariyasu, N., Inagaki, I., Shirai, Y., Takechi, T.; Application and Features of Titanium for the Aerospace Industry, Nippon steel & sumitomo metal technical report No. 106, July 2014. <https://www.nipponsteel.com/en/tech/report/nssmc/pdf/106-05.pdf> (preuzeto 7.5.2020.)
- [10] <http://metalpedia.asianmetal.com/metal/titanium/application.shtml> (pristupljeno 7.5.2020.)
- [11] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1793> (pristupljeno 7.5.2020.)
- [12] <https://www.northsteel.com/2017/05/29/titanium-applications-chemical-industry/> (pristupljeno 7.5.2020.)
- [13] <https://www.tipoheatexchangers.com/titanium-tube-heat-exchangers-in-saudi-arabia/> (preuzeto 7.5.2020.)
- [14] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1299> (pristupljeno 8.5.2020.)
- [15] <https://www.guggenheim.org/press-release/guggenheim-museum-bilbao-celebrates-20th-anniversary-this-october> (preuzeto 8.5.2020.)

- [16] Šnajdar – Musa, M.: Razvoj titan – magnezij kompozita za biomedicinsku primjenu, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [17] <https://www.marle.fr/en/products> (preuzeto 8.5.2020.)
- [18] <https://uawildoleft.ru/tajne-i-mitovi/4663-karakterizacija-i-primjena-titana-i-legura-na.html> (pristupljeno 8.5.2020.)
- [19] <https://slikarskatehnologija.wordpress.com/2014/03/21/beli-pigmenti/> (pristupljeno 8.5.2020.)
- [20] Esih, I., Dugi, Z.: Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
- [21] Brkić, D.: Oštećenja zrakoplovnih konstrukcija uzrokovanih korozijom, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2008.
- [22] Begić – Hadžipašić, A., Malina, J., Malina, M.: Utjecaj vodika na krhkost modernih konstrukcijskih čelika dobivenih na CSP – postrojenju, Metalurški fakultet, Zagreb, 2008. str. 529
- [23] <https://www.besttechnologyinc.com/surface-finishing/titanium-anodizing-equipment/> (pristupljeno 18.5.2020.)
- [24] <https://www.titaniumfinishing.com/capabilities/titanium-anodize-functional/> (preuzeto 18.5.2020.)
- [25] <http://hr.tirods.com/news/titanium-anodization-27043048.html> (preuzeto 18.5.2020.)
- [26] Stupnišek-Lisac, E.: Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
- [27] Stojanović, I.: Utjecaj tehnoloških parametara na zaštitna svojstva vodorazrjedivih premaza, Doktorski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2011.
- [28] Židov, B.: Utjecaj emulzija na brzinu korozije čeličnog obratka, Diplomski rad, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2012.