

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mateo Ugarković

Zagreb, 2018.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentori:

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

Student:

Mateo Ugarković

Zagreb, 2018.

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

Zahvaljujem se svojoj mentorici prof.dr.sc. Vesni Alar na pomoći i savjetima prilikom izrade završnog rada i na tome što je vjerovala u mene čak i kad ja sam nisam.

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

Posebno se zahvaljujem obitelji i prijateljima na potpori prilikom studiranja.

Mateo Ugarković



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomске 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: **Mateo Ugarković** Mat. Br.:0035195779

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Utjecaj kloridnih iona na pasivitet Ti6Al4V legure u biološkom okolišu**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Influence of chloride ions on the passivity of Ti6Al4V alloy in the biological environment**

Opis zadatka:

Titanijeve legure su vrlo otporne prema korozivnom djelovanju agresivnih medija, stoga nalaze široku primjenu u području astronautike, industrije i medicine. Legura Ti6Al4V pokazala se vrlo uspješna kao zamjena za oštećene ili istrošene dijelove kostiju. Unatoč izvanrednim kemijskim i mehaničkim svojstvima Ti6Al4V legure pokazalo se da tijekom dugotrajne izloženosti materijala, tjelesnim tekućinama dolazi do polaganog prijelaza metalnih iona u biookoliš, što rezultira upalnim procesima tkiva.

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

U eksperimentalnom dijelu rada potrebno je elektrokemijskim metodama ispitati utjecaj kloridnih iona na formiranje pasivnih filmova na Ti6Al4V leguri u simuliranim fiziološkim otopinama (Hankovoj i Ringerovoj otopini) pri 36 °C. Analizirati rezultate, dati zaključak, navesti korištenu literaturu te eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
30. studenog 2017.

Rok predaje rada:
1. rok: 23. veljače 2018.
2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2018.
3. rok: 21. rujna 2018.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 26.2. - 2.3. 2018.
2. rok (izvanredni): 2.7. 2018.
3. rok: 24.9. - 28.9. 2018.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Vesna Alar

Predsjednik Povjerenstva:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	IV
POPIS OZNAKA	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD.....	1
2. TITAN I NJEGOVE LEGURE	2
2.1. Svojstva titana i titanovih legura.....	2
2.2. Postupci dobivanja titana	4
2.3. Legirni sustavi titana.....	6
2.3.1. Nelegirani (tehnički) titan	6
2.3.2. Alfa i približno alfa legure	7
2.3.3. Beta legure	8
2.3.4. Alfa + beta legure.....	9
2.4. Toplinska obrada titanovih legura.....	11
2.4.1. Rastopno žarenje i dozrijevanje	11
3. PRIMJENA TITANA I NJEGOVIH LEGURA.....	16
3.1. Primjena u kemijskoj industriji	16
3.2. Primjena u energetici	16
3.3. Primjena u zrakoplovstvu.....	17
3.4. Primjena u automobilskoj industriji.....	20
3.5. Primjena u brodogradnji.....	22
3.6. Primjena u arhitekturi.....	23
3.7. Primjena u sportskoj industriji	24
3.8. Titan kao nakit	25
3.9. Primjena u medicini	25
4. PRIMJENA TITANA I NJEGOVIH LEGURA U MEDICINI	27
4.1. Ljudsko tijelo kao biološko okruženje	27
4.2. Biokompatibilnost.....	28
4.3. Umjetni kuk.....	29
4.3.1. Dijelovi endoproteze umjetnog kuka	29
4.4. Dotrajalost, lom ili degradacija implantata	31
4.4.1. Operacijski uzroci	31
4.4.2. Materijalni uzroci.....	31
4.4.3. Greške u proizvodnji.....	31
5. EKSPERIMENTALNI DIO	33
5.1. Materijal uzorka	33
5.2. Metoda rada.....	34

5.3. Elektrokemijska ispitivanja.....	36
5.3.1. Određivanje korozijskog potencijala	36
5.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora	37
5.3.3. Ciklička polarizacija	38
5.4. Topografija površine	39
6. ZAKLJUČAK.....	41
LITERATURA.....	42
PRILOZI.....	43

POPIS SLIKA

Slika 1. Struktura čistog titana [1].....	2
Slika 2. Vlačna čvrstoća pri povišenim temperaturama [1]	3
Slika 3. Kristal titana dobiven van Arkel – de Boer postupkom [5]	6
Slika 4. Toplinsko očvrnuće $\alpha+\beta$ legura titana: 1. rastopno žarenje, 2. gašenje, 3. dozrijevanje, 4. hlađenje (zrak ili voda) [1]	12
Slika 5. Mikrostruktura titanovog martenzita [1].....	12
Slika 6. Utjecaj temperature na svojstva legure [1]	14
Slika 7. Konstrukcijski materijali zrakoplova Boeing 777 [1].....	17
Slika 8. Mlazni motor [1]	18
Slika 9. Primjeri primjene titan legura: a) lopatice ventilatora; b) precizno lijevani dijelovi helikoptera; c) precizno lijevana ispušna cijev; d) precizno lijevano kućište ventilatora plinske turbine [1]	19
Slika 10. Nosač motora zrakoplova A380 [1]	19
Slika 11. Blackbird SR – 71 [1]	20
Slika 12. Uisni sustav (lijevo) i dijelovi vozila izrađeni od titana (desno) [1]	21
Slika 13. Ispušni sustav [1]	21
Slika 14. Podmornica s trupom od titana [1].....	22
Slika 15. Karike i spojnice od titana [1].....	23
Slika 16. Guggenheim Museum u Bilbao – u [1].....	23
Slika 17. Muzej znanosti i IMAX centar u Glasgow – u [1].....	24
Slika 18. Palice za golf i oprema za pecanje [1]	25
Slika 19. Umjetni kuk [1].....	26
Slika 20. Prikaz umjetnog kuka [14]	30
Slika 21. OLYMPUS XRF uređaj	34
Slika 22. Komponente elektrokemijske ćelije.....	35
Slika 23. Ispitivanje u elektrokemijskoj ćeliji na sobnoj temperaturi (lijevo) i na 36 °C (desno).....	36
Slika 24. Rezultati mjerenja korozijskog potencijala na 22°C (lijevo) i 36°C (desno)	37
Slika 25. Dijagram linearne polarizacije za 22°C (lijevo) i za 36°C (desno)	38
Slika 26. Dijagram cikličke polarizacije za 22 °C (lijevo) i 36 °C (desno)	39
Slika 27. Površina legure nakon ispitivanja na 22 °C (gore) odnosno na 36 °C (dolje) sa uvećanjem 50x.....	40
Slika 28. Površina legure prije ispitivanja sa uvećanjem 50x	40

POPIS TABLICA

Tablica 1. Pregled komercijalnih razreda čistog titana [1].....	6
Tablica 2. Sastav i svojstva nekih α i približno α legura [6]	8
Tablica 3. Sastav i svojstva nekih β legura [6].....	9
Tablica 4. Sastav i svojstva nekih $\alpha+\beta$ legura [6].....	10
Tablica 5. Mehanička svojstva nekih precipitacijski očvrnutih legura titana [1].....	15
Tablica 6. Dimenzije uzorka	33
Tablica 7. Struktura materijala uzorka	33
Tablica 8. Podaci potrebni za unos u program SoftCorr III.....	36
Tablica 9. Korozijski potencijali	37
Tablica 10. Polarizacijski otpori.....	37
Tablica 11. Rezultati cikličke polarizacije	38

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
R_e	MPa	granica razvlačenja
R_M	MPa	vlačna čvrstoća
%	-	sadržaj legirnih elemenata
d	mm	promjer uzorka
l	mm	duljina uzorka
A_u	mm ²	površina uzorka uronjena u otopinu
EW	-	ekvivalentna masa uzorka
ρ	g/cm ³	gustoća uzorka
θ	°C	temperatura
E_{kor}	mV	korozijski potencijal
R_p	k Ω	polarizacijski otpor
I_{kor}	nA	struja korozije
v_{kor}	$\mu\text{m}/\text{god}$	brzina korozije

SAŽETAK

Ovaj rad sastoji se od dva dijela:

- Teoretskog
- Eksperimentalnog

U teoretskom dijelu opisana su svojstva titana i njegovih legura. Također, dan je pregled legiranih sustava, te su opisani postupci nastajanja čistog titana. Nadalje, spomenuta je i sve veća primjena titana i njegovih legura u industriji. Naglasak je stavljen na primjenu u medicini.

U eksperimentalnom dijelu ispitana je korozijska postojanost legure titana Ti6Al4V u simuliranom biološkom okolišu. Pokušao se utvrditi utjecaj kloridnih iona na stvaranje pasivnog filma na površini legure. Elektrokemijskim ispitivanjima ispitana je njena sklonost rupičastoj koroziji te je na kraju dan zaključak cijelog eksperimenta.

Ključne riječi: titan, legura, umjetni kuk, biokompatibilnost, rupičasta korozija

SUMMARY

This work consists of two parts:

- Theoretical
- Experimental

In the theoretical part, properties of titanium and his alloys are described. Also, an overview of the bonding systems is given with the description of the procedures needed to create pure titanium. Furthermore, the rising use of titanium and his alloys in the industry is mentioned. Emphasis is placed on the use of titanium in medicine.

In the experimental part, corrosion stability of the titanium alloy Ti6Al4V in a simulated biological environment was examined. It was tried to determine the influence of chloride ions on the creation of a pasive film on the surface of the alloy. Through electrochemical testing, the tendency of the alloy for pitting was examined. The conclusion of the experiment is given in the end.

Key words: titanium, alloy, artificial hip, biocompatibility, pitting

1. UVOD

U današnjem svijetu sve je bitnije konstantno razvijanje i primjena novih materijala. Kako vrijeme odmiče od njih se zahtijevaju sve bolja svojstva. Ovisno o primjeni, nastoje se dobiti velika čvrstoća i tvrdoća, povoljna žilavost, odlična korozijska postojanost i otpornost na trošenje. Iz tog razloga razvijaju se nove tehnologije koje će omogućiti bolja svojstva materijala. Tehnologije poput raznih toplinskih obradbi, postupaka prevlačenja i postupaka elektrokemijske zaštite. Bolja svojstva se čak pokušavaju dobiti i u postupcima praoblikovanja poput lijevanja kako bi se smanjila potreba za njima kasnije. Nadalje, u tu svrhu materijali se legiraju raznim legirnim elementima. Time se smanjuju njihovi nedostaci i u konačnici dobivaju željene karakteristike materijala.

No, u stvarnosti ne postoje savršeni materijali koji će svojim karakteristikama zadovoljiti sve zahtjeve primjene. Većina tih materijala podložna je trošenju. Ono se ne može izbjeći, ali se može u određenoj mjeri smanjiti primjenom raznih postupaka zaštite (prevlačenje). Postoje mnogi mehanizmi trošenja, a jedan od opasnijih je korozija. Nju karakterizira izrazito nepovoljno djelovanje okoline na materijal pri čemu materijal otpušta čestice spojeva ili se na njemu talože u slojevima. Iz tog razloga nastoje se razviti materijali sa što većom korozijskom postojanošću.

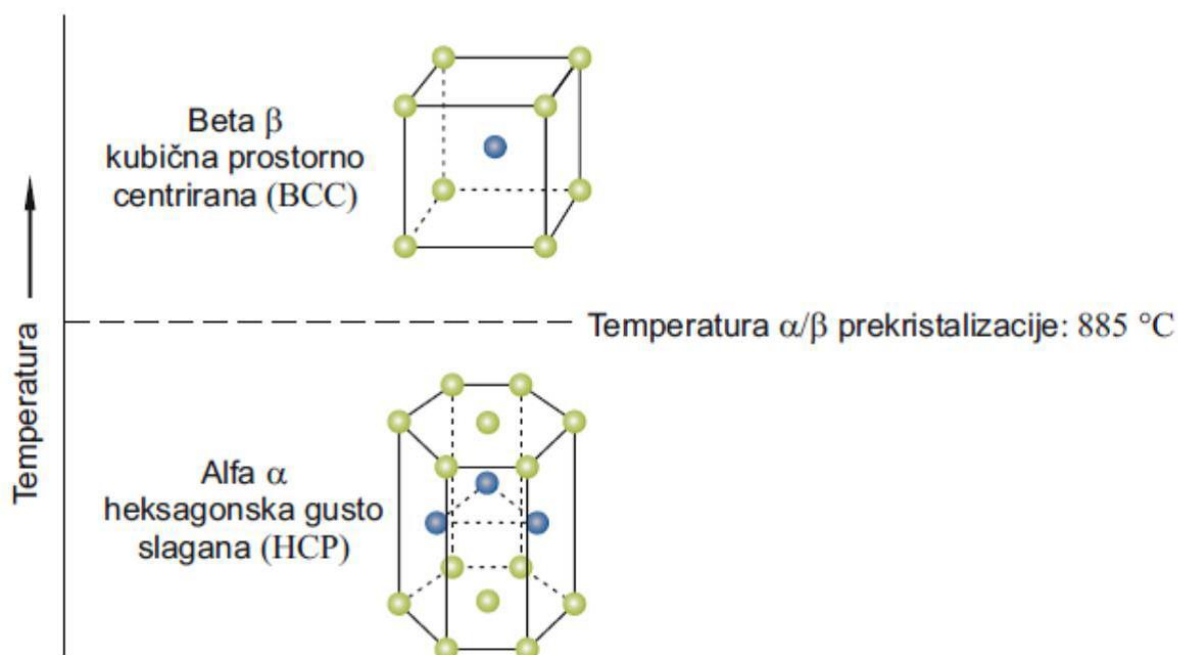
U primjenama poput zrakoplovne industrije ili medicine odabir materijala je izrazito bitan. Krivi odabir mogao bi značiti havariju i imati nepovoljne posljedice na ljudski organizam. Iz tog razloga materijali u pitanju prolaze rigorozna ispitivanja kako bi se utvrdila njihova adekvatnost. Naravno u obzir se treba uzeti i sama cijena materijala, te će u konačnici odabir biti kompromis između traženih svojstava i troškova.

2. TITAN I NJEGOVE LEGURE

Titan i njegove legure sve su zastupljeniji metalni materijali, što mogu zahvaliti brojnim odličnim svojstvima. To su primjene kod kojih dolaze do izražaja njihove jedinstvene karakteristike, a to su prvenstveno odlična otpornost na koroziju i veoma čvrsta struktura [1].

2.1. Svojstva titana i titanovih legura

Titan je polimorfan metal koji posjeduje alotropske modifikacije kristalne rešetke. Na sobnoj temperaturi ima gusto slaganu heksagonsku kristalnu rešetku (HCP), α – titan, koja na temperaturi 885 °C prelazi u kubičnu prostorno centriranu rešetku (BCC), β – titan, koju zadržava do tališta. Slika 1. prikazuje kristalnu strukturu čistog titana.

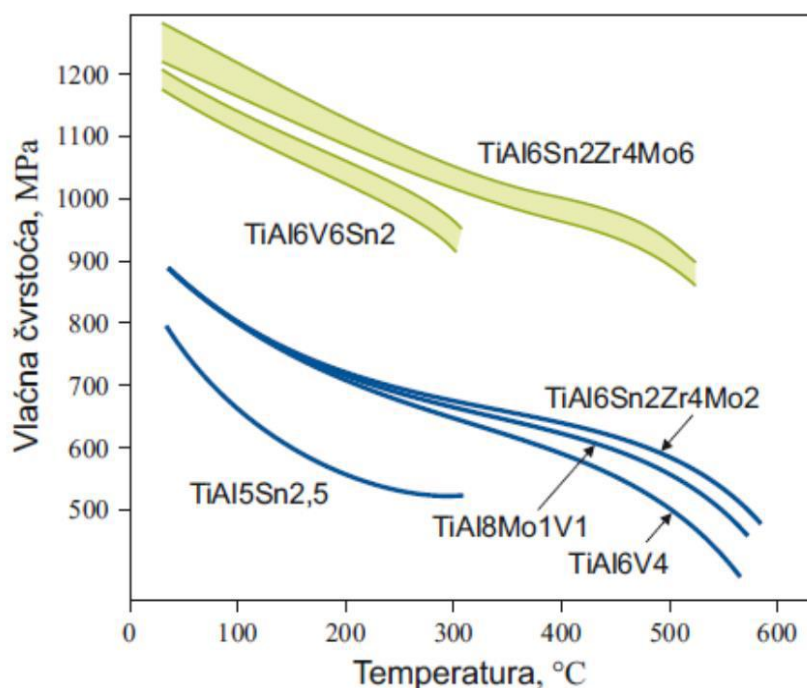


Slika 1. Struktura čistog titana [1]

Osnovni razlozi primjene titana jesu [1]:

- Visoka čvrstoća – vrijednosti vlačne čvrstoće kao i granice razvlačenja su vrlo visoke osobito kod toplinski obradljivih precipitacijski očvršćenih legura.

- Relativno niska gustoća – s gustoćom od oko 4500 kg/m^3 titanove legure dvostruko su lakše od čelika i niklovi superlegura što im daje odličan omjer čvrstoće i gustoće.
- Visoka specifična čvrstoća – visoka čvrstoća u odnosu na masu omogućuje titanovim legurama da supstituiraju čelik u mnogim primjenama gdje je odlučujuća čvrstoća i dobra lomna žilavost. Visoku specifičnu čvrstoću zadržavaju u širokom rasponu temperatura od -200 do $550 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Visoka dinamička izdržljivost – Ti – legure imaju mnogo bolju dinamičku izdržljivost od Al – legura .
- Toplinska stabilnost – legure titana postoje su do temperatura $315 \text{ }^\circ\text{C}$ odnosno $600 \text{ }^\circ\text{C}$, ovisno o tipu legure.



Slika 2. Vlačna čvrstoća pri povišenim temperaturama [1]

Na slici 2. je vidljivo da se vlačna čvrstoća smanjuje s porastom temperature.

- Korozijska postojanost – korozijska otpornost titanovih materijala znatno je bolja od aluminijevih i čeličnih legura. Titanove legure visoko su postojane u različitim agresivnim medijima kao što su kloridne otopine, morska voda i kiseline. To zahvaljuju vrlo stabilnoj i postojanoj oksidnoj prevlaci koja nastaje na površini metala u oksidirajućoj okolini.

- Odlična biokompatibilnost – titan i njegove legure otporne su na djelovanje tjelesnih tekućina što im daje značajnu prednost u medicini.
- Dobra otpornost na puzanje – određene legure titana posjeduju znatnu otpornost na puzanje.

Titan je nemagnetičan i vrlo dobro provodi toplinu. Njegov koeficijent toplinske rastezljivosti niži je od onog za čelik i duplo manji od aluminijevog što jamči visoku dimenzijsku stabilnost dijelova od titana [1].

Neke legure titana s heksagonskom kristalnom strukturom zadržavaju dobru žilavost i pri niskim temperaturama. Nema prijelazne temperature žilavosti (α – legure) [1].

Modul elastičnosti titanovih materijala kreće se u rasponu od 100 GPa do 120 GPa ovisno o sastavu i procesu preradbe i u većini konstrukcijskih primjena krutost je zadovoljavajuća. Dijelovi od titana pokazuju veću krutost od aluminijevih, ali su u usporedbi s čelikom elastičniji [1].

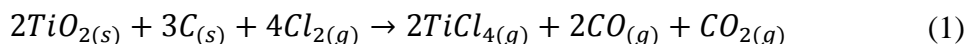
Sposobnost hladnog oblikovanja je ograničena i ako se zahtijevaju veći stupnjevi deformacije potrebno je međuzarenje. Pri višim temperaturama oblikovljivost je bolja, ali se pritom ne smije prijeći 950 °C zbog velikog afiniteta titana prema kisiku, vodiku, dušiku i ugljiku. Pri toplinskoj obradi ili tijekom deformiranja na zraku površina se prekriva oksidnom prevlakom koju je potrebno naknadno mehanički ukloniti. Zato se sitni dijelovi toplinski obrađuju u vakuumu ili zaštitnoj atmosferi inertnog plina [1].

Titan je teško obradiv odvajanjem čestica jer je vrlo žilav pa se lijepi, a postoji i opasnost od zapaljenja strugotine [1].

Cijena titana je visoka zbog izrazite reaktivnosti i visoke temperature tališta (1670 °C). Proizvodni troškovi i naročito troškovi prerade danas su još uvijek vrlo visoki, što djelomično ograničava primjenu [1].

2.2. Postupci dobivanja titana

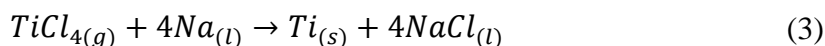
Danas se za dobivanje čistog titana koristi titanov (IV)-klorid (TiCl_4), koji se reducira do metala zagrijavanjem s metalnim magnezijem pri visokoj temperaturi (1300°C). Kao sirovina upotrebljava se rutil ili ilmenit koji se zagrijava s ugljikom do 900°C u struji klora pri čemu nastaje titanov(IV)-klorid [2]:



Plinoviti se $TiCl_4$ odvaja od smjese CO i CO_2 hlađenjem i ukapljivanjem. Po potrebi se pročišćava frakcijskom destilacijom. Pročišćeni se $TiCl_4$ pri temperaturi $800\text{ }^\circ\text{C}$ u atmosferi argona reducira rastaljenim magnezijem u elementarni titan [2]:



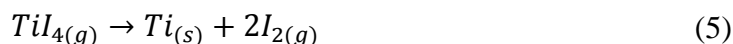
Ohlađena smjesa izvadi se iz reaktora, a magnezij i magnezijev(II)-klorid odvoje od titana otapanjem u razrijeđenim kiselinama ili destilacijom u vakuumu. Redukcija $TiCl_4$ provodi se pomoću rastaljenog natrija [2]:



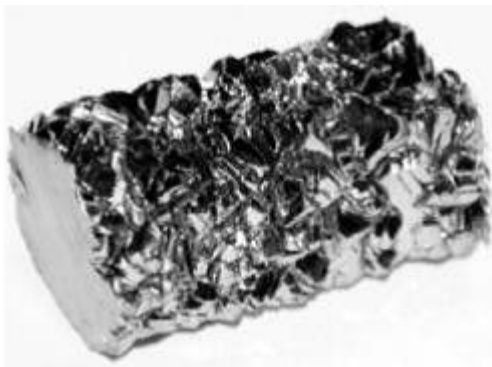
Također je moguće dobiti metal u obliku praha zagrijavanjem titanovog dioksida s kalcijevim hidridom [3]:



Čisti titan može se dobiti i termičkim raspadom pare titanovog(IV)-jodida [3]:



U tu svrhu primjenjuje se van Arkel – de Boer postupak. Smjesa titanova praha i joda se zagrijava na $500\text{ }^\circ\text{C}$ u vakuumiranoj posudi sličnoj volframovoj žarulji, pri čemu nastaje titanov(IV)-jodid koji hlapi i raspada se na tankoj volframovoj žici u obliku štapa [4]. Ovim procesom dobiveni titan prikazan je na slici 3.



Slika 3. Kristal titana dobiven van Arkel – de Boer postupkom [5]

2.3. Legirni sustavi titana

2.3.1. Nelegirani (tehnički) titan

Nelegirani titan je tvrd, sjajan, srebrnkast metal koji je otporan na koroziju zbog sloja oksida koji se stvara na površini. Tehnički titan je otporan na mnoge kiseline (osim HF, H₃PO₄ i koncentrirane H₂SO₄) i lužine te se najčešće koristi u primjenama koje zahtijevaju antikoroziivnost, posebno u slučajevima kada čvrstoća materijala nije od presudne važnosti [1]. Granica razvlačenja nelegiranog titana kreće se u granicama od 170 do 480 MPa kao rezultat varijacija intersticijskih elemenata među kojima važnu ulogu imaju kisik i željezo. Tablica 1. prikazuje neke komercijalne razrede čistog titana.

Tablica 1. Pregled komercijalnih razreda čistog titana [1]

Oznaka	R_e , MPa	R_m , MPa	Maks. sadržaj nečistoća, %					Sadržaj legirnih 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	0,30	0,25	-	-	-	-	-
ASTM razred 3	380	450	0,05	0,08	0,015	0,30	0,35	-	-	-	-	-
ASTM razred 4	480	550	0,05	0,08	0,015	0,50	0,40	-	-	-	-	-
ASTM razred 7	280	340	0,03	0,08	0,015	0,30	0,25	-	-	-	-	-
ASTM razred 11	170	240	0,03	0,08	0,015	0,20	0,18	-	-	-	-	-

Visoka topljivost intersticijskih elemenata kisika i dušika čine titan jedinstvenim među metalima ali stvara i poteškoće zbog oksidacije kod zagrijavanja, ali i otvrdnuća površine koje je posljedica difuzije kisika i dušika u površinske slojeve. Pri tom se formira površinski otvrdnut α – sloj koji se mora ukloniti nekim od mehaničkih postupaka zato što smanjuje dinamičku izdržljivost i duktilnost [1].

Legirni elementi imaju važnu ulogu u mikrostrukturi i svojstvima Ti – legura. Legiranjem se tvore intersticijski i supstitucijski kristali mješanci, a deformirana kristalna rešetka rezultira povećanom čvrstoćom. Titanove legure općenito se klasificiraju prema sadržaju α i β faze u njihovoj mikrostrukturi na sobnoj temperaturi. Razlikuju se α , približno α , $\alpha+\beta$ i β legure. Dodatkom legirnih elemenata mijenjaju se udjeli α i β faze kao i temperature α/β prekrystalizacije. Elementi koji povisuju temperaturu α/β prekrystalizacije kroz stabilizaciju α faze nazivaju se α stabilizatorima i uključuju Al, O, N i C. Elementi koji snižavaju temperaturu α/β prekrystalizacije i time stabiliziraju β fazu pri nižim temperaturama poznati su kao β stabilizatori. β stabilizatori se dijele na β izomorfne elemente (Mo, V, Nb i Ta) koji imaju visoku topivost u titanu i β eutektoidne elemente (Mn, Cr, Si, Fe, Co, Ni i Cu) ograničene topivosti koji formiraju intermetalne spojeve. Kositar i cirkonij smatraju se neutralnim elementima jer oni niti povećavaju niti snižavaju temperaturu α/β prekrystalizacije, no budući da pridonose čvrstoći, često se koriste kao legirni elementi [1].

Kako samo ime ukazuje α legure ne sadrže β fazu, dok približno α legure sadrže najvećim dijelom α fazu uz tek neznatnu količinu β . Dvofazne $\alpha+\beta$ legure predstavljaju kompromis između mono faznih α i β legura. One su toplinski očvrstljive i oblikovljive deformiranjem, a mogu se i zavarivati iako se pri zavarivanju mogu javiti određene poteškoće. β legure većinom sadrže β fazu uz tek mali udio α faze [1].

2.3.2. Alfa i približno alfa legure

α i približno α legure nisu toplinski očvrstljive, otežano su hladno oblikovljive i dobro zavarljive, osrednje su čvrstoće i dobre lomne žilavosti te vrlo dobro postoje prema puzanju u području temperatura 315 do 590 °C. Ove su legure prvenstveno namijenjene uporabi pri povišenim temperaturama premda se dobro ponašaju i pri niskim temperaturama zahvaljujući

heksagonskoj gusto slaganoj strukturi (HCP) koja jamči žilavost i čvrstoću i pri sniženim temperaturama [1].

Ova skupina legura sadrži aluminij kao glavni legirni element koji snažno djeluje na porast čvrstoće [1].

Jedina prava komercijalno dostupna α legura je TiAl5Sn2,5. Glavna su joj obilježja oksidacijska i korozijska postojanost, te odlična svojstva pri niskim temperaturama zahvaljujući HCP strukturi [1].

Ostale komercijalno dostupne legure ove skupine su približno α legure koje sadrže 5 – 8 % Al, uz dodatak Zr i Sn te nekih β stabilizatora koji uzrokuju pojavu malih količina β faze u α matrici. Ove su legure većinom α fazne tako da se više ponašaju kao α nego $\alpha+\beta$ legure. Približno α legure zadržavaju mehaničku otpornost pri povišenim temperaturama i najbolje su otporne puzanju od svih titanovih legura te se najčešće rabe u visokotemperaturnim primjenama [1].

Tablica 2. Sastav i svojstva nekih α i približno α legura [6]

Vrsta legure	R_p 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
TiAl6Sn2Zr4Mo2	830	900	0,05	0,05	0,0125	0,25	0,15	6	2	4	2	0,08 Si
TiAl6Nb2Ta1Mo0,8	690	790	0,02	0,03	0,0125	0,12	0,10	6	-	-	1	2 Nb, 1 Ta
TiAl2,25Sn11Zr5Mo1	900	1000	0,04	0,04	0,008	0,12	0,17	2,25	11	5	1	0,2 Si
TiAl5,8Sn4Zr3,5Nb0,7Mo0,5Si0,35	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

U tablici 2. može se vidjeti sastav i svojstva nekih α legura.

2.3.3. Beta legure

β legure sadrže visok udio β faze prostorno centrirane kubične rešetke. Time se znatno povećava njihova osjetljivost na toplinsku obradu, postiže bolja duktilnost i žilavost u žarenom stanju te znatno bolja oblikovljivost u odnosu na α i $\alpha+\beta$ legure. β legure su visoko

prokaljive, dobro zavarljive, pokazuju visoku lomnu žilavost i dobru otpornost rastu napukline, ali su ograničeno primjenjive pri povišenim temperaturama zbog opasnosti od puzanja [1].

β legure postižu visoku čvrstoću toplinskom obradom, naročito u hladno očvrstnutom stanju. Toplinsko očvrstnuće ostvaruje se kroz postupak rastopnog žarenja i dozrijevanja. Glavni nedostatak ovih legura je krhkost pri niskim temperaturama te povišena gustoća zbog sadržaja Cr, Mo, V i Nb koji se dodaju radi stabilizacije β faze [1].

β legure poput TiV10Fe2Al3, TiV15Al3Cr3Sn3 i TiMo15Al3Nb2,7Si0,25 jesu visokočvrste legure s čvrstoćom do 1380 MPa za toplinski očvrstnuto stanje. Unatoč visokoj čvrstoći one su otporne na napetosnu koroziju. Legura TiV10Fe2Al3 pokazuje odličnu dinamičku izdržljivost i visoku žilavost te umjerenu otpornost prema rastu napukline [1].

Ti Mo15Al3Nb2,7Sn0,25 legura je specijalno razvijena radi oksidacijske postojanosti na temperaturama do 650 °C i namijenjena je izradi metalnih matrica kompozita za visoke temperature. Mada je to β legura, ona ima prihvatljivu otpornost na puzanje, bolju nego TiAl6V4 legura. To je jedina Ti – legura otporna na hidraulična ulja koja se primjerice rabe u komercijalni zrakoplovima. Ovakva kombinacija svojstava omogućuje primjene na ispušnom sustavu motora. Danas se razmatra i modifikacija legure, koja ne bi sadržavala aluminij i koja bi se koristila u protetičke svrhe kao zamjena za kost [1].

Tablica 3. Sastav i svojstva nekih β legura [6]

Vrsta legure	R_e , MPa	R_m , MPa	Maks. sadržaj nečistoća, %					Sadržaj legiranih 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	-	-	-	10 V
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

Tablica 3. prikazuje sastav nekih β legura.

2.3.4. Alfa + beta legure

Ove legure predstavljaju glavni dio proizvodnje titanovih materijala. $\alpha+\beta$ legure posjeduju najbolju kombinaciju mehaničkih svojstava i primjenjive su pri temperaturama od 315 do 400 °C. Ove legure nemaju tako dobra svojstva pri povišenim temperaturama kao α i približno α legure tako da se mogu samo kratkotrajno izlagati povišenim temperaturama premda nisu otporne na puzanje. $\alpha+\beta$ legure su općenito toplinski obradive, očvrstljive rastopnim žarenjem i dozrijevanjem, do umjereno visokih čvrstoća [1].

Najvažnija $\alpha+\beta$ legura je TiAl6V4 koja se proizvodi u količini jednakoj svim ostalim titanovim materijalima uključujući i čisti titan. Ta legura sadrži 90% Ti, 6% Al i 4% V. Razvijena je 50 – ih godina prošlog stoljeća i ima odlična mehanička svojstva te dobru obradivost. Iz navedenih razloga TiAl6V4 standardna je legura s kojom se uspoređuju ostale Ti – legure. Ova legura koristi se u izradi diska i lopatica plinske turbine mlaznog motora te elementa okvira zrakoplova. TiAl6V4 legura može se toplinski obraditi na jedan od sljedećih načina [1]:

- Meko žarenje – mekim žarenjem se postiže vlačna čvrstoća od približno 900 MPa, dobra otpornost na umor, osrednja lomna žilavost i umjerena brzina rasta napukline.
- Rekristalizacijsko žarenje – koristi se za dijelove koji zahtijevaju povećanu otpornost na pojavu oštećenja. Njime se neznatno snižava čvrstoća i dinamička izdržljivost, a poboljšava lomna žilavost i usporava brzina rasta napukline.
- Betatizacijsko žarenje – betatizacijsko žarenje se primjenjuje u slučaju kada je potrebno maksimalno povećati lomnu žilavost i usporiti rast napukline. Međutim, betatizacijsko žarenje značajno smanjuje vrijednost dinamičke izdržljivosti.
- Rastopno žarenje i dozrijevanje – rastopno žarenje i dozrijevanje osigurava maksimalnu čvrstoću tako da se ova obrada koristi za dijelove koji zahtijevaju vlačnu čvrstoću 1100 MPa i veću.

TiAl6V4 ELI legura s niskim sadržajem kisika ima visoku lomnu žilavost i namijenjena je primjenama za lomno kritične elemente te u primjenama pri niskim temperaturama. ELI legure općenito posjeduju oko 25 % veću lomnu žilavost, ali su manje čvrstoće od komercijalnih titanovih legura [1].

U tablici 4. navedene su neke $\alpha+\beta$ legure i njihova svojstva.

Tablica 4. Sastav i svojstva nekih $\alpha+\beta$ legura [6]

Vrsta legure	R_p , MPa	R_m , MPa	Maks. sadržaj nečistoća, %					Sadržaj legiranih 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
TiAl6Sn2Zr4Mo6	1100	1170	0,04	0,04	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	0,30	0,12	3	-	-	-	2,5 V
TiAl4Mo4Sn2Si0,5	960	1100	0,04	0,02	0,0125	0,20	0,14	4	2	-	4	0,5 Si

2.4. Toplinska obrada titanovih legura

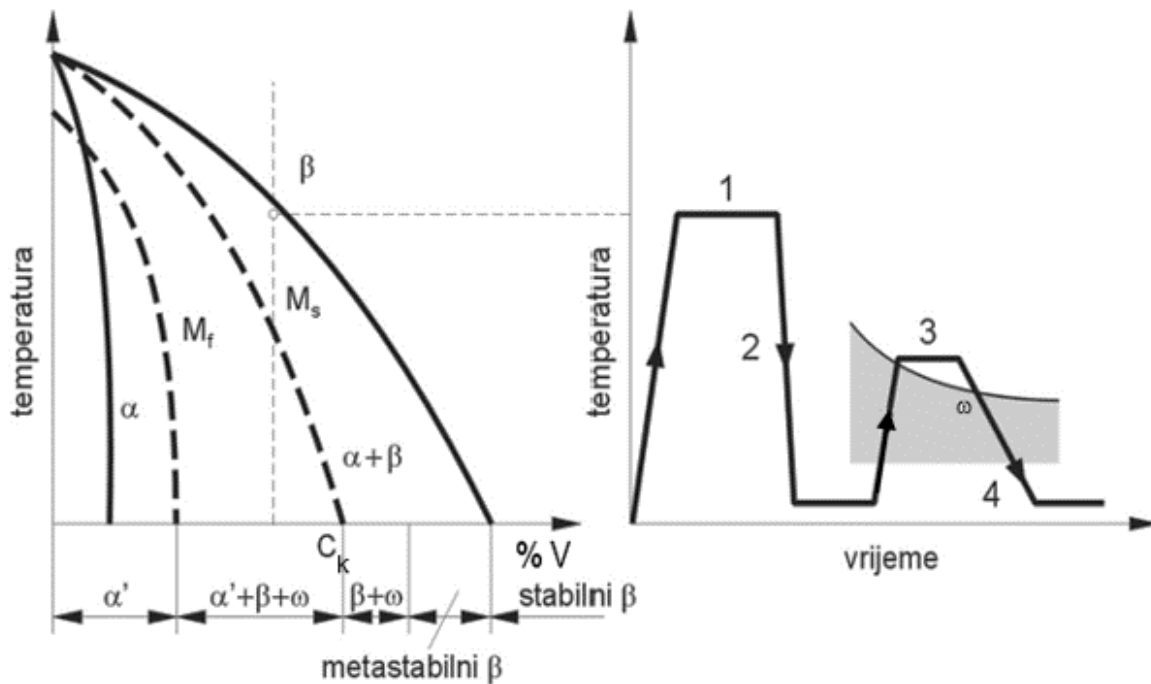
Toplinska obrada titanovih legura uključuje različite postupke žarenja: žarenje za smanjenje zaostalih naprezanja, meko žarenje, žarenje na dupleks strukturu, rekristalizacijsko žarenje, betatizacijsko žarenje te rastopno žarenje i dozrijevanje [1].

U nastavku će biti pobliže objašnjeno rastopno žarenje i dozrijevanje.

2.4.1. Rastopno žarenje i dozrijevanje

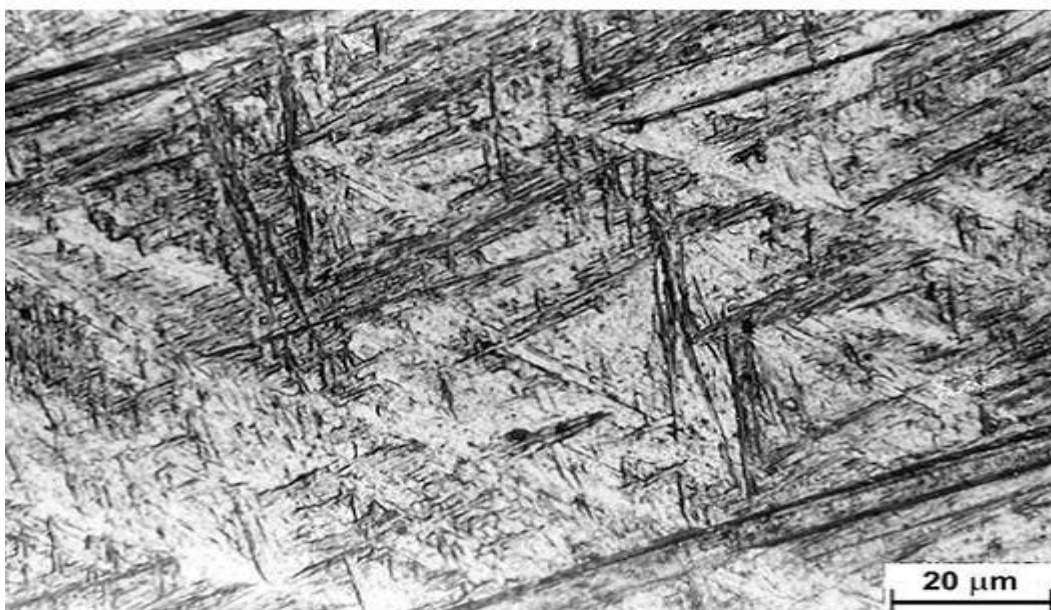
Ova se obrada primjenjuje za $\alpha+\beta$ i β legure s ciljem povećanja njihove čvrstoće. Rastopnim žarenjem se postiže β fazna mikrostruktura koja se brzim ohlađivanjem održava na sobnoj temperaturi i potom dozrijeva kako bi se potaknulo izlučivanje sitnih precipitata α faze unutar β matrice koji otežavaju gibanje dislokacija i povisuju čvrstoću [1].

$\alpha+\beta$ legure se rastopno žare u blizini temperature α/β prekrystalizacije. Na toj temperaturi visoko u dvofaznom $\alpha+\beta$ području udio β faze je velik, a α faze malen. Za maksimalnu čvrstoću žariti se mora 10 do 65 °C ispod temperature prekrystalizacije. Većina $\alpha+\beta$ legura zahtijeva gašenje u vodi dok je legure bogatije β stabilizatorima dovoljno hladiti na zraku da bi se β faza očuvala do sobne temperature [1]. Ovisno o sastavu legure i njenim pretvorbenim temperaturama β faza se može i djelomično ili potpuno transformirati u igličastu α' strukturu po mehanizmu martenzitne pretvorbe. Na slici 4. prikazan je ciklus toplinskog očvršnuća legura titana.



Slika 4. Toplinsko očvršnuće $\alpha+\beta$ legura titana: 1. rastopno žarenje, 2. gašenje, 3. dozrijevanje, 4. hlađenje (zrak ili voda) [1]

Titanov martenzit prikazan na slici 5. nije nalik izrazito tvrdom i čvrstom martenzitu koji nastaje kod čelika već je to relativno mekana i prezasićena faza [1].



Slika 5. Mikrostruktura titanovog martenzita [1]

Pretvorba u martenzitnu (igličastu) α' fazu nastupa kod legura sa sadržajem vanadija ispod kritičnog. Gašenjem se javlja martenzitna transformacija [1]:



Naknadnim zagrijavanjem (dozrijevanjem) dolazi do precipitacije β čestica iz prezasićenog martenzita [1]:



β precipitati povećavaju čvrstoću u odnosu na martenzit, suprotno onome kod popuštanja čelika [1].

Ako je M_f temperatura (temperatura završetka β/α' prekrystalizacije) iznad sobne, tada se sva β faza neće transformirati u α' fazu već se gašenjem javlja i određena količina metastabilne β faze. Gašenjem legure s udjelom vanadija većim od kritičnog ne dolazi do martenzitne pretvorbe jer se ne postiže M_s temperatura tako da mikrostruktura ostaj sačinjena od prezasićenih β mješanaca [1]:



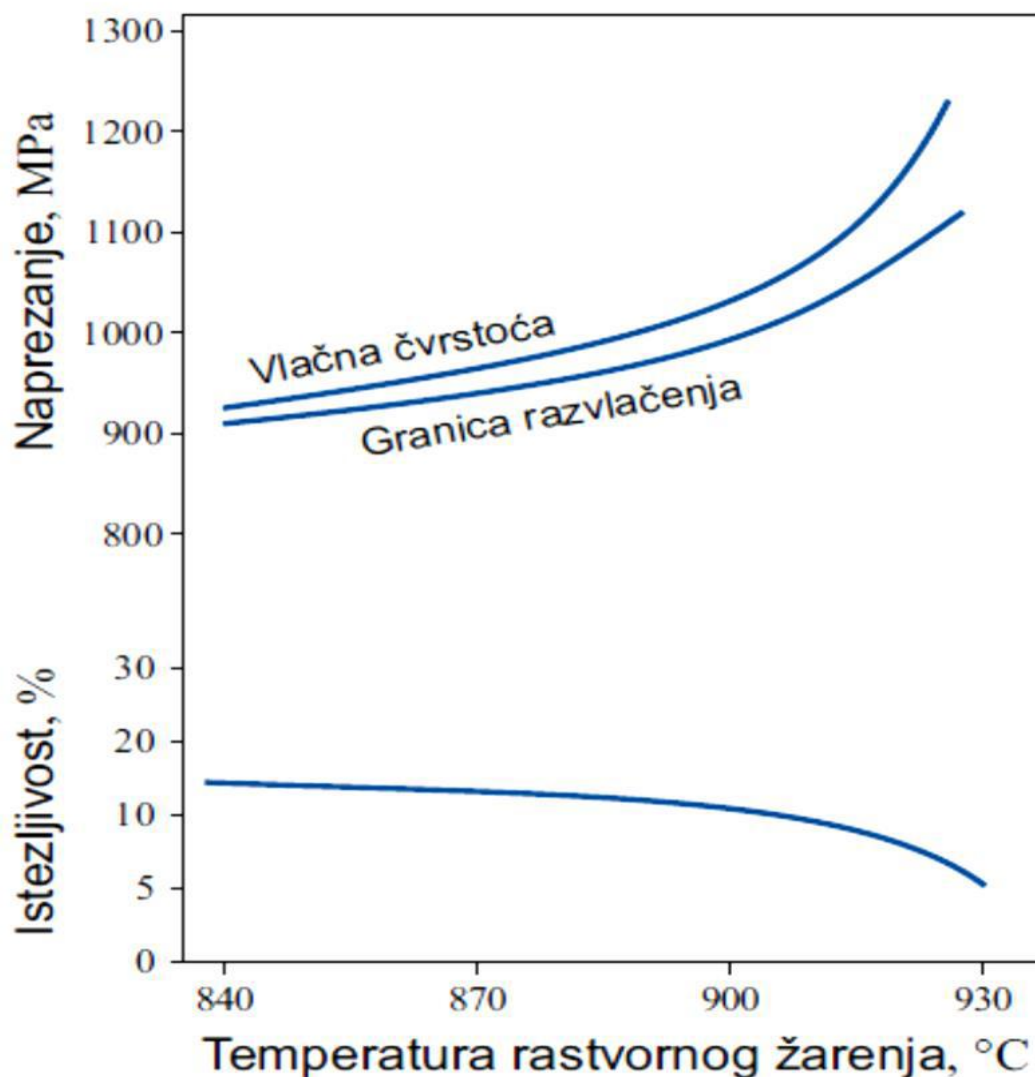
Dozrijevanjem se, iz prezasićenog β mješanca, izlučuju α precipitati [1]:



Time se povisuje čvrstoća i lomna žilavost legure.

U tom području koncentracija odvija se brza promjena stanja koja može dovesti do stvaranja metastabilne ω faze. ω faza može nastati pri gašenju ili naknadnom dozrijevanju. Ovu fazu svakako treba izbjeći zbog pojave velike krhkosti [1].

Tipična obrada za TiAl6V4 uključuje rastopno žarenje na temperaturi 905 do 925 °C, ohlađivanje u vodi i potom dozrijevanje na 540 °C u trajanju od nekoliko sati uz naknadno hlađenje na zraku [1]. Na slici 6. vidi se utjecaj temperature rastopnog žarenja na čvrstoću i duktilnost dozrijevanje TiAl6V4 legure.



Slika 6. Utjecaj temperature na svojstva legure [1]

Ta legura kao i druge legure s niskim sadržajem β stabilizatora mora se nakon rastopnog žarenja brzo gasiti da bi postigla željenu čvrstoću. U rastopno žarenom stanju ova legura se ponekad preozrijeva radi povećanja lomne žilavosti i dimenzijske stabilnosti na račun djelomičnog žrtvovanja čvrstoće [1].

Komercijalne β legure se žare iznad temperature α/β prekrystalizacije i dostupne su već u rastopno žarenom stanju s potpuno β faznom mikrostrukturom. Ako se želi povisiti čvrstoća potrebno je samo dozrijevati na temperaturama od 450 do 650 °C kada α faza precipitira u obliku fino dispergiranih čestica unutar β matrice. Tako obrađene postižu čvrstoće usporedive ili bolje od $\alpha+\beta$ legura [1].

Iz tablice 5. se mogu vidjeti svojstva nekih očvrnutih legura titana.

Tablica 5. Mehanička svojstva nekih precipitacijski očvrnutih legura titana [1]

Vrsta legure	Stanje	R_e , MPa	R_m , MPa	E , GPa	A , %	Z , %
$\alpha+\beta$ legure						
TiAl6V4	žareno	830	900	113,7	14	30
	RZD*	1100	1180	113,7	10	25
TiAl6Sn6V2	žareno	1000	1035	110,3	14	30
	RZD*	1170	1275	110,3	10	20
TiAl6Sn2Zr4Mo6	žareno	1055	1170	113,7	-	-
	RZD*	1170	1300	113,7	10	23
TiAl6Sn2Zr2Mo2Cr2	žareno	965	1035	122	-	-
	RZD*	1137	1275	122	11	33
β legura						
TiV15Al3Cr3Sn3	žareno	770	785	-	22	-
	RZD*	985	1096	-	12	-

*RZD – rastopno žareno i dozrijevano

3. PRIMJENA TITANA I NJEGOVIH LEGURA

Titan i njegove legure dokazano su tehnički superiorni konstrukcijski materijali. Glavna je prednost titana i njegovih legura što su vrlo čvrste, imaju malu gustoću, otporne su na koroziju i kompatibilne s novim kompozitnim materijalima. Nedostatak je njihova visoka cijena. Zbog svega navedenog najviše se koriste u zrakoplovnoj industriji i proizvodnji različitih projektila [1].

Titan kod niskih temperatura tvori na površini tanki oksidni sloj, slično kao kod Al i Mg. Ovaj sloj daje titanu odličnu korozijsku otpornost na slane i kisele medije [7].

Male vrijednosti koeficijenta linearnog istezanja i koeficijenta toplinske vodljivosti imaju za posljedicu relativno male zaostale deformacije nakon zavarivanja [7].

3.1. Primjena u kemijskoj industriji

Titan se prvi put u kemijskoj industriji koristi u 60 – im godinama prošlog stoljeća, prvobitno i uglavnom za dijelove namijenjene za kontrolu procesa u oksidirajuće kloridnom okruženju. Danas se također koristi tamo gdje ima utjecaja drugih agresivnih medija kao što su kiseline, vlažni brom i aceton. Nadalje, titan je vrlo stabilan prema mravljoj kiselini, limunskoj, vinskoj, stearinskoj i taninskoj kiselini, a može se koristiti za opremu za rukovanje s organskim kiselinama miješanim s neorganskim otopinama i solima. Bazna sredina do pH 12 i 75°C obično ne predstavlja problem za titan. Međutim u prisustvu galvanske veze pri temperaturama iznad 75 °C i pH manjoj od 3 ili većoj od 12, atomski vodik može reagirati s aktivnijim materijalom u kontaktu što uzrokuje vodikovu krhkost. Nadalje, mogu se pojaviti pukotine usred naponske korozije kada je titan izložen utjecaju metilnog alkohola sa sadržajem vode manjim od 1,5 % [8].

Obično, titan se primjenjuje u slučajevima kada nehrđajući austenitni čelici ne osiguravaju dovoljnu korozijsku postojanost. U kemijskoj procesnoj industriji titan se upotrebljava za posude, separatore, pumpe, izmjenjivače topline, cijevi, rezervoare, hladnjake, isparivače, tlačne reaktore itd. [8].

3.2. Primjena u energetici

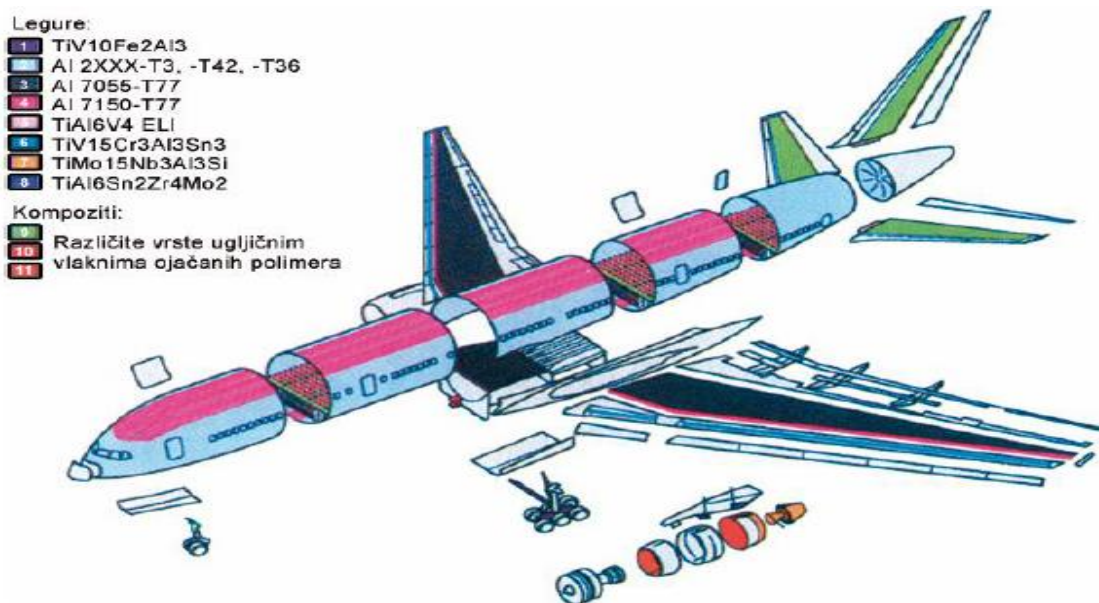
Znatan dio izgubljenog vremena u elektranama za proizvodnju energije može se direktno odnositi na propuste komponenata parne turbine.

Od tih propusta većina se javlja u parnim turbinama niskog pritiska prvenstveno zbog pare i vlage gdje je tranzicijska zona u posljednja dva para lopatica. Visoka radna naprežanja, materijali slabo otporni na koroziju i agresivna radna okruženja jedni su od uzročnika propusta. U 1980 – im godinama u SAD – u na parnim turbinama došlo je do prve probe zamjene 12Cr čelika sa Ti6Al4V što se pokazalo vrlo uspješno. Stoga, legure titana danas se sve više koriste za lopatice modernijih parnih turbina. Primarni razlozi su smanjenje težine blizu 60 % u odnosu na čelične lopatice i visoke otpornosti na oksidne i kloridne kiseline, korozijski zamor i naponsku koroziju [8].

3.3. Primjena u zrakoplovstvu

Ti - legure u zrakoplovstvu često supstituiraju čelik i Ni – legure zato što njihova primjena rezultira smanjenjem mase u slučaju visoko opterećenih dijelova izloženih niskim i povišenim temperaturama [1].

Široka uporaba titana započela je primjenom u prvim svemirskim letjelicama Apollo i Mercury nakon čega se nastavila u vojne svrhe i kroz programe NASA – e. Iako su ovi materijali većinom zastupljeni u vojnim letjelicama danas se uspješno rabe i u izradi civilnih zrakoplova. Tako je primjerice Boeing 747 – 100 građen od samo 2,6 % titanovih legura, dok noviji Boeing 777 (slika 7.) sadrži već oko 10 % materijala od titana [1].



Slika 7. Konstrukcijski materijali zrakoplova Boeing 777 [1]

Titanove legure masovno se koriste u motorima komercijalnih putničkih zrakoplova, čineći 20 do 30 % njegove mase, naročito kada je riječ o niskotlačnom i visokotlačnom kompresoru [1].

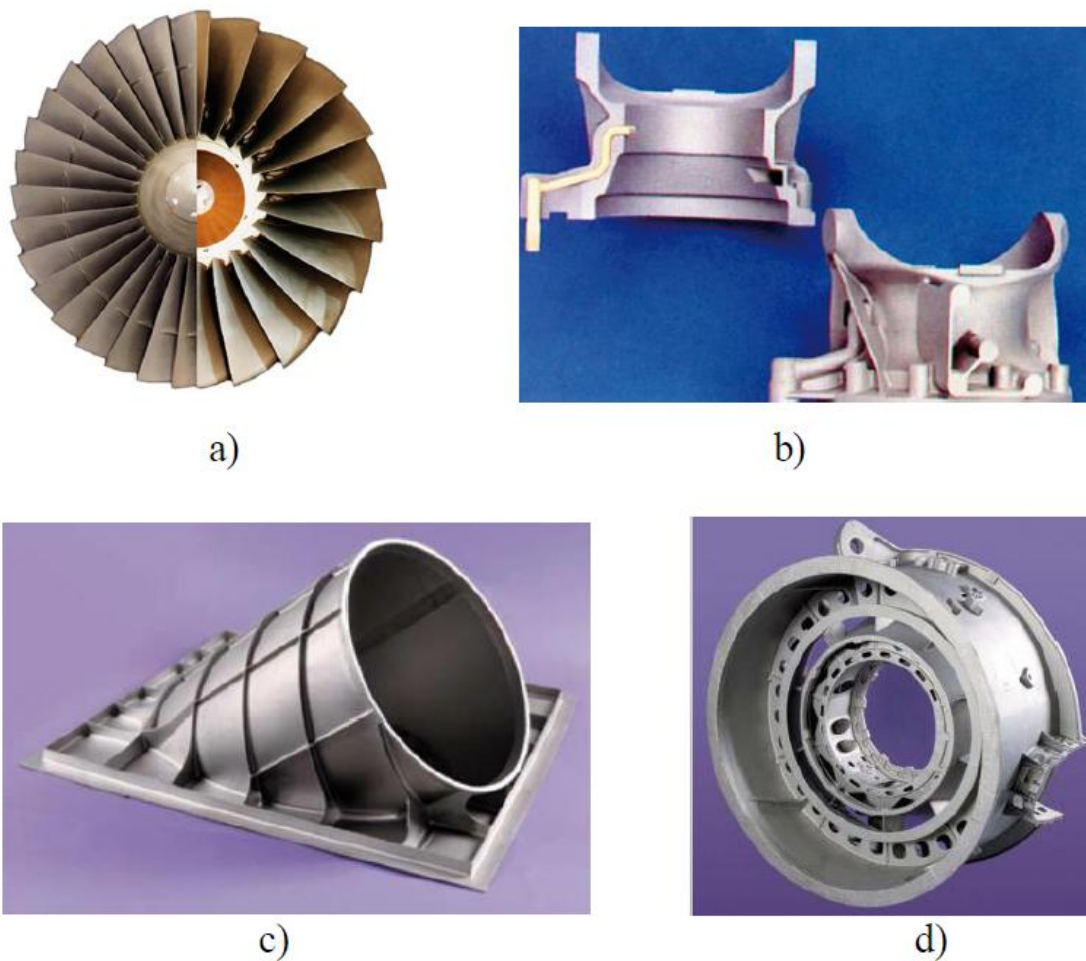
Slika 8. prikazuje jedan takav motor.



Slika 8. Mlazni motor [1]

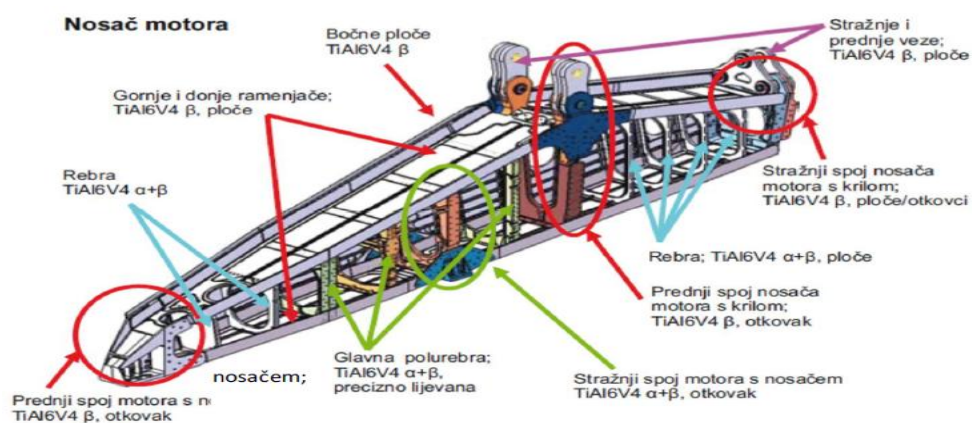
Od ovih legura izrađuju se lopatice kompresora i ventilatora, mlaznice, glavine, kućišta, ali i drugi dinamički viskoopterećeni elementi, proizvedeni tehnologijom preciznog lijevanja posebice kada je riječ o tankostjenim, velikim i geometrijski složenim dijelovima [1].

Neki od tih dijelova prikazani su na slici 9.



Slika 9. Primjeri primjene titan legura: a) lopatice ventilatora; b) precizno lijevani dijelovi helikoptera; c) precizno lijevana ispušna cijev; d) precizno lijevano kućište ventilatora plinske turbine [1]

Od Ti – legura se uspješno izrađuje i nosač okvira motora prikazan na slici 10.



Slika 10. Nosač motora zrakoplova A380 [1]

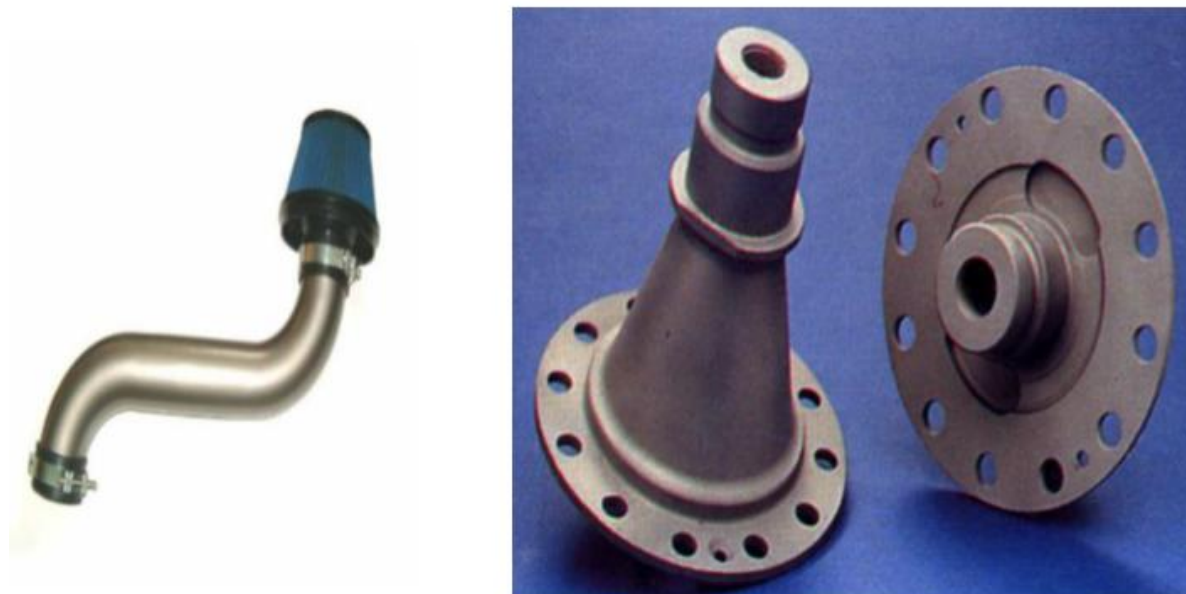
Od titana se danas rade ne samo sekundarni već i primarni konstrukcijski elementi poput trupa borbenih zrakoplova. Primjena se temelji na osnovnim prednostima: smanjenju mase povećanjem čvrstoće u kombinaciji s izuzetnom pouzdanošću i korozivskom postojanošću. Kod suvremenih vojnih zrakoplova kao što je primjerice F – 22, legure titana zastupljene su s približno 42 % mase. Slika 11. prikazuje Blackbird, prvi zrakoplov gotovo u cijelosti (85 %) načinjen od titana. Krila i trup ovog zrakoplova u potpunosti su prekriveni oplatom od lakih i čvrstih titanovih legura [1].



Slika 11. Blackbird SR – 71 [1]

3.4. Primjena u automobilskoj industriji

Sve stroži zahtjevi koji se postavljaju na vozila u pogledu potrošnje goriva i ekološke prihvatljivosti rezultiraju uporabom novih materijala boljih karakteristika s ciljem smanjenja mase vozila i potrošnje goriva. Zahvaljujući visokoj čvrstoći i maloj gustoći te dobroj otpornosti na pojavu loma danas se Ti – legure upotrebljavaju za izradu komponenata kao što su ventili, opruge ventila, spojnice i okviri [1].



Slika 12. Uspisni sustav (lijevo) i dijelovi vozila izrađeni od titana (desno) [1]

Na slici 12. mogu se vidjeti dijelovi automobila izrađeni od titana.

Legure na bazi titana upotrebljavaju se za izradu dijelova turbinskih motora kao što su lopatice kompresora, diskovi, glavine i veliki broj nerotirajućih dijelova poput primjerice ispušnog sustava (slika 13.).



Slika 13. Ispušni sustav [1]

3.5. Primjena u brodogradnji

Titan je poznat po visokoj otpornosti na koroziju u morskoj vodi. Zbog toga se Ti – legure sve više primjenjuju u brodogradnji, prvenstveno za vojne brodove i podmornice (slika 14.).



Slika 14. Podmornica s trupom od titana [1]

Zahvaljujući dobroj žilavosti, visokoj čvrstoći i izvrsnoj otpornosti na eroziju Ti – legure se upotrebljavaju za izradu ventila u podmornicama, raznih odljevaka, trupa podvodnih plovila, izmjenjivača topline koji koriste morsku vodu itd [1].

Titan i njegove legure upotrebljavaju se za izradu drugih raznih metalnih dijelova na brodovima kao što su kuke, spojnice, okovi (slika 15.) čime sve više zamjenjuju nehrđajući čelik. Razlog tome je što je titan 40 % čvršći, 40 % lakši i najvažnije je da nije sklon korodiranju ili pucanju [1].



Slika 15. Karike i spojnice od titana [1]

3.6. Primjena u arhitekturi

Otpornost na atmosfersku koroziju, visoka čvrstoća i mala masa čine titan i njegove legure vrlo privlačnim arhitektonskim materijalom. Primjenjuje se za izradu unutarnjih i vanjskih obloga, krovova, oplata, zaštitnih obloga za stupove, spomenike i skulpture. Do danas je, širom svijeta, uporabljeno blizu 2000 tona materijala i to prvenstveno za obloge i krovove. Guggenheim Museum u Bilbao – u (slika 16.) obložen je s ukupno 32000 m² ploča titana i potaknuo je europske dizajnere na inovativni pristup tako da je nekoliko prestižnih građevina kao što su Muzej znanosti u Glasgow – u i obližnji IMAX centar (slika 17.) u cijelosti prekriveno oblogama od titana [1].



Slika 16. Guggenheim Museum u Bilbao – u [1]



Slika 17. Muzej znanosti i IMAX centar u Glasgow – u [1]

Titan ima niski koeficijent toplinskog rastezanja koji je praktično jednak onomu za staklo i granit, te blizak koeficijentu toplinske ekspanzije betona pa su toplinska naprezanja vrlo mala [1].

Odlična otpornost koroziji rezultat je formiranja oksidnog sloja koji se u slučaju oštećenja ponovno obnavlja. Titan je otporan na točkastu koroziju (pitting) i opću koroziju uzrokovanu kiselim kišama [1].

3.7. Primjena u sportskoj industriji

Ti – legura TiAl3V2,5 upotrebljava se za izradu palica za golf, okvira za reket, bicikla, palica za kriket i hokej, pribora za ribolov (slika 18.) zahvaljujući dobrom odnosu čvrstoće i mase, dobroj korozivskoj postojanosti i niskom modulu elastičnosti [1].



Slika 18. Palice za golf i oprema za pecanje [1]

3.8. Titan kao nakit

Zbog svoje izdržljivosti, titan je postao popularni dizajnerski nakit (pogotovo prstenje od titana). Njegova je inertnost dobar izbor za osobe s alergijama ili one koji će nositi nakit u sredinama poput bazena. Titan je također legiran sa zlatom kako bi se proizvela legura koja se može prodati u obliku 24 karatnog zlata [9].

3.9. Primjena u medicini

Titan i njegove legure visoke čvrstoće, relativno niskog modula elastičnosti te odlične biokompatibilnosti široko su primjenjive za izradu implantata, vijaka, operacijskog pribora i cijelog niza drugih medicinskih pomagala [1].

Na slici 19. prikazan je umjetni kuk od titanove legure.



Slika 19. Umjetni kuk [1]

Primjena titana i njegovih legura u medicini detaljnije je pojašnjena u sljedećem poglavlju.

4. PRIMJENA TITANA I NJEGOVIH LEGURA U MEDICINI

Čisti titan i titanove legure najprivlačniji su metalni materijali za medicinsku primjenu. Ti6Al4V već duže vrijeme je glavna biomedicinska legura titana [10]. Ta legura ima visoku korozivnu otpornost. Korozivna otpornost metala primjerice implantata mora biti dobra zato što specifični metalni ioni otpušteni od strane implantata mogu izazvati upalne reakcije okolnog tkiva što može rezultirati odbacivanjem stranog tijela. Nadalje, dugotrajno izlaganje može biti štetno za ljudsko tijelo. Termička oksidacija Ti6Al4V legure smanjuje korozivnu otpornost kada se tretira na temperaturama od 500 do 700 °C. Termička oksidacija i procesi elektrokemijskog anodiziranja su površinske obrade koje se koriste za stvaranje oksidnih filmova na površini titana [11].

Nove vrste legura poput Ti6Al7Nb i Ti5Al2,5Fe razvijaju se zbog problema toksičnosti elemenata u leguri Ti6Al4V. Biomedicinske legure titana s mnogo većom biokompatibilnošću trenutno su u razvoju. To su uglavnom β legure sastavljene od neotrovnih elemenata. Ove legure titana uglavnom se koriste za supstituciju materijala za tvrda tkiva. Zbog toga lom tih legura jedan je od najvećih problema za pouzdanu primjenu u ljudskom tijelu. Lomne karakteristike tih legura pod utjecajem su promjena u mikrostrukturi. Lomne karakteristike u simuliranim uvjetima organizma također bi se trebale odrediti zato što se legure koriste kao biomedicinski materijali [10].

4.1. Ljudsko tijelo kao biološko okruženje

U normalnim uvjetima, tjelesne tekućine su 0,9 % - tne otopine soli koje sadrže aminokiseline i proteine. Tjelesne tekućine sastoje se od različitih vrsta tekućina, poput tkivnih tekućina, limfe i krvi, ali također sadrže i krute komponente, poput lutajućih stanica (leukocita i makrofaga) i krvnih stanica (trombocita, eritrocita i limfocita). U normalnim uvjetima pH je 7 (iako može pasti ispod vrijednosti pH5 zbog upalnih procesa izazvanih operacijom ili ozljedom), dok su temperatura i tlak na vrijednostima od 37 °C i 1013 MPa [12].

Opisana biološka okolina ljudskog tijela izrazito je korozivna za metalne materijale. Prije svega, niži parcijalni tlak kisika u ljudskom tijelu (u odnosu na zrak) ubrzava koroziju biokompatibilnih metalnih materijala time što smanjuje brzinu obnavljanja pasivnih oksidnih filmova na površini. Koncentracija aktivnog kisika u ljudskom tijelu može postati ekstremno velika zbog upalnih procesa koji potom mogu dovesti do ubrzane korozije. Nadalje, ljudi

uglavnom prohodaju nekoliko tisuća koraka dnevno. Zbog toga, kirurški ugrađeni umjetni kuk, koljeno, fiksatori kralježnice i pločice za fiksaciju kostiju podnose izrazito promjenjivo opterećenje [12].

Tarna korozija metalnih materijala unutar ljudskog tijela uzrokuje trošenje koje dovodi do otpuštanja metalnih iona, spojeva i produkata tarne korozije. Otpuštanje ovih produkata u tkivo koje okružuje implantat može izazvati oštećenja lokalnog tkiva zahvaćenog organa [12].

4.2. Biokompatibilnost

Biokompatibilnost podrazumijeva kompatibilnost materijala implantata s biološkim okolišem te isključuje njegovu toksičnost, ozljede tkiva, negativnu fiziološku reaktivnost i imunološku reakciju [13].

U početnoj fazi industrije implantata kao ključni zahtjev koji osigurava dobru kompatibilnost s okolnim tkivom odabrana je što manja kemijska reaktivnost, pa su se ugljični čelici skloni koroziji zamijenili nehrđajućim čelicima, kobalt – krom legurama, titanom i platinom [13].

Nakon eliminacije opasnosti od kemijske razgradnje novu listu prioriteta u vidu povećanja biokompatibilnosti činili su zahtjevi poput netoksičnosti, izbjegavanja imunološkog odgovora, izbjegavanja trombogenog efekta, nekancerogeno djelovanje, neiritabilnost i slično. Netoksičnost biomaterijala je vrlo bitan zahtjev za biomaterijale. Ključna zadaća pri istraživanju ovog svojstva biomaterijala je utvrditi u kojoj mjeri određeni materijal posjeduje potencijalno opasne tvari koje bi se mogle otpuštati u organizam. Ovaj se zahtjev obično formulira kao zabrana promjene mase implantata nakon ugradnje osim ako iznimno nije dizajniran tako da u organizam otpušta neke funkcionalne spojeve s unaprijed definiranim ciljem [13].

S obzirom na kompleksnost navedenih zahtjeva kod analize biomaterijala nije dovoljno analizirati samo njegova izolirana svojstva već se trebaju uzeti u obzir svi parametri u sustavu implantat – tkivo poput vrste okolnog tkiva, karakteristika okoline (temperatura i pH), vrste mehaničkog opterećenja. Suvremena istraživanja pokazuju da se napredak na polju biokompatibilnosti može postići i upravo suprotnim pristupom koji uključuje reaktivnost na površini kontakta ugrađenog materijala i tkiva. U najnovije vrijeme ide se i korak dalje pa se kao povoljnu pojavu pri ugradnji implantata spominje njihova djelomična unaprijed projektirana biorazgradnja. Biokompatibilnost materijala potrebno je analizirati na dvije razine, na razini osnovnog materijala i na razini površine [13].

Pritom se kao glavne karakteristike osnovnog materijala koje utječu na biokompatibilnost ističu [13]:

- Kemijski sastav
- Mikrostruktura
- Mehanička svojstva
- Mikro i makroporoznost

Glavne karakteristike površine koje utječu na biokompatibilnost implantata su [13]:

- Kemijski sastav
- Pokretljivost molekula na površini
- Topografija
- Energija površine
- Električna svojstva
- Kemijska postojanost
- Tribološka svojstva

4.3. Umjetni kuk

Kuk je jedan od najvažnijih organa u ljudskom tijelu jer omogućava kretanje, štiti reproduktivni sustav i dio probavnog sustava. Upravo njegova važna funkcija objašnjava potrebu za adekvatnom zamjenom kada dođe do njegova stradavanja. Pri tome treba imati na umu kako je zglob kuka kompleksan organ i da svaki dio endoproteze ima pred sobom niz zahtjeva koje mora zadovoljiti [14].

4.3.1. Dijelovi endoproteze umjetnog kuka

Umjetni kuk sastoji se od dva glavna dijela, a to su čašica kuka koja predstavlja svojevrsni klizni ležaj i femuralni dio proteze sa sfernom glavom [14].

Ti dijelovi mogu se vidjeti na slici 20.



Slika 20. Prikaz umjetnog kuka [14]

Kako bi se pravilno analiziralo endoprotezu potrebno je poznavati i strukturu kosti čiju funkciju nova endoproteza mora zamijeniti. Kost je živo tkivo sastavljeno od anorganskih i organskih tvari. Anorganske tvari sadrže kristale koji kost čine krhkom, a organske kosti daju žilavost. Mehanička svojstva kosti optimalna su za funkciju koju kost obavlja, pa je tako tlačna čvrstoća oko 140 N/mm^2 , a modul elastičnosti oko 14 kN/mm^2 u uzdužnom smjeru, a $1/3$ tih vrijednosti u poprečnom smjeru. Te vrijednosti nisu visoke, ali ako se nadoda na to i svojstvo samozacjeljivanja i otpornost na djelovanje izmjeničnog opterećenja pronalazak zamjenskog materijala nikako nije lak zadatak [14].

Proteza kuka može biti cementirana ili necementirana, a adhezija s okolnim tkivom može se odvijati mehaničkim pritiskom, poroznom površinom, vijcima ili preko prevlake na površini [14].

4.4. Dotrajalost, lom ili degradacija implantata

Pojava loma ukazuje na to da implantat nije zadovoljio predviđene zahtjeve koji se od njega očekuju i da je potom potrebna reoperacija pacijenta. Uzroci loma mogu biti mnogobrojni: dizajn implantata, izbor materijala, greške prilikom proizvodnje implantata, stanje pacijenta prije operacije, greške prilikom ugradnje implantata, postoperativna njega pacijenta i sl. [15].

4.4.1. Operacijski uzroci

Operacijski uzroci najčešće nastaju zbog pogrešne kirurške tehnike ili krive upotrebe implantata. Bitno je naglasiti da suvremeni implantati zahtijevaju specijalna znanja upravljanja različitim napravama, pomagalima, bušilicama i drugim alatima, kako bi sama ugradnja protekla sa što manjim sekundarnim oštećenjima i kako bi se sam postoperativni oporavak pacijenta ubrzao. Svaki proizvođač implantata propisuje kiruršku tehniku za određenu vrstu implantata. Kirurškom tehnikom proizvođač implantata daje uputstva kirurgu na koji način ispravno ugraditi određeni implantat i kako koristiti specijalnu opremu za ugradnju [15].

4.4.2. Materijalni uzroci

Današnji suvremeni postupci proizvodnje implantata doveli su gotovo do iščezavanja komplikacija kojima je uzrok materijalne prirode. Zemlje u razvoju koje nemaju tako dobru zakonsku regulativu i nedostatak novaca i dalje imaju određenu učestalost pojavnosti komplikacija zbog materijalnih karakteristika implantata [15].

4.4.3. Greške u proizvodnji

Proizvodnja implantata zahtijeva strogo pridržavanje smjernica koje su razvili proizvođači implantata poštujući dobru proizvodnu praksu. Nepoštivanje propisanih smjernica može dovesti do cijelog niza nepravilnosti od pojave infekcija, popuštanja, upalnih reakcija, bolova, nestabilnosti do loma samog implantata [15].

Greške se mogu pojaviti zbog [15]:

- Neprikladnog izbora materijala
- Neprikladne tehnologije

- Nečistoće u sirovom materijalu
- Nedovoljne kontrole kvalitete
- Nedostatka u nadzoru prilikom rukovanja

5. EKSPERIMENTALNI DIO

Ekperimentalni dio rada proveden je u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje. Provedeno je ispitivanje na uzorku legure titana Ti6Al4V. Elektrokemijskim metodama ispitana je postojanost legure u simuliranoj fiziološkoj otopini. Kao elektrolit korištena je otopina 0,9 % NaCl.

Cilj ispitivanja bio je ispitati utjecaj kloridnih iona na formiranje pasivnih filmova same legure pri različitim temperaturama.

5.1. Materijal uzorka

Materijal na kojem je provedeno ispitivanje je legura titana, Ti6Al4V. Zbog svojih odličnih svojstava poput velike korozijske postojanosti, visoke čvrstoće i dobre biokompatibilnosti nalazi sve širu primjenu, posebice u medicini (materijal za izradu umjetnog kuka). Prije početka samog ispitivanja provedeno je mjerenje površine uzorka (tablica 6.) te je određen kemijski sastav legure (tablica 7.).

Tablica 6. Dimenzije uzorka

	d , mm	l , mm	A_u , mm ²
Uzorak	5	100	51,05

Tablica 7. Struktura materijala uzorka

	%Ti	%Al	%V
Ti6Al4V	91	4	4

Za ispitivanje kemijskog sastava uzorka korišten je prijenosni XRF uređaj proizvođača OLYMPUS (slika 21.) koji vrlo brzo identificira i kvantificira elemente u materijalu. Ispitivanje je provedeno nerazornom metodom koja ne zahtijeva pripremu uzorka.



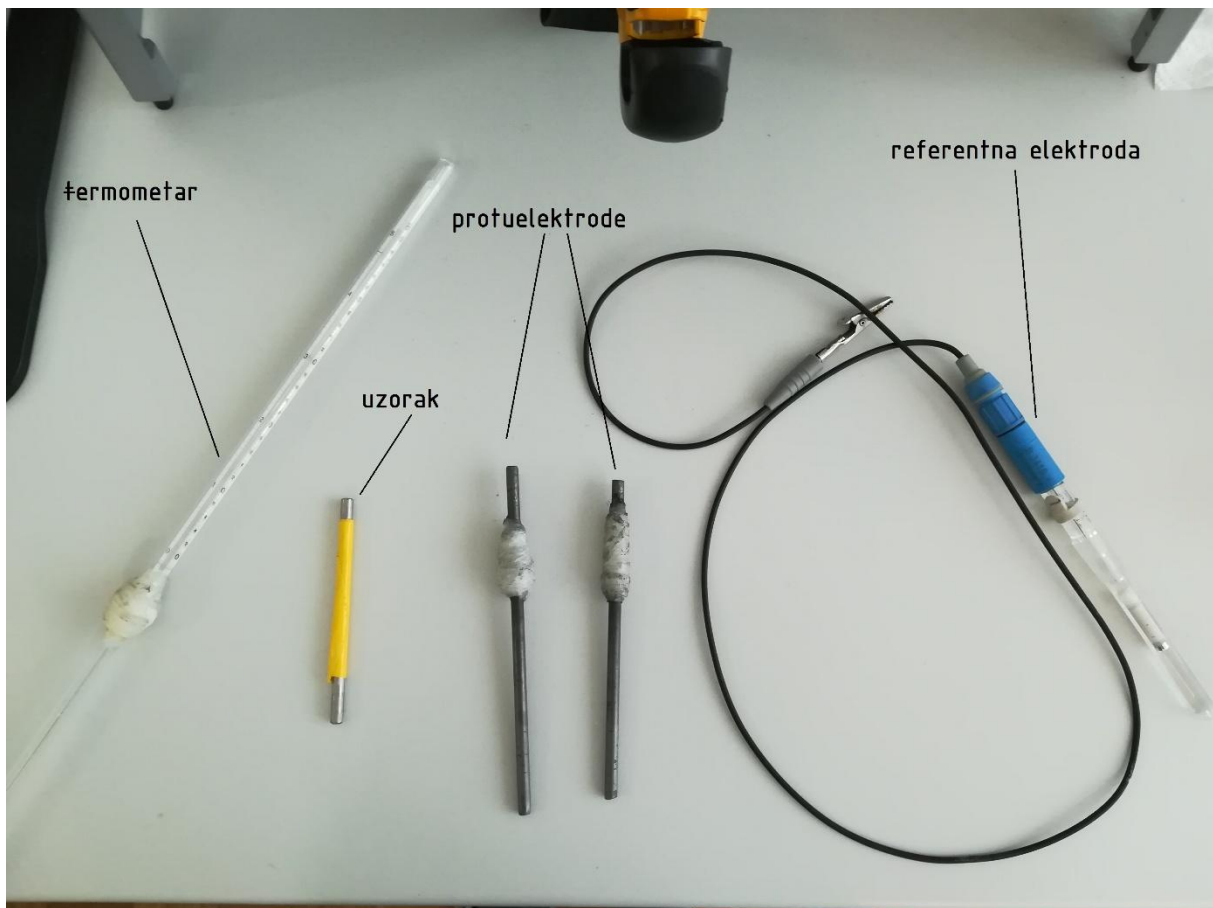
Slika 21. OLYMPUS XRF uređaj

5.2. Metoda rada

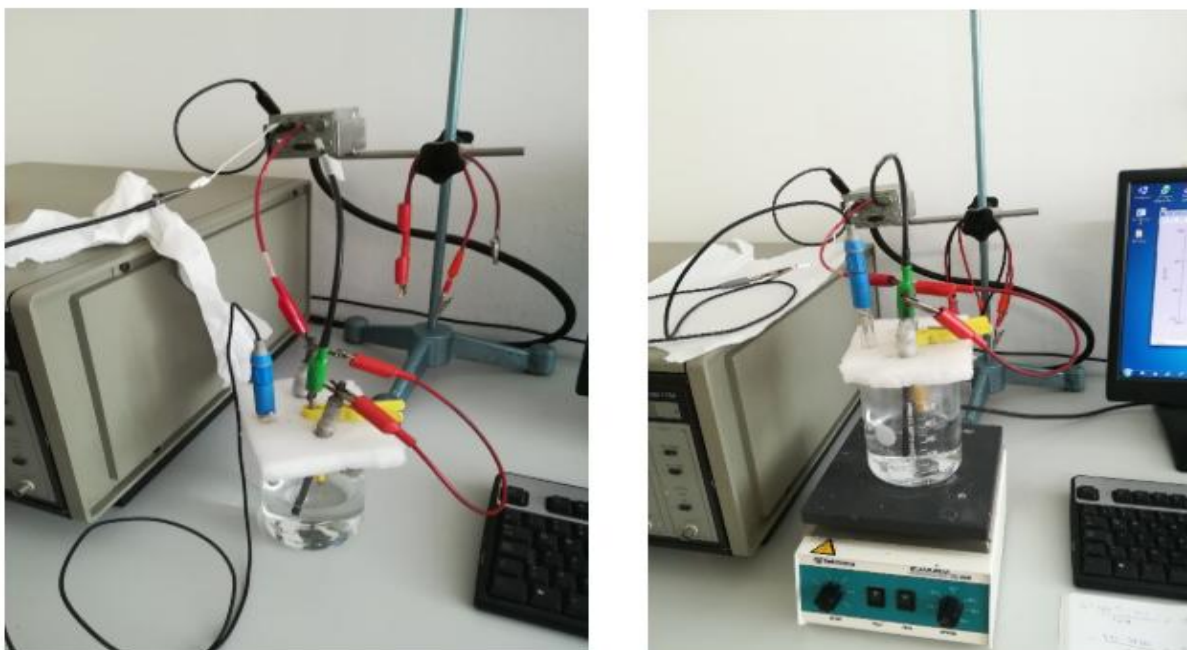
Ispitivanje je provedeno pri temperaturi 36°C radi simuliranja uvjeta u ljudskom organizmu i sobnoj temperaturi (22°C) zbog usporedbe rezultata. Prije početka ispitivanja uzorak se prebrusi finim brus papirom, zatim je odmašćen u etanolu i ispran u destiliranoj vodi nakon čega je djelomično omotan izolir – trakom. Time se dobiva poznata površina uronjena u elektrolit (A_u). Ispitivanje se provodi u elektrokemijskoj ćeliji koja se sastoji od tri glavne komponente: radne elektrode, referentne elektrode i protuelektrode. Radna elektroda je uzorak legure titana Ti6Al4V koja se dijelom svoje površine uranja u otopinu. Kao referentna elektroda u ovom ispitivanju korištena je zasićena kalomelna elektroda (eng. SCE – Saturated Calomel Electrode) standardnog elektrokemijskog potencijala $+0,242\text{ V}$ u odnosu na vodikovu elektrodu. Ona ne sudjeluje u strujnom krugu i mjeri potencijal radne elektrode. Protuelektrode su grafitne elektrode i služe kao vodič koji zatvara strujni krug. Protuelektrode se polažu simetrično u

odnosu na radnu elektrodu i spajaju u seriju. Na kraju, takva aparatura spojena je na potenciostat.

Na slici 22. prikazane su komponente elektrokemijske ćelije, dok slika 23. prikazuje složenu elektrokemijsku ćeliju.



Slika 22. Komponente elektrokemijske ćelije



Slika 23. Ispitivanje u elektrokemijskoj ćeliji na sobnoj temperaturi (lijevo) i na 36 °C (desno)

5.3. Elektrokemijska ispitivanja

Elektrokemijska ispitivanja provedena su na uređaju Potenciostat/Galvanostat model 273A EG&E s pomoću programa SoftCorr III. Sva mjerenja provedena su s obzirom na zasićenu kalomelnu elektrodu.

U tablici 8. prikazane su ekvivalentna masa i gustoća legure potrebne za izračun brzine korozije.

Tablica 8. Podaci potrebni za izračun brzine korozije

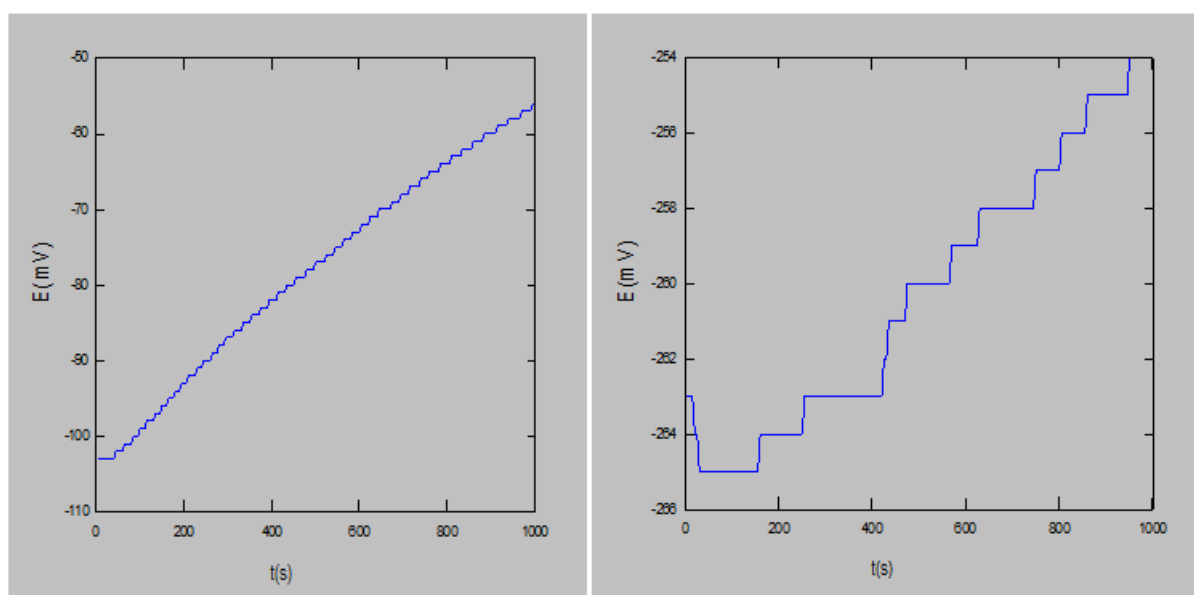
Materijal uzorka	Ekvivalentna masa EW	Gustoća, g/cm^3
Ti6Al4V	23,16	4,4

5.3.1. Određivanje korozijskog potencijala

Korozijski potencijal legure određuje se prema SCE njezinim uranjanjem u 0,9 % NaCl u trajanju od 16 minuta. Za temperature 36 i 22°C rezultati su prikazani u tablici 9. i na slici 24.

Tablica 9. Korozijski potencijali

Uzorak	θ , °C	E_{kor} , mV vs SCE
Ti6Al4V	36	-254
Ti6Al4V	22	-56

**Slika 24. Rezultati mjerenja korozijskog potencijala na 22°C (lijevo) i 36°C (desno)**

Negativne vrijednosti potencijala ukazuju na pojavu korozije u otopini.

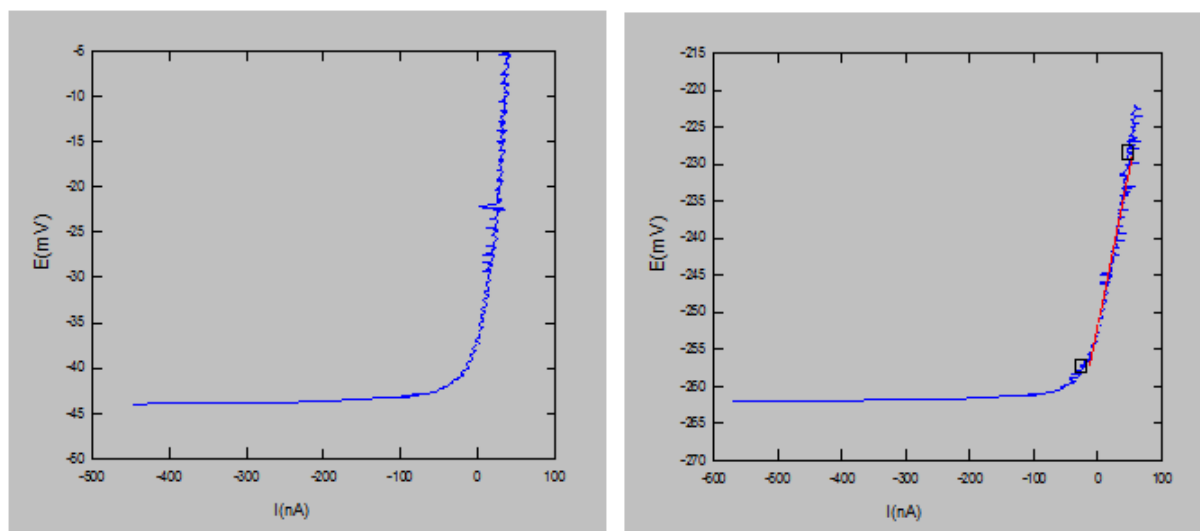
5.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora

Polarizacijski otpor definiran je kao mjera otpora materijala prema koroziji i dobiva se linearnom interpolacijom krivulje iz dijagrama potencijal struja (linearna polarizacija). Veća vrijednost polarizacijskog otpora označava veću otpornost materijala prema koroziji.

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 10. i na slici 25.

Tablica 10. Polarizacijski otpori

Uzorak	θ , °C	R_p , k Ω
Ti6Al4V	36	427
Ti6Al4V	22	664,8



Slika 25. Dijagram linearne polarizacije za 22°C (lijevo) i za 36°C (desno)

Pri višoj temperaturi legura Ti6Al4V ima niži polarizacijski otpor iz čega proizlazi i manja postojanost prema koroziji.

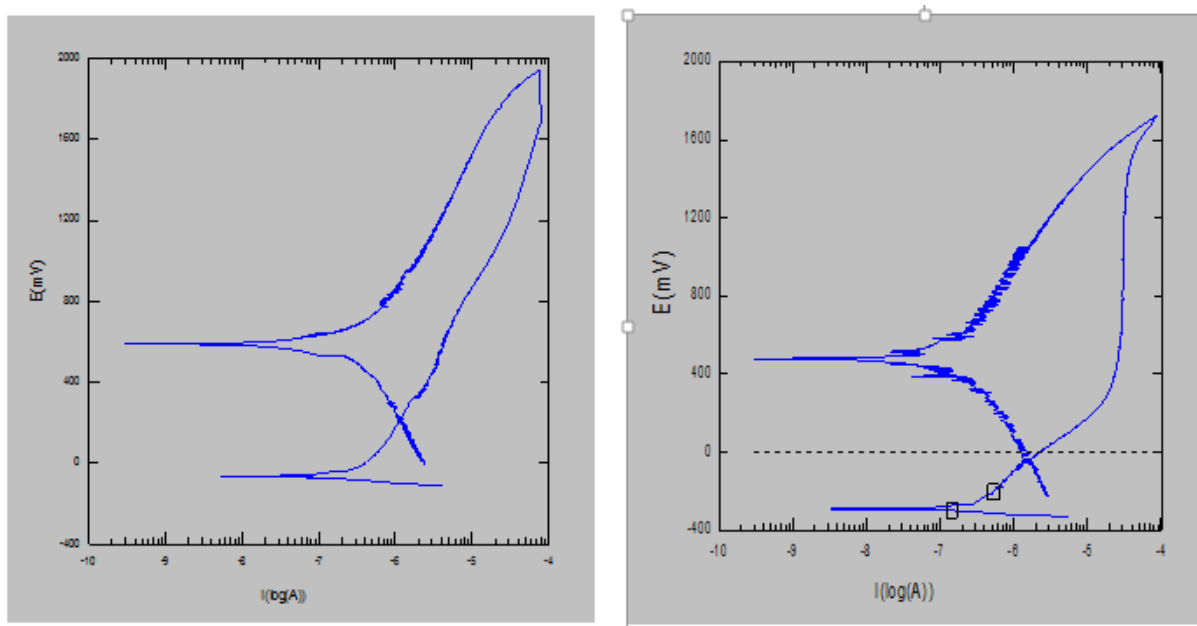
5.3.3. Ciklička polarizacija

Ciklička polarizacija se provodi kako bi se odredila sklonost materijala prema rupičastoj koroziji.

Rezultati ispitivanja prikazani su u tablici 11. i na slici 26.

Tablica 11. Rezultati cikličke polarizacije

Uzorak	θ , °C	I_{kor} , nA	v_{kor} , $\mu\text{m}/\text{god}$	$E(I=0)$, mV vs SCE	E_{pit}
Ti6Al4V	36	141,2	2,429	-295,3	Nema korozije
Ti6Al4V	22	238,8	4,099	-48,85	Nema korozije



Slika 26. Dijagram cikličke polarizacije za 22 °C (lijevo) i 36 °C (desno)

Iz dijagrama se može vidjeti kako legura nije sklona rupičastoj koroziji kao ni koroziji u procjepu i da ima veliko područje stabilnosti.

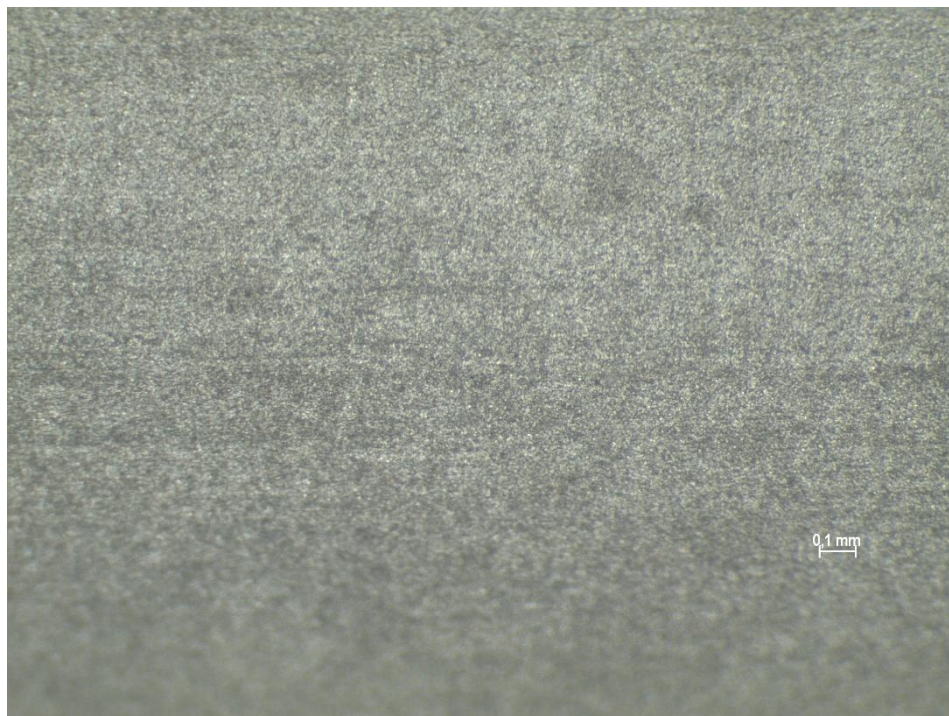
5.4. Topografija površine

Prije i poslije elektrokemijskog ispitivanja provedeno je ispitivanje topografije površine ispitnog uzorka na stereomikroskopu proizvođača Leica.

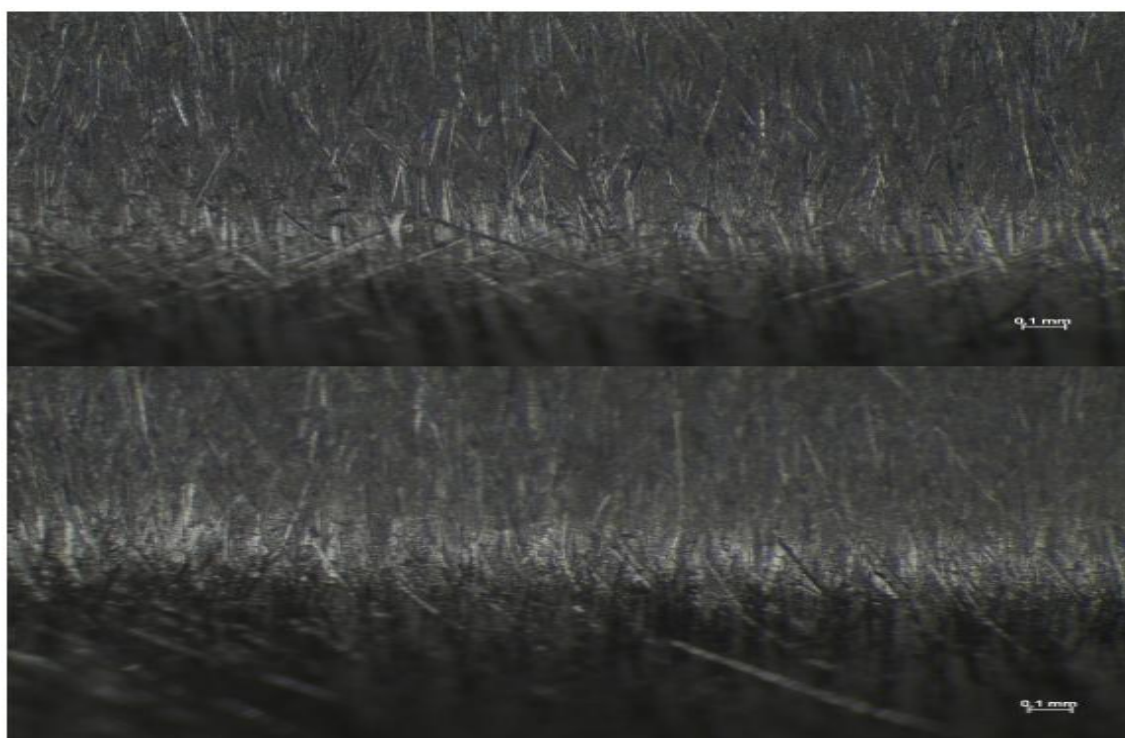
Legura titana Ti6Al4V pokazala je veliku otpornost prema koroziji na obje temperature na kojima su ispitivanja provedena. Unatoč većoj brzini korozije na povišenoj temperaturi legura nije pokazala podložnost lokalnoj koroziji.

Na slici 28. prikazan je uzorak prije ispitivanja.

Iz slike 27. može se vidjeti da na površini materijala nije došlo do nikakvih bitnih promjena. S obzirom na veću brzinu korozije pri temperaturi 36 °C, kada bi legura dulji period bila izložena otopini, postoji mogućnost da dođe do pojave rupica koje su naznaka rupičaste korozije.



Slika 28. Površina legure prije ispitivanja sa uvećanjem 50x



Slika 27. Površina legure nakon ispitivanja na 22 °C (gore) odnosno na 36 °C (dolje) sa uvećanjem 50x

6. ZAKLJUČAK

Titan i njegove legure svojim svojstvima nadilaze većinu današnjih konstrukcijskih materijala. S obzirom na točan sastav te udio i vrstu legiranih elemenata postižu odličnu čvrstoću i dinamičku izdržljivost. Njihova sposobnost brzog stvaranja pasivnih filmova oksida daje im dobra antikorozivna svojstva zbog čega se upotrebljavaju za konstrukcije koje su izložene agresivnim medijima. Jedini nedostatak im je izrazito visoka cijena titana koja u nekim slučajevima može biti presudan faktor u izboru materijala. No unatoč tom nedostatku i dalje se u nekim primjenama izabiru prije drugih metalnih materijala kao što su primjerice nehrđajući čelici i legure nikla.

Jedno veoma važno svojstvo titanovih legura je biokompatibilnost. Legura Ti6Al4V stoga pronalazi svoju primjenu u medicini. Koristi se kao materijal za izradu umjetnog kuka, endoproteze koljena, pločica za pričvršćivanje kosti i sl. No istraživanja pokazuju da tijekom dugog izlaganja te legure tjelesnim tekućinama dolazi do otpuštanja kemijskih spojeva u okolno tkivo što može dovesti do jakih upalnih procesa. Iz tog razloga, traže se određene alternative. Zbog problema toksičnosti razvijaju se druge legure titana poput Ti6Al7Nb koja pokazuje bolju korozivsku postojanost, ali je sklona lomu pa je time njena primjena ograničena.

Rezultati eksperimenta pokazuju da legura Ti6Al4V ima dobra antikorozivna svojstva. Provedenim ispitivanjem utvrđeno je da je brzina opće korozije pri 36 °C nego ona pri sobnoj temperaturi u otopini 0,9 % NaCl (fiziološka otopina). Međutim, ni pri jednoj temperaturi nije došlo do pojave lokalne korozije (rupičasta i korozija u procjepu) . No upravo zbog veće brzine korozije pri 36 °C, dugotrajnijim izlaganjem legure fiziološkoj otopini, postoji mogućnost pojave korozije i otpuštanja toksičnih spojeva. Stoga je potrebno naći alternativan materijal za izradu endoproteza kojim će se smanjiti loš utjecaj na ljudski organizam.

LITERATURA

- [1] Ćorić, Danko. Posebni metalni materijali – predavanja. Fakultet strojarstva i brodogradnje. Zagreb, 2016.
- [2] Stupnišek – Lisac, E. Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala. FKIT. Zagreb, 2001.
- [3] Spojevi, dobivanje i uporaba. <http://www.pse.pbf.hr/hrvatski/elementi/ti/spojevi.html>. (pristupljeno 13.09.2018.)
- [4] Gojić, M. Površinska obrada materijala. Metalurški fakultet. Sisak, 2010.
- [5] Chemical elements – A virtual museum. <http://images-of-elements.com/titanium.php> (pristupljeno 12.09.2018.)
- [6] Ćorić, Danko. Svojstva i primjena titana i njegovih legura (Prvi dio). Zavarivanje 59 5/6. 125 – 131. 2016.
- [7] Titan i titan legure. <https://www.sfsb.hr/kth/zavar/zavar/ti.pdf>. (pristupljeno 12.09.2018.)
- [8] Dedić, Saudin i dr. Primjena titana. <https://www.scribd.com/doc/253065979/Seminarski-Primjena-Titana-Final>. (pristupljeno 12.09.2018.)
- [9] Karakterizacija i primjena titana i legura na njemu. <http://uawildoleft.ru/tajne-i-mitovi/4663-karakterizacija-i-primjena-titana-i-legura-na.html>. (pristupljeno 13.09.2018.)
- [10] Niinomi, Mitsuo. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. Materials Science and Engineering A243, 231 – 236. 1998.
- [11] Alar, V.; Alar, Ž.; Jakovljević, S.; Runje, B. Influence of thermal and electrochemical oxidation on the mechanical and corrosion properties of titanium alloy. Kovove Mater. 51, 251-256. 2013.
- [12] Cvijović – Alagić, Ivana; Rakin, Marko. Integrity of biomedical implants of titanium alloys (First part). Structural Integrity and Life. Vol.8, No.1, 31 – 40. 2008.
- [13] Šnajdar – Musa, Mateja. 2015. Razvoj titan – magnezij kompozita za biomedicinsku primjenu. Doktorski rad. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb. 155 str.
- [14] Šegina, Martina. 2017. Karakterizacija prevlake TiN na endoprotezi kuka. Diplomski rad. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb. 54 str.
- [15] Mišković, Robert. 2018. Karakterizacija implantata u ortopediji. Završni rad. Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Zagreb. 38 str.

PRILOZI

I. CD-R disk