

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



Διπλωματική Εργασία
ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ

Αθήνα 2014

Επίβλεψη:
Υπεύθυνη Καθ.: Π. Βασιλείου

Εκπόνηση :
Ξενουλης Γιάννης

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΕΣ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ	13
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ	14
ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	15
Ευχαριστίες.....	18
Σκοπός :	19
Διάρθρωση.....	19
Μέρος πρώτο: «Εισαγωγικά στοιχεία».....	19
Μέρος δεύτερο: «Υλικά με βάση το τιτάνιο :οι ιδιότητες και οι εφαρμογές τους»	19
Μέρος τρίτο: «Το διοξείδιο του τιτανίου και οι εφαρμογές του»	20
Abstract	21
ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ.....	23
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο.....	23
1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ.....	23
1.1 Η ανακάλυψη	23
1.2 Η ονοματοδοσία.....	23
1.3 Εργαστηριακή παρασκευή τιτανίου.....	24
1.4 Βιομηχανική παραγωγή	24
1.5 Εισαγωγή στις χρήσεις τιτανίου	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο.....	26
2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	26
2.1 Εμφάνιση	26
2.2 Το ρουτίλιο	27
2.3 Ο ιλμενίτης.....	28
2.4 Ο Ανατάσης	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο.....	32
3 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΙΤΑΝΙΟΥ.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο.....	39
4 ΦΥΣΙΚΟ-ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	39
4.1 Χημικές ιδιότητες του τιτανίου.....	39
4.2 Ισότοπα τιτανίου	39
4.3 Φυσικές ιδιότητες του τιτανίου.....	41
4.4 Φυσικές ιδιότητες των κραμάτων του τιτανίου	42
4.4.1 Πυκνότητα γ	42
4.4.2 Θερμική αγωγιμότητα.....	43
4.4.3 Ειδική ηλεκτρική αντίσταση.....	43
4.4.4 Ειδική θερμότητα.....	43
4.4.5 Διαπερατότητα	43
4.5 Η επίδραση της θερμοκρασίας στις φυσικές ιδιότητες.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο.....	49
5 Η ΑΝΤΟΧΗ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ.....	49
5.1 Διάβρωση των μετάλλων	49
5.1.1 Εισαγωγή	49
5.1.2 Συμπεριφορά στη διάβρωση	49
5.1.3 Παθητικοποίηση	50
5.2 Συμπεριφορά του Τιτανίου και των κραμάτων του στη διάβρωση	51
5.2.1 Εισαγωγή	51

5.2.2	Πιθανές αντιδράσεις και διάγραμμα Pourbaix.....	51
5.2.3	Αξιολόγηση συμπεριφοράς του τιτανίου και των κραμάτων του στη διάβρωση.....	52
5.2.4	Δυναμικά για την ανοδική παθητικοποίηση καθαρού τιτανίου.....	53
5.2.5	Γαλβανική διάβρωση του τιτανίου	54
5.3	Επικαλύψεις τιτανίου ως μέσο προστασίας μεταλλικών υποστρωμάτων	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο.....		58
6 ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ.....		58
6.1	Εισαγωγή	58
6.2	Μέθοδος Kroll	58
6.2.1	Προβλήματα και αντιμετώπιση τους	59
6.3	Μέθοδος Hunter.....	59
6.4	Ηλεκτρολυτική Μέθοδος	60
6.4.1	Οι προσδοκίες και η διάψευση	60
6.5	Μέθοδος FFC του Cambridge	61
6.5.1	Μηχανισμός αντίδρασης καθόδου	62
6.5.2	Μηχανισμός αντίδρασης στην ανόδου	62
6.6	Μέθοδος TiRO™.....	63
ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ :.....		64
ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ: ΟΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ		64
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο.....		64
7 ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ: ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....		64
7.1	Παραγωγή και χρήσεις πλινθώματος Τιτανίου.....	64
7.2	Από τη σπόγγο στο πλίνθωμα.....	64
7.3	Πρωτογενή υλικά για τη βιομηχανία	65
7.3.1	Πλινθώματα	65
7.3.2	Πλάκες (Slab).....	66
7.3.3	Φύλλα.....	66
7.3.4	Coil/Strip (σπείρες).....	66
7.3.5	Συγκολλημένοι σωλήνες (σωλήνες με ραφή).....	66
7.3.6	Ράβδοι τιτανίου στρογγυλοί και ορθογωνικής.....	67
7.3.7	Μπιγέτες τιτανίου	67
7.3.8	Σύρμα συγκόλλησης και άλλα προϊόντα ουσιώδους σημασίας για τη διαδικασία συγκόλλησης.....	67
7.3.9	Μηχανικές συνδέσεις , πύροι κτλ	67
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο.....		68
8 ΚΡΑΜΑΤΑ Α, Β, Α+Β ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ : ΠΡΟΤΥΠΟΠΟΙΗΣΗ		68
8.1	Προτυποποίηση κατά ASTM.....	68
8.2	Κωδικοποίηση προϊόντων της εταιρείας TIMETAL.....	71
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9^ο.....		75
9 Α, Β, Α+Β ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ : ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ		75
9.1	Δομή.....	75
9.2	Μικροδομή.....	75
9.2.1	Κατηγοριοποίηση στοιχείων κραμάτωσης	75
9.2.2	Φάσεις και δομές.....	78
9.2.3	Επιπτώσεις διαφοροποίησης της σύστασης.....	79
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10^ο.....		82
10 Α, Β, Α+Β ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ		82
10.1	Μηχανικές ιδιότητες του τιτανίου και των α, β, α+β κραμάτων του.....	82

10.1.1 Μέτρο ελαστικότητας	82
10.1.2 λόγος του Poisson.....	82
10.1.3 Αντοχή σε εφελκυσμό.....	82
10.1.4 Ολκιμότητα	83
10.1.5 Σκληρότητα.....	83
10.1.6 Ερπυσμός του τιτανίου και των κραμάτων του	87
10.1.7 Επίδραση στοιχείων κραμάτωσης στον ερπυσμό	87
10.1.8 Κόπωση.....	87
10.1.9 Αντοχή σε θραύση του τιτανίου και των κραμάτων του	88
10.2 Σύνθεση και μηχανικές ιδιότητες.....	91
10.2.1 Αύξηση μηχανικής αντοχής.....	91
11 Α,Β,Α+Β ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ	92
11.1 Εισαγωγή	92
11.2 Κατεργασίες κοπής	92
11.2.1 Γενικά.....	92
11.2.2 Κατεργασία τιτανίου	92
11.2.3 Υψηλές θερμοκρασίες κοπής.....	93
11.2.4 Επίπτωση μέτρου ελαστικότητας.....	93
11.2.5 Υλικά κοπτικού εργαλείου για κατεργασία κραμάτων τιτανίου	94
11.3 Η στρέψη του τιτανίου (turning).....	94
11.4 Το φρεζάρισμα του τιτανίου (milling).....	95
11.4.1 Φρεζάρισμα κατ' όψη (face milling).	95
11.4.2 Τελικό φρεζάρισμα -εντομή (end milling –slotting)	96
11.4.3 Το φρεζάρισμα των άκρων και της περιφέρειας (end milling-peripheral)	96
11.5 Διάτρηση (drilling)	96
11.6 Η διεύρυνση οπής (reaming).....	97
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12°.....	98
12 Α,Β,Α+Β ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ	98
12.1 Εισαγωγή	98
12.2 Επεξεργασία σε ημιτελή προϊόντα.....	98
12.3 Χύτευση	99
12.3.1 Χύτευση υπό πίεση σε μήτρα γραφίτη	99
12.3.2 Χύτευση σε καλούπι	99
12.3.3 Προετοιμασία για τη διαμόρφωση.....	100
12.3.4 Ψυχρή μορφοποίηση.....	100
12.3.5 Μορφοποίηση εν θερμώ	101
12.3.6 Κοίλανση	101
12.3.7 Κονεομεταλλουργία.....	102
12.4 Μορφοποίηση των κραμάτων τιτανίου σε υπερπλαστική κατάσταση- Superplastific Forming (SPF)	104
12.4.1 Κατάλληλα Υλικά για SPF	104
12.4.2 Σφυρηλάτηση δια σφαιριδίων- σφαιροβολή (Shot peening).....	105
12.5 Σφυρηλάτηση (forging)	106
12.5.1 Προστατευτικές επιστρώσεις κατά τη διάρκεια της σφυρηλάτησης.....	106
12.5.2 Η επίδραση θερμοκρασιών σφυρηλάτησης στη μικροδομή.....	106
12.5.3 . Επίδραση ρυθμού μεταβολής της έντασης σφυρηλάτησης	107
12.5.4 Η επίδραση της θερμοκρασίας σφυρηλάτησης στα φορτία σφυρηλάτησης	107
12.5.5 Επιμόλυνση κατά τη διάρκεια της σφυρηλάτησης.....	107
12.5.6 Ίσιωμα των σφυρηλάτων τιτανίου.....	107
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13°.....	108

13	A,B,A+B ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ	108
13.1	Εισαγωγή	108
13.2	Το περιβάλλον στο εργοτάξιο και το εργοστάσιο	108
13.3	Προετοιμασία για την συγκόλληση	109
13.3.1	Προστασία της συγκόλλησης	109
13.3.2	Χημικά διαλύματα καθαρισμού.....	109
13.4	Συγκόλληση τόξου TIG (τόξο Βολφραμίου) ή MIG (τόξο αερίου-μετάλλου).	110
13.4.1	Εξοπλισμός	110
13.4.2	Εξοπλισμός MIG.....	110
13.4.3	Εξοπλισμός TIG.....	110
13.4.4	Προστατευτικό στρώμα αερίου	110
13.4.5	Συγκόλληση σε ανοιχτό χώρο.....	111
13.4.6	Συρόμενα προστατευτικά στρώματα.....	111
13.4.7	Σχέδιο αρμού.....	111
13.4.8	Έλεγχος.....	112
13.4.9	Τα χρώματα συγκόλλησης και η ερμηνεία τους.....	112
13.4.10	Άρση τάσεων	113
13.5	Συγκόλληση ραφής και σημειακή συγκόλληση	113
13.5.1	Εξοπλισμός	113
13.5.2	Καθαρισμός.....	113
13.6	Ταχεία συγκόλληση –συγκόλληση αναφλέξεως	113
13.7	Συγκόλληση με πίεση (pressure)	114
13.8	Συγκόλληση τριβής (friction welding).....	114
13.8.1	Πλεονεκτήματα	114
13.8.2	Έλεγχος ποιότητας συγκόλλησης	116
13.9	Συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων (EBW)	116
13.10	Πλεονεκτήματα της συγκόλλησης με δέσμη ηλεκτρονίων σε σχέση με τη συγκόλληση τόξου	117
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14^ο	118
14	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ A,B,A+B ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ	118
14.1	Εισαγωγή	118
14.2	Η επίδραση του κόστους.....	118
14.3	Εφαρμογές	120
14.3.1	Ελατήρια βαλβίδων κινητήρα.....	120
14.3.2	Ελατήρια ανάρτησης.....	121
14.3.3	Toyota Altezza	122
14.4	Εφαρμογές στον κινητήρα	123
14.4.1	Καλύτεροι κινητήρες;	123
14.4.2	Μείωση της κατανάλωσης από ελαφρύτερες βαλβίδες.....	123
14.4.3	Οι επιλογές της Toyota για τις βαλβίδες στο κινητήρα	123
14.4.4	Στροβιλοσυμπιεστής για μηχανές πετρελαίου της Caterpillar	124
14.5	Ελατήρια αναρτήσεων	124
14.5.1	Η πρωτοπορία της Volkswagen	125
14.6	Εφαρμογές στο αμάξωμα.....	128
14.7	Συστήματα εξατμίσεων.....	128
14.7.1	Πλεονεκτήματα	128
14.7.2	Κατάλληλα κράματα.....	129
14.7.3	Συστήματα εξάτμισης- εφαρμογές.....	129

14.7.4 Άλλες εφαρμογές σε οχήματα.....	132
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15^ο.....	133
15 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝΑ, Β, Α+Β ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΙΚΗ	133
15.1 Εφαρμογές στα αεροσκάφη	133
15.1.1 Η εξοικονόμηση βάρους.....	133
15.1.2 Κράματα τιτανίου σε αεροσκάφη της πολιτικής αεροπορίας.....	133
15.2 Χρήση σε στρατιωτικά αεροσκάφη	137
15.3 Κινητήρες αεροσκαφών	137
15.3.1 Πτερύγια συμπίεστη.....	138
15.4 Σωληνώσεις υδραυλικών	141
15.5 Ελικόπτερα.....	142
15.6 Εφαρμογές στη διαστημική	142
15.6.1 Παραγωγικές διαδικασίες	143
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16^ο.....	146
16 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ Α,Β, Α+Β ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ	146
16.1 Εισαγωγή	146
16.2 Χημικές βιομηχανίες, χημικά προϊόντα - Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας	146
16.2.1 Τα πλεονεκτήματα	146
16.2.2 Χρήσεις στη χημική βιομηχανία.....	147
16.3 Διαστασιολογικά σταθερές άνοδοι - Εξαγωγική Μεταλλουργία	148
16.4 Πετροχημικά Διυλιστήρια	149
16.5 Πτερύγια (Λεπίδες) σε ατμοστρόβιλους.....	149
16.6 Άλλες εφαρμογές σε βιομηχανικές διεργασίες.....	149
16.7 Ναυτιλία και υπεράκτιες εφαρμογές.....	150
16.7.1 Εξέδρες άντλησης	150
16.7.2 Βαθυσκάφη- υποβρύχια.....	151
16.7.3 Ναυπηγική	152
16.8 Εφαρμογή σωληνώσεων τιτανίου στην αφαλάτωση θαλασσινού νερού.	152
16.8.1 Λειτουργία εγκατάστασης	152
16.8.2 Απαιτήσεις στις σωληνώσεις.....	153
16.9 Καθοδική Προστασία Θερμοσιφώνων με τη Χρήση Ανόδων Τιτανίου με Επικάλυψη Λευκόχρυσου.....	153
16.10 Εκτιμήσεις Εφαρμογής των Κραμάτων Τιτανίου στη Γεωθερμία	154
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17^ο.....	156
17 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ γ(TiAl) ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ	156
17.1 Μηχανικές ιδιότητες	156
17.2 Μικροδομή και επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες	156
17.3 Η σύνθεση.....	159
17.4 Βελτιωμένα γ (TiAl)- κράματα.....	159
17.5 Παραγωγική διαδικασία γ (TiAl) κραμάτων	160
17.5.1 Παραγωγή πλινθωμάτων	160
17.5.2 Κονομεταλλουργία.....	161
17.5.3 θερμομηχανική Επεξεργασία.....	161
17.5.4 Σφυρηλάτηση μεγάλων πλινθωμάτων	162
17.5.5 Σφυρηλάτηση εξαρτημάτων	162
17.6 Εφαρμογές	163
17.6.1 Κινητήρες αεροσκαφών.....	163

17.6.2	Αεροδιαστημική.....	166
17.6.3	Κινητήρες αυτοκίνητου	167
17.6.4	Οι επιλογές της γερμανικής αυτοκινητοβιομηχανίας	168
17.6.5	Χυτευμένες TiAl βαλβίδες στη γερμανική αυτοκινητοβιομηχανία.....	169
17.7	Καταληκτικές Παρατηρήσεις	169
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18°.....		171
18 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΗΤΡΑΣ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (Titanium Matrix Composites-TMC) ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ.....		171
18.1	Εισαγωγή	171
18.2	Υψηλές προσδοκίες για το μέλλον	171
18.3	Τεχνικές κατασκευής	172
18.3.1	Τεχνική φύλλο-ίνα –φύλλο	172
18.3.2	Τεχνική διαδοχικών μονοστρωμάτων.....	173
18.3.3	Τεχνική επικάλυψης ινών	173
18.4	Μέθοδοι επικάλυψης	173
18.5	Μηχανικές ιδιότητες	175
18.5.1	Αντοχή και ακαμψία	176
18.5.2	Ερπυσμός	177
18.5.3	Συμπεριφορά σε κόπωση	179
18.5.4	Έλεγχος της θέσης της ίνας	180
18.6	Εφαρμογές	182
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 19°.....		185
19 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΜΝΗΜΗΣ ΣΧΗΜΑΤΟΣ TiNi ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ.....		185
19.1	Γενικά.....	185
19.2	Ο Μηχανισμός του Φαινομένου	185
19.3	Διάγραμμα φάσης κράματος NiTi	187
19.3.1	Επίδραση της σύνθεσης στις μηχανικές ιδιότητες.....	188
19.4	Υστέρηση μαρτενσιτικού μετασχηματισμού.....	188
19.5	Τα πλεονεκτήματα του κράματος Νικελίου - Τιτανίου	189
19.6	Μέθοδοι παρασκευής - Προγραμματισμός Μνήμης Σχήματος.....	190
19.7	Εφαρμογή : κράματα Nitinol	190
19.8	Τα κράματα NiTi στην ιατρική.....	191
19.8.1	Εισαγωγή	191
19.8.2	- Καρδιαγγειακή χειρουργική.	191
19.8.3	Γαστρεντερολογία.....	191
19.8.4	Ουρολογία.....	192
19.8.5	Ορθοπεδική.....	192
19.8.6	Άλλες εφαρμογές	192
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 20°.....		193
20 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ:.....		193
20.1	Εισαγωγή	193
20.2	Νιτρίδιο του τιτανίου	193
20.2.1	Δομή.....	193
20.2.2	Φυσικομηχανικές ιδιότητες	194
20.2.3	Η επίδραση της προσθήκης αζώτου – διάγραμμα φάσης.....	194
20.2.4	Παρασκευή.....	195
20.2.5	Χρήσεις.....	195
20.3	Αργιλιούχο νιτρίδιο του τιτανίου ή τιτανιούχο αλουμινονιτρίδιο (TiAlN ή TiAlN)	197
20.4	Καρβίδιο του τιτανίου TiC	198

20.4.1	Φυσικοχημικές ιδιότητες	198
20.4.2	Διάγραμμα φάσης TiC	198
20.4.3	Χρήσεις	199
20.4.4	Σύμπλεγμα τιτανίου – άνθρακα	200
20.5	Το βόριο στα κεραμικά τιτανίου.....	200
20.5.1	Διβορίδιο του τιτανίου (TiB ₂).....	200
20.5.2	χημικές ιδιότητες.....	201
20.5.3	παραγωγή	201
20.5.4	Πιθανές εφαρμογές	202
ΚΕΦΑΛΑΙΟ.21^ο		203
21 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗ.....		203
21.1	Εισαγωγή	203
21.2	Η αντίσταση στη διάβρωση ως συγκριτικό πλεονέκτημα	203
21.3	Η επίδραση των μηχανικών ιδιοτήτων στη χρήση σαν βιολικό	203
21.3.1	Κράματα τύπου α+β στην ιατρική	203
21.3.2	Ελαστική συμπεριφορά κραμάτων α+β και ορθopedικές εφαρμογές.....	204
21.3.3	Κράματα τύπου β στην ιατρική	204
21.4	Τα κράματα τιτανίου σε σχέση με τα άλλα κράματα	204
21.5	Εφαρμογές	205
21.5.1	Εμφυτεύματα	205
21.5.2	Αρθροπλαστική ισχίου.....	208
21.5.3	Αποκατάσταση καταγμάτων	209
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 22^ο.....		211
22 ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΚΑΙ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ		211
22.1	Τα κράματα τιτανίου στην οδοντιατρική.....	211
22.2	Αντίσταση στη φθορίωση	212
22.3	Ορθοδοντική	212
22.4	Προσθετική	213
22.5	Οδοντικά εμφυτεύματα.....	214
22.6	Παραγωγικές διαδικασίες	214
22.6.1	Η χύτευση του τιτανίου στην οδοντοιατρική.....	214
22.6.2	Προβλήματα στη χύτευση.....	215
22.6.3	Επιφανειακή οξείδωση.....	215
22.6.4	Τήξη	216
22.6.5	Χρήση προστατευτικού αερίου.....	216
22.6.6	Αγωγοί χύτευσης.....	217
22.6.7	Διαστολές - Ακρίβεια των χυτών.....	218
22.7	Συγκολλήσεις	218
22.8	Διαμόρφωση με κοπή	220
ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ.....		221
ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ.....		221
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 23^ο.....		221
23 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ		221
23.1	Προέλευση	221
23.2	Δομή:.....	221
23.3	Εισαγωγή στις χρήσεις και τις εφαρμογές του διοξειδίου του τιτανίου	222
23.4	Το διοξείδιο του τιτανίου: διάκριση ως πιγμέντο ή νανουλικό	223
23.4.1	Πιγμέντα	223
23.4.2	Νανουλικά.....	224

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 24°	225
24 ΠΙΓΜΕΝΤΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	225
24.1 Τα πιγμέντα ως χρωστική	225
24.2 Τα πιγμέντα διοξειδίου του τιτανίου στα καλλυντικά και προϊόντα φροντίδας του δέρματος.....	225
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 25°	227
25 ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΣΤΗ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ- ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (NS - TiO₂)	227
25.1 Η έννοια της νανοτεχνολογίας.....	227
25.2 Χρήσεις νανοςύνθετων διοξειδίου του τιτανίου (NS - TiO ₂).....	227
25.3 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων τιτανίου	228
25.3.1 Πρώτες ύλες	229
25.3.2 Μέθοδοι σύνθεσης	229
25.3.3 Ηλεκτροχημική σύνθεση (ανοδίωση ενός φύλλου Ti, ATO).....	231
25.3.4 Μέγεθος νανοσωλήνων.....	232
25.4 Τιτανίτες.....	233
25.4.1 Σύνθεση.....	233
25.4.2 Κρυσταλλική δομή.....	233
25.4.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες	234
25.5 Εφαρμογές	235
25.5.1 Παραγωγή υδρογόνου.....	235
25.5.2 Αποθήκευση υδρογόνου	236
25.5.3 Αισθητήρες	238
25.5.4 Μπαταρίες.....	240
25.5.5 Φωτοευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSCCs).....	242
25.5.6 Καρκίνος πρόληψη και θεραπεία.....	243
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 26°	245
26 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	245
26.1 Εισαγωγή	245
26.2 Φωτοδιέγερση-φωτοκατάλυση	245
26.2.1 Προυποθέσεις επιλογής ημιαγωγού.....	245
26.2.2 Φωτοδιέγερση Διοξειδίου του Τιτανίου (TiO ₂).....	246
26.2.3 Άμεση και έμμεση τροποποίηση του Διοξειδίου του Τιτανίου.....	247
26.2.4 Άμεση χρήση ορατής ακτινοβολίας από διοξείδιο του τιτανίου	248
26.2.5 Έμμεση χρήση ορατής ακτινοβολίας από διοξείδιο του τιτανίου	249
26.3 Ετερογενής φωτοκατάλυση	250
26.3.1 Μηχανισμοί ετερογενούς φωτοκατάλυσης.....	250
26.4 Υπερυδροφιλικότητα	252
26.4.1 Ο μηχανισμός της υπερυδροφιλικότητας.....	252
26.4.2 Ο συνδυασμός φωτοκατάλυσης- υδροφιλικότητας.....	253
26.4.3 Υδροφιλικότητα και αυτοκαθαρισμός.....	254
26.4.4 Αντιαντακλαστικότητα.....	255
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 27°	256
27 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	256
27.1 Φωτοκατάλυση αερίων ρύπων.....	256
27.1.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση NO _x με TiO ₂	256
27.1.2 Φωτοκαταλυτική οξείδωση VOCs (βενζολίου, τολουολίου).....	258
27.1.3 Συσκευές για το καθαρισμό του αέρα.....	260

27.2	Φωτοκαταλυτική οξείδωση υγρών αποβλήτων	260
27.2.1	Εφαρμογή Αποικοδόμηση Φυτοφαρμάκων σε ηλιακό φωτοαντιδραστήρα.....	261
27.3	Αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα	261
27.4	Πολυμερή με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες	262
27.5	Φωτοκαταλυτικό Χαρτί	264
27.6	Χρήση της φωτοκατάλυσης ως μέθοδος αποστείρωσης	264
27.7	Το διοξείδιο του τιτανίου ως αποσμητικό	264
27.8	Φωτοκαταλυτικά αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά	265
27.8.1	Μεθοδολογίες ανάπτυξης αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών.....	265
27.8.2	Εφαρμογές αυτοκαθαριζόμενων δομικών υλικών.....	267
27.8.3	Μεθοδολογίες παραγωγής και κατηγοριοποίηση αυτοκαθαριζόμενων υλικών.....	267
27.8.4	Αυτοκαθαριζόμενο γυαλί.....	268
27.8.5	Φωτοκαταλυτικές πλάκες πεζοδρομίου	269
27.8.6	Φωτοκαταλυτικά κεραμικά πλακίδια	270
27.8.7	Περιβαλλοντικά οφέλη	270
27.8.8	Προστασία της ιστορικής κληρονομιάς.....	271
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ		272
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ		275
ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΣΤΗΝ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ		275
ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΣΤΗ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ ΖΩΗ		278
ΚΡΑΜΑΤΑ ΜΝΗΜΜΗΣ ΣΧΗΜΑΤΟΣ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ.....		279

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 :Δείγμα τιτανίου	26
Εικόνα 2 :Ρουτίλιο προέλευσης Μαδαγασκάρης	27
Εικόνα 3 :Ιλμενίτης προέλευση; Πακιστάν	29
Εικόνα 4 Ανατάσης	30
Εικόνα 5 :μικροδομή τιτανίου: Κόκκοι με μικροσφαιροειδή	41
Εικόνα 6 Διάβρωση σε ρωγμή	55
Εικόνα 7 :Σημειακή διάβρωση	56
Εικόνα 8 Μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης τιτανίου α) πριν και β) μετά από δοκιμή διάβρωσης.	57
Εικόνα 9 φούρνος τόξου σε κενό .	65
Εικόνα 10 Μικροδομές των κραμάτων (α) β Ti-35Nb (Wt.%) & (b) a + b Ti-6Al- 7Nb (wt. %) που έχουν ψυχθεί στον αέρα	78
Εικόνα 11 Μικροδομή του κράματος Ti-25Nb (wt.%): (a) δείγμα που ψύχθηκε σε νερό παρουσιάζει μαρτενσιτική δομή και (b) δείγμα που ψύχθηκε σε αέρα παρουσιάζει ω φάση που διασκορπίζεται σε βασική μάζα β φάσης.	79
Εικόνα 12 Κόνυς Ti-6Al-4V ΑΡΙΣΤΕΡΑ ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ΔΕΞΙΑ οπτικό	103
Εικόνα 13 Τμήματα διαμορφωμένα με SRF	104
Εικόνα 14 σφυρήλατο από Ti-6Al-4V	106
Εικόνα 15 (a) και (b): Χαρακτηριστικά ελαττώματα που παρατηρήθηκαν κατά μήκος της γραμμής συγκόλλησης για τιμή προσδιδόμενης ενέργειας μικρότερη από 2.4 kW (a) και (b) μείωση μήκους μικρότερη των 2 mm.	115
Εικόνα 16 (a) και (b): Εικόνα του πυρήνα συγκόλλησης του κράματος Ti-6Al-4V μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Απεικονίζονται: (a) οι μετασχηματισμένοι κόκκοι της β φάσης οι οποίοι παρουσιάζουν (b) βελονοειδή μικροδομή τύπου Widmanstätten.	115
Εικόνα 17 (a) και (b): Η μικροδομή της ΘΜΕΖ. Οι κόκκοι των φάσεων έχουν παραμορφωθεί και ο προσανατολισμός τους ύστερα από την διαδικασία της συγκόλλησης έχει μεταβληθεί (a). Οι κόκκοι της φάσης β κοντά στην συνοριακή περιοχή με τον πυρήνα συγκόλλησης έχουν τεμαχιστεί λόγω της επιβαλλόμενης πίεσης και της ταχύτατης κίνησης του παλινδρομούντος τεμαχίου.	116
Εικόνα 18 Σύγκριση συγκολλήσεων σε Ti-6Al-4V ΑΡΙΣΤΕΡΑ TIG ΔΕΞΙΑ EBw	117
Εικόνα 19 η Titanium Firebird II	118
Εικόνα 20 Toyota Altezza	122
Εικόνα 21 Volkswagen Lupo	125
Εικόνα 22 ελατήρια αναρτήσεων του πίσω άξονα του Lupo FSI (δεξιά χάλυβας, αριστερά , δεξιά κράμα LCB)	125
Εικόνα 23 Μικροδομή LCB –πριόν παράδοσης για έλαση ελατηρίων	127
Εικόνα 24 τμήμα εξάτμισης Remus	130
Εικόνα 25 τμήμα συστήματος εξάτμισης Chevrolet Corvette Z06	130
Εικόνα 26 :α) Πλαίσια παραθύρων από Ti-6Al-4V β) Πλαίσιο θυρίδας πρόσβασης	135
Εικόνα 27: α) Τμήμα β) σχεδιάγραμμα του κύριου σκέλους προσγείωσης του Boeing 777 που κυρίως χρησιμοποιεί σφυρήλατα τμήματα Ti-10V-2Fe-3Al	136
Εικόνα 28 πτερύγια συμπίεστη κινητήρα Rolls-Royce Trent από Ti-6Al-4V	138
Εικόνα 29 . Η σχεδίαση Blisk είναι πλέον πρότυπο τεχνολογίας στις μικρές και μεσαίου μεγέθους κατηγορίας συμπίεστρες των εμπορικών και στρατιωτικών κινητήρων .	140
Εικόνα 30 Χρήση TIMETAL 21S στα ακροφύσια του Boeing 777.	142
Εικόνα 31. Σφυρήλατο άνω μέρος ρότορα του BO 105 και 117 BK ελικόπτερα παραδείγματα σφυρήλατων Ti-6Al-4V κεφαλών ρότορα για την Eurocopter (BO 105 και 117 BK ελικόπτερα).	142
Εικόνα 32 δεξαμενές πίεσης που κατασκευάζονται από τιτάνιο για διαστημικές μεταφορές	143

Εικόνα 33 δεξαμενή που χρησιμοποιείται για το γυροσκοπικό σύστημα ελέγχου (SCA) στους πυραύλους Agiane 5 .	144
Εικόνα 34 έλαση με περιστροφή – παραγωγή ημικελυφών Ti-15-3	144
Εικόνα 35 :Δεξαμενή καυσίμου για δορυφόρο, με την βέλτιστη κατανομή πάχους.	145
Εικόνα 36 στέλεχος σωλήνωνσης γεώτρησης	151
Εικόνα 37 Εναλλάκτες θερμότητας σωλήνων τιτανίου	153
Εικόνα 38 Εγκατάσταση αφαλάτωσης	153
Εικόνα 39 πέμπτη βαθμίδα του στροβίλου χαμηλής πίεσης στην GE CF6 - 80C2	165
Εικόνα 40 Κατασκευή από γ(TiAl)	167
Εικόνα 41 παραδείγματα εφαρμογής του τιτανίου στη βιομηχανία αυτοκινήτου και μοτοσυκλέτας a) συνδετήρια ράβδος (Ti-6Al-4V, Ducati); b) βαλβίδα εισαγωγής (Ti-6Al-4V), βαλβίδα εξαγωγής (κράμα τιτανίου ενισχυμένο με σωματίδια TiB); c) βαλβίδες από κράμα γ TiAl d) πύροι φρένων (βαθμός 2, Mercedes-Benz); e) δακτύλιοι στεγάνωσης σωληνώσεων φρένων (βαθμός 1, Volkswagen); f) πύροι (Ronald and BBS, Ti-6Al-4V).	169
Εικόνα 42 Η μικροδομή των νανοσύνθετων μήτρας τιτανίου μπορεί να προσαρμόζεται με βάση τις παραμέτρους εναπόθεσης κατά τη διάρκεια της κατασκευής της επίστρωσης	175
Εικόνα 43 Επιφάνεια θραύσης δείγματος κόπωσης	180
Εικόνα 44. κατασκευασμένα στοιχεία με την διαδικασία φύλλο ινα-φύλλο	182
Εικόνα 45 . Διάφορες μορφές τελικού προϊόντος για το κράμα NiTi	190
Εικόνα 46 Εμφυτεύματα NiTi, (α) για χρήση σε απόφραξη αρτηριών, (β) αντιθρομβωτικό φίλτρο και (γ) αρτηρίας λαιμού με εμφύτευμα σε τομή.	192
Εικόνα 47 Χρήσεις TiN	196
Εικόνα 48 σκόνη TiC και κρυσταλλική δομή	198
Εικόνα 49 Προϊόντα TiC	199
Εικόνα 50 Μοτίβο φθοράς σε κοπτικό όπως εμφανίζονται μετά από 10 λεπτά εφαρμογής	202
Εικόνα 51 Συσκευές για τη σταθεροποίηση καταγμάτων	210
Εικόνα 52 α) Αφαιρούμενη ορθοδοντική συσκευή , β) βίδα διαστολής τιτανίου - (cp Ti1) .	212
Εικόνα 53 Βάσεις και λεπτομέρειες αυτών (cpTi1	212
Εικόνα 54: ΑΡΙΣΤΕΡΑ χυτά τμήματα από , cpTi1 ΔΕΞΙΑ κορώνες , από cpTi1 , επενδεδυμένες με TRICERAM	214
Εικόνα 55 επιφανειακή ζώνη μόλυνσης, α-case	216
Εικόνα 56 συσκευή χύτευσης τιτανίου δύο θαλάμων	217
Εικόνα 57 Δημιουργία πορωδούς από το αργό	217
Εικόνα 58 Αγωγοί χύτευσης	218
Εικόνα 59 Συγκόλληση με ακτίνες laser	219
Εικόνα 60 Μονοδιάστατοι νανοσωλήνες TiO ₂	229
Εικόνα 61 Συνθετικοί μονοκρύσταλλοι από TiO ₂	229
Εικόνα 62. ΑΡΙΣΤΕΡΑ νανοσωλήνες παρασκευασμένοι με την υδροθερμική μέθοδο ΔΕΞΙΑ νανοςύρματα	230
Εικόνα 63 Φωτοευαισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα	243
Εικόνα 64 :Νερό επάνω α) σε γυάλινη επιφάνεια και β) σε γυάλινη επιφάνεια, επικαλυμμένη με διοξείδιο του τιτανίου και ακτινοβολημένη με υπεριώδη ακτινοβολία.	255
Εικόνα 65 Οι εγκαταστάσεις της Plataforma Solarde Almeri'a στην Ισπανία που έχουν γίνει σημείο αναφοράς σε παγκόσμιο επίπεδο.	261
Εικόνα 66 αποικοδόμηση λεκέ από κόκκινο κρασί σε παρθένες ίνες κερατίνης (PO) και στις δύο TiO ₂ -τροποποιημένες ίνες (TO και TS) κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία.	262
Εικόνα 67: Χρήση αυτοκαθαριζόμενου χρώματος διαγράμμισης (εμπορική ονομασία nannoprotect road)	267
Εικόνα 68 Το γυαλί που εμφανίζεται στην αριστερή πλευρά εμποδίζεται από το να θολώσει ακόμη σε ένα κορεσμένο σε υδρατμούς περιβάλλον,	268

Εικόνα 69: Το Fioravanti Hidra είναι το πρώτο αυτοκίνητο που δεν θα έχει υαλοκαθαριστήρες	269
Εικόνα 70 Ποδηλατόδρομος στην περιοχή των Βριλησίων, κατασκευασμένος με φωτοκαταλυτικούς κυβόλιθους	270

ΕΙΚΟΝΕΣ ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΟΣ

Εικόνα παραρτήματος: 1 Πάνελς	275
Εικόνα παραρτήματος: 2 περσίδες	275
Εικόνες παραρτήματος: 3 αρχιτεκτονικές συνθέσεις	276
Εικόνα παραρτήματος: 4 The egg Dome , Εγκατάσταση Ολυμπιακών Αγώνων , ΠΕΚΙΝΟ ΚΙΝΑΣ	276
Εικόνα παραρτήματος: 5 Guggenheim Museum, ΜΠΙΛΜΠΑΟ ΙΣΠΑΝΙΑΣ	277
Εικόνα παραρτήματος: 6 Cerritos Public Library, ΚΑΛΙΦΟΡΝΙΑ ΗΠΑ	277
Εικόνα παραρτήματος: 7 Monument to the Conquerors of Space, ΜΟΣΧΑ ΡΩΣΣΙΑ	277
Εικόνα παραρτήματος: 8 Η εκκλησία της Misericordia στη Ρώμη. Αποτελεί το πρώτο κτίριο που κατασκευάστηκε με φωτοκαταλυτικό τσιμέντο).	278
Εικόνα παραρτήματος: 9 ΑΡΙΣΤΕΡΑ Η πυραμίδα του Λούβρου αποτελεί μία από τις πιο γνωστές εφαρμογές εξωτερικής επικάλυψης με διοξείδιο του τιτανίου. ΔΕΞΙΑ ο πύργος Matsushita Denso, καλυμένος από αυτοκαθαριζόμενο γυαλί	278
Εικόνες παραρτήματος: 10 το τιτάνιο στη καθημερινή ζωή	279
Εικόνα παραρτήματος: 11 Περσίδες παραθύρου που ανοίγουν με την αλλ'γή θερμοκρασίας	279
Εικόνα παραρτήματος: 12 Μαχητικό F-14, η πρώτη εφαρμογή στην αεροδιαστημική βιομηχανία : σύνδεση τμημάτων αντί για κόλληση σε περιοχή κοντά στις δεξαμενές καυσίμου	280
Εικόνα παραρτήματος: 13 Σύνδεση οστών	280
Εικόνες παραρτήματος: 14 Σκελετός γυαλιών	280

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 ορυκτολογικές ιδιότητες του ρουτιλίου	28
Πίνακας 2 ορυκτολογικές ιδιότητες του ιλμενίτη	29
Πίνακας 3 ορυκτολογικές ιδιότητες του Ανατάση	30
Πίνακας 4 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ	33
Πίνακας 5 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΕ ΣΠΟΓΓΟ ΕΤΗ 2012-2013 -ΔΥΝΑΜΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΣΠΟΓΓΟ ΚΑΙ ΠΗΓΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΕΤΟΣ 2013	35
Πίνακας 6 Παραγωγή και κατανάλωση σπόγγου τιτανίου στις ΗΠΑ (έτη 1941-2012)	36
Πίνακας 7 Παραγωγή πήγματος διοξειδίου του τιτανίου στις ΗΠΑ (έτη 1950-2012)	37
Πίνακας 8 Χημικές ιδιότητες τιτανίου	39
Πίνακας 9.Ισότοπα τιτανίου	40
Πίνακας 10 Φυσικές ιδιότητες του τιτανίου	42
Πίνακας 11 Φυσικές ιδιότητες του τιτανίου και των κραμάτων του	44
Πίνακας 12 Αντοχή του τιτανίου και των κραμάτων του στη διάβρωση	53
Πίνακας 13 Κωδικοποίηση κατά ASTM B265 (έκδοση 13 a) –αναφορά σε χρήσεις	68
Πίνακας 14 Κωδικοποίηση της εταιρείας TIMET http://www.timet.com/products/ingot)	71
Πίνακας 15 Μηχανικές ιδιότητες του εμπορικός καθαρού τιτανίου και κραμάτων του	85
Πίνακας 16 μηχανικές ιδιότητες ορισμένων κραμάτων τιτανίου σε σύγκριση με εκείνες επιλεγμένων χαλύβων.	90
Πίνακας 17 επιδουκνείομενη ακτίνα καμπυλότητας κραμάτων της TIMETAL ως προς το πάχος (T)	101
Πίνακας 18 Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας ως προς την ακτίνα καμπυλότητας ανοπτημένου σε TIMETAL 6-4 (βαθμού 5)	101
Πίνακας 19 Μηχανικές ιδιότητες Timetal LCB σε σχέση με αντίστοιχο χάλυβα	122
Πίνακας 20 Μηχανικές ιδιότητες TMC	172
Πίνακας 21 Τυπική σύνθεση κράματος NiTi	188
Πίνακας 22 Φυσικομηχανικές ιδιότητες	194
Πίνακας 23 Φυσικοχημικές ιδιότητες TiC	198
Πίνακας 24 Φυσικοχημικές ιδιότητες TiB ₂	201
Πίνακας 25 Σύγκριση στις ιδιότητες των μετάλλων για εμφυτεύματα αρθροπλαστικής ισχίου	208
Πίνακας 26 Συμπεριφορά στην οξείδωση και Χρόνος επαναπαθητικοποίησης μεταλλικών βιολικών σε διάλυμα 0.9% NaCl (pH=7.4).	209
Πίνακας 27 Χρήση κραμάτων τιτανίου στην οδοντιατρική στην ορθοδοντική,	211
Πίνακας 28 Απώλεια μάζας εμπορικά καθαρού τιτανίου και άλλων χρησιμοποιούμενων κραμάτων στην οδοντιατρική	211
Πίνακας 29 Παράδειγμα εφαρμογής νανοσύνθετων του διοξειδίου του τιτανίου	227
Πίνακας 30 Ενεργειακά χάσματα φωτοκαταλυτών	246

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Πυκνότητα του τιτανίου σε σχέση με άλλα επιλεγμένα μέταλλα	43
Σχήμα 2 Σχετικές δραστικότητες εμπορικών μεταλλικών υλικών σε θαλασσινό νερό (γαλβανική σειρά).	50
Σχήμα 3 καμπύλη ανοδικής πόλωσης ενός	51
Σχήμα 4 Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Ti – H ₂ O στους 25οC.	52
Σχήμα 5 Καμπύλες πόλωσης για το καθαρό εμπορικό τιτάνιο	53
Σχήμα 6: Σχηματική παρουσίαση σταδίων μεθόδου Kroll	59
Σχήμα 7 Κελλίο μεθόδου FFC	63
Σχήμα 8 Φούρνος τήξης σε κενό	65
Σχήμα 9 εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας (α-Ti)	75
Σχήμα 10 χωροκεντρομένη δομή κυβικού πλέγματος (b- Ti)	75
Σχήμα 11 Επίδραση των στοιχείων κραμάτωσης στο διάγραμμα φάσης	76
Σχήμα 12 Μερικό διάγραμμα φάσης του τιτανίου σταθεροποιητών τύπου α και β	77
Σχήμα 13 Ένα σχηματικό διάγραμμα TTT για το μετασχηματισμό της φάσης β στα κράματα τιτανίου με στοιχεία β - σταθεροποιητών.	77
Σχήμα 14 η μικροδομή σε διάφορες θερμοκρασίες με εφαρμογή αργής ψύξης, πάνω από την θερμοκρασία της β μετάπτωσης	80
Σχήμα 15 Επίδραση του πορώδους στο μέτρο ελαστικότητας	82
Σχήμα 16 :Τυπικές τιμές της αντοχής σε εφελκυσμό για το τιτάνιο και τα κράματά του τιτανίου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία	83
Σχήμα 17 Τυπικές τιμές της ολκιμότητας για το τιτάνιο και τα κράματά του τιτανίου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία	84
Σχήμα 18 σχέση μεταξύ της σκληρότητας των βαθμών του εμπορικά καθαρού τιτανίου και αντοχής σε εφελκυσμό	84
Σχήμα 19: Διάγραμμα θραύσης διαφόρων κραμάτων μετά από δοκιμή ερπυσμού 1000 ωρών σε διάφορες θερμοκρασίες.	88
Σχήμα 20 ΑΡΙΣΤΕΡΑ : Καμπύλες α) 10000 ωρών ΔΕΞΙΑ β) 100000 ωρών τάσης θραύσης για εμπορικά καθαρό φύλλα τιτανίου (διάγραμμα Larson-Miller).	89
Σχήμα 21: Διάγραμμα τάσης επιμήκυνσης – αντοχής σε θραύση κραμάτων τιτανίου σε θερμοκρασία δωματίου.	89
Σχήμα 22 : Σύγκριση κατανομής θερμότητας τιτανίου-χάλυβα για διάφορα κοπτικά υλικά	93
Σχήμα 23 Βασικές περιοχές φθοράς στα κοπτικά εργαλεία	95
Σχήμα 24: ΑΡΙΣΤΕΡΑ: συμβατικό φρεζάρισμα ΔΕΞΙΑ: climb milling	96
Σχήμα 25 Χύτευση	99
Σχήμα 26 Χύτευση σε καλούπι	100
Σχήμα 27 Σφυρηλάτηση δια σφαιριδίων	105
Σχήμα 28 Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή σε τάση-Yield Strength, αντοχή σε κόπωση - Fatigue Strength, μέτρο του Young) για χάλυβα, α+ β κράμα τιτανίου, κράμα αλουμινίου, κράμα μαγνησίου.	118
Σχήμα 29 ανηγμένα κόστη για το τιτάνιο σε σύγκριση με αλουμίνιο, μαγνήσιο, χάλυβα (χάλυβας I = 1).	119
Σχήμα 30 Σχετική μείωση στο βάρος των ελετηρίων αναρτήσεων στα επιβατηγά οχήματα της VW	126
Σχήμα 31 : Κατανομή υλικών στο F-22	133
Σχήμα 32 Αύξηση της επί της % βάρους χρήσης κραμάτων τιτανίου σε εμπορικά αεροσκάφη Boeing	135
Σχήμα 33 Αύξηση της επί της % βάρους χρήσης κραμάτων τιτανίου σε κινητήρες Rolls-Royce	138
Σχήμα 34: μέγιστη θερμοκρασία εφαρμογής σε κράματα τιτανίου	141

Σχήμα 35 (α) Μεταβολή της ειδικής απόδοσης αντοχής, και (β) η ειδική ακαμψία σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα συμβατικά μηχανικά; (TiAl) κράματα με βάση και υψηλής αντοχής TiNb κράματα σε σύγκριση με μερικά Κράματα Ti - και υπερκράματα που χρησιμοποιούνται σε αεροδιαστημικές εφαρμογές.	156
Σχήμα 36 Κρυσταλλικές δομές γ (TiAl) και α_2 - Ti ₃ Al	157
Σχήμα 37 Μεσαίο τμήμα του δυαδικού διαγράμματος φάσης Ti-Al και οι αντίστοιχες μικροδομές	158
Σχήμα 38 κωνομεταλλουργία γ (TiAl) στο GKSS Research Center	161
Σχήμα 39 διαδικασία παραγωγής βαλβίδων	163
Σχήμα 40 . Με κράματα TiAl ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος πυρκαγιάς τιτανίου.	165
Σχήμα 41 Τεχνικές κατασκευής TMCs	172
Σχήμα 42: Διαδοχικές φάσεις παραγωγής με τη χρήση τεχνικής επικάλυψης ινών	173
Σχήμα 43 Αρχή λειτουργίας μάγνητρο	174
Σχήμα 44 Παρασκευή σύνθετου υλικού μήτρας τιτανίου με μάγνητρο	175
Σχήμα 45 Μηχανικές ιδιότητες TMCs σε συνάρτηση με την θερμοκρασία	176
Σχήμα 46 τυπικές καμπύλες ερπυσμού για Ti - 6Al - 4V ενισχυμένο με SiC	178
Σχήμα 47 διάγραμμα Larson - Miller συνθέτων αλλά και κραμάτων τιτανίου	178
Σχήμα 48 Συμπεριφορά σε ερπυσμό συνθέτων και κραμάτων τιτανίου	179
Σχήμα 49 συμπεριφορά σε κόπωση του σύνθετου μήτρας τιτανίου SCS-6/TIMETAL 834 σε θερμοκρασία δωματίου και στους 600° C σε σύγκριση με το ό κράμα τιτανίου της μήτρας	180
Σχήμα 50 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας περιέλιξης νήματος φύλλο ινών για την παρασκευή σύνθετου μεταλλικής μήτρας τιτανίου.	181
Σχήμα 51 πτερύγια ανεμιστήρα τοπικά-ενισχυμένα με TMC πτερύγια	183
Σχήμα 52 (α) Η αλλαγή φιλοσοφίας σχεδίασης στο συμπιεστή από δίσκους με πτερύγια (blisk) σε δακτύλιους με πτερύγια (bling) επιτρέπει δραματική εξοικονόμηση βάρους σε σχέση με εκτεταμένα όρια του σχεδιασμού. (β) Λόγω της ακραίας μηχανικής φόρτισης, η αντικατάσταση δίσκων με δακτύλιους μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο κράματα τιτανίου ενισχυμένα με ίνες	184
Σχήμα 53 Σχηματική αναπαράσταση στοιχειώδους κυψελίδας α) οστενίτη (B2) και μαρτενσίτη (B19') και (β) μαρτενσίτη για το κράμα NiTi	186
Σχήμα 54 Σχηματική αναπαράσταση (α) οστενίτη, (β) σχηματισμού μαρτενσίτη (twinned martensite) κατά την Ψύξη και (γ) προσανατολισμένου (de-twinned) μαρτενσίτη με εφάρμογή εξωτερικής μηχανικής τάσης.	187
Σχήμα 55 Φαινόμενο Μνήμης Σχήματος Μονής Κατεύθυνσης (One Way Shape Memory Effect)	187
Σχήμα 56 το διάγραμμα φάσης του κράματος NiTi, περιοχή σύνθεσης NITINOL	188
Σχήμα 57 . Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της υστερητικής συμπεριφοράς κράματος NiTi σε διάγραμμα ποσοστού μετατροπής σε οστενίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας	189
Σχήμα 58 Κρυσταλλική δομή κράματος TiN	194
Σχήμα 59 Διάγραμμα φάσεων TiN	194
Σχήμα 60 Διάγραμμα φάσης TiC	198
Σχήμα 61 Επίδραση επικάλυψης TiB ₂ στη διάρκεια ζωής του άκρου σε κοπτικό σε κατεργασία TiAl6V4	200
Σχήμα 62 Ειδική αντοχή κραμάτων που χρησιμοποιούνται στην ιατρική	205
Σχήμα 63 : Βιοσυμβατότητα Καμπύλες επιβίωσης κυττάρων L132 σε καλλιέργεια παρουσία διαφόρων μετάλλων	206
Σχήμα 64 α) Διεπιφάνεια μεταξύ ενός εμφυτεύματος τιτανίου και βιοϋγρού και β) αλληλεπίδραση στην κυτταρική επιφάνεια	207
Σχήμα 65 Αρθροπλαστική ισχύου	209
Σχήμα 66: Σχετική απώλεια βάρους σε μασέλες από α) χάλυβα β) αλουμίνιο γ) τιτάνιο	213
Σχήμα 67 Οδοντικό εμφύτευμα	214

Σχήμα 68: Η δομή των κρυσταλλικών μορφών, ρουτιλίου και ανατάση, του TiO ₂ . Οι τετραγωνικές μονάδες της δομής του ρουτιλίου έχουν διαστάσεις, $a=b=4.587 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$, και της δομής του ανατάση $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$. Και στις δυο δομές, ελαφρά διεστραμμένα οκτάεδρα είναι οι βασικές δομικές μονάδες. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των οκταεδρικά συντεταγμένων	222
Σχήμα 69 Θέση και πλάτος της ζώνης ενέργειας TiO ₂ και διάφορων άλλων χρησιμοποιούμενων ημιαγωγών σε σχέση με την ηλεκτροχημική κλίμακα (NHE: πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου)	228
Σχήμα 70 Εικονογραφική αναπαράσταση των μορφολογικών μετασχηματισμών υπό ελεγχόμενες συνθήκες κατά την υδροθερμική σύνθεση	231
Σχήμα 71 Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός (α) τριτιτανίτη και (β) εξατιτανίτη	234
Σχήμα 72 Σχηματική αναπαράσταση φωτοηλεκτροχημικού κελιού	236
Σχήμα 73 γυάλινος περιέκτης Η-τύπου, για τη χωριστή έκλυση H ₂ και O ₂ χρησιμοποιώντας ένα λεπτό φιλμ TiO ₂	236
Σχήμα 74 . μπαταρία ψευδαργύρου που χρησιμοποιεί νανοσύνθετο polyaniline/TiO ₂ ως κάθοδο.	242
Σχήμα 75 αναπαράσταση του μηχανισμού λειτουργίας μιας DSCC κυψελίδας	242
Σχήμα 76 ετήσιος αριθμός των δημοσιεύσεων και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας αναφορικά με το TiO ₂	245
Σχήμα 77 πιθανές φωτοχημικές αντιδράσεις	247
Σχήμα 78 Μεταφορά ηλεκτρονίου από τον ένα ημιαγωγό στον άλλο	249
Σχήμα 79 Φωτοευαισθητοποίηση TiO ₂ μέσω χρωστικών ενώσεων.	250
Σχήμα 80 Φυσικοχημικές αρχές της επαγόμενης από φως υπερυδροφιλικότητας.	253
Σχήμα 81 Μηχανισμός της επαγόμενης από φως υπερυδροφιλικότητας	253
Σχήμα 82 Σχηματικά διαγράμματα σταγόνων νερού σε επιφάνεια TiO ₂ : (α) πριν και (β) μετά από ακτινοβολία με υπεριώδη.	253
Σχήμα 83 Προτεινόμενος μηχανισμός οξειδωσης NO από τους Devahasdin et.al	257
Σχήμα 84 Ρόλος στην φωτοκατάλυση των ιόντων O ₂ -	258
Σχήμα 85 Πορεία φωτοκαταλυτικής οξειδωσης τολουολίου όπως προτείνεται από τους Mendez-roman et al.	259
Σχήμα 86i) Απευθείας δράση των h ⁺ με το βενζόλιο προς σχηματισμό κατιοντικών ριζών βενζολίου και στη συνέχεια αντίδραση με τις ομάδες OH ₂ ⁺ ή με τα iii) προσροφημένα μόρια νερού και πρωτονίωση προς σχηματισμό φαινόλης, που αποτελεί το κυριότερο ενδιάμεσο προϊόν	260
Σχήμα 87. Προσθήκη ρίζας υδροξυλίου στις σχηματιζόμενες ρίζες κυκλοεξαδιενίου και στη συνέχεια προσθήκη υπεροξειδικών ριζών προς σχηματισμό φαινόλης.	260
Σχήμα 88 Εναπόθεση πολυστρωματικών φιλμ σε PVC (PU : πολυουρεθάνη).	263
Σχήμα 89 Η δράση του νερού (γαλάζιο) ενάντια σε επιφανειακούς ρύπους (γκρίζα σχήματα) σε τρεις διακριτές περιπτώσεις:	266
Σχήμα 90: Τα τρία στάδια δράσης σε αυτοκαθαριζόμενο γυαλί τη Pilkington ActivT:	269
Σχήμα 91 Βακτηριοκτόνος δράση σε φωτοκαταλυτικά πλακίδια	270

Ευχαριστίες

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω:

Την Καθηγήτρια στο Τομέα Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών κα Παναγιώτα Βασιλείου για την υπομονή της, την συζυγό μου κα Σία Φωτοπούλου για την ενθάρρυνσή της, τις κόρες μου Ευθυμία και Γεωργία- Ανδριάνα για τις ώρες που δεν τους αφιέρωσα, τους συναδέλφους της Διεύθυνσης Τεχνικών Υπηρεσιών του Υπουργείου Εσωτερικών για την βοήθειά τους.

Ξενούλης Γιάννης

Αθήνα 2014

Σκοπός :

Η παρούσα διπλωματική αποσκοπεί στην μια παρουσίαση του τιτανίου και των εφαρμογών του.

Τα κράματα του τιτανίου του και τα σύνθετα υλικά μήτρας τιτανίου χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία και την ιατρική, τα κεραμικά με βάση το τιτάνιο σαν επιστρώσεις και όχι μόνο. Το διοξείδιο του τιτανίου, χρησιμοποιείται σαν πηγμα ή νανοσύνθετο σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών ξεκινώντας από τις χρωστικές ουσίες, τα καλλυντικά και τις οδοντόκρεμες έως τους αισθητήρες, τις φωτοευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες, την πρόληψη και θεραπεία του καρκίνου .

Διάρθρωση

Μέρος πρώτο: «Εισαγωγικά στοιχεία»

Γίνεται μια σύντομη αναδρομή στην ανακάλυψή του , την εργαστηριακή παρασκευή του, στην ορυκτολογία του, καθώς και στα ορυκτά ρουτίλιο και ιλμενίτη, από τα οποία εξάγεται – κυρίως- το τιτάνιο. Ακολουθούν, πινακοποιημένα στοιχεία που αφορούν τα επιβεβαιωμένα αποθέματα απολήξιμων ορυκτών του τιτανίου ανά την υφήλιο και τα αντίστοιχα παραγωγικά στοιχεία που αφορούν τόσο την παραγωγή σπόγγου (βιομηχανικές χρήσεις)όσο και την παραγωγή πηγματος (χρωστικά κτλ) στοιχεία

Παρουσιάζονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ενώ ιδιαίτερη βαρύτητα δίδεται στην αντοχή του τιτανίου στην διάβρωση , μιας και αποτελεί έναν από τους καθοριστικότερους παράγοντες για την επιλογή του σε μια σειρά κρίσιμων εφαρμογών. Τέλος γίνεται αναφορά στην εξαγωγική μεταλλουργία του τιτανίου και στις αντίστοιχες κοστοβόρες παραγωγικές διαδικασίες.

Μέρος δεύτερο: «Υλικά με βάση το τιτάνιο :οι ιδιότητες και οι εφαρμογές τους»

Παρουσιάζονται τα κράματα του τιτανίου, είτε αυτά αφορούν τα συμβατικά α , β $\alpha+\beta$ κράματα είτε τα αλουμινίδια του τιτανίου είτε κράματα μνήμης σχήματος NiTi.. Ξεχωριστές αναφορές γίνονται για τα σύνθετα υλικά μήτρας τιτανίου (Titanium Matrix Composites-TMC) και τα κεραμικά υλικά.

Το τιτάνιο και τα κράματά του χρησιμοποιούνται σε μια σειρά κρίσιμων εφαρμογών.

Προκειμένου να γίνει η απαραίτητη εμβάθυνση για την κατανόηση της επιλογής του τιτανίου και των κραμάτων του για τις διάφορες εφαρμογές είτε στη βιομηχανία είτε στην ιατρική, γίνεται αναφορά στις φυσικοχημικές ιδιότητες , την μικροδομή καθώς και τις μηχανικές ιδιότητες, αυτές που δίδουν στο τιτάνιο τη θέση ως ενός εκ των κρισιμότερων υλικών στη βιομηχανία, σε βαθμό τέτοιο που οι ΗΠΑ, διατηρούσαν στο παρελθόν στρατηγικά αποθέματα.

Για να είναι δυνατή η αποτίμηση των δυσκολιών, τεχνικών και οικονομικών , στις εφαρμογές, στους λόγους που οδήγησαν στην αντικατάσταση και εκτόπιση παλαιότερων χρησιμοποιούμενων υλικών από το τιτάνιο αλλά και σε πιθανές νέες χρήσεις που

διαφαίνονται, αλλά και στις δυσκολίες διεξόδου στην βιομηχανία λόγω του υψηλού κόστους παραγωγής και διαμόρφωσης σε τελικό προϊόν, παρουσιάζονται οι κυριότερες παραγωγικές διαδικασίες, κατεργασίες διαμόρφωσης, μηχανουργικές κατεργασίες, ακολουθούμενη μεθοδολογία συγκόλλησης.

Παρουσιάζονται εκτενώς οι διάφορες εφαρμογές σε βιομηχανικούς κλάδους (αεροναυπηγική, αυτοκινητοβιομηχανία, ναυπηγική, χημική και πετροχημική βιομηχανία) αλλά και στην ιατρική και οδοντιατρική.

Μέρος τρίτο: «Το διοξείδιο του τιτανίου και οι εφαρμογές του»

Επιλέχθηκε να γίνει ξεχωριστή αναφορά στο διοξείδιο του τιτανίου, τόσο γιατί οι παραγόμενες ποσότητες σπόγγου τιτανίου για χρήση στην βιομηχανία είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις ποσότητες διοξειδίου του τιτανίου (1:25), αλλά και διότι το διοξείδιο του τιτανίου, είτε ως πηγμένο είτε ως νανουλικά τα τελευταία χρόνια, βρίσκει εφαρμογή κυρίως λόγω της φωτοκαταλυτικής του ικανότητας, σε τόσο διαφορετικούς τομείς που εκτείνονται από τα χρώματα, τα ευρείας κατανάλωσης προϊόντα (αντηλιακά, οδοντόκρεμες, αποσμητικά), εφαρμογών της φωτοκατάλυσης, μέχρι πρωτοποριακές χρήσεις όπως αποθήκευση υδρογόνου.

Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στα νανοσύνθετα υλικά του διοξειδίου του τιτανίου και στην διερεύνηση πιθανών μελλοντικών εφαρμογών όπως η παραγωγή και αποθήκευση υδρογόνου, αισθητήρες, μπαταρίες, Φωτοευαίσθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες πρόληψη και θεραπεία του καρκίνου.

Ακολουθώς παρουσιάζεται εκτενώς το θεωρητικό υπόβαθρο που αφορά την φωτοδιέγερση – φωτοκατάλυση, την υπερυδροφιλικότητα.

Τέλος, παρουσιάζονται εφαρμογές της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του διοξειδίου του τιτανίου, στην φωτοκαταλυτική οξείδωση αερίων ρύπων, υγρών αποβλήτων, σαν μέθοδο αποστείρωσης, στα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα και δομικά υλικά.

Abstract

purpose:

This thesis aims at a presentation of titanium and its applications. The alloys of titanium and titanium matrix composites used in industry and medicine, ceramic based coatings like titanium and further more. Titanium dioxide is used as gel or nanocomposite in a range of applications, starting from the pigments, cosmetics and toothpaste to the sensors, the photosensitized solar cells, the prevention and treatment of cancer.

structure

Part One: "Entering data"

It is a brief review of the discovery, laboratory preparation, mineralogy, as well as in mineral rutile and ilmenite from which titanium is mainly exported. Then, tabulated data are presented on proven reserves of the extractable minerals of titanium in the world and the corresponding output data for both the production of sponge (industrial uses) and the production of silica (coloring etc) data

Physicochemical. Properties are presented with particular emphasis given to the strength of titanium to corrosion, since it is one of the decisive factors for the choice of a number of critical applications. Finally reference is made in extractive metallurgy of titanium and the respective costly manufacturing processes.

Part Two: "Materials titanium based: properties and applications"

Featured titanium alloys, either the conventional α , β , $\alpha + \beta$ alloys nor their titanium aluminides or shape memory alloys NiTi. Separately reports are made for titanium matrix composites (Titanium Matrix Composites-TMC) and ceramics.

Titanium and its alloys are used in a number of critical applications.

In order to make the necessary depth for the understanding of the choice of titanium and its alloys for various applications either in industry in medicine, referring is made to the physicochemical properties, microstructure and mechanical properties, which give titanium the position as one of the most critical materials in the industry to such an extent that the U.S. had in the past strategic reserves.

To enable the assessment of difficulties, technical and finance applications, the reasons that led to the replacement and displacement of older used materials from titanium but also potential new uses are emerging, but the difficulties of penetration in industry because of the high cost production and formulation to final product, the main production processes, shaping treatments, machining, welding methodology followed are presented.

Featured extensively various applications in industrial sectors (aerospace, automotive, shipbuilding, chemical and petrochemical industry) but also in medicine and dentistry.

Part Three: "Titanium dioxide and its applications"

It was chosen that titanium dioxide, should be presented separately both because the quantities produced titanium sponge for use in industry is much smaller compared to those of

titanium dioxide (1:25 ratio), and because titanium dioxide, either as a pigment or as nanomaterials in recent years, finds application mainly because of the photocatalytic capacity, in such diverse areas ranging from paints, consumer products (sunscreen, toothpaste, deodorant), applications of photocatalysis, up to innovative uses as hydrogen storage.

Particular reference is made to nanocomposites of titanium dioxide and explore possible future applications such as hydrogen production and storage, sensors, batteries, solar cells photosensitized prevention and treatment of cancer.

Subsequently presented extensively the theoretical background on the photoexcitation-photocatalysis, the hydrophilicity. Finally, illustrate embodiments of the photocatalytic ability of the titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of gaseous pollutants, waste water, like the sterilizing method, the self-cleaning textiles and building materials.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ

ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ: ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

1. ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

1.1 Η ανακάλυψη

Το τιτάνιο ανακαλύφθηκε σε ένα ορυκτό στην Κορνουάλη της Αγγλίας από τον πάστορα και ερασιτέχνη γεωλόγο William Gregor, το 1791. Ο Gregor που ήταν πολύ ικανός στη χημική ανάλυση διαφόρων ουσιών και είχε ήδη αναλύσει με μεγάλη επιτυχία ουσίες όπως το ανθρακικό βισμούθιο και το τοπάζιο, παρατήρησε την παρουσία ενός νέου στοιχείου μέσα στον ιλμενίτη, όταν ανακάλυψε μαύρη άμμο σε ένα ρεύμα στην κοντινή κοινότητα του Μάνακαν, η οποία που έμοιαζε με πυρίτιδα, αποτελούνταν από κόκκους διαφόρων μεγεθών και σχημάτων και ελκύνονταν από μαγνήτη. Η ανάλυση της άμμου καθόρισε την παρουσία δύο μεταλλικών οξειδίων, του οξειδίου του σιδήρου (που εξηγεί την έλξη στο μαγνήτη) και ένα ποσοστό 45,25% αποτελούνταν από ένα άσπρο μεταλλικό οξείδιο που δεν μπορούσε να προσδιορίσει. Ο Gregor, αντιλαμβανόμενος ότι το μη αναγνωρισμένο οξείδιο, περιείχε ένα μέταλλο που δεν ταίριαζε με τις ιδιότητες οποιουδήποτε άλλου γνωστού στοιχείου μέχρι τότε, εξέθεσε τα συμπεράσματά του στην «Βασιλική Γεωλογική κοινότητα» της Κορνουάλλης και στο γερμανικό επιστημονικό περιοδικό Annalen Crel1.

1.2 Η ονοματοδοσία

Ο μαγνητίτης (magnetite), που στην πραγματικότητα είναι επιτεταρτοξείδιο του σιδήρου, Fe_3O_4 , εξηγούσε τις μαγνητικές ιδιότητες της άμμου ενώ το απροσδιόριστο οξείδιο, τα καφεκόκκινα χαλίκια (reddish brown calx), διαλύονταν στο θειικό οξύ δίνοντας ένα κίτρινο διάλυμα που γινόταν ιώδες όταν αναγόταν από ψευδάργυρο, σίδηρο ή κασσίτερο ενώ όταν συντήκονταν με σκόνη άνθρακα, σχηματίζονταν ιώδη σφαιρίδια. Ο Γκρέγκορ συνειδητοποίησε ότι το απροσδιόριστο υλικό περιείχε ένα μέταλλο άγνωστο μέχρι τότε και με τη διαπίστωση αυτή συμφώνησε και ο φίλος του Χόουκινς (John Hawkins, 1761 — 1841), γεωλόγος και συγγραφέας, όταν του έδειξε την άμμο. Ο Γκρέγκορ δημοσίευσε τις ανακαλύψεις του στη Βασιλική Γεωλογική Εταιρεία της Κορνουάλης. Σκέφτηκε να ονομάσει το νέο μέταλλο μεναχανίτ¹ (από το όνομα της ενορίας στην οποία το ανακάλυψε), γνώριζε όμως ότι η δημοσίευσή του δεν ήταν μια πλήρης επιστημονική ανακοίνωση αλλά μάλλον καταγραφή ασύνδετων γεγονότων. Τα αυξημένα του καθήκοντα στην ενορία τον απέτρεψαν από τη συνέχεια των ερευνών του πάνω στη μαγνητική μαύρη άμμο. Παραδόξως, ούτε και η ανακοίνωσή του τράβηξε το ενδιαφέρον των επιστημόνων της εποχής και σύντομα ξεχάστηκε. Ο ίδιος πέθανε τον Ιούνιο του 1817.

Περίπου την ίδια περίοδο, ο Franz Joseph Muller, που είχε ανακαλύψει το χημικό στοιχείο τελλούριο το 1782, παρήγαγε μια παρόμοια ουσία, την οποία επίσης δεν μπορούσε να ταυτοποιήσει. Το οξείδιο (TiO_2) ανακαλύφθηκε πάλι, ανεξάρτητα το 1795 από τον γερμανό φαρμακοποιό Martin Heinrich Klaproth, σαν ορυκτό στην Ουγγαρία. Ο Klaproth διαπίστωσε ότι περιέλαβε ένα νέο στοιχείο και το ονόμασε τιτάνιο από τους τιτάνες, τους γιους της θεάς γης κατά

την μυθολογία. Αφού πληροφορήθηκε για την προηγούμενη ανακάλυψη του Gregor, έλαβε ένα δείγμα από το Μάνακαν και επιβεβαίωσε ότι περιείχε τιτάνιο.

1.3 Εργαστηριακή παρασκευή τιτανίου

Ούτε ο Γκρέγκορ ούτε ο Κλάπροθ κατόρθωσαν να απομονώσουν το νέο μέταλλο από το οξειδίο του. Παρόλο που ο Κλάπροθ προσπάθησε να ανάγει το οξείδιο, δεν το κατόρθωσε διότι είναι αδύνατον να εξαχθεί το Ti από το TiO_2 με θέρμανση με άνθρακα επειδή σχηματίζεται καρβίδιο. Πολλοί διάσημοι χημικοί, που είχαν απομονώσει πολλά άλλα χημικά στοιχεία, προσπάθησαν στο πρώτο μισό του 19ου αιώνα να απομονώσουν το τιτάνιο αλλά απέτυχαν : Ο Γάλλος χημικός και φαρμακοποιός Βωκλέν (Louis Nicolas Vauquelin), ο Γερμανός ορυκτολόγος και αναλυτικός χημικός Ρόζε (Heinrich Rose), ο Άγγλος φυσικός και χημικός Ουόλλαστον (William Hyde Wollaston), ο Σουηδός χημικός Μπερτσέλιους (Jöns Jacob Berzelius), ο Γερμανός Βόλερ (Friedrich Wöhler), ο Γάλλος Ντεβίγ (Henri Etienne Sainte-Claire Deville).

Το 1887 οι Σουηδοί Νίλσον (Lars Fredrik Nilson) και Πέττερσον (Otto Pettersson) από το Πανεπιστήμιο της Στοκχόλμης, κατόρθωσαν να παράγουν τιτάνιο καθαρότητας 95 % με αναγωγή του τετραχλωριούχου άλατος ($TiCl_4$) με νάτριο μέσα σε αεροστεγές ατσάλινο κυλινδρικό δοχείο, ενώ το τιτάνιο που απομόνωσε ο Γάλλος Μουασάν (Ferdinand Frederick Henri Moissan) με τον ηλεκτρικό του φούρνο, ήταν καθαρότητας 98 %, δεν περιείχε άζωτο και πυρίτιο παρά μόνο 2 % άνθρακα.

Οι διαδικασίες που απαιτούνται για να εξαχθεί το τιτάνιο από τα διάφορα μεταλλεύματά του είναι επίπονες και δαπανηρές, δεν είναι δυνατό να αναχθεί με τον κοινό τρόπο, δηλαδή με θέρμανση παρουσία άνθρακα, επειδή αυτός παράγει καρβίδιο του τιτανίου. Καθαρό μεταλλικό τιτάνιο (99.9% καθαρότητα) παράχθηκε αρχικά το 1910 από Matthew A. Hunter θερμαίνοντας TiC_4 με νάτριο μέσα σε ένα χαλύβδινο δοχείο πίεσεως στους 700-800 °C, έτσι δημιουργήθηκε η μέθοδος Hunter. Το μέταλλο τιτανίου δεν χρησιμοποιήθηκε εκτός εργαστηρίου μέχρι το 1946 όταν ο William Justin Kroll απέδειξε ότι θα μπορούσε να παραχθεί εμπορικά με τη αναγωγή του τετραχλωριδίου του τιτανίου με μαγνήσιο, έτσι δημιουργήθηκε η μέθοδος Kroll. Αν και η έρευνα συνεχίζεται για να βρεθούν αποδοτικότερες και λιγότερο δαπανηρές διαδικασίες η διαδικασία Kroll χρησιμοποιείται ακόμα για την εμπορική παραγωγή του τιτανίου.

Τιτάνιο πολύ υψηλής καθαρότητας παράχθηκε σε μικρές ποσότητες όταν οι Anton Eduard van Arkel and Jan Hendrik de Boer ανακάλυψαν την ιωδική μέθοδο το 1925, Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει την αντίδραση με ιώδιο και τη μετατροπή των σχηματιζόμενων ατμών πάνω από ένα πυρακτωμένο νημάτιο σε καθαρό μέταλλο.

1.4 Βιομηχανική παραγωγή

Το μέταλλο δεν είχε παρά μόνο εργαστηριακή αξία μέχρι το 1932 όταν ο Λουξεμβούργιος Τζάστιν Κρολ (Justin William Kroll, 1889 - 1973), εργαζόμενος στις Η.Π.Α., απέδειξε ότι θα μπορούσε να παραχθεί εμπορικά με την αναγωγή του $TiCl_4$ με ασβέστιο. Μέχρι το 1938, ο Κρολ είχε παράξει περίπου 23 Kg τιτανίου με τη διαδικασία του. Το 1940 βελτίωσε τη μεθόδου χρησιμοποιώντας μαγνήσιο, ακόμα και νάτριο κατοχυρώνοντας τη μέθοδο Kroll. Στη συνέχεια, το 1948, η εταιρεία

DuPont ξεκίνησε τη βιομηχανική παραγωγή τιτανίου με τη μέθοδο Kroll και, παρόλο που η έρευνα συνεχίζεται προς ανεύρεση πιο αποτελεσματικών και λιγότερο δαπανηρών διεργασιών, η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα για την εμπορική παραγωγή Ti και ο Kroll αναγνωρίζεται ως ο πατέρας της σύγχρονης βιομηχανίας τιτανίου.

1.5 Εισαγωγή στις χρήσεις τιτανίου

Το τιτάνιο είναι ένα εξαιρετικά χρήσιμο κατασκευαστικό υλικό σε μια ευρεία γκάμα εφαρμογών. Έχει μια καλή αναλογία αντοχής και βάρους, αντίσταση διάβρωσης στα οξειδωτικά μέσα, αυξανόμενη απόδοση με τη θερμοκρασία, και είναι μη - μαγνητικό. Κατέχει σημαντικό ρόλο στη βιομηχανία η οποία σχετίζεται με τη θάλασσα, είναι απρόσβλητο στη διάβρωση από το θαλασσινό νερό και έχει την εξαιρετική αντοχή στην διάβρωση ή στη σπηλαίωση. Το τιτάνιο είναι συχνά το λιγότερο δαπανηρό υλικό αν συγκρίνει κανείς το κόστος της κατασκευής και της συντήρησης μιας μονάδας από τιτάνιο με μία που είναι από άλλο υλικό.

Έτσι διαπιστώνεται ότι ο αριθμός χρηστών τιτανίου σήμερα αυξάνεται σε διάφορους τομείς, όπως στις εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, τη χημική βιομηχανία και την αυτοκινητοβιομηχανία, λόγω του συνδυασμού των ιδιοτήτων του. Σχηματίζει ανθεκτικά και ελαφρά κράματα με πολλά άλλα μέταλλα όπως με το σίδηρο, το αργίλιο, το βανάδιο, το μολυβδαίνιο κ.ά. Τα κράματα αυτά χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην αεροδιαστημική βιομηχανία για την κατασκευή κινητήρων, πυραύλων και διαστημικών οχημάτων. Χρησιμοποιείται επίσης στη ναυπηγική και στην κατασκευή αθλητικού εξοπλισμού όπως μπαστούνια του γκολφ, ποδήλατα, εξοπλισμός σκι, ρακέτες τένις, ρόπαλα μπις-μπολ, μαχαίρια για καταδύσεις, ρολόγια, πλαίσια γυαλιών οράσεως, κοσμήματα, τεθωρακισμένα..

Το τιτάνιο μπορεί να επεξεργαστεί εύκολα με όλες τις συνηθισμένες μεθόδους όπως μηχανική κατεργασία, λείανση, κάμψη, συγκόλληση, χύτευση, διέλαση, φορμάρισμα, και σφυρηλάτηση.

Στις ΗΠΑ, το υπουργείο αμύνης αντιλήφθηκε από νωρίς τη στρατηγική σημασία του μετάλλου και υποστήριξε τις πρόωρες προσπάθειες για την εμπορευματοποίησή του. Ξεκινώντας από τις αρχές της δεκαετίας του 1950, το τιτάνιο άρχισε να χρησιμοποιείται εκτενώς για στρατιωτικούς λόγους και κυρίως σε εφαρμογές αεροναυπηγικής, ιδιαίτερα σε υψηλής απόδοσης αεριωθούμενα, αρχίζοντας από τα αεροσκάφη όπως το P100 Super Sabre and Lockheed A-12. Κατά τη διάρκεια της περιόδου του ψυχρού πολέμου, το τιτάνιο θεωρήθηκε στρατηγικό υλικό από την Αμερικανική κυβέρνηση, και ένα μεγάλο απόθεμα σπογγοειδούς τιτανίου διατηρήθηκε από Κέντρο Εθνικών Αμυντικών Αποθεμάτων, το οποίο μειώθηκε τελικά το 2005.

Τη δεκαετία του '50 και του '60s η Σοβιετική Ένωση καινοτόμησε χρησιμοποιώντας το τιτάνιο στις στρατιωτικές και τις υποβρύχιες εφαρμογές (Alfa Class and Mike Class), ως τμήμα προγραμμάτων σχετικών με τον ψυχρό πόλεμο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

2 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

2.1 Εμφάνιση

Το τιτάνιο δε βρίσκεται με τη μεταλλική του μορφή (ελεύθερο) στη φύση αλλά πάντα συνδεδεμένο με άλλα στοιχεία και γιαυτό είναι απαραίτητο να εξαχθεί από τα ορυκτά του που είναι μεν διασπαρμένα σε όλη τη Γη αλλά σπανίως δημιουργούν κοιτάσματα μεγάλων συγκεντρώσεων. Είναι το 9ο αφθονότερο στοιχείο στο στερεό φλοιό της Γης αλλά οι περισσότερες πηγές δε συμφωνούν μεταξύ τους ως προς τη μέση περιεκτικότητά του στη λιθόσφαιρα. Αναφέρονται συγκεντρώσεις κατά μέσο όρο περίπου 0,6 % w/w ή 0,66 % w/w Ti αλλά και 0,44 % w/w, 0,56 % w/w ακόμα και 0,86 % w/w. Παρουσιάζεται περισσότερο σε πυριγενή πετρώματα και στα ιζήματα που προέρχονται από αυτά. Στην πραγματικότητα, από τους 801 τύπους πυριγενών πετρωμάτων που αναλύθηκαν από την γεωλογική έρευνα των ΗΠΑ., οι 784 περιείχαν τιτάνιο. Η αναλογία της στα εδάφη είναι περίπου 0,5 με 1,5%.



Εικόνα 1 :Δείγμα τιτανίου

Βρίσκεται επίσης στα έμβια όντα και στα φυσικά νερά ενώ στο θαλασινό νερό η συγκέντρωση είναι περίπου 0,6 - 1 $\mu\text{g/L}$. Στο καλλιεργήσιμο έδαφος η περιεκτικότητα κυμαίνεται από 0,3 έως 6 % ενώ υπάρχουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε εδάφη στα οποία έχει προστεθεί οργανικό λίπασμα. Στην ατμόσφαιρα οι συγκεντρώσεις Ti είναι πάρα πολύ μικρές.

Πολλά φυτά περιέχουν τιτάνιο συνήθως σε περιεκτικότητα 1 ppm, παρόλο που μερικά όπως η τσουκνίδα και το κοντυλόχορτο (αλογοουρά) περιέχουν μέχρι και 80 ppm. Στον ανθρώπινο οργανισμό βρίσκεται στο αίμα σε κατά μέσο όρο περιεκτικότητα 0,054 mg/L, στο σπύκι 1,2 - 4,7 ppm, στους μύες 0,9 - 2,2 ppm. Ένας φυσιολογικός άνθρωπος 70 Kg περιέχει περίπου 20 mg τιτάνιο στο σώμα του.

Τιτάνιο περιέχεται επίσης στους μετεωρίτες και έχει ανιχνευθεί στον ήλιο και στα αστέρια. Σεληνιακοί βράχοι που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια της αποστολής του Απόλλο - 17, έδωσαν στοιχεία ότι η σελήνη αποτελείται από 12,1 % TiO_2 .

Εμφανίζεται πρώτιστα στα μεταλλεύματα όπως: ανατάσης, μπρουκίτης, ιλμενίτης, περοβισκίτης, ορυκτό διοξείδιο του τιτανίου, τιτανίτης, ορυκτό τιτανίου του ασβεστίου, επίσης σε πολλά μεταλλεύματα σιδήρου.

Από αυτά τα μεταλλεύματα, μόνο το ορυκτό διοξείδιο του τιτανίου (ρουτίλιο) και ο ιλμενίτης, έχουν οικονομική σημασία, όμως είναι δύσκολο να βρεθούν σε υψηλή συγκέντρωση.

2.2 Το ρουτίλιο

Το ρουτίλιο (αγγλ. rutile) είναι ορυκτό του τιτανίου, του οποίου αποτελεί και το κυριότερο μέταλλευμα. Το όνομα προέρχεται από τη λατινική λέξη *rutilus*, που αποδίδεται ως "κοκκινωπός", λόγω του χρώματος των κρυστάλλων του. Είναι παλαιά ονομασία (pre-IMA, "grandfathered").



Εικόνα 2 :Ρουτίλιο προέλευσης Μαδαγασκάρης

Απαντά τόσο σε εκρηξιγενή πετρώματα (ανορθοσίτης, γρανιτικός πηγματίτης) όσο και μεταμορφωσιγενή πετρώματα (μεταμόρφωση υπό υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις), όπως μέσα σε γνεύσιο, μεταμορφωμένους ασβεστολίθους επαφής) αλλά και σε σχιστολίθους. Σε περιπτώσεις χαμηλότερων πιέσεων σχηματίζονται τα πολυμορφικά του ορυκτά ανατάσης (anatase) και μπρουκίτης (brookite). Συχνά στην δομή του ρουτιλίου συμμετέχουν σίδηρος, νιόβιο και ταντάλιο, τα οποία του προσδίδουν μελανό χρώμα.

Είναι ορυκτό συνδεδεμένο με αιματίτη, ιλμενίτη, απατίτη, αδουλάριο, τιτανίτη και, ιδιαίτερα, χαλαζία. Το φαινόμενο του αστερισμού, που εμφανίζουν ορισμένοι πολύτιμοι λίθοι, όπως το ζαφείρι, οφείλεται στην ύπαρξη μικρών κρυστάλλων ρουτιλίου.

Η σιδηρόμαυρου χρώματος παραλλαγή του ονομάζεται νιγρίνης (*nigrin*) Χρησιμοποιείται, κυρίως, για την παρασκευή τιτανίου και άλλων, σπανιότερων μετάλλων, όπως ταντάλιο και νιόβιο, αλλά και για την επικάλυψη των ηλεκτροδίων της ηλεκτροσυγκόλλησης, οπότε το παραγόμενο κράμα περιέχει και τιτάνιο.

Ανευρίσκεται σε πολλές περιοχές ανά τον πλανήτη. Κύριοι παραγωγοί ρουτιλίου είναι η Αυστραλία, η Νότια Αφρική, η Ινδία, η Ουκρανία, η Σρι Λάνκα και η Μαδαγασκάρη. Στην Ελλάδα

απαντάται στα νησιά Άνδρο, Νάξο, Σάμο, στα μεταλλεία Λαυρίου (Πλάκα αριθ. 80), στην Κρήτη (Βιάννος (Ηρακλείου, στα Χανιά και στη Σητεία), στα μεταλλεία Κασσάνδρας (ορυχείο Ολυμπιάδας), στην Κοζάνη (οφιολιθικό σύμπλεγμα Βούρινου), στο Πολυδένδρι Θεσσαλονίκης, στη Λακωνία και στις Άνω Θέρμες του Νομού Ροδόπης.

Πίνακας 1 ορυκτολογικές ιδιότητες του ρουτίλιου

Ρουτίλιο	
Κατηγορία	Οξειδία (ομώνυμη ομάδα)
Χημικός τύπος	TiO ₂
Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά	
Πυκνότητα	4,5 gr/cm ³
Χρώμα	Ρουβινέρυθρο, καστανό, κίτρινο, ιώδες, μέλαν
Σύστημα κρυστάλλωσης	Τετραγωνικό
Κρύσταλλοι	Πρισματικοί, ορισμένες φορές επιμηκυσμένοι, σπάνια διπυραμιδοειδείς
Υφή	Στιφρή. Συχνά σε βελονοειδή ή πρισματικά συσσωματώματα
Διδυμία	{011} συχνή, επαφής
Σκληρότητα	6 - 6,5
Σχισμός	Καλός {110}, ατελής (111)
Θραύση	Κογχοειδής, ανώμαλη
Λάμψη	Αδαμαντοειδής, ενίοτε θαμπή μεταλλική
Γραμμή κόνεως	Καστανέρυθρη έως ανοικτοκόκκινη
Πλεοχρωισμός	Εμφανής (κόκκινο, καστανό, κίτρινο, πράσινο)
Διαφάνεια	Αδιαφανής, ημιδιαφανής σε λεπτούς κρυστάλλους

2.3 Ο ιλμενίτης

7Ο ιλμενίτης (αγγλ. ilmenite) είναι ορυκτό οξείδιο του τιτανίου και του σιδήρου με χημικό τύπο FeTiO₃. Το όνομά του προέρχεται από την περιοχή Ίλμεν (όπου και η ομώνυμη λίμνη) στα νότια Ουράλια όρη. Ανακαλύφθηκε το 1827. Σχηματίζει κρυστάλλους με ρομβοεδρικό σχήμα και κρυσταλλώνεται κατά την τέταρτη κρυσταλλική τάξη του τριγωνικού συστήματος. Τα μέλη της ομάδας του είναι: Εκαντριουσίτης (Ecanndrewsite) ((Zn,Fe,Mn)TiO₃)

- Γκεϊκιελίτης (Geikielite) (MgTiO₃)
- Ιλμενίτης (FeTiO₃)
- Πυροφανίτης (Pyrophanite) (MnTiO₃)



Εικόνα 3 :Ιλμενίτης προέλευση; Πακιστάν

Πίνακας 2 ορυκτολογικές ιδιότητες του ιλμενίτη

Ιλμενίτης

Κατηγορία Οξείδια. Ομάδα Ιλμενίτη.

Χημικός τύπος $FeTiO_3$

Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά

Πυκνότητα $4,7 \text{ gr/cm}^3$

Χρώμα Σιδηρομέλαν έως μέλαν

Σύστημα κρυστάλλωσης Τριγωνικό

Κρύσταλλοι Παχείς, τραπεζοειδείς, ενίοτε ρομβοεδρικοί.
Πολλές φορές σε λεπτά ελάσματα

Υφή Συμπαγής, ενίοτε κοκκώδης

Διδυμία Ναι, {0001}

Σκληρότητα 5 - 6

Σχισμός Δεν παρατηρείται

Θραύση Κογχοειδής

Λάμψη Μεταλλική

Γραμμή κόνεως Ερυθροκάστανη έως μέλαινα

Πλεοχρωισμός Ασθενής

Διαφάνεια Αδιαφανής

Αποτελεί συστατικό πυριγενών πετρωμάτων, όπως ο γρανίτης, ο γάββρος και ο κιμπερλίτης. Στα πετρώματα αυτά αποτελεί πρωτογενές ορυκτό, σχηματίζει, όμως, αυτόνομα κοιτάσματα με την διαδικασία του μαγματικού διαχωρισμού: Κατά την διαδικασία στερεοποίησης, οι κρύσταλλοι του ιλμενίτη, λόγω της υψηλής τους πυκνότητας, καθιζάνουν στο τήγμα, στο οποίο κρυσταλλώνονται σχεδόν πρώτοι. Ανεύρσκεται, επίσης, σε ορισμένες αμμώδεις αποθέσεις, σε κοκκώδη μορφή.

Λόγω της προέλευσής του συνδέεται με μαγνητίτη, αιματίτη, ρουτίλιο, πυροτίτη και απατίτη. Αποτελεί σημαντικό μέταλλευμα τιτανίου και ανευρίσκεται σε πολλά σημεία του πλανήτη: Εκτός από τα όρη Ίλμεν ανευρίσκεται στην χερσόνησο Κόλα (Ρωσία), στην Σουηδία, στην Αλάσκα και σε περιοχές της Νοτιοανατολικής Ασίας. Τα δεύτερα καλύτερα δείγματα του, εμφανίζονται στην Ελλάδα (σε όλο το Αιγαίο Πέλαγος, στη Θράκη και στη Μακεδονία).

2.4 Ο Ανατάσης

Ο Ανατάσης είναι η Τρίτη μορφή που ανευρίσκεται ως ορυκτό το διοξείδιο του τιτανίου. Βρίσκεται πάντα ως μικροί, απομονωμένοι κρύσταλλοι, κρυσταλλώνεται στην τετραγωνική σύστημα, αλλά, αν και ο βαθμός συμμετρίας είναι η ίδια και για τα δύο, δεν υπάρχει σχέση μεταξύ των διεπιφανειακών γωνιών των δύο ορυκτών, εκτός από την πρισματική ζώνη στις 45° και 90° . Η κοινή πυραμίδα ανατάσης, παράλληλα προς τις επιφάνειες των οποίων υπάρχουν τέλεια διακλάσεις, εμφανίζει έχει μία γωνία πάνω από την ακμή του πολικού άξονα $82^\circ 9'$, η αντίστοιχη γωνία του ρουτίλιου είναι $56^\circ 52\frac{1}{2}'$. Ήταν εξαιτίας αυτής της πιο απότομης πυραμίδας που σχηματίζεται που το ορυκτό ονομάστηκε ανάτασης, από τον René Just Haüy το 1801, από την ελληνική λέξη ανάτασις, , καθώς ο κάθετος άξονας των κρυστάλλων είναι περισσότερο μακρύτερος από ό, τι στο ρουτίλιο. Υπάρχουν επίσης σημαντικές διαφορές μεταξύ των φυσικών χαρακτηριστικών μεταξύ ανατάσης και ρουτίλιου: το πρώτο είναι λιγότερο σκληρό (5,5-6 έναντι 6-6,5 Mohs) και με μικρότερη πυκνότητα (ειδικό βάρος περίπου 3,9 έναντι 4,2). Επίσης, ο ανατάσης είναι οπτικά αρνητικός, ενώ το ρουτίλιο αντίθeta είναι οπτικά θετικό και η λάμψη του είναι ακόμη πιο έντονα αδαμαντίνη ή μεταλλοαδαμαντίνη από εκείνη του ρουτίλιου.



Εικόνα 4 Ανατάσης

Πίνακας 3 ορυκτολογικές ιδιότητες του Ανατάση

Ανατάσης	
Κατηγορία	Οξείδια.
Χημικός τύπος	TiO ₂
Ορυκτολογικά χαρακτηριστικά	
Πυκνότητα	3.79–3.97gr/cm ³
Χρώμα	Μαύρο, κόκκινο έως κιτρινωπό καφέ, σκούρο μπλε, γκρ
Σύστημα	Τετραγωνικό

κρυστάλλωσης	
Κρύσταλλοι	πυραμιδοειδής
Υφή	Συμπαγής, ενίοτε κοκκώδης
Διδυμία	σπάνια, {112}
Σκληρότητα	5.5–6
Σχισμός	Τέλειος [001] και [011]
Θραύση	Κογχοειδής
Λάμψη	Αδαμάντινη -Μεταλλική
Γραμμή κόνεως	Ερυθροκάστανη έως μέλαινα
Πλεοχρωισμός	Ασθενής
Διαφάνεια	Αδιαφανής

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

3 ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

Τα συνολικά αποθέματα του τιτανίου υπολογίζονται ότι υπερβαίνουν τα 750 εκατομμύρια τόνους. Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται στοιχεία που έχουν αναρτηθεί στην ιστοσελίδα της USGS (United States Geological Survey) και αφορούν :

- Την παγκόσμια παραγωγή συμπυκνωμάτων τιτανίου (έτη 2007-2013) και τα εκτιμώμενα αποθέματα παγκοσμίως
- την παγκόσμια παραγωγή σε σπόγγο και πήγματα για τα 2012-2013 καθώς επίσης και αντίστοιχη δυναμικότητα για το έτος 2013.

Είναι εμφανές ότι οι παραγόμενες ποσότητες σπόγγου τιτανίου για χρήση στην βιομηχανία είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με τις ποσότητες διοξειδίου του τιτανίου (1:25).

- τις οι διαχρονικές τάσεις παραγωγή και κατανάλωσης στις ΗΠΑ σπόγγου τιτανίου (έτη 1941-2012) και πήγματος διοξειδίου του τιτανίου (έτη 1950-2012)

Στα σχήματα παρουσιάζεται η τάση ζήτησης σπόγγου τιτανίου και διοξειδίου του τιτανίου στις ΗΠΑ για τα έτη 1975-2004, περαιτέρω αναλυόμενη ως προς τις χρήσεις.

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα ενώ η ζήτηση πιγμένων διοξειδίου του τιτανίου παρουσιάζει έντονη αυξητική τάση (που σταθεροποιείται όμως τα επόμενα χρόνια) η ζήτηση σπόγγου τιτανίου χαρακτηρίζεται από έντονη κυκλικότητα.

Πίνακας 4 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΥΜΠΥΚΝΩΜΑΤΩΝ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΑ ΧΩΡΑ (μετρικοί τόνοι)	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ (χιλιάδες μετρικών τόννων)
ΙΑΜΕΝΙΤΗΣ ΚΣΙ ΛΕΥΚΟΞΕΝΟ								
ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	2.503.000	2.230.000	1.611.000	1.313.000	1.501.000	940.000	940.000	160.000
ΒΡΑΖΙΛΙΑ	100.364	175.076	71.122	75.000	75.000	45.000	45.000	43.000
ΚΙΝΑ	1.100.000	1.100.000	900.000	1.000.000	1.100.000	960.000	950.000	200.000
ΙΝΔΙΑ	700.000	610.000	700.000	540.000	550.000	340.000	340.000	85.000
ΚΑΖΑΚΣΤΑΝ	25.000	25.000	25.000	25.000	25.000			
ΜΑΛΕΣΙΑ	60.250	36.779	15.983	19.036	28.782			
ΜΟΖΑΜΒΙΚΗ	140.515	328.875	471.524	678.400	636.800	350.000	350.000	14.000
ΝΟΡΒΗΓΙΑ	882.000	915.000	671.000	670.000	600.000	360.000	400.000	37.000
ΣΙΕΡΑ ΛΕΟΝΕ	15.750	17.528	15.161	18.206	15.946			
ΣΡΙ ΛΑΝΚΑ	70.728	22.159	122.424	52.637	52.000	32.000	32.000	
ΟΥΚΡΑΝΙΑ	500.000	520.000	500.000	500.000	500.000	360.000	410.000	5.900
Η.Π.Α. (συμπεριλαμβάνει και την παραγωγή ρουτίλιου)	400.000	400.000	300.000	400.000	400.000	300.000	300.000	2.000
ΒΙΕΤΝΑΜ	653.500	709.500	698.700	912.000	915.000	510.000	500.000	1.600
ΜΑΔΑΓΑΣΚΑΡΗ						380.000	430.000	40.000
ΝΟΡΒΗΓΙΑ						360.000	400.000	
ΚΑΝΑΔΑΣ						750.000	770.000	31.000
Άλλες Χώρες						74.000	90.000	26.000
ΣΥΝΟΛΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΠΟ ΙΑΜΕΝΙΤΗ ΚΑΙ ΛΕΥΚΟΞΕΝΟ	7.140.000	7.060.000	6.120.000	6.220.000	6.450.000	6.500.000	6.790.000	700.000
ΡΟΥΤΙΛΙΟ								
ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	312.000	325.000	281.000	429.000	474.000	410.000	410.000	24.000
ΒΡΑΖΙΛΙΑ	3.000	2.309	2.737	2.519	2.550	2.000	2.000	1.200
ΙΝΔΙΑ	21.000	21.000	21.000	24.000	25.000	24.000	26.000	7.400
ΜΑΔΑΓΑΣΚΑΡΗ	--	--	3.200	5.700	9.500	7.000	9.000	

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΝΑ ΧΩΡΑ (μετρικοί τόνοι)	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ (χιλιάδες μετρικών τόννων)
ΜΑΛΔΕΣΙΑ	1.450	1.834	1.502	7.567	10.810			
ΜΟΖΑΜΒΙΚΗ	8.782	6.552	1.697	4.656	6.500			510
ΣΙΕΡΑ ΛΕΟΝΕ	82.805	78.908	63.864	68.198	67.916	89.000	90.000	3.800
ΝΟΤΙΑ ΑΦΡΙΚΗ	114.000	127.000	134.000	135.000	130.000	120.000	120.000	8.300
ΣΡΙ ΛΑΝΚΑ	4.607	11.335	2.276	2.568	2.700			
ΟΥΚΡΑΝΙΑ	60.000	60.000	60.000	60.000	60.000	56.000	60.000	2.500
ΆΛΛΕΣ ΧΩΡΕΣ						24.000	17.000	400
ΣΥΝΟΛΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΠΟ ΡΟΥΤΙΛΙΟ	608.000	634.000	571.000	739.000	789.000	730.000	770.000	48.000
ΓΕΝΙΚΟ ΣΥΝΟΛΟ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΑΠΟ ΜΕΤΑΛΛΕΥΜΑΤΑ	2.230.000	2.230.000	2.000.000	2.210.000	2.180.000			750.000
ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΑΠΟ ΣΚΩΡΙΕΣ								
ΚΑΝΑΔΑΣ	960.000	1.000.000	765.000	1.090.000	878.000			
ΝΟΤΙΑ ΑΦΡΙΚΗ	1.270.000	1.230.000	1.230.000	1.120.000	1.300.000			

Πίνακας 5 ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΕ ΣΠΟΓΓΟ ΕΤΗ 2012-2013 -ΔΥΝΑΜΙΚΟΤΗΤΑ ΣΕ ΣΠΟΓΓΟ ΚΑΙ ΠΗΓΜΑΤΑ ΓΙΑ ΤΟ ΕΤΟΣ 2013

	ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΣΠΟΓΓΟΥ		ΔΥΝΑΜΙΚΟΤΗΤΑ	ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΠΗΓΜΑΤΟΣ
	ΕΤΟΣ 2012	ΕΤΟΣ 2013	ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΣΠΟΓΓΟΥ ΕΤΟΣ 2013	ΕΤΟΣ 2013
Ηνωμένες Πολιτείες	δεν προσμετρώνται	δεν προσμετρώνται	24.000	1,470,000
Αυστραλία	—	—	—	281.000
Βέλγιο	—	—	—	74.000
Καναδάς	—	—	—	104.000
Κίνα	80.000	100.000	114.000	2.000.000
Φινλανδία	—	—	—	130.000
Γαλλία	—	—	—	125.000
Γερμανία	—	—	—	440.000
Ιταλία	—	—	—	80.000
Ιαπωνία	40.000	40.000	62.200	309.000
Καζακστάν	250.000	27.000	27.000	1.000
Μεξικό	—	—	—	130.000
Ρωσσία	44.000	45.000	46.500	20.000
Ισπανία	—	—	—	80.000
Ουκρανία	10.000	10.000	10.000	120.000
Ηνωμένο Βασίλειο	—	—	—	300.000
Άλλες χώρες	—	—	—	900.000
Παγκόσμιο σύνολο (στρογγυλοποιημένο)	200.000	200.000	284.000	6.560.000

Πίνακας 61 Παραγωγή και κατανάλωση σπύγγου τιτανίου στις ΗΠΑ (έτη 1941-2012)

	ΠΑΡΑΓΩΓΗ	ΕΙΣΑΓΩΓΕΣ	ΕΞΑΓΩΓΕΣ	ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ	ΚΥΒΕΡΝΗΤΙΚΑ ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ	ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ
1941	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1942	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1943	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1944	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1945	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1946	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1947	NA	NA	NA	NA	NA	NA
1948	9	NA	NA	NA	NA	9
1949	23	NA	NA	NA	NA	23
1950	68	NA	NA	NA	NA	68
1951	449	NA	NA	NA	NA	450
1952	975	NA	NA	NA	275	980
1953	2,030	NA	NA	NA	27	2,000
1954	4,870	175	NA	NA	2,630	2,270
1955	6,710	514	NA	775	6,030	3,610
1956	13,200	1,860	NA	2,720	8,450	9,920
1957	15,600	3,200	NA	2,540	18,000	7,460
1958	4,160	1,880	NA	907	20,400	3,760
1959	3,540	1,420	NA	998	20,400	3,590
1960	4,820	2,020	NA	907	20,400	4,980
1974	16,100	6,320	NA	3,470	28,200	24,400
1975	15,300	3,800	NA	5,140	28,800	16,000
1976	9,050	1,610	NA	3,280	29,300	12,100
1977	W	2,170	NA	3,220	29,300	14,700
1978	W	1,340	88	2,400	29,300	18,000
1979	19,100	2,260	163	1,950	29,300	21,700
1980	20,400	4,330	103	2,160	29,300	24,400
1981	24,000	5,890	53	3,380	29,300	28,700
1988	22,300	1,360	80	2,440	33,400	21,000
1989	25,200	903	136	2,110	33,400	24,900
1990	24,700	1,090	331	3,270	33,400	23,200
1991	13,400	612	418	2,850	33,400	13,400
1992	W	684	178	1,930	33,400	14,200
1993	W	2,160	104	2,910	33,400	15,100
2000	W	7,240	1,930	5,010	26,300	18,200
2001	W	13,300	2,170	6,340	18,600	26,200
2002	W	10,700	2,810	11,700	13,200	17,300
2003	W	9,590	4,990	8,180	6,420	17,100
2004	W	11,900	2,410	7,660	2,510	21,200
2005	W	15,800	1,910	4,330	0	26,100
2006	W	24,400	1,380	8,240	0	28,400
2007	W	25,900	2,000	7,820	0	33,700
2008	W	23,900	2,370	14,200	0	W
2009	W	16,600	820	15,300	0	W
2010	W	20,500	293	10,500	0	34,900
2011	W	33,800	256	10,800	0	48,400
2012	W	33,600	1,420	18,100	0	35,100

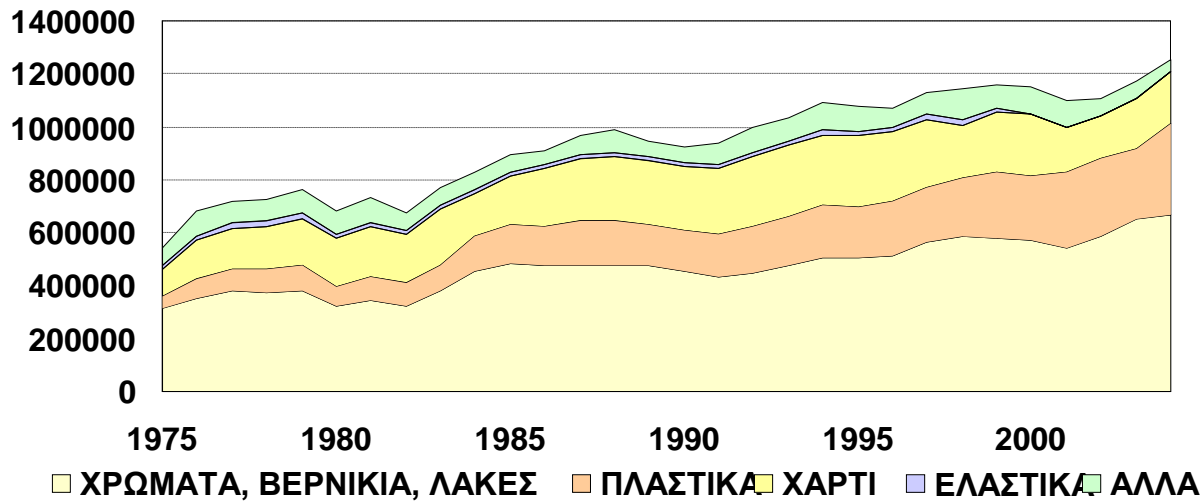
NA μη διαθέσιμα. W δεν αποκαλύπτονται για λόγους βιομηχανικού απορρήτου

Πίνακας 7 Παραγωγή πηγματος διοξειδίου του τιτανίου στις ΗΠΑ (έτη 1950-2012)

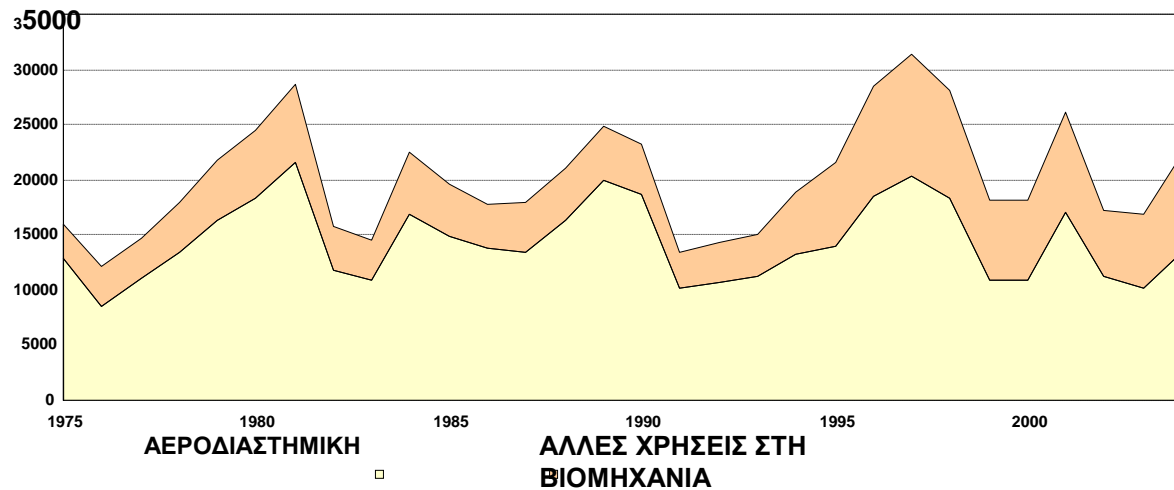
ΕΤΟΣ	ΠΑΡΑΓΩΓΗ	ΦΟΡΤΙΑ	ΕΙΣΑΓΩΓΕΣ	ΕΞΑΓΩΓΕΣ	ΑΠΟΘΕΜΑΤΑ	ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ
1950	419,000	420,000	NA	29,600	NA	389,000
1951	441,000	419,000	NA	35,600	NA	405,000
1952	423,000	372,000	NA	32,300	NA	391,000
1957	553,000	484,000	36	48,000	NA	505,000
1958	500,000	527,000	643	33,600	NA	467,000
1959	612,000	583,000	2,600	32,900	NA	582,000
1960	548,000	563,000	5,610	30,500	NA	523,000
1961	583,000	570,000	8,190	28,200	NA	563,000
1967	658,000	650,000	42,400	23,500	NA	677,000
1968	691,000	700,000	48,400	27,400	NA	712,000
1969	730,000	719,000	NA	22,200	NA	708,000
1970	714,000	702,000	54,600	23,800	NA	641,000
1971	733,000	740,000	38,900	24,300	NA	667,000
1974	831,000	801,000	31,700	27,600	NA	666,000
1975	632,000	604,000	23,500	14,300	97,000	495,000
1976	741,000	740,000	62,400	18,700	103,000	625,000
1977	709,000	719,000	104,000	14,800	NA	647,000
1978	717,000	648,000	107,000	35,700	NA	662,000
1979	754,000	687,000	95,200	46,700	49,000	692,000
1980	660,000	664,000	88,500	41,500	75,500	623,000
1981	691,000	706,000	113,000	56,600	92,700	673,000
1982	598,000	641,000	126,000	67,200	78,900	628,000
1983	690,000	738,000	159,000	84,800	70,300	718,000
1984	757,000	821,000	176,000	98,200	75,800	775,000
1985	783,000	862,000	178,000	93,600	51,500	831,000
1986	844,000	984,000	184,000	105,000	69,800	845,000
1987	879,000	1,040,000	174,000	121,000	47,500	904,000
1988	927,000	1,100,000	185,000	123,000	49,700	921,000
1989	1,010,000	1,130,000	166,000	212,000	63,200	885,000
1990	979,000	1,120,000	148,000	202,000	61,700	925,000
1991	992,000	1,120,000	166,000	212,000	72,100	936,000
1996	1,230,000	1,330,000	167,000	332,000	107,000	1,080,000
1997	1,340,000	1,360,000	194,000	405,000	108,000	1,130,000
1998	1,330,000	1,380,000	200,000	398,000	96,900	1,140,000
1999	1,350,000	1,430,000	225,000	384,000	137,000	1,160,000
2002	1,410,000	1,530,000	231,000	540,000	137,000	1,160,000
2003	1,420,000	1,350,000	241,000	584,000	156,000	1,070,000
2004	1,540,000	1,700,000	264,000	635,000	NA	1,170,000
2005	1,310,000	1,420,000	341,000	524,000	NA	1,130,000
2006	1,370,000	1,400,000	288,000	581,000	NA	1,080,000
2007	1,440,000	1,480,000	221,000	682,000	NA	979,000
2008	1,350,000	1,390,000	183,000	733,000	NA	800,000
2009	1,230,000	1,280,000	175,000	649,000	NA	757,000
2010	1,320,000	1,360,000	204,000	758,000	NA	767,000
2011	1,290,000	1,320,000	200,000	789,000	NA	706,000
2012	1,140,000	1,080,000	203,000	624,000	NA	719,000

NA Not available. ΜΗ ΔΙΑΘΕΣΙΜΑ

ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΤΑΣΗ ΖΗΤΗΣΗΣ ΠΗΓΜΑΤΟΣ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΤΙΣ ΗΠΑ



ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΤΑΣΗ ΖΗΤΗΣΗ ΣΠΟΓΓΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΤΙΣ ΗΠΑ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

4 ΦΥΣΙΚΟ-ΧΗΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

4.1 Χημικές ιδιότητες του τιτανίου

Ανήκει στην πρώτη ομάδα μετάβασης. Η χημεία του στο διάλυμα ύδατος έχει ομοιότητες με αυτά του χρωμίου και του βαναδίου. Στις ενώσεις του παρουσιάζεται με δύο κυρίως αριθμούς οξείδωσης, +4 και +3. ενώ περιπτώσει ζμε αριθμό οξείδωσης +2 είναι επίσης γνωστές αλλά λιγότερο σταθερές. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται πινακοποιημένες οι χημικές ιδιότητες του τιτανίου.

Πίνακας 8 Χημικές ιδιότητες τιτανίου

Ατομικός αριθμός:	22
Ατομική μάζα:	47.90 gr m-1
Ηλεκτραρνητικότητα σύμφωνα με το Pauling:	1.5
Ακτίνα Van der Waals:	0.147 nm
Ιοντικές ακτίνες:	0.09 nm (+2), 0.068 nm (+4)
Ισότοπα:	8
Ηλεκτρονικές στοιβάδες:	8
Ενέργειες ιονισμού	
ο $Ti \rightarrow Ti^{+}$:	658 kJ mol-1
ο $Ti^{+1} \rightarrow Ti^{+2}$:	1310 kJ mol-1
ο $Ti^{+2} \rightarrow Ti^{+3}$:	2652 kJ mol-1
ο $Ti^{+3} \rightarrow Ti^{+4}$:	4175 kJ mol-1
ο $Ti^{+4} \rightarrow Ti^{+5}$:	9573 kJ mol-1
ο $Ti^{+5} \rightarrow Ti^{+6}$:	11516 kJ mol-1
ο $Ti^{+6} \rightarrow Ti^{+7}$:	13590 kJ mol-1
ο $Ti^{+7} \rightarrow Ti^{+8}$:	16260 kJ mol-1
ο $Ti^{+8} \rightarrow Ti^{+9}$:	18640 kJ mol-1
ο $Ti^{+9} \rightarrow Ti^{+10}$:	20830 kJ mol-1

4.2 Ισότοπα τιτανίου

Το τιτάνιο που βρίσκεται στη φύση αποτελείται από 5 σταθερά ισότοπα : ^{46}Ti , ^{47}Ti , ^{48}Ti , ^{49}Ti and ^{50}Ti με το ^{48}Ti να είναι το πλέον άφθονο, με περιεκτικότητα στο φυσικό τιτάνιο 73,8 %. Στα πέντε σταθερά ισότοπα καταλήγουν ισότοπα των στοιχείων σκανδίου, ασβεστίου, βαναδίου μετά από β^{-} και β^{+} -διασπάσεις.

Έχουν ακόμα χαρακτηριστεί έντεκα ραδιοϊσότοπα με σταθερότερα τα : ^{44}Ti με ημιζωή 63 χρόνια, ^{45}Ti με ημιζωή 184,8 λεπτά, ^{51}Ti με ημιζωή 5,76 λεπτά και ^{52}Ti με ημιζωή 1,7 λεπτά. Τα υπόλοιπα ραδιοϊσότοπα έχουν χρόνους ημιζωής μικρότερους από 33 δευτερόλεπτα ενώ η πλειονότητα από αυτά έχουν ημιζωές μικρότερες από μισό δευτερόλεπτο. Πειράματα έχουν δείξει ότι το φυσικό τιτάνιο γίνεται ραδιενεργό αφού βομβαρδιστεί με δευτερόνια, που εκπέμπουν κυρίως ποζιτρόνια και ακτίνες γ.

Οι σχετικές ατομικές μάζες των ισοτόπων του τιτανίου κυμαίνονται από 39,99 amu (το ^{40}Ti) έως 57,966 amu (το ^{58}Ti). Αναλυτικότερα παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 9. Ισότοπα τιτανίου

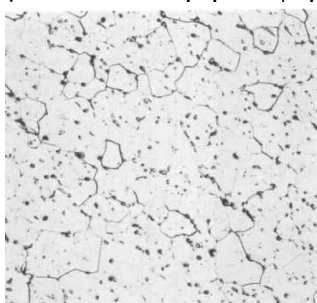
Σύμβολο νουκλιδίου	<u>Z(p)</u>	<u>N(n)</u>	Ισοτοπική μάζα(u)	Χρόνος ημιζωής	Πυρηνικό spin	Συμμετοχή στο φυσικό στοιχείο (Κλάσμα mole)
Ενέργεια διέγερσης						
^{38}Ti	22	16	38.00977(27)#	<120 ns	0+	
^{39}Ti	22	17	39.00161(22)#	31(4) ms [31(+6-4) ms]	3/2+#	
^{40}Ti	22	18	39.99050(17)	53.3(15) ms	0+	
^{41}Ti	22	19	40.98315(11)#	80.4(9) ms	3/2+	
^{42}Ti	22	20	41.973031(6)	199(6) ms	0+	
^{43}Ti	22	21	42.968522(7)	509(5) ms	7/2-	
$^{43\text{m1}}\text{Ti}$	313.0(10) keV			12.6(6) μs	(3/2+)	
$^{43\text{m2}}\text{Ti}$	3066.4(10) keV			560(6) ns	(19/2-)	
^{44}Ti	22	22	43.9596901(8)	60.0(11) a	0+	
^{45}Ti	22	23	44.9581256(11)	184.8(5) min	7/2-	
^{46}Ti	22	24	45.9526316(9)	ΣΤΑΘΕΡΟ	0+	0.0825(3)
^{47}Ti	22	25	46.9517631(9)	ΣΤΑΘΕΡΟ	5/2-	0.0744(2)
^{48}Ti	22	26	47.9479463(9)	ΣΤΑΘΕΡΟ	0+	0.7372(3)
^{49}Ti	22	27	48.9478700(9)	ΣΤΑΘΕΡΟ	7/2-	0.0541(2)
^{50}Ti	22	28	49.9447912(9)	ΣΤΑΘΕΡΟ	0+	0.0518(2)
^{51}Ti	22	29	50.946615(1)	5.76(1) min	3/2-	
^{52}Ti	22	30	51.946897(8)	1.7(1) min	0+	
^{53}Ti	22	31	52.94973(11)	32.7(9) s	(3/2)-	
^{54}Ti	22	32	53.95105(13)	1.5(4) s	0+	
^{55}Ti	22	33	54.95527(16)	490(90) ms	3/2-#	
^{56}Ti	22	34	55.95820(21)	164(24) ms	0+	
^{57}Ti	22	35	56.96399(49)	60(16) ms	5/2-#	
^{58}Ti	22	36	57.96697(75)#	54(7) ms	0+	
^{59}Ti	22	37	58.97293(75)#	30(3) ms	(5/2-)#	
^{60}Ti	22	38	59.97676(86)#	22(2) ms	0+	
^{61}Ti	22	39	60.98320(97)#	10# ms [>300 ns]	1/2-#	
^{62}Ti	22	40	61.98749(97)#	10# ms	0+	
^{63}Ti	22	41	62.99442(107)#	3# ms	1/2-#	

- Οι τιμές που σημειώνονται με # δεν είναι απόλυτα τεκμηριωμένες από πειραματικά δεδομένα, αλλά προέρχονται, τουλάχιστον εν μέρει, από θεωρητικά μοντέλα. Αμφίβολες τιμές spin είναι κλεισμένες σε παρενθέσεις.
- Οι αβεβαιότητες δίνονται επίσης σε παρενθέσεις, αφορώντας στα τελευταία ψηφία. Οι τιμές της αβεβαιότητας αναφέρονται στην φυσική διαφοροποίηση, εκτός από την ισοτοπική σύνθεση και την χαρακτηρισμένη ως πρότυπη ατομική μάζα από την IUPAC, που αυξάνουν τις αβεβαιότητες.
- Οι συντομογραφίες χρόνων ημιζωής ($t_{1/2}$) σημαίνουν : a = χρόνια, d = μέρες, min = λεπτά, s = δευτερόλεπτα, 1 ms = 10^{-3} s, 1 μ s = 10^{-6} s, 1 ns = 10^{-9} s.
- Ο εκθέτης m (ή m2, κλπ.), αναφέρεται σε πυρηνικό ισομερές του συγκεκριμένου ισοτόπου.

4.3 Φυσικές ιδιότητες του τιτανίου

Το τιτάνιο είναι ελαφρύ και ταυτοχρόνως ισχυρό μέταλλο με χαμηλή πυκνότητα, και αναγνωρίζεται για την σχέση δύναμης έναντι του βάρους του. Όταν είναι καθαρό, είναι αρκετά όλκιμο.

Το τιτάνιο έχει χρησιμοποιηθεί εμπορικά για πάνω από 50 έτη. Στην καθαρή μορφή του το τιτάνιο είναι ισχυρό σαν τον χάλυβα, αλλά 45% ελαφρύτερο, και συγκρινόμενο με το αργίλιο είναι 60% βαρύτερο και δύο φορές ισχυρότερο. Το τιτάνιο είναι ελαφρύ, με καλή αντοχή, και άριστη αντίσταση στη διάβρωση, και κραματοποιείται προκειμένου να διαφοροποιηθούν οι ιδιότητές του, όπως αντοχή του. Είναι απρόσβλητο στη διάβρωση από αλατόνερο, τις περισσότερες βιομηχανικές και οργανικές χημικές ουσίες. Αυτό οφείλεται στην πολλή λεπτή, σκληρή και προστατευτική επιφάνεια TiO_2 . Εάν φθαρεί ή γρατσουνιστεί, το στρώμα οξειδίων θα αποκατασταθεί αμέσως παρουσία αέρα ή ύδατος. Το διοξείδιο τιτανίου είναι ένα από τα πιο βασικά υλικά που χρησιμοποιούμε μέσα στην καθημερινή μας ζωή και γίνεται ιδιαίτερη αναφορά σε αυτό στο μέρος .



Εικόνα 5 :μικροδομή τιτανίου: Κόκκοι με μικροσφαιροειδή

Η πιο χαρακτηριστική ιδιότητα του τιτανίου είναι η άριστη αντίστασή του στη διάβρωση. Είναι σχεδόν τόσο ανθεκτικό όσο ο λευκόχρυσος, αντιστέκεται στην οξείδωση από υγρά και αέρια χλωρίου, αλλά και στην οξείδωση που προκαλεί το θαλασσινό νερό. Το καθαρό τιτάνιο δεν είναι διαλυτό στο νερό αλλά είναι διαλυτό σε συγκέντρωση οξέων.

Εκτεθειμένες επιφάνειες τιτανίου σχηματίζουν ένα παθητικό επίστρωμα οξειδίων.

Αυτό το επίστρωμα οξειδίων κυρίως σχηματίζεται όταν εκτίθεται σε υψηλές θερμοκρασίες αέρα και λειτουργεί σαν προστατευτικό στρώμα για την υπόλοιπη μάζα του τιτανίου απέναντι στη διάβρωση, αλλά και σε θερμοκρασίες δωματίου βοηθάει στην αντίστασή του στο φαινόμενο της αμαύρωσης. Όταν διαμορφώνεται αρχικά αυτό το προστατευτικό στρώμα έχει πάχος μόνο 1 - 2 nm αλλά συνεχίζει να αυξάνεται αργά, και το πάχος του φτάνει τα 25 nm, σε τέσσερα έτη. Ακόμα το τιτάνιο δεν αντιδρά με το αλκάλιο και με τα περισσότερα οξέα.

Το τιτάνιο όταν καίγεται στον αέρα και σε θερμοκρασία 610 °C ή υψηλότερη, παράγεται το διοξείδιο του τιτανίου. Είναι επίσης ένα από τα λίγα στοιχεία που καίγεται σε καθαρό αέριο αζώτου, στους 800°C παράγοντας νιτρίδιο του τιτανίου, το οποίο προκαλεί θραύση. Επίσης, είναι ανθεκτικό στην αραίωση με θειικό και υδροχλωρικό οξύ, μαζί με αέριο χλωρίου, χλωρίδια, και πολλά οργανικά οξέα. Είναι παραμαγνητικό αφού έλκεται αμυδρά από μαγνήτη και παρουσιάζει αρκετά χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα.

Αντιδρά επίσης με άλλα αλογόνα και απορροφά υδρογόνο.

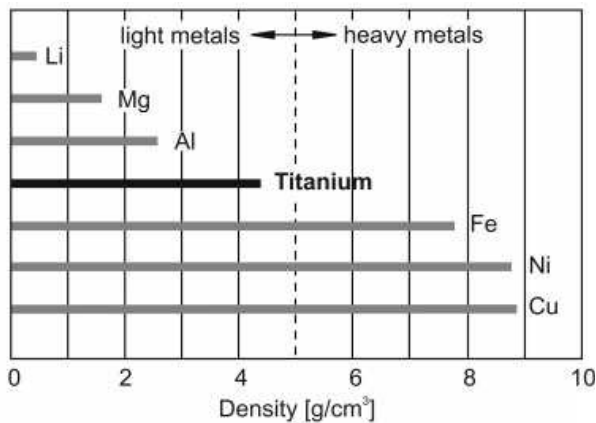
Πίνακας 10 Φυσικές ιδιότητες του τιτανίου

ΦΑΣΗ	ΣΤΕΡΕΟ
ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ	4.506 g•cm ⁻³
ΠΙΕΣΗ ΥΓΡΟΥ ΣΕ m.p.	4.11 g•cm ⁻³
ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ	1941 K (1668o C, 3034o F)
ΣΗΜΕΙΟ ΒΡΑΣΜΟΥ	3560 K (3287 o C, 5949 o C)
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΤΗΞΗΣ	14.15 kJ•mol ⁻¹
ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ ΕΞΑΤΜΙΣΗΣ	425 kJ•mol ⁻¹
ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	(25o C) 25.060 J•mol ⁻¹ •K ⁻¹
ΜΑΓΝΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	ΠΑΡΑΜΑΓΝΗΤΙΚΟ
ΕΙΔΙΚΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ	(20 O C) 0.420 μΩ · m
ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	(300K) 21.9W•m ⁻¹ •K ⁻¹
ΘΕΡΜΙΚΗ ΔΙΑΣΤΟΛΗ	(25 ° C) 8,6 μm · m ⁻¹ · K ⁻¹
ΤΑΧΥΤΗΤΑ ΗΧΟΥ	(r.t.) 5090m•s ⁻¹
ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ	116 GPa
ΜΕΤΡΟ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ	44 GPa
ΛΟΓΟΣ Poisson	0,32
ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑ Mohs	6.0
ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑ Vickers	970 MPa
ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ ΚΑΤΑ Brinell	716 MPa

4.4 Φυσικές ιδιότητες των κραμάτων του τιτανίου

4.4.1 Πυκνότητα

Η πυκνότητα ενός κράματος εξαρτάται από την ποσότητα και την πυκνότητα των συστατικών του κράματος. Για παράδειγμα, ένα κράμα που περιέχει αργίλιο ως συστατικό κράματος είναι πιθανό να είναι σημαντικά ελαφρύτερο από το ένα περιέχει μία αξιόλογη ποσότητα του κασσιτέρου. Γενικώς, τα βήτα κράματα είναι βαριά επειδή περιέχουν κραματικά συστατικά όπως το μολυβδαίνιο το οποίο έχει σχετικά υψηλή πυκνότητα.



Σχήμα 1: Πυκνότητα του τιτανίου σε σχέση με άλλα επιλεγμένα μέταλλα

4.4.2 Θερμική αγωγιμότητα

Θερμική αγωγιμότητα ονομάζεται η δυνατότητα διέλευσης της θερμότητας διαμέσου του υλικού. Καθορίζεται από το συντελεστή θερμικής αγωγιμότητας, λ , ο οποίος δίνεται σε βατ ανά μέτρο και βαθμό Κέλβιν ($W/m \cdot K$).

Η θερμική αγωγιμότητα σε όλα τα κράματα τιτανίου είναι σχετικά χαμηλή για ένα μέταλλο, αν και πρόσφατες εργασίες έχουν δείξει ότι η τιμή για το εμπορικά καθαρό τιτάνιο είναι στην πραγματικότητα $21,6 W m^{-1} \cdot K^{-1}$, περίπου 32% υψηλότερη από την τιμή που αναφέρεται στον σχετικό πίνακα. Τα κράματα τιτανίου, γενικά, έχουν ακόμη χαμηλότερες θερμικές αγωγιμότητες από το εμπορικά καθαρό υλικό.

4.4.3 Ειδική ηλεκτρική αντίσταση

Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση όπως αναμένεται είναι σχετικά υψηλή. Η ειδική ηλεκτρική αντίσταση ενός υλικού είναι μέτρο του πόσο ισχυρά αντιστέκεται το υλικό στη ροή του ηλεκτρικού ρεύματος. Υλικό με χαμηλή τιμή ειδικής ηλεκτρικής αντίστασης επιτρέπει την εύκολη διέλευση του ρεύματος.

4.4.4 Ειδική θερμότητα

Η Ειδική θερμότητα δεν δείχνει καμία εμφανής τάση, κυμαινόμενη από περίπου 400 έως 600 $J \cdot kg^{-1}$.

4.4.5 Διαπερατότητα

Η διαπερατότητα του εμπορικά καθαρού τιτάνιου είναι 1,00005 έως 1,0001 σε $955 Hm^{-1} \cdot H \cdot m^{-1}$

Οι φυσικές ιδιότητες του τιτανίου και κραμάτων του συνοψίζονται στον Πίνακα , από το οποίο μπορεί να φανεί ότι υπάρχει μικρή διακύμανση από το ένα στο άλλο κράμα. Για παράδειγμα, οι συντελεστές θερμικής διαστολής κινούνται από $7.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ έως $9.8 \times 10^{-6} K^{-1}$.

Πίνακας 11 Φυσικές ιδιότητες του τιτανίου και των κραμάτων του

ΚΡΑΜΑ	ΑΚΟΛΟΥΘΟΥΜΕΝΟ ΠΡΟΤΥΠΟ/ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ / (g.cm ⁻³)	ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ (°C±15)	ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ (μΩ.cm)
Commercially Pure	ASTM Grade 1	4.51	1670	0.54	56
Commercially Pure	ASTM Grade 2	4.51	1677	0.54	56
Commercially Pure	ASTM Grade 3	4.51	1677	0.54	56
Commercially Pure	ASTM Grade 4	4.54	1660	0.54	61
Ti-3%Al-2.5%V	ASTM Grade 9	4.48	1704	-	124
Ti-0.8%Ni-0.3%Mo	ASTM Grade 12	4.51	-	0.54	51
Ti-3%Al-8%V-6%Cr- 4%Zr-4%Mo	Beta C	4.81	1649	-	-
Ti-15%Mo-3%Nb- 3%Al-0.2%Si	Timetal 21 S	4.9	-	0.49	135
Ti-6%Al-4%V	ASTM Grade 5	4.42	1649	0.56	170
Ti-2.5%Cu	IMI 230	4.56	-	-	70
Ti-4%Al-4%Mo-2%Sn- 0.5%Si	IMI 550	4.6	-	-	160
Ti-6%Al-6%V-2%Sn		4.54	1704	0.65	-
Ti-10%V-2%Fe-3%Al		4.65	1649	-	-

ΚΡΑΜΑ	ΑΚΟΛΟΥΘΟΥΜΕΝΟ ΠΡΟΤΥΠΟ/ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ / (g.cm ⁻³)	ΣΗΜΕΙΟ ΤΗΞΗΣ (°C±15)	ΕΙΔΙΚΗ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑ (J.g ⁻¹ .K ⁻¹)	ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΝΤΙΣΤΑΣΗ (μΩ.cm)
Ti-15%V-3%Cr-3%Sn- 3%Al		4.76	1524	0.5	147
Ti-8%Al-1%Mo-1%V		4.37	1538	-	198
Ti-11%Sn-5%Zr- 2.5%Al-1%Mo	IMI 679	4.84	-	-	163
Ti-5.5%Al-3.5%Sn- 3%Zr-1%Nb-0.3%Mo- 0.3%Si	IMI 829	4.54	-	-	-
Ti-5.8%Al-4%Sn- 3.5%Zr-0.7%Nb- 0.5%Mo-0.3%Si	IMI 834	4.55	-	-	-
Ti-6%Al-2%Sn-4%Zr- 2%Mo		4.54	1649	0.42	191
Ti-6%Al-2%Sn-4%Zr- 6%Mo		4.65	1635	-	-
Ti-6%Al-5%Zr- 0.5%Mo-0.2%Si	IMI 685	4.45	-	-	-
Ti-6%Al-3%Sn-4%Zr- 0.5%Mo-0.5%Si	Ti 1100	4.5	-	-	180

ΚΡΑΜΑ	ΑΚΟΛΟΥΘΟΥΜΕΝΟ ΠΡΟΤΥΠΟ/ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Therm. Exp. Co-eff 0-100°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Therm. Exp. Co-eff 0-300°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ ΣΤΗ Β ΦΑΣΗ (°C±15)
Commercially Pure	ASTM Grade 1	16.3	8.6	9.2	888
Commercially Pure	ASTM Grade 2	16.3	8.6	9.2	913
Commercially Pure	ASTM Grade 3	16.3	8.6	9.2	921
Commercially Pure	ASTM Grade 4	16.3	8.6	9.2	949
Ti-3%Al-2.5%V	ASTM Grade 9	7.6	-	7.9	935
Ti-0.8%Ni-0.3%Mo	ASTM Grade 12	22.7	9.5	-	888
Ti-3%Al-8%V-6%Cr- 4%Zr-4%Mo	Beta C	8.4	9.4	9.7	793
Ti-15%Mo-3%Nb- 3%Al-0.2%Si	Timetal 21 S	7.62	4.4	4.9	785
Ti-6%Al-4%V	ASTM Grade 5	7.2	8.8	9.2	999
Ti-2.5%Cu	IMI 230	16	9	9.1	895
Ti-4%Al-4%Mo-2%Sn- 0.5%Si	IMI 550	7.9	8.8	9.2	975
Ti-6%Al-6%V-2%Sn		7.2	9	9.4	946

ΚΡΑΜΑ	ΑΚΟΛΟΥΘΟΥΜΕΝΟ ΠΡΟΤΥΠΟ/ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	ΘΕΡΜΙΚΗ	Therm.	Therm.	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ
		ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	Exp. Co-eff	Exp. Co-eff	ΜΕΤΑΒΑΣΗΣ ΣΤΗ Β ΦΑΣΗ (°C±15)
		(W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	0-100°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	0-300°C (10 ⁻⁶ K ⁻¹)	
Ti-10%V-2%Fe-3%Al		-	-	9.7	796
Ti-15%V-3%Cr-3%Sn-3%Al		8.1	-	9.7	760
Ti-8%Al-1%Mo-1%V		6.5	8.5	9	1038
Ti-11%Sn-5%Zr-2.5%Al-1%Mo	IMI 679	7.1	8.2	9.3	950
Ti-5.5%Al-3.5%Sn-3%Zr-1%Nb-0.3%Mo-0.3%Si	IMI 829	-	9.45	9.77	1015
Ti-5.8%Al-4%Sn-3.5%Zr-0.7%Nb-0.5%Mo-0.3%Si	IMI 834	-	10.6	10.9	1045
Ti-6%Al-2%Sn-4%Zr-2%Mo		6	9.9	-	996
Ti-6%Al-2%Sn-4%Zr-6%Mo		7.1	9.4	10.3	932
Ti-6%Al-5%Zr-0.5%Mo-0.2%Si	IMI 685	4.8	9.8	9.5	1025
Ti-6%Al-3%Sn-4%Zr-0.5%Mo-0.5%Si	Ti 1100	6.6	8.8	9.5	804

4.5 Η επίδραση της θερμοκρασίας στις φυσικές ιδιότητες

Η επίδραση της θερμοκρασίας στις φυσικές ιδιότητες των εμπορικά καθαρών τιτανίου δίνεται στον Πίνακα. Τα κράματα ακολουθούν παρόμοια πορεία αν και η θερμική αγωγιμότητα τείνει να αυξάνεται περισσότερο σε αυξανόμενη θερμοκρασία, στα περισσότερα από τα κράματα εμφανίζεται αύξηση της τάξης των 60 έως 80% μεταξύ θερμοκρασίας περιβάλλοντος και 500 ° C. Οι άλλες ιδιότητες προσομοιάζουν στις τάσεις που παρατηρούνται στο εμπορικά καθαρό τιτάριο.

Το σχετικά υψηλό σημείο τήξης, πάνω από 1649 °C, το καθιστά χρήσιμο ως πυρίμαχο μέταλλο. Οι εμπορικές κατηγορίες του τιτανίου, οι οποίες έχουν καθαρότητα σε ποσοστό 99,2 %, παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στην επιμήκυνση που φτάνει περίπου στα 63000 psi, αντοχή που ισοδυναμεί με αυτή των κραμάτων του χάλυβα. Επίσης, το τιτάριο είναι 60% βαρύτερο από το αλουμίνιο, αλλά δύο φορές πιο ισχυρό απ' το σύνηθες χρησιμοποιημένο κράμα αλουμινίου 6061-T6. Ορισμένα κράματα τιτανίου παρουσιάζουν αντοχή στην επιμήκυνση που ξεπερνά τα 200.000 psi (1,4 GPa). Παρ' όλα αυτά, το τιτάριο χάνει την αντοχή του όταν θερμανθεί πάνω από τους 430 °C

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°

5 Η ΑΝΤΟΧΗ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

5.1 Διάβρωση των μετάλλων

5.1.1 Εισαγωγή

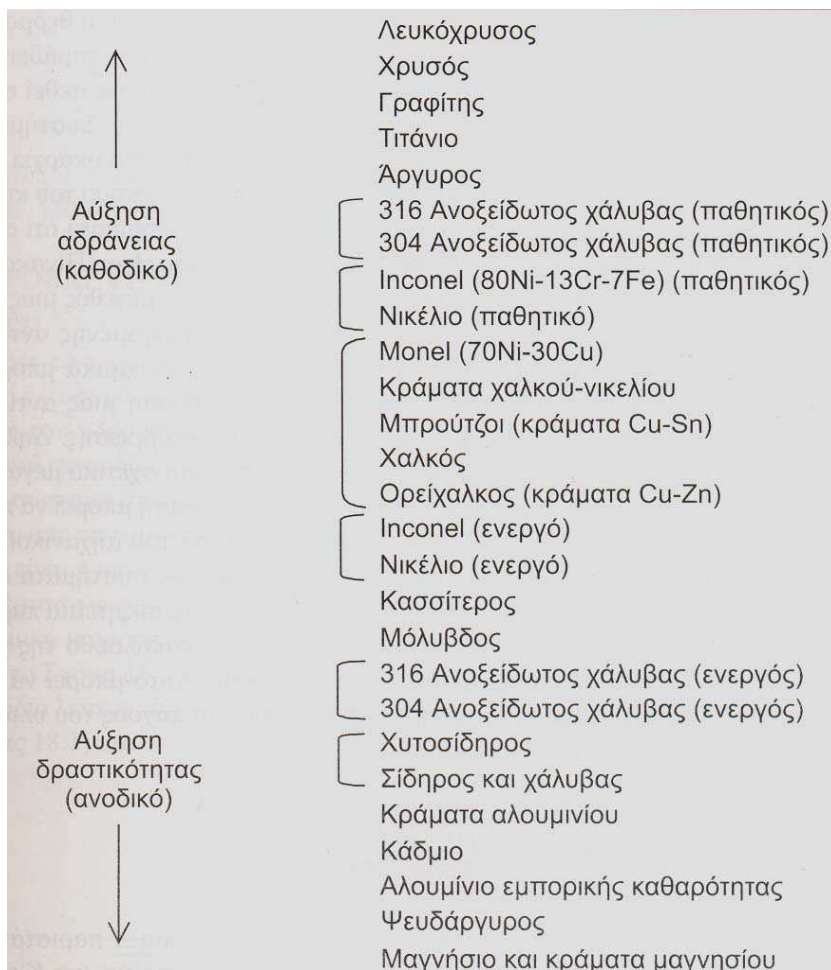
Η διάβρωση ή χημική διάβρωση είναι αυθόρμητο φαινόμενο χημικής διεργασίας και η φυσική του εξήγηση ανήκει στον επιστημονικό κλάδο της ηλεκτροχημείας. Κατά τη διάβρωση το μεταλλικό υλικό υπό την επίδραση του περιβάλλοντος χάνει ηλεκτρόνια, τα οποία δεσμεύονται (συνήθως) από το οξυγόνο του περιβάλλοντος. Υπάρχει δηλαδή αύξηση του σθένους του μετάλλου.

Το φαινόμενο είναι, τις περισσότερες φορές, επιφανειακό, δηλαδή εντοπίζεται στην εκτεθειμένη προς το περιβάλλον επιφάνεια του μετάλλου. Υπάρχουν πολλά είδη και κατηγοριοποιήσεις διάβρωσης (ανάλογα με την επίδραση του περιβάλλοντος, του υλικού, αν το υλικό υφίσταται μηχανική καταπόνηση, κ.α.). Ωστόσο, υπάρχουν και περιπτώσεις εσωτερικής διάβρωσης, όπως, για παράδειγμα, στους σωλήνες εξάτμισης των οχημάτων, όπου η διάβρωση συμβαίνει από την εσωτερική πλευρά της σωλήνωσης, υπό την επίδραση των καυσαερίων.

Στη διάβρωση έχουμε αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του, που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου, του περιβάλλοντος ή του συστήματος που αυτό αποτελεί τμήμα του. Δεν υπάρχει μέταλλο ή κράμα, όσο ευγενές ή παθητικό είναι αυτό, που να μην υφίσταται διάβρωση στην πράξη. Ο Wagner απέδειξε ότι ανάμεσα στο μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον δημιουργείται αυτόματα δυναμικό γαλβανικού στοιχείου, με πόλους το μέταλλο και το διαβρωτικό περιβάλλον και ηλεκτρολύτη τα προϊόντα διάβρωσης. Στο μέταλλο αυτό πραγματοποιούνται οξειδώσεις. Αυτό θα αποτελεί τον αρνητικό πόλο του γαλβανικού στοιχείου, δηλαδή την άνοδό του, και το διαβρωτικό περιβάλλον αποτελεί τον θετικό πόλο του, την κάθοδο. Η κύρια και βασική δράση που αφορά στα μέταλλα και τα κράματα είναι η οξείδωση με την έννοια της απομάκρυνσης ηλεκτρονίων από το μέταλλο ή κράμα. Επομένως, διάβρωση είναι η διάλυση του μετάλλου. Δηλαδή, το μέταλλο οξειδώνεται και το διαβρωτικό μέσο ανάγεται. Χάρη σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν παρατηρούνται τα παρακάτω είδη διάβρωσης ανάλογα με την αιτία και τη μορφή της.

5.1.2 Συμπεριφορά στη διάβρωση

Όταν δυο μεταλλικά τεμάχια διαφορετικής χημικής σύστασης είναι σε επαφή με ηλεκτρολύτη, λαμβάνουν χώρα ηλεκτροχημικές δράσεις οξείδωσης και αναγωγής που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου. Το ανοδικότερο μέταλλο έχει την τάση να διαλυθεί στον ηλεκτρολύτη, ενώ το καθοδικότερο είναι ουσιαστικά αδρανές. Η γαλβανική σειρά (σχήμα) αποτελεί έναν πρακτικό οδηγό για μια πρώτη εκτίμηση της τάσης διάβρωσης διαφόρων εμπορικών κραμάτων όταν αυτά βρίσκονται εκτεθειμένα σε θαλασσινό νερό. Το αυθόρμητο πραγματοποίησης μιας αντίδρασης γαλβανικού στοιχείου μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο Nernst, ενώ ο ρυθμός διάβρωσης εξαρτάται από το ρεύμα διάβρωσης μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων του γαλβανικού στοιχείου.

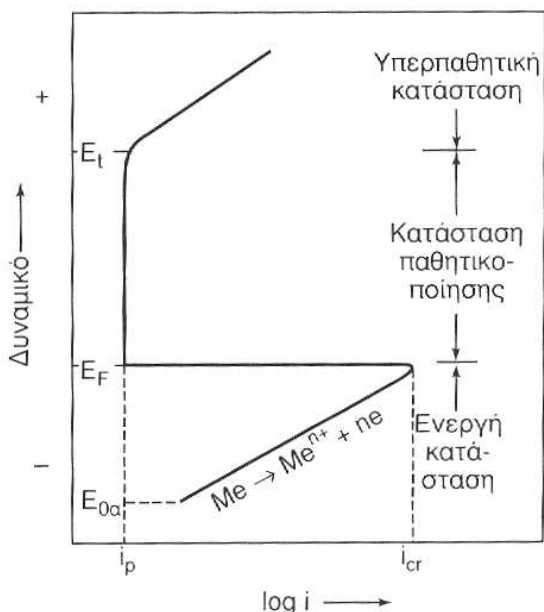


Σχήμα 2 Σχετικές δραστηριότητες εμπορικών μεταλλικών υλικών σε θαλασσινό νερό (γαλβανική σειρά).

5.1.3 Παθητικοποίηση

Η παθητική συμπεριφορά μετάλλων και κραμάτων προκύπτει όταν στην επιφάνειά τους δημιουργείται ένα λεπτό προστατευτικό στρώμα. Ως παθητικοποίηση ορίζεται η κατάσταση αντοχής σε διάβρωση εξαιτίας της δημιουργίας λεπτού επιφανειακού στρώματος, υπό συνθήκες οξειδωσης με υψηλή ανοδική πόλωση. Στην παθητική κατάσταση, ο ρυθμός διάβρωσης του μετάλλου είναι πολύ χαμηλός. Συχνά, η μείωση του ρυθμού διάβρωσης κατά τη μετάβαση από τη δραστική στην παθητική κατάσταση είναι της τάξης 10^4 έως 10^6 . Η συμπεριφορά των παθητικοποιήσιμων μετάλλων και κραμάτων μεταβάλλεται καθώς το δυναμικό και η ανοδική πόλωση αυξάνονται

Όταν το δυναμικό διάβρωσης παίρνει τιμές μεγαλύτερες του δυναμικού E_{oa}, αλλά μικρότερες του δυναμικού E_F, που καλείται δυναμικό Flade, η σχέση δυναμικού - έντασης ρεύματος ακολουθεί το νόμο του Tafel, ενώ το ρεύμα διάβρωσης ελέγχεται από τις ανοδικές και τις καθοδικές υπερτάσεις. Όταν το ρεύμα παίρνει την κρίσιμη τιμή του (i_{cr}), τότε το δυναμικό παίρνει την τιμή Flade (E_F). Για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες της E_F και έως μια τιμή E_t, το ρεύμα διάβρωσης σταθεροποιείται στην τιμή i_p, που αντιστοιχεί σε ρεύμα διάβρωσης σε κατάσταση παθητικοποίησης. Όταν το δυναμικό υπερβεί την τιμή E_t, το κράμα περνά σε μια υπερπαθητική κατάσταση, το ρεύμα διάβρωσης αυξάνεται εκ νέου, ενώ το στρώμα παθητικοποίησης καταστρέφεται



Σχήμα 3 καμπύλη ανοδικής πόλωσης ενός παθητικοποιήσιμου κράματος.

5.2 Συμπεριφορά του Τιτανίου και των κραμάτων του στη διάβρωση

5.2.1 Εισαγωγή

Το τιτάνιο και τα κράματά του παρουσιάζουν έναν εξαιρετικό συνδυασμό φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων που τα καθιστούν άριστη επιλογή για πολλές εφαρμογές. Η αντοχή σε διάβρωση του τιτανίου και των κραμάτων του είναι πολύ καλή -καλύτερη και από αυτήν του ανοξείδωτου χάλυβα. Αυτό οφείλεται στη δημιουργία παθητικοποιημένου στρώματος TiO_2 το οποίο παραμένει αναλλοίωτο μέχρι τους 535°C . Για τα κράματα τιτανίου σε εμφυτεύματα για παράδειγμα, έχει διαπιστωθεί ότι, όταν το φιλμ TiO_2 είναι σταθερό, η αντοχή σε διάβρωση είναι καλύτερη και η απελευθέρωση μεταλλικών ιόντων από τα κράματα είναι μικρότερη. Επιπλέον, το τιτάνιο είναι αδρανές σε χλωριούχες ενώσεις, οι οποίες συναντώνται συνήθως σε διαβρωτικό περιβάλλον.

Επίσης, το Ti και τα κράματά του έχουν άριστη αντοχή σε διάβρωση σε περιβάλλον θαλασσινού νερού και έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για την προστασία κατασκευών από χάλυβα.

Η τυπική διάβρωση χαρακτηρίζεται από μία ομοιόμορφη προσβολή ολόκληρης της εκτεθειμένης επιφάνειας του μετάλλου, εκφράζεται από το ρυθμό διάβρωσης και απαντάται σε θερμά όξινα διαλύματα.

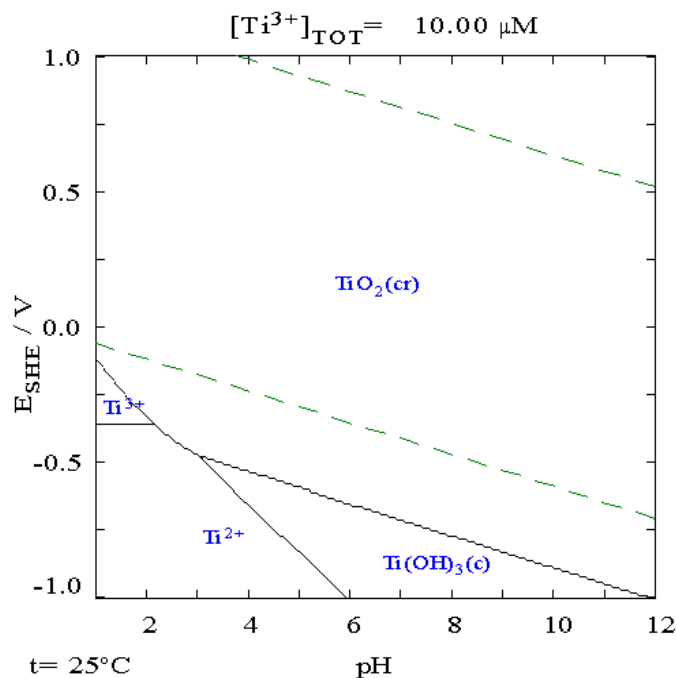
5.2.2 Πιθανές αντιδράσεις και διάγραμμα Pourbaix

Τα διαγράμματα δυναμικού - pH (Pourbaix) μπορούν να θεωρηθούν ως χάρτες που δείχνουν τη σταθερότητα διαφόρων φάσεων, ανάλογα με τις συνθήκες της οξειδωτικής ικανότητας του διαλύματος και της οξύτητας ή αλκαλικότητας (pH) σε υδατικά ηλεκτροχημικά συστήματα. Οι γραμμές ορίων στα διαγράμματα διαχωρίζουν τις περιοχές σταθερότητας των φάσεων και προκύπτουν από την εξίσωση του Nemst. Στα διαγράμματα Pourbaix μετάλλων διακρίνονται οι περιοχές της διάβρωσης, της μη προσβολής και της παθητικοποίησης.

Σύμφωνα με τον Marcel Pourbaix, ένα μέταλλο θεωρείται ότι διαβρώνεται όταν η συγκέντρωση των ιόντων του στο διάλυμα είναι $\sim 10^{-6}M$. Εάν η συγκέντρωση των ιόντων του είναι μικρότερη από την τιμή αυτή, τότε θεωρείται ότι βρίσκεται σε κατάσταση μη προσβολής .

Τα διαγράμματα Pourbaix παρουσιάζουν τις αντιδράσεις και τα προϊόντα των αντιδράσεων σε κατάσταση ισορροπίας, με την προϋπόθεση ότι όλες οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται, έχουν ληφθεί υπόψη. Τα διαγράμματα Pourbaix παρέχουν επαρκείς πληροφορίες για την κατάσταση ισορροπίας των περισσότερων χημικών αντιδράσεων σε καθαρό νερό. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον στα διαγράμματα αυτά παρουσιάζουν οι περιπτώσεις για τις οποίες η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά αδύνατη. Συνεπώς, το δυναμικό ή και το pH σε κάποιες περιπτώσεις θα μπορούσαν να ρυθμιστούν, ώστε να καταστεί θερμοδυναμικά αδύνατη η διάβρωση .

Το διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα $Ti-H_2O$ είναι αυτό που φαίνεται στο Σχήμα .



Σχήμα 4 Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα $Ti - H_2O$ στους $25^\circ C$.

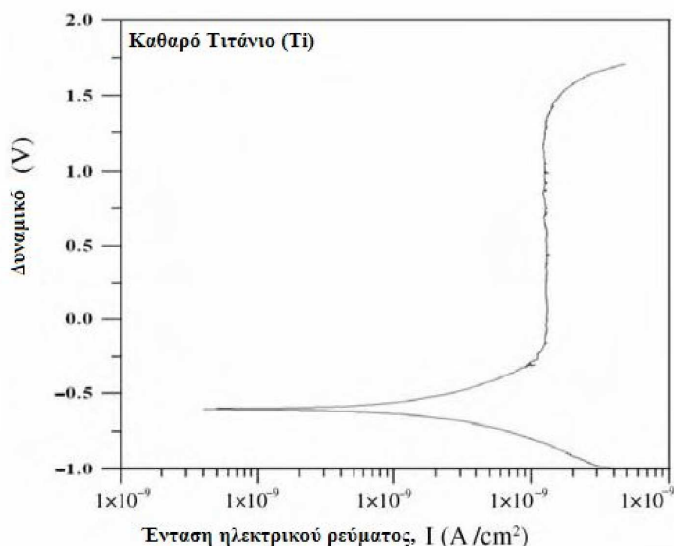
5.2.3 Αξιολόγηση συμπεριφοράς του τιτανίου και των κραμάτων του στη διάβρωση

Η ικανότητα αντίδρασης του τιτανίου μπορεί να μετρηθεί από το ηλεκτρικό δυναμικό του που είναι 1.63 V. Μια τέτοια τιμή δείχνει ότι το τιτάνιο έχει μια υψηλή χημική ικανότητα αντίδρασης και έτσι οξειδώνεται, αναδεικνύοντας το προστατευτικό και λεπτό στρώμα οξειδίων στην επιφάνειά του. Αυτό το στρώμα οξειδίων αδρανοποιεί το τιτάνιο, πράγμα το οποίο οδηγεί σε μια προστασία ενάντια στην περαιτέρω διαδικασία διάβρωσης εφ' όσον διατηρείται αυτό το στρώμα. Βασικά, ο σχηματισμός λεπτών στρωμάτων αδρανοποίησης στο τιτάνιο δεν σημαίνει τη διακοπή των διαδικασιών διάβρωσης. Σημαίνει ότι το ποσοστό διάβρωσης θα μειωθεί σημαντικά. Επομένως, το τιτάνιο είναι ανθεκτικό στη διάβρωση σε όξινο περιβάλλον αλλά παρουσιάζει μικρή όμως αντίσταση σε αναγωγικά ήπια αντιδραστήρια

Δοκιμή ανοδικής πόλωσης κραμάτων του τιτανίου

Γενικά, η δοκιμή ανοδικής πόλωσης είναι μια αποδοτική μέθοδος για να διαπιστωθεί η συμπεριφορά διάβρωσης ενός μεταλλικού υλικού σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον. Τα σχήματα & απεικονίζουν την καμπύλη ανοδικής πόλωσης για το καθαρό τιτάνιο και για τα κράματα $Ti-6Al-4V$ αντίστοιχα,

παρουσιάζοντας την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος ενάντια στο δυναμικό, λαμβάνοντας σαν ηλεκτρολυτικό διάλυμα 5 g/l NaCl, με pH 4 στους 310 K. Το δυναμικό ανιχνεύθηκε στα 0.1 mV s⁻¹. Το ανοδικό τμήμα της καμπύλης πόλωσης επιτρέπει την αξιολόγηση της συμπεριφοράς διάβρωσης ενός μεταλλικού υλικού σε ένα ηλεκτρολυτικό μέσο. Η αξιολόγηση λαμβάνεται με τον καθορισμό του εύρους των δυναμικών στο οποίο οι επιστρώσεις αδρανοποίησης είναι σταθερές, και επίσης βρίσκοντας την ένταση του ρεύματος κατά την αδρανοποίηση.



Σχήμα 5 Καμπύλες πόλωσης για το καθαρό εμπορικό τιτάνιο

Πίνακας 12 Αντοχή του τιτανίου και των κραμάτων του στη διάβρωση

ΟΞΥ	ΕΦΑΡΜΟΖΟΜΕΝΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ (volts)	ΡΥΘΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ milliinch per year, (mm/y)	ΜΕΙΩΣΗ ΡΥΘΜΟΥ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ
40% Sulphuric	2.1	0.2 (0.005)	11000x
37% Hydrochloric	1.7	2.7 (0.068)	2080x
60% Phosphoric	2.7	0.7 (0.018)	307x
50% Formic	1.4	3.3 (0.083)	70x
25% Oxalic	1.6	9.8 (0.250)	350x
20% Sulphamic	0.7	0.2 (0.005)	2710x

5.2.4 Δυναμικά για την ανοδική παθητικοποίηση καθαρού τιτανίου

Οξειδωτικοί παράγοντες και ορισμένα μεταλλικά πολυσθενή ιόντα έχουν την ικανότητα παθητικοποίησης του τιτανίου σε περιβάλλοντα όπου το μέταλλο μπορεί να υπόκειται σε γενική

διάβρωση. Ιδιαίτερα τα διαλύματα H_2SO_4 και HCl , περιέχουν αρκετές ακαθαρσίες υπό τη μορφή τρισθενούς σιδήρου, δισθενούς χαλκού ιόντα, κλπ., για να παθητικοποιήσουν το τιτάνιο. Σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να είναι δυνατόν να αναστέλλουν τη διάβρωση με την προσθήκη κατάλληλων παραγόντων παθητικοποίησης. Η ανοδική προστασία έχει αποδειχθεί αρκετά αποτελεσματική στην καταστολή της διάβρωσης του τιτανίου σε πολλά διαλύματα οξέος. Σχεδόν πλήρης αδράνεια μπορεί να διατηρηθεί σχεδόν σε οποιαδήποτε συγκέντρωση οξέος με την κατάλληλη εφαρμογή ενός μικρού ανοδικού δυναμικού. Ο πίνακας παρέχει στοιχεία που δείχνουν την παθητικοποίηση που επιτυγχάνεται σε ορισμένα τυπικά περιβάλλοντα.

Αυτή η διαδικασία πιο συχνά χρησιμοποιείται σε όξινα διαλύματα που είναι εντόνως διαβρωτικά, όπως θειικά και φωσφορικά άλατα. Σε αλογονίδια και ορισμένα άλλα μέσα, υπάρχει κίνδυνος υπέρβασης του δυναμικού η οποία μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή σημειακή διάβρωση. Η μέθοδος είναι αποτελεσματική μόνον στην περιοχή που είναι εμβαπτισμένη στο διάλυμα.

5.2.5 Γαλβανική διάβρωση του τιτανίου

Η σύζευξη του τιτανίου με ανόμοια μέταλλα συνήθως δεν επιταχύνει τη διάβρωση του τιτανίου. Η εξαίρεση είναι σε αναγωγικά περιβάλλοντα όπου τιτάνιο δεν παθητικοποιείται. Υπό αυτές τις συνθήκες, έχει μια συμπεριφορά παρόμοια με του αλουμίνιου και θα υποστεί επιταχυνόμενη διάβρωση όταν συνδέεται με άλλα πιο ευγενή μέταλλα.

Σε αυτό το περιβάλλον, το τιτάνιο παρουσιάζει ένα δυναμικό περίπου 0.0V έναντι κορεσμένου ηλεκτροδίου αναφοράς καλομέλανα. Για τα περισσότερα περιβάλλοντα, το τιτάνιο θα είναι η κάθοδος. Αυτό μπορεί να επιταχύνει την διάβρωση του άλλου μέλους του ζεύγους, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις, το τιτάνιο θα μείνει ανεπηρέαστο. Εάν η περιοχή του τιτανίου που εκτίθενται είναι μικρή σε σχέση με την εκτιθέμενη περιοχή του άλλου μετάλλου, η επίδραση επί του ρυθμού διάβρωσης είναι αμελητέα. Ωστόσο, εάν η εκτιθέμενη περιοχή του τιτανίου (κάθοδος) υπερβαίνει κατά πολύ την περιοχή του άλλου μετάλλου (άνοδος) μπορεί να επακολουθήσει σοβαρή διάβρωση.

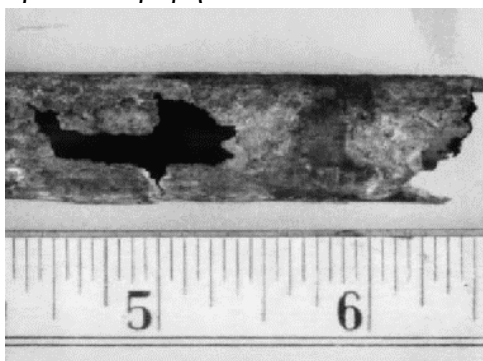
Επειδή το τιτάνιο είναι συνήθως η κάθοδος σε οποιαδήποτε γαλβανικό ζεύγος, θα εμφανιστεί υδρογόνο στην επιφάνεια ανάλογως του γαλβανικού ρεύματος ροής. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό των επιφανειακών μεμβρανών υδριδίου που είναι γενικά σταθερές και δεν προκαλούν προβλήματα. Εάν η θερμοκρασία, ωστόσο, είναι πάνω από $170^\circ F$ ($77^\circ C$), μπορεί να προκληθεί ευθραυστότητα από το υδρογόνο.

Προκειμένου να αποφευχθούν τα προβλήματα από γαλβανική διάβρωση, είναι καλύτερο να κατασκευάζει κανείς εξοπλισμό από ένα μόνο μέταλλο. Αν αυτό δεν είναι πρακτικά δυνατό, γίνεται χρήση δύο μετάλλων που βρίσκονται κοντά στην γαλβανική σειρά, μονώνοντας την ένωση ή προστατεύοντας καθοδικά το λιγότερο ευγενές μέταλλο. Εάν είναι αναγκαίο να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά μέταλλα για μια κατασκευή είναι καλύτερα η κατασκευή των κρίσιμων εξαρτημάτων να γίνει από τιτάνιο, δεδομένου ότι συνήθως δεν διαβρώνεται, και να χρησιμοποιηθεί ευρύτερα το λιγότερο ευγενές μέταλλο και καθώς υπολογισμένες υψηλές κατασκευαστικές ανοχές για την αυξημένη διάβρωση σε αυτό.

5.2.5.1 Διάβρωση σε ρωγμή

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η διάβρωση που μπορεί να παρατηρηθεί σε ρωγμή μετά την δημιουργία διαφόρων επικαθήσεων. Το διαλελυμένο οξυγόνο ή άλλα οξειδωτικά που υπάρχουν στο διάλυμα εξαντλούνται στο περιορισμένο όγκο του διαλύματος στη ρωγμή. Καταναλώνονται ταχύτερα από ό,τι μπορούν να αναπληρώνονται με διάχυση από το διάλυμα. Ως αποτέλεσμα, το δυναμικό του

μετάλλου στην ρωγμή γίνεται πιο αρνητικό από το δυναμικό του μετάλλου στο διάλυμα. Αυτό δημιουργεί ένα ηλεκτρολυτικό κελί με το μέταλλο στην ρωγμή να ενεργεί ως άνοδος και το μέταλλο στο διάλυμα να ενεργεί ως κάθοδος. Το μέταλλο διαλύεται στην άνοδο υπό την επίδραση του προκύπτοντος ρεύματος. Τα χλωρίδια τιτανίου που σχηματίζονται στη ρωγμή είναι ασταθή και τείνουν να υδρολύονται, σχηματίζοντας μικρές ποσότητες HCl. Αυτή η αντίδραση είναι πολύ αργή στην αρχή, αλλά στον πολύ περιορισμένο όγκο μιας ρωγμής, μπορεί να μειώσει το pH του διαλύματος σε τιμές τόσο χαμηλές όσο pH 1. Αυτό μειώνει ακόμη περισσότερο το δυναμικό μέχρι που η διάβρωση γίνεται αρκετά σοβαρή.



Εικόνα 6 Διάβρωση σε ρωγμή

Μολονότι διάβρωση του τιτανίου σε ρωγμές ή κοιλότητες πιο συχνά παρατηρείται σε διαλύματα θερμά χλωριούχα διαλύματα έχει επίσης παρατηρηθεί σε ιωδιούχα, βρωμιούχα, φθοριούχα και θειικά διαλύματα.

Η παρουσία μικρών ποσοτήτων των πολυσθενών ιόντων μετάλλων στη ρωγμή όπως νικέλιο, χαλκό ή μολυβδαίνιο, τείνουν να οδηγήσουν το δυναμικό διάβρωσης του τιτανίου στη ρωγμή σε θετικότερες τιμές. Αυτό εξουδετερώνει την επίδραση της έλλειψης οξυγόνου και χαμηλό pH και αποτρέπει αποτελεσματικά την διάβρωση. Παρεμβύσματα εμποτισμένα με τα οξείδια των μετάλλων αυτών έχουν αποδειχθεί ότι είναι αρκετά αποτελεσματικά στην καταστολή διάβρωσης σε ρωγμή.

Η κραμάτωση με στοιχεία, όπως νικέλιο, μολυβδαίνιο, ή το παλλάδιο είναι επίσης ένα αποτελεσματικό μέσο για να ξεπεραστούν τα προβλήματα διάβρωσης σε ρωγμές ή κοιλότητες. Αυτό αποδεικνύεται από την απόδοση των κραμάτων βαθμών 12 και 7, κράματα τα οποία είναι πολύ πιο ανθεκτικά στη διάβρωση ρωγμών από βαθμούς εμπορικά καθαρού τιτανίου.

5.2.5.2 Ρηγμάτωση διάβρωσης λόγω καταπόνησης (SCC)

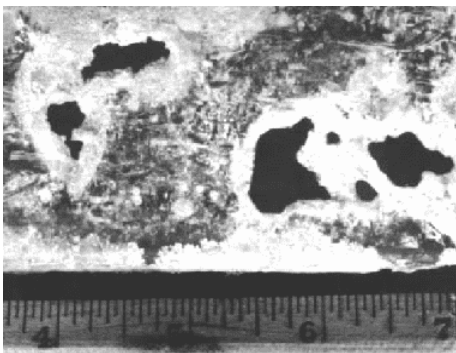
Μέταλλα τα οποία είναι απρόσβλητα από κάποιο χημικό παράγοντα, υπό την ταυτόχρονη επίδραση μηχανικού φορτίου μπορεί να οδηγηθούν σε μικρορωγμάτωση και τελική καταστροφική αστοχία. Το φορτίο αυτό μπορεί να είναι εξωτερικά επιβαλλόμενο ή να οφείλεται σε εσωτερικές παραμένουσες τάσεις του υλικού. Αυτός ο τρόπος διάβρωσης χαρακτηρίζεται από θραύση υπό καταπόνηση σε ορισμένα περιβάλλοντα. Το τιτάνιο υπόκειται στην παρούσα μορφή της διάβρωσης σε λίγα μόνο περιβάλλοντα, όπως ερυθρό αμιζόν νιτρικό οξύ, τεταρτοξειδίο του αζώτου και μεθανόλη. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η προσθήκη μιας μικρής ποσότητας νερού θα χρησιμεύσει για την παθητικοποίηση του τιτανίου. Συνεπώς δεν συνιστάται χρήση τιτανίου σε αυτά τα περιβάλλοντα, κάτω από άνυδρες συνθήκες. Το κράμα βαθμού 5 υπόκειται σε SCC σε χλωριούχα περιβάλλοντα κάτω από ορισμένες συνθήκες. Οι βαθμοί 1 και 2 φαίνεται να είναι απρόσβλητοι σε ρηγμάτωση διάβρωσης λόγω καταπόνησης σε περιβάλλον χλωριόντων.

5.2.5.3 Διάβρωση με βελονισμούς (Pitting) στην άνοδο

Αυτό το είδος της διάβρωσης είναι ιδιαίτερα εντοπισμένο και μπορεί να προκαλέσει εκτεταμένη βλάβη σε εξοπλισμό σε ένα πολύ σύντομο χρονικό διάστημα. Πρόκειται για σημειακή διάβρωση των οριζόντιων επιφανειών μετάλλων με σχηματισμό μικρών κοιλοτήτων και οπών μεγάλου βάθους των οποίων τα σημεία έναρξης τοποθετούνται σε αρχικές επιφανειακές ανωμαλίες του υλικού. Γενικά, λειασμένες επιφάνειες υλικού έχουν καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση με βελονισμούς.

Διάβρωση με βελονισμούς συμβαίνει όταν το δυναμικό του μετάλλου υπερβαίνει το δυναμικό του προστατευτικού φιλμ οξειδίου στην επιφάνεια του τιτανίου. Ευτυχώς, το δυναμικό του τιτανίου είναι πολύ υψηλό στα περισσότερα περιβάλλοντα. Η απαιτούμενη διαφορά δυναμικού για γαλβανική διάβρωση είναι της τάξης των 100 volt σε θειικά και φωσφορικά περιβάλλοντα, σε χλωριούχα είναι περίπου 8 έως 10 βολτ, ενώ σε βρωμιούχα και ιωδιούχα μπορεί να είναι τόσο χαμηλά όσο 1 volt.

Αύξηση της θερμοκρασίας και οξύτητας τείνουν να μειώσουν το δυναμικό έτσι ώστε υπό ορισμένες ακραίες συνθήκες το δυναμικό του μετάλλου μπορεί να ισούται ή να υπερβαίνει το δυναμικό διάσπασης και να συμβεί αυθόρμητη σημειακή διάβρωση. Αυτό είναι το είδος της διάβρωσης που απαντώνται συχνότερα σε εφαρμογές όπου μια ανοδική δυναμικό υπερβαίνει αυτό του μετάλλου. Ένα παράδειγμα φαίνεται στην παρακάτω εικόνα



Εικόνα 7 :Σημειακή διάβρωση

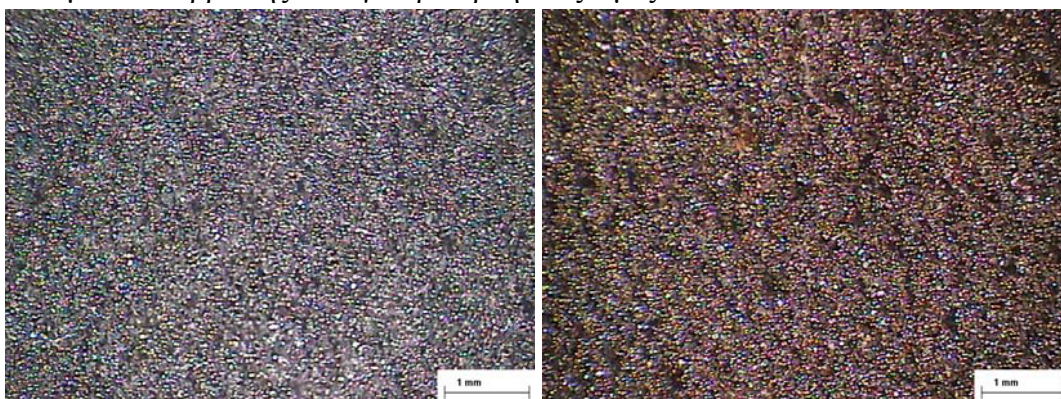
5.3 Επικαλύψεις τιτανίου ως μέσο προστασίας μεταλλικών υποστρωμάτων

Οι επικαλύψεις τιτανίου μπορούν να προστατεύσουν ένα μεταλλικό υπόστρωμα από ηλεκτροχημική διάβρωση, μόνο εφόσον το πορώδες είναι χαμηλό. Έχει διαπιστωθεί ότι το ψεκασμένο τιτάνιο έχει χαμηλότερη αντοχή σε διάβρωση από το συμπαγές τιτάνιο. Οι παραμένουσες τάσεις που μπορεί να αναπτύσσονται κατά τον ψεκασμό και το πορώδες της επικάλυψης μπορεί να είναι οι λόγοι αυτής της διαφοράς. Ωστόσο, επικαλύψεις Τι με πορώδες και τραχύτητα χρησιμοποιούνται σε χειρουργικά εμφυτεύματα. Οι επικαλύψεις αυτές αναμένεται να δράσουν ως ενδιάμεσο στρώμα μεταξύ του οστού και του εμφυτεύματος από κράματα όπως $Ti6Al4V$ ή ανοξειδωτους χάλυβες

Στη μελέτη του Sun [Sun 2004] τροποποιήθηκε η επιφάνεια κραμάτων αλουμινίου, ώστε να ενισχυθεί η αντοχή σε διάβρωση και να ελαττωθεί η διάβρωση με βελονισμούς. Η τεχνική που εφαρμόστηκε, περιελάμβανε την απόθεση επικάλυψης τιτανίου στην επιφάνεια του κράματος αλουμινίου (με magnetron sputtering) και στη συνέχεια θερμική οξείδωση της επικάλυψης. Η θερμική οξείδωση οδήγησε στο σχηματισμό ενός συμπαγούς στρώματος TiO_2 στην επιφάνεια της επικάλυψης, που παρείχε άριστη αντοχή σε διάβρωση. Επιπλέον, η θερμική οξείδωση συνέβαλε θετικά στην αντίδραση τιτανίου-αλουμινίου στη διεπιφάνειά τους και στο σχηματισμό μεσομεταλλικών ενώσεων $Ti-Al$ για την ενίσχυση της αντοχής πρόσφυσης επικάλυψης υποστρώματος.

Πιο αναλυτικά, το υπόστρωμα ΑΙ και η επικάλυψη Τί εξετάστηκαν σε διάλυμα 3% κ.β. NaCl και ελήφθησαν καμπύλες ανοδικής πόλωσης. Στο κράμα ΑΙ παρατηρήθηκε ταχεία αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης σε δυναμικά λίγο μεγαλύτερα από το δυναμικό διάβρωσης. Η συμπεριφορά αυτή αποδόθηκε στο σχηματισμό βελονισμών στην επιφάνεια του κράματος. Η απόθεση της επικάλυψης τιτανίου στην επιφάνεια του αλουμινίου μετατόπισε το δυναμικό διάβρωσης σε λιγότερο αρνητικές τιμές και βελτίωσε την αντοχή σε διάβρωση με βελονισμούς² του αλουμινίου. Επιπλέον, μειώθηκε η πυκνότητα του ρεύματος στην ανοδική περιοχή κατά περισσότερο από δύο τάξεις μεγέθους, κάτι που είναι πολύ σημαντικό

Η άριστη αντοχή σε διάβρωση του τιτανίου βελτιώθηκε περαιτέρω με τη θερμική οξείδωση. Η θερμική οξείδωση μείωσε την πυκνότητα του ρεύματος διάβρωσης της επικάλυψης τιτανίου από μία έως δύο τάξεις μεγέθους. Οι σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (έως 700°C) και οι μικροί χρόνοι οξείδωσης (2 έως 5 ώρες) ήταν πιο αποτελεσματικοί στη μείωση του ρεύματος διάβρωσης και στη μετατόπιση του δυναμικού διάβρωσης σε λιγότερο αρνητικές τιμές.



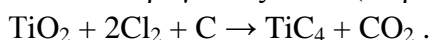
Εικόνα 8 Μακρογραφίες της επιφάνειας της επικάλυψης τιτανίου α) πριν και β) μετά από δοκιμή διάβρωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

6 ΕΞΑΓΩΓΙΚΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

6.1 Εισαγωγή

Προς το παρόν όλη η παραγωγή μεταλλευμάτων τιτανίου αρχίζει από το ρουτίλιο (TiO₂). Το ρουτίλιο αντιδρά με το κωκ του πετρελαίου και χλωριώνεται, μέσα σε έναν αντιδραστήρα υγρής κλίνης στους 1000°C παράγοντας TiCl₄ (τετραχλωρικό τιτάνιο).



Είναι δυνατό να ξεκινήσει κανείς με άλλα λιγότερο δαπανηρά υλικά όπως ο ιλμενίτης ή άχρηστα υλικά από την εξόρυξη, γνωστά και ως «σκωρία», όμως και τα δύο περιέχουν πολύ σίδηρο και άλλες ακαθαρσίες. Το υγρό TiCl₄, καθαρίζεται και στη συνέχεια σχεδόν το 90% οξειδώνεται και μετατρέπεται ξανά σε TiO₂ για τη βιομηχανία χρωστικών. Οι παραγωγοί τιτανίου είτε αγοράζουν TiCl₄ από τους κατασκευαστές πιγμέντων χρωστικών είτε το παράγουν οι ίδιοι. Το TiCl₄ είναι το αρχικό συστατικό για την εμπορική παραγωγή. Οι δύο πιο σημαντικοί παράγοντες που χρησιμοποιείται το TiCl₄ είναι η υψηλή καθαρότητά του και το γεγονός ότι το τιτάνιο έχει διαχωριστεί από το οξυγόνο.

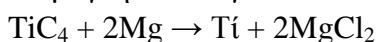
Έτσι, προς το παρόν υπάρχουν δύο εμπορικές μέθοδοι για την παραγωγή του τιτανίου η μέθοδος Kroll και η μέθοδος Hunter.

6.2 Μέθοδος Kroll

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '50 και του '60 η εταιρεία Du Pont ανέπτυξε μια τεχνολογία για την παραγωγή μεταλλικής σκόνης τιτανίου, ικανής να επεξεργαστεί με τις υπάρχουσες μεθόδους μεταλλουργικής κατεργασίας για την παραγωγή μεταλλικών προϊόντων τιτανίου, σε ημιτελή ή σχεδόν έτοιμης προς χρήση μορφής, όπως πλάκες, ράβδους, σωλήνες κ.α. Επίσης, ανέπτυξε και μια τεχνολογία κατεργασίας μεταλλικής σκόνης (κονεομεταλλουργία) τιτανίου.

Η μέθοδος Kroll ήταν αυτή στην οποία στηριζόταν οι διαδικασίες του Du Pont για την παραγωγή τιτανίου σε σπογγοειδή μορφή.

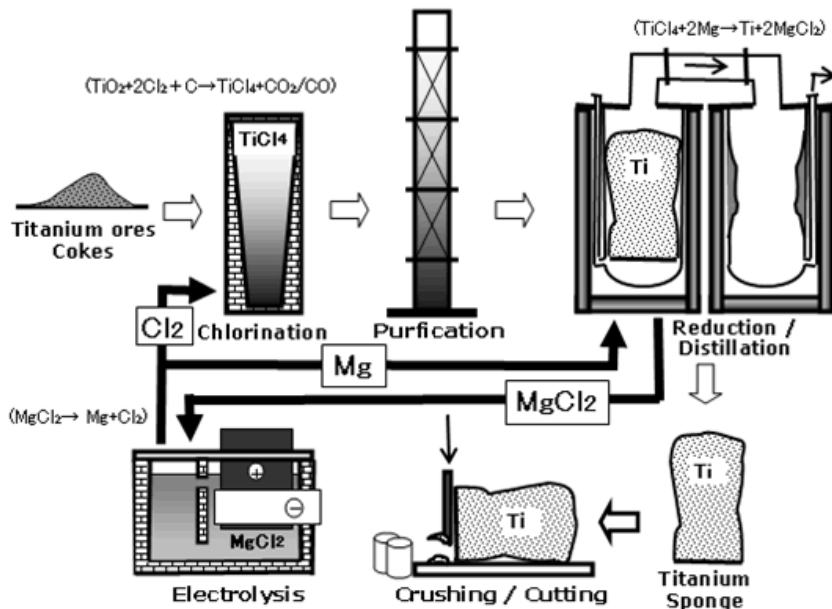
Σήμερα η μέθοδος Kroll έχει αλλάξει ελάχιστα από αυτή που είχε αναπτυχθεί από τον Du Pont για την παραγωγή τιτανίου το 1948. Συνοπτικά, περιλαμβάνει τα ακόλουθα βήματα. Μέσα σε έναν καθαρό και στεγνό χαλύβδινο αντιδραστήρα διοχετεύεται Αργό (Ar) μέχρι να γεμίσει. Στη συνέχεια εισάγεται στον αντιδραστήρα ικανή ποσότητα μαγνησίου συν μια περίσσεια 15% έως 30%, για την αναγωγή του TiCl₄. Ο αντιδραστήρας θερμαίνεται στους 800°C - 900 °C, και τροφοδοτείται με αργό ρυθμό με TiCl₄. Το μαγνήσιο ανάγει το TiCl₄ σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Το MgCl₂ περιοδικά αφαιρείται όσο η διαδικασία αναγωγής προχωράει. Μετά από κάποιες μέρες, ανάλογα με το μέγεθος του αντιδραστήρα, η αντίδραση σταματάει και η πίεση του αντιδραστήρα αυξάνει. Σε αυτό το σημείο, περίπου το 30% της αρχικής ποσότητας του μαγνησίου, δεν έχει αντιδράσει. Το μεταλλικό τιτάνιο που έχει δημιουργηθεί είναι μια πορώδες μάζα που μοιάζει με σφουγγάρι (sponge).

Έτσι, τώρα ο αντιδραστήρας περιέχει μεταλλικό τιτάνιο, μαγνήσιο -που δεν έχει αντιδράσει- και μια μικρή ποσότητα MgCl₂. Τα απόβλητα μπορούν να απομακρυνθούν είτε με φιλτράρισμα, είτε με απόσταξη κενού. Με την απόσταξη κενού αφαιρείται το μαγνήσιο που δεν έχει αντιδράσει και το

MgCl₂, αυξάνοντας τη θερμοκρασία στον αντιδραστήρα και εφαρμόζοντας συνθήκες κενού. Έτσι στον αντιδραστήρα παραμένει μόνο το σπογγοειδές τιτάνιο, το οποίο αφαιρείται, αφού ανοιχθεί ο αντιδραστήρας, εφαρμόζοντας του πίεση ή χρησιμοποιώντας εργαλεία για την αποκόλλησή του. Έπειτα, το σπογγοειδές τιτάνιο κόβεται σε κομμάτια των 0,6 cm, στα οποία πιθανότατα υπάρχουν κάποια μεταλλικά κράματα και ίσως μια ποσότητα χλωρίου.



Σχήμα 6: Σχηματική παρουσίαση σταδίων μεθόδου Kroll

6.2.1 Προβλήματα και αντιμετώπιση τους

Ένα από τα μειονεκτήματα των προϊόντων που παράγονται με τις μέθοδο Kroll αλλά και τη μέθοδο Hunter είναι η μειωμένη ικανότητα συγκόλλησης όταν χρησιμοποιείται ηλεκτροσυγκόλληση. Το φαινόμενο αυτό οφείλεται στις υψηλές συγκεντρώσεις χλωρίου, 1000 - 1500 ppm στα προϊόντα, το οποίο αντιδρά με τα ηλεκτρόδια βολφραμίου, που χρησιμοποιούνται στην ηλεκτροσυγκόλληση, δημιουργώντας ασταθής συγκολλήσεις.

Η λύση σε αυτό το πρόβλημα έρχεται με τη διαδικασία, κατά την οποία προϊόντα του τιτανίου λιώνονται, ώστε να δημιουργηθούν ράβδοι. Για να επιβεβαιωθεί η ομοιομορφία και για να απομακρυνθούν τα ξένα συστατικά που περιέχονται, όπως το χλώριο οι ράβδοι τήκονται εκ νέου μία ή και δύο φορές ακόμα. Παρ' όλα αυτά, η διαδικασία αυτή αυξάνει το κόστος όλης της διεργασίας.

Από την αρχή, η μέθοδος Kroll είχε χαρακτηριστεί ως δαπανηρή και ανεπαρκής, με πολλά ξεχωριστά και όχι εύκολα. Παρ' όλα αυτά, 50 χρόνια μετά την ανακάλυψή της, αν και έχουν ανακοινωθεί πολλές καινούριες μέθοδοι καμία δεν κατάφερε να την αντικαταστήσει. Στην πραγματικότητα, οι αλλαγές της μεθόδου Kroll σήμερα έχουν να κάνουν α) με το μέγεθος του αντιδραστήρα, που έχει αυξηθεί, β) με τις διαδικασίες αναγωγής όπου γίνεται χρήση μαγνησίου και γ) της απόσταξης κενού, που πλέον γίνεται στον ίδιο αντιδραστήρα και όχι ξεχωριστά όπως γινόταν παλιά.

6.3 Μέθοδος Hunter

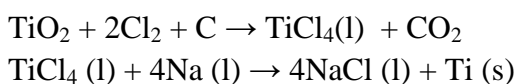
Η μέθοδος Hunter μοιάζει αρκετά με την Kroll, μόνο που το μαγνήσιο αντικαθιστάται από το νάτριο. Παρ' όλο που οι δύο μέθοδοι είναι παρόμοιες, η μέθοδος Hunter είναι λίγο πιο δαπανηρή, και επομένως χρησιμοποιείται σήμερα μόνο για να προμηθευτεί με κόνυ (σκόνη) τιτανίου μια μικρή αντίστοιχη αγορά υψηλής ποιότητας.

Λίγες είναι οι θεωρητικές μελέτες που έχουν γίνει σχετικά με τις μεθόδους Kroll και Hunter, έτσι σίγουρα υπάρχουν πολλά ακόμα που πρέπει να μελετηθούν. Κάποιες ενδιαφέρουσες πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι αντιδράσεις Kroll και Hunter μπορούν να ερμηνευθούν ως ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η καλύτερη κατανόηση της μεθόδου Kroll θα μπορούσε να τη βελτιώσει κατά πολύ. Πιθανές βελτιώσεις θα μπορούσαν να είναι, η μείωση της περισσίας του μαγνησίου που απαιτείται, ή η μείωση της υποβάθμισης του τιτανίου λόγω της μόλυνσσεως του από τα τοιχώματα, ή καλύτερος έλεγχος των νιτρικών πρόσθετων. Ίσως να ήταν εφικτή ακόμα και η τροποποίηση της μεθόδου Kroll ή Hunter ώστε να γίνουν συνεχείς.

Είναι απίθανο ότι μια επαναστατική βελτίωση στη μέθοδο Kroll θα οδηγούσε σε μια δραματική μείωση της τιμής, αλλά η εξελικτική αλλαγή με συνέπεια πολλές μικρές βελτιώσεις θα μπορούσε να οδηγήσει σε λιγότερο δαπανηρό τιτάνιο.

Η διαδικασία αρχίζει με την παρασκευή ενός μίγματος ρουτίλιου (ένα ορυκτό που αποτελείται από διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2) με χλώριο (Cl_2) και κωκ. Το κωκ χρησιμεύει ως πηγή άνθρακα η οποία αντιδρά με το οξυγόνο (O_2) στην TiO_2 όταν εφαρμόζεται υπερβολική ζέστη, την παραγωγή τετραχλωριούχου τιτανίου ($TiCl_4$) και διοξείδιο του άνθρακα (CO_2).

Το τετραχλωριούχο τιτάνιο ανάγεται με νάτριο (Na) για να σχηματίσει καθαρό μεταλλικό τιτάνιο (99,9%) με θέρμανση με $TiCl_4$ Na εντός χαλύβδινης βόμβας εις $700-800^\circ C$. Αυτό το τελικό βήμα είναι η πραγματική διαδικασία Hunter. Παράγει με επιτυχία πολύ υψηλής ποιότητας τιτανίου, αλλά αντικαταστάθηκε σε όλες όμως τις πιο απαιτητικές εφαρμογές από την πιο οικονομική μέθοδο Kroll τη δεκαετία του 1940.



6.4 Ηλεκτρολυτική Μέθοδος

Το 1953, ο Kroll πρόβλεψε ότι μια ηλεκτρολυτική διαδρομή θα παρήγαγε το τιτάνιο σε 15 χρόνια. Η ηλεκτρολυτική διαδικασία αναπτύχθηκε ταυτόχρονα με της μεθόδους Kroll και Hunter.

6.4.1 Οι προσδοκίες και η διάψευση

Η υπόσχεση των ηλεκτρολυτικών μεθόδων ήταν πάντα ότι θα είχαν την ίδια επίδραση στην τιμή του τιτανίου που είχε και η μέθοδος Hall Heroult στο αλουμίνιο. Πριν τον Hall Heroult, το αλουμίνιο παραγόταν από την αναγωγή του νατρίου και ήταν ακριβότερο και από τον χρυσό. Τώρα το αλουμίνιο κοστίζει λιγότερο από \$1.00/lb.

Εντούτοις, οι σημαντικές διαφορές μεταξύ του αλουμινίου και του τιτανίου κάνουν την ηλεκτρολυτική επεξεργασία του τιτανίου δυσκολότερη.

Πρώτον, το σημείο τήξης του τιτανίου είναι $1000^\circ C$ υψηλότερο από αυτό του αλουμινίου. Κατά συνέπεια, όλες οι ηλεκτρολυτικές διαδικασίες που έχουν δοκιμαστεί μέχρι σήμερα έχουν παραγάγει στερεό τιτάνιο που οδηγεί στις δενδριτικές δομές και μια απώλεια ηλεκτρολύτη λόγω της χρήσης του. Στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το αλουμίνιο έχει μόνο ένα σταθερό δυναμικό, ενώ το τιτάνιο έχει δύο. Η ύπαρξη των δύο οξειδωτικών καταστάσεων προκαλούν μια απώλεια απόδοσης. Αλλά το σημαντικότερο πρόβλημα είναι ότι η ηλεκτρολυτική μέθοδος μπορεί να μην είναι λιγότερο ακριβή από τη μέθοδο Kroll επειδή και οι δύο χρησιμοποιούν $TiCl_4$ (\$1.45/lb Ti). Μερικές οικονομικές αναλύσεις έχουν παρουσιάσει μείωση του κόστους σε σχέση με τη μέθοδο Kroll. Παρ' όλα αυτά, κάποιες εταιρίες που είχαν κατασκευάσει πιλοτικά κάποια εργοστάσια ηλεκτρόλυσης δεν είδαν ποτέ στην πράξη αυτή τη μείωση του κόστους.

Οι ηλεκτρολυτικές μέθοδοι είναι ο σημαντικότερος τομέας της ενεργούς έρευνας της μεταλλουργίας τιτανίου. Καμία από αυτές τις μεθόδους όμως δεν έχει οδηγήσει σε μια εμπορική παραγωγή του τιτανίου. Στην πραγματικότητα, αυτό που γινόταν ήταν οι επιχειρήσεις να ξοδεύουν εκατομμύρια σε πειραματικές εγκαταστάσεις και να εγκαταλείπουν έπειτα το πρόγραμμα..

Μέρος του προβλήματος μπορεί να είναι ότι το χρονικό διάστημα ανάπτυξης για μια διαδικασία είναι πολύ μεγαλύτερο από τον κύκλο αγοράς του τιτανίου και καμία από τις πειραματικές εγκαταστάσεις δεν έχει κατορθώσει να επιβιώσει στην οικονομική ύφεση. Ένα άλλο πρόβλημα μπορεί να είναι ότι η αγορά τιτανίου αναπτύσσεται τόσο αργά ώστε δεν υπήρξε ποτέ ανάγκη για ένα εντελώς νέο τμήμα εγκαταστάσεων. Στην πραγματικότητα, ο αριθμός εμπορικών παραγωγών συρρικνώθηκε. Το 1958, τουλάχιστον έξι Αμερικανικές επιχειρήσεις δραστηριοποιούνταν σε διάφορα στάδια της παραγωγής σπογγοειδούς μεταλλικού τιτανίου. Σήμερα υπάρχει μόνο μία, η Timet.

Η πραγματικότητα είναι ότι το τιτάνιο μπορεί να παραχθεί με την ηλεκτρόλυση. Το πρόβλημα είναι πάντα το οικονομικό. Είναι πιθανό μια εμπορική ηλεκτρολυτική εγκατάσταση να μπορέσει να αντικαταστήσει τη μέθοδο Kroll στο μέλλον, αλλά φαίνεται απίθανο ότι οποιαδήποτε ηλεκτρολυτική διαδικασία, που ως αρχικό συστατικό έχει το $TiCl_4$, θα μειώσει δραματικά την τιμή του τιτανίου.

6.5 Μέθοδος FFC του Cambridge

Μια δεύτερη, ριζοσπαστική προσέγγιση της ηλεκτρολυτικής αναγωγής ανακοινώθηκε από τον Derek Fray του Κέιμπριτζ, δημιούργησε μεγάλο ενθουσιασμό. Σε αυτήν την μέθοδο, το TiO_2 (ρουτίλιο) συμπιέζεται σε μικρά σφαιρίδια και αποτελεί την κάθοδο στους 950 °C σε διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου ($CaCl_2$). Η άνοδος είναι ένα ηλεκτρόδιο γραφίτη. Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό ρεύμα, το οξυγόνο ιονίζεται και διαλύεται μέσα στο διάλυμα του $CaCl_2$. Επειδή το μονοσθενές οξυγόνο είναι διαλυμένο, το πρόβλημα των δισθενών ιόντων του τιτανίου, εξαλείφεται. Αυτή η μέθοδος παράγει τιτάνιο με μόνο 60 ppm οξυγόνου στην κλίμακα του κιλού.

Δεδομένου ότι αυτή η διαδικασία που ξεκινάει από το ρουτίλιο (\$0.48/lb Ti) φαίνεται (θεωρητικά) ότι θα μπορούσε να παράξει τιτάνιο με σημαντική μείωση του κόστους. Εντούτοις, το ρουτίλιο δεν είναι καθαρό TiO_2 . Έτσι κάτι πρέπει να γίνει προκειμένου να αντικατασταθεί ο καθαρισμός που επιτυγχάνεται μέσω της χλωρίωσης. Επίσης, ένας από τους λόγους που γίνεται η διαδικασία της χλωρίωσης είναι για να χωρίσει το τιτάνιο από το οξυγόνο. Η περισσότερη προεργασία στο σύστημα οξειδίων έχει αποτύχει να φτιάξει τιτάνιο με αρκετά χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο.

Για να είναι αυτή η διαδικασία επιτυχής, απαιτείται όχι μόνο ότι η ηλεκτρόλυση του TiO_2 να είναι επιτυχής, αλλά και ότι θα βρεθεί μια ανέξοδη πηγή καθαρού TiO_2 . Είναι μία μακροχρόνια διαδικασία το πέρασμα από εργασίες μικρής κλίμακας, σε μια εμπορική διαδικασία που θα παράγει μεγάλες ποσότητες. Όμως, η πιθανότητα για μια μεγάλη πτώση στο κόστος του τιτανίου καθιστά αυτήν την διαδικασία άξια έρευνας.

Η μέθοδος τυπικά λαμβάνει χώρα μεταξύ 900-1100 °C, με μία άνοδο (τυπικά άνθρακα) και μια κάθοδο (οξειδίο) σε ένα λουτρό τηγμένου $CaCl_2$. Ανάλογα με τη φύση του οξειδίου που θα υπάρχει σε ένα συγκεκριμένο δυναμικό σε σχέση με την άνοδο, το οποίο εξαρτάται από την ποσότητα του CaO που είναι παρών στο $CaCl_2$. Η κάθοδος στη συνέχεια πολώνεται σε αρνητικότερες τάσεις έναντι της ανόδου. Αυτό είναι απλά επιτυγχάνεται με την επιβολή μιας τάσεως μεταξύ της ανόδου και της καθόδου. Όταν πια υπάρχουν μεγαλύτερες διαφορές δυναμικού το οξείδιο απελευθερώνει τα ιόντα του οξυγόνου το οποίο υπάρχει ως CaO στο άλας του $CaCl_2$. Προκειμένου να διατηρηθεί ουδετερότητα φορτίου, όπως τα ιόντα οξυγόνου απελευθερώνεται από την κάθοδο σε άλας, έτσι ώστε τα ιόντα του

οξυγόνου πρέπει να απελευθερωθούν από το άλας στην άνοδο. Αυτό παρατηρείται ως CO ή CO₂ στην άνοδο από άνθρακα.

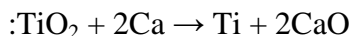
Όταν υφίστανται αρνητικές τάσεις, είναι πιθανό να παράγεται στη κάθοδο Ca (το οποίο είναι διαλυτό σε CaCl₂) . Καθώς το Ca είναι πολύ αναγωγικό θα οδηγήσει στην περαιτέρω παραγωγή οξυγόνου στην κάθοδο , με αποτέλεσμα τη την θερμική αναγωγή του ασβεστίου . Ωστόσο το Ca διαλύεται εντός του CaCl₂ και οδηγεί σε ένα περισσότερο αγώγιμο άλας μειώνοντας έτσι την απόδοση της διαδικασίας .

6.5.1 Μηχανισμός αντίδρασης καθόδου

Ο μηχανισμός αναγωγής του ασβεστίου μπορεί να περιγραφεί στην ακόλουθη αλληλουχία αντιδράσεων .

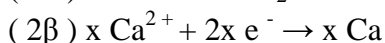


Όταν αυτή η αντίδραση λαμβάνει χώρα από μόνη της, αυτό αναφέρεται ως «θερμική αναγωγή του ασβεστίου» (ή, γενικότερα , μεταλλοθερμική αναγωγή). Για παράδειγμα, εάν η κάθοδος ήταν κυρίως κατασκευασμένη από TiO τότε η θερμική αναγωγή θα εμφανιζόταν ως εξής

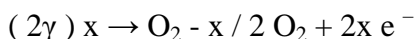


Ενώ η αντίδραση καθόδου μπορεί να γραφτεί ως ανωτέρω είναι στην πραγματικότητα μια σταδιακή απομάκρυνση του οξυγόνου από το οξείδιο . Για παράδειγμα, έχει δειχθεί ότι TiO₂ δεν ανάγεται κατευθείαν προς το Ti . Αυτό , στην πραγματικότητα, γίνεται σταδιακά μέσω της παραγωγής μιας σειράς κατώτερων οξειδίων (Ti₃O₅ , Ti₂O₃ , TiO κλπ) σε Ti .

Το οξείδιο του ασβεστίου που παράγεται μετά ηλεκτρολύεται :

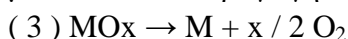


Και



Αντίδραση (2β) περιγράφει την παραγωγή μετάλλου από Ca ιόντα Ca²⁺ εντός του άλατος , στην κάθοδο . Το Ca τότε θα προχωρήσει σε αναγωγή στη κάθοδο .

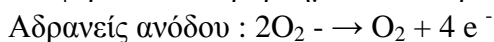
Το καθαρό αποτέλεσμα των αντιδράσεων (1) και (2) είναι απλώς η αναγωγή του οξειδίου του μετάλλου και παραγωγή οξυγόνου :



6.5.2 Μηχανισμός αντίδρασης στην ανόδου

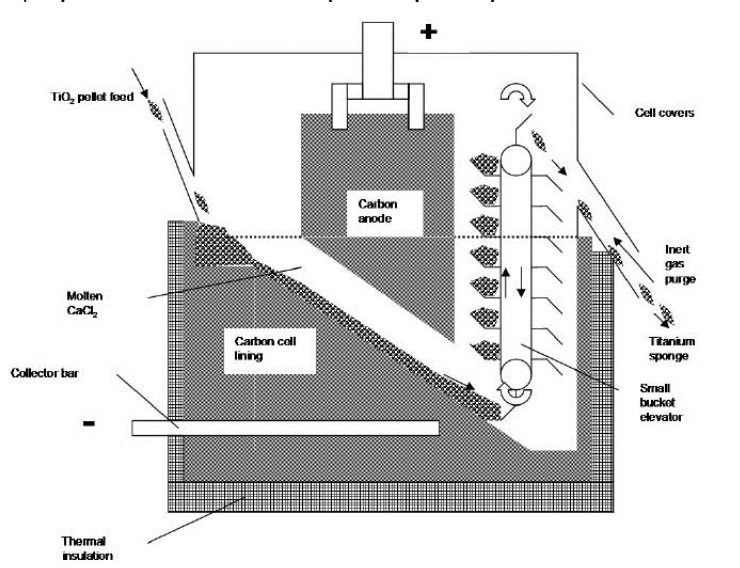
Η χρήση του τηγμένου CaCl₂ είναι σημαντική, διότι αυτό το τετηγμένο άλας μπορεί να διαλυθεί και να μεταφέρει τα ιόντα O₂ - στην άνοδο ώστε να αποφορτιστούν . Η αντίδραση στην άνοδο εξαρτάται από το υλικό της ανόδου. Ανάλογα με το σύστημα αυτό είναι δυνατόν να παραχθεί είτε CO ή CO₂ ή ένα μίγμα στην άνοδο άνθρακα.

Ωστόσο, εάν χρησιμοποιηθεί μια αδρανής άνοδος , όπως η υψηλής πυκνότητας SnO₂ , η αποφόρτιση ιόντων O₂ οδηγεί στην έκλυση αερίου οξυγόνου. Ωστόσο, η χρήση μιας αδρανούς ανόδου έχει μειονεκτήματα. Πρώτον, όταν η συγκέντρωση του CaO είναι χαμηλή , η παραγωγή ευνοείται η παραγωγή αερίου Cl₂ στην άνοδο. Επιπλέον , σε σύγκριση με μια άνοδο άνθρακα , απαιτείται περισσότερη ενέργεια για να επιτευχθεί η ίδια αναχθείσα φάση στην κάθοδο . Αδρανείς άνοδοι υποφέρουν από προβλήματα σταθερότητας .



Ένα κελί που λειτουργεί με τις αρχές της μεθόδου FFC εμφανίζεται στο σχήμα. Οι σβώλοι του TiO₂ τροφοδοτούνται σε τηγμένο ηλεκτρολύτη κάτω από τις ανόδους από άνθρακα, περνούν από το

κεκλιμένο επίπεδο συνδεδεμένο με τον αρνητικό πόλο της τροφοδοσίας και απομακρύνονται ως σφαιρίδια τιτανίου από την άλλη πλευρά του κελιού.



Σχήμα 7 Κελίο μεθόδου FFC

6.6 Μέθοδος TiRO™

Η TiRO™, είναι μια νέα τεχνική παραγωγής τιτανίου, και αναπτύχθηκε από τους ερευνητές της LMF (Light Metals Flagship). Η νέα αυτή μέθοδος βασίζεται σε κάποιες από τις βασικές αρχές της μεθόδου Kroll, την παραδοσιακή διαδικασία για την παραγωγή τιτανίου, με τη διαφορά ότι είναι συνεχής εξαλείφοντας πολλά από τα ενδιάμεσα στάδια με αποτέλεσμα τη μείωση του κόστους. Όπως και η διαδικασία Kroll, έτσι και η TiRO βασίζεται στην αναγωγή του τετραχλωριδίου του τιτανίου ($TiCl_4$) χρησιμοποιώντας μαγνήσιο για την παραγωγή του μεταλλικού τιτανίου. Παρ' όλα αυτά, αντίθετα με τη μέθοδο Kroll, η TiRO πραγματοποιείται σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών που της επιτρέπει να χρησιμοποιεί τεχνολογία ρευστοποιημένου στρώματος. Αξιοποιεί την αρχή που λέει πως όταν στερεά σωματίδια αιωρούνται μέσα σε αέριο, συμπεριφέρονται σαν ρευστό και αντιδρούν με πιο γρήγορο ρυθμό. Τα αποτελέσματα της αντίδρασης είναι η παραγωγή κόνεως (σκόνης) τιτανίου, προερχόμενη από έναν αρκετά μικρότερο σε μέγεθος αντιδραστήρα. Επίσης, τα απόβλητα της αντίδρασης είναι ελάχιστα.

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ :

ΥΛΙΚΑ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ: ΟΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο

7 ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ: ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

7.1 Παραγωγή και χρήσεις πλινθώματος Τιτανίου

Κατά το έτος 2013, παρήχθησαν πλινθώματα τιτανίου από 10 εταιρείες σε 8 Πολιτείες των Η.Π.Α. και αποτέλεσαν την πρώτη ύλη για πολλές επιχειρήσεις να παράγουν σφυρήλατα και χυτά προϊόντα. Το 2013, εκτιμάται ότι περίπου το 73% του μετάλλου τιτανίου είχε χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές αεροδιαστημικής. Το υπόλοιπο 27% χρησιμοποιήθηκε σε θωρακίσεις, χημική επεξεργασία, θαλάσσιες εφαρμογές, την ιατρική, την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αθλητικών ειδών, καθώς και άλλες εφαρμογές εκτός του χώρου της αεροδιαστημικής. Η αξία της σπόγγου τιτανίου που καταναλώθηκε ήταν περίπου 335 εκατομμύρια δολάρια, με μέση τιμή πώλησης των \$ 13,60 ανά χιλιόγραμμα.

7.2 Από τη σπόγγο στο πλίνθωμα

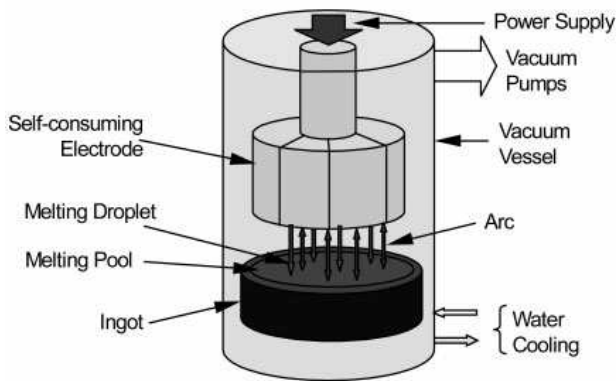
Η σπόγγος τιτανίου είναι το βασικό υλικό για την παραγωγή όλων των με βάση το τιτάνιο ημικατεργασμένων προϊόντων, καθώς και για τις ανάλογες προσθήκες τιτανίου στους σταθεροποιημένους με τιτάνιο ειδικούς χαλύβες.

Είναι αναγκαίες πολλαπλές επανατήξεις λόγω των εναπομεινουσών επιμολύνσεων από τη διαδικασία αναγωγής του μαγνησίου, της μορφολογίας της σπόγγου όπως και η για την προσαρμογή στη τελική επιθυμούμενη σύνθεση του κράματος. Επίσης, πτητικές προσμείξεις (π.χ. χλωρίδια) μπορεί να αφαιρεθούν από την επαναλαμβανόμενη διαδικασία τήξης. Ανάλογα με τη συγκεκριμένη διαδικασία τήξης μπορεί να παραχθούν χελώνες, πλινθώματα και πλάκες με μια ομοιογένεια που απαιτείται για περαιτέρω επεξεργασία.

Σε ένα πρώτο βήμα, το σφουγγάρι τιτανίου (πυκνότητα $1.2-3 \text{ g cm}^{-3}$) είναι προ-πυκνωμένο σε κομμάτια σε μια υδραυλική πρέσα. Αυτά στη συνέχεια συσσωματώνονται σε ένα ηλεκτρόδιο για την διαδικασία τήξης.

Για να δημιουργηθούν οι προβλεπόμενες συνθέσεις κραμάτων, προστίθενται τα κραματικά στοιχεία. Επιπλέον, μπορούν να προστεθούν μικρού μεγέθους κομμάτια scrap

Λόγω της υψηλής χημικής συγγένειας οξυγόνου και τιτανίου, τα διάφορα κομμάτια πρέπει να συγκολληθούν σε ένα ηλεκτρόδιο σε ένα θάλαμο συγκόλλησης πλάσματος χαμηλής πίεσης με αργό. Μπορούν να συγκολληθούν ηλεκτρόδια βάρους 13 τόνους κατ'ανώτατο όριο.



Σχήμα 8 Φούρνος τήξης σε κενό

Στην κλασική περίπτωση, τα ηλεκτρόδια τήκονται εκ νέου τουλάχιστον δύο φορές σε φούρνο τόξου σε κενό Το ΣΧ. 16 δείχνει ένα σκίτσο ενός τέτοιου φούρνου.

Λόγω της υψηλής ενέργειας του τόξου, το αυτοκαταναλωμένο ηλεκτρόδιο τήκεται και σχηματίζει ένα πλινθώμα στο χωνευτήριο. Η πλήρης διαδικασία εκτελείται υπό κενό. Η θερμοκρασία τήξεως ελέγχεται από υπολογιστή και, ως συνήθως για υλικά για εφαρμογές κρίσιμης σημασίας, οι παράμετροι της διαδικασίας αποθηκεύονται για δεκαετίες.



Εικόνα 9 φούρνος τόξου σε κενό .

7.3 Πρωτογενή υλικά για τη βιομηχανία

7.3.1 Πλινθώματα



Τα πλινθώματα είναι το βασικό αρχικό προϊόν από το οποίο προκύπτουν τα υπόλοιπα προϊόντα έλασης. Για παράδειγμα το πλινθώμα τιτανίου της εταιρείας TIMET παράγεται για να καλύψει ένα ευρύ φάσμα των προτύπων ποιότητας και περιλαμβάνει τη μεγαλύτερη ποικιλία κραμάτων στη βιομηχανία - από τη συνήθη κράματα όπως TIMETAL 6Al-4V και TIMETAL προϊόντα CP σε εξειδικευμένη TIMETAL 17

και TIMETAL 834 για κρίσιμες εφαρμογές. Τα πλινθώματα της συγκεκριμένης εταιρείας είναι διαθέσιμα σε διαμέτρους 8-34 " και από 4.000 έως 50.000 pounds βάρους.

7.3.2 Πλάκες (Slab)



Είναι διαθέσιμες σε πάχη που κυμαίνονται από 0,1875 "(4,7625 χιλιοστά) έως 4" (101,6 χιλιοστά) . Χρησιμοποιείται στην αεροδιαστημική και σε ιατρικές και βιομηχανικές εφαρμογές

7.3.3 Φύλλα



Τα φύλλα έχουν εγκριθεί από όλους τους μεγάλους παραγωγούς της αεροδιαστημικής βιομηχανίας ως ένα προϊόν υψηλής ποιότητας που αποδίδει καλά σε δύσκολες διαδικασίες διαμόρφωσης όπως μορφοποίηση σε υπερπλαστική κατάσταση και συγκόλληση με διάχυση. Είναι διαθέσιμα τόσο σε εμπορικά καθαρό τιτάνιο όσο και σε κράματα σε πάχη από 001 "έως 0.1875" .Χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική και σε ιατρικές και βιομηχανικές εφαρμογές..

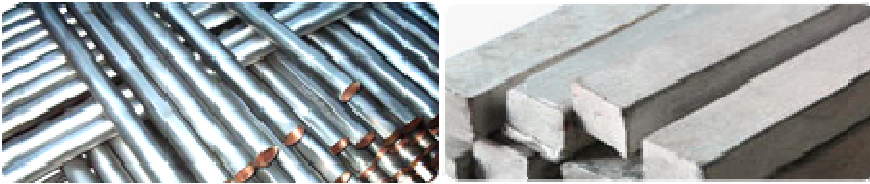
7.3.4 Coil/Strip (σπείρες)



7.3.5 Συγκολλημένοι σωλήνες (σωλήνες με ραφή)



7.3.6 Ράβδοι τιτανίου στρογγυλοί και ορθογωνικής

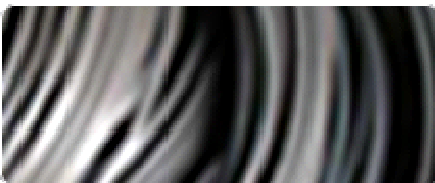


7.3.7 Μπιγέτες τιτανίου



Τα προϊόντα τύπου μπιγέτας έχουν στρογγυλές, τετράγωνες ή ορθογώνιες διατομές, με επιφάνεια έκταση ίση ή μεγαλύτερη από 16 τετραγωνικά ίντσες (103 τετραγωνικά εκατοστά). Μπιγέτες μπορούν να γίνουν είτε από standard είτε από premium ποιότητα πλινθώματα. Μπορούν να торνευθούν σε μήκη Ράβδου 20 ποδιών (6.096 χιλιοστά).

7.3.8 Σύρμα συγκόλλησης και άλλα προϊόντα ουσιώδους σημασίας για τη διαδικασία συγκόλλησης



7.3.9 Μηχανικές συνδέσεις, πύροι κτλ

Από τιτάνιο είναι δυνατόν να κατασκευαστούν διαφόρων ειδών μηχανικές συνδέσεις. Οι μηχανικές συνδέσεις χρησιμοποιούνται για να κρατήσουν δύο ή περισσότερα εξαρτήματα σε συγκεκριμένη θέση το ένα με το άλλο και αντιστέκονται σε όλες τις δυνάμεις που τείνουν να αλλάξουν τη θέση αυτή. Τέτοιες δυνάμεις μπορούν να είναι επιμήκυνσης, στρέψης, ή διάτμησης. Δύναμη, αξιοπιστία και δυνατότητα επαναχρησιμοποίησης είναι λοιπόν τα βασικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα των συστατικών για συνδέσμους. Το τιτάνιο συμπεριφέρεται σε εφαρμογές διάτμησης (π.χ. πύροι διασύνδεσης) και στις εφαρμογές όπου επιβάλλονται δυνάμεις στρέψης, το ίδιο όπως οποιοδήποτε άλλο υλικό και δεν εγγυάται μεγάλη απόδοση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο

8 ΚΡΑΜΑΤΑ Α, Β, Α+Β ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ :ΠΡΟΤΥΠΟΠΟΙΗΣΗ

Τα κράματα του τιτανίου καθώς και εμπορικώς καθαρό τιτάνιο (commercially pure- c.p titanium) παράγονται σε όλα τα μήκη και πλάτη της γης. Έτσι κατέσται αναγκαία η σχετική τυποποίηση και κωδικοποίηση. Η εφαρμοζόμενη στο δυτικό κόσμο είναι η προτυποποίηση κατά ASTM, ενώ ανάλογη προτυποποίηση εφαρμόζεται και στα παραγόμενα κράματα σε χώρες όπως η Ρωσσία και Κίνα. Επίσης πολλές φορές τα κράματα αναφέρονται με το εμπορικό τους όνομα και την αντίστοιχη τυποποίηση του παραγωγού (π.χ. IMI, TIMETAL).

8.1 Προτυποποίηση κατά ASTM

Η ASTM International γνωστή ως το 2001 ως American Society for Testing and Material (Αμερικανική Εταιρεία Δοκιμών και Υλικών) είναι παγκόσμιος οργανισμός τυποποίησης που έχει αναπτυχθεί καθιερώνοντας πρότυπα γενικής αποδοχής σε ένα ευρύ φάσμα τεχνικών προϊόντων – υλικών, καθώς και επί συναφών συστημάτων και υπηρεσιών.

Σύμφωνα με τα πρότυπα της ASTM και την σχετική κωδικοποίηση B265 (έκδοση 13 a) το εμπορικώς καθαρό τιτάνιο και τα κράματα του τιτανίου (α, β α+β) κατατάσσονται σε βαθμούς (grades) ως εξής:

Πίνακας 13 Κωδικοποίηση κατά ASTM B265 (έκδοση 13 a) –αναφορά σε χρήσεις

Βαθμός 1	εμπορικώς καθαρό τιτάνιο (c.p titanium). Κύρια χρήση σε εναλλάκτες θερμότητας, αεροσκάφη, σε συστήματα αφαλάτωσης και θαλάσσια τμήματα, ανόδους λευκόχρυσου. Παρουσιάζει υψηλή σχηματιστικότητα.
Βαθμός 2	εμπορικώς καθαρό τιτάνιο (c.p titanium). Χρήση σε τμήματα αεροσκαφών, μηχανές αεροσκαφών, θαλάσσια εξαρτήματα, σε χημικές βιομηχανίες, σε εναλλάκτες θερμότητας, σε συμπυκνωτές. Καλός συνδυασμός της δύναμης, της σχηματιστικότητας, ολκιμότητας και συγκολλησιμότητας.
Βαθμός 3	εμπορικώς καθαρό τιτάνιο (c.p titanium). Χρήση στη χημική βιομηχανία, σε εξαρτήματα για θαλάσσιες κατασκευές, σε σκελετούς και εξαρτήματα κινητήρων αεροσκαφών που απαιτούν αντοχή, έχουν καλή συγκολλησιμότητα και αντοχή στη διάβρωση.
Βαθμός 4	εμπορικώς καθαρό τιτάνιο (c.p titanium). Ο βαθμός υψηλότερης αντοχής καθαρού τιτανίου: Χρήση στη χημική βιομηχανία, σε εξαρτήματα για θαλάσσιες κατασκευές, σε σκελετούς και εξαρτήματα κινητήρων αεροσκαφών, σε χειρουργικά εμφυτεύματα, σε υψηλής ταχύτητας ανεμιστήρες, αεροσυμπιεστές. Χρησιμοποιείται σε υδραυλικές σωληνώσεις.

	Παρουσιάζει καλή ελατότητα και αντοχή στη διάβρωση σε συνδυασμό με υψηλή αντοχή.
Βαθμός 5	Κράμα τιτανίου με 6% αλουμίνιο, 4% βανάδιο. Δημοφιλής άλφα-βήτα, μέσης αντοχής. Κύριες χρήσεις σε σκελετούς και των εξαρτήματα κινητήρων αεριοστροβίλων, σε εξοπλισμό πυρίμαχων και δοχεία πίεσης όπως περιβλήματα πυραυλοκινητήρων. Χρησιμοποιείται επίσης για χειρουργικές συσκευές και εμφυτεύματα.
Βαθμός 6	-
Βαθμός 7	Κράμα τιτανίου με περιεκτικότητα σε παλλάδιο από 0,12% έως 0,25%.

Βαθμός 9	Άλφα-Βήτα κράμα τιτανίου που περιέχει βανάδιο σε ποσοστό 3% έως και 2,5%. Υψηλή αντοχή και αντίσταση στη διάβρωση. Χρήση στην αεροδιαστημική, σε εφαρμογές πετροχημικών, υδραυλικές σωληνώσεις και όργανα μέτρησης, τον αθλητισμό, σε υποθαλάσσιες εφαρμογές, και δοχεία πίεσης. Συνήθως χρησιμοποιείται σε ψυχρή κατεργασία με ανόπτηση και επαναφορά.
Βαθμός 11	Κράμα τιτανίου με παλλάδιο σε περιεκτικότητα από 0,12% έως και 0,25%. Χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο. Χαμηλή αντοχή. Επιτρεπόμενη περιεκτικότητα του υδρογόνου εξαρτάται από την μορφή. Προσθήκη Pd αυξάνει την αντίσταση στη διάβρωση. Παρουσιάζει πολύ καλή συγκολλησιμότητα.
Βαθμός 12	Κράμα τιτανίου που περιέχει μολυβδαίνιο 0,3% και 0,8% νικέλιο. Υψηλής αντοχής, καλός μονωτής και καλή αντίσταση στη φθορά. Χρησιμοποιείται σε κελύφη και εναλλάκτες θερμότητας και σε υδρομεταλλουργικές εφαρμογές. Πολύ καλή συγκολλησιμότητα.
Βαθμός 13	Κράμα τιτανίου που περιέχει 0,5% νικέλιο και 0,05% ρουθίνιο. Χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο.
Βαθμός 14	Κράμα τιτανίου με 0,5% νικέλιο και 0,05% ρουθίνιο. Standard οξυγόνο.
Βαθμός 15	Κράμα τιτανίου με 0,5% νικέλιο και 0,05% ρουθίνιο. Μεσαία περιεκτικότητα σε οξυγόνο.
Βαθμός 16	Κράμα τιτανίου με περιεκτικότητα σε παλλάδιο από 0,04% έως 0,08%. Standard οξυγόνο και μέση αντοχή. Χρησιμοποιείται στη χημική βιομηχανία λόγω της βελτιωμένης αντοχής στη διάβρωση.

Βαθμός 17	Καθαρό τιτάνιο με παλλάδιο από 0,04% έως 0,08%. Χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και χαμηλή αντοχή.
Βαθμός 18	Κράμα τιτανίου με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο 3%, 2,5% βανάδιο και παλλάδιο από 0,04% έως 0,8%
Βαθμός 19	Κράμα τιτανίου με περιεκτικότητα 3% σε αλουμίνιο, 8% βανάδιο, 6% χρώμιο, 4% ζirkόνιο και 4% μολυβδαίνιο.
Βαθμός 20	Κράμα τιτανίου με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο 3%, 8% βανάδιο, 6 χρώμιο%, 4%, ζirkόνιο, 4% μολυβδαίνιο και παλλάδιο από 0,04% έως 0,08%.
Βαθμός 21	Κράμα τιτανίου με περιεκτικότητα σε μολυβδαίνιο 15%, 3% αλουμίνιο, 2,7% νιόβιο, 0,25% πυρίτιο.
Βαθμός 23	Κράμα τιτανίου με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο 6%, 4% βανάδιο, ELI
Βαθμός 24	Κράμα τιτανίου με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο 6%, 4% βανάδιο και παλλάδιο από 0,04% έως 0,08%.
Βαθμός 25	Κράμα τιτανίου με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο 6%, 4% βανάδιο, νικέλιο από 0,3% έως 0,6% και παλλάδιο από 0,04% έως 0,08%.
Βαθμός 26	Καθαρό τιτάνιο με ρουθήνιο από 0,08% έως 0,14% standard οξυγόνο και μέση αντοχή. Ανταγωνιστική εναλλακτική λύση στον βαθμό 7.
Βαθμός 27	Καθαρό τιτάνιο με ρουθήνιο από 0,08% έως 0,14%. Χαμηλή περιεκτικότητα σε οξυγόνο και χαμηλή αντοχή.
Βαθμός 28	Κράμα τιτανίου με περιεκτικότητα σε αλουμίνιο 3%, 2,5% βανάδιο και ρουθήνιο από 0,08% έως 0,14%. Υψηλής αντοχής με ενισχυμένη αντίσταση στη διάβρωση με εναλλακτική λύση στον βαθμό 9.
Βαθμός 29	Κράμα τιτανίου (6 % αλουμίνιο , 4 % βανάδιο, με ιδιαίτερα χαμηλή διάμεσα στοιχεία , ELI) πλέον 0,08 έως 0,14 % ρουθήνιο
Βαθμός 30	Κράμα τιτανίου (0,3 % κοβάλτιο, 0,05 % παλλάδιο) ,
Βαθμός 31	Κράμα τιτανίου (0,3 % κοβάλτιο, 0,05 % παλλάδιο) ,
Βαθμός 32	Κράμα τιτανίου (5 % αργίλιο , 1 % κασσίτερο, 1 % ζirkόνιο , 1 % βανάδιο, 0,8 % μολυβδαίνιο)
Βαθμός 33	Κράμα τιτανίου (νικέλιο 0,4 % , 0,015 % παλλάδιο , 0,02 5 % ρουθήνιο, 0,15 % χρώμιο) ,
Βαθμός 34	Κράμα τιτανίου (νικέλιο 0,4 % , 0,015 % παλλάδιο , ρουθήνιο 0,025% , 0,15 % χρώμιο)
Βαθμός 35	Κράμα τιτανίου (4,5 % αργίλιο , 2 % μολυβδαίνιο , 1,6 % βανάδιο, 0,5 % σίδηρο , 0,3 % πυρίτιο)

Βαθμός 36	Κράμα τιτανίου (45 % νιόβιο)
Βαθμός 37	Κράμα τιτανίου (1,5 % αργίλιο)
Βαθμός 38	Κράμα τιτανίου (4 % αργίλιο , 2,5 % βανάδιο, 1,5 % σίδηρος)
Βαθμός 39	Κράμα τιτανίου (0,25 % σίδηρο , 0,4 % πυρίτιο)

Δεδομένου ότι στη συνέχεια γίνεται αναφορά σε κράματα στα οποία αναφέρεται η εμπορική τους ονομασία, παρουσιάζονται η σχετική κωδικοποίηση των προϊόντων της εταιρείας TIMETAL

8.2 Κωδικοποίηση προϊόντων της εταιρείας TIMETAL

Πίνακας 14 Κωδικοποίηση της εταιρείας TIMET (<http://www.timet.com/products/ingot>)

TIMETAL 35A-100A	Οι μηχανικές ιδιότητες του εμπορικώς καθαρού τιτανίου επηρεάζονται από μικρές προσθήκες σε οξυγόνο και σίδηρο. Με προσεκτικό έλεγχο αυτών των προσθηκών, οι διάφορες ποιότητες εμπορικά καθαρού τιτανίου που παράγονται έχουν ιδιότητες προσαρμοσμένες σε διαφορετικές εφαρμογές. Το TIMETAL 35A περιέχει τα χαμηλότερα επίπεδα οξυγόνου και σιδήρου, και παράγουν το περισσότερο διαμορφώσιμο υλικό Τα TIMETAL 50A, 65A, 75A και 100A έχουν προοδευτικά υψηλότερες περιεκτικότητες σε οξυγόνο και αντίστοιχα υψηλότερα επίπεδα αντοχής.
TIMETAL Code 12	Εξαιρετικά συγκολλησιμο, σχεδόν-άλφα κράμα, εμφανίζει βελτιωμένη αντοχή και θερμοκρασιακές δυνατότητες έναντι των CP σε συνδυασμό με την ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση ρωγμής και εξαιρετική αντοχή κάτω από οξειδωτικές έως και ήπια αναγωγικές συνθήκες, ειδικά σε χλωριούχα άλατα.
TIMETAL 230(Ti-2,5% Cu)	Αυτά τα δυαδικό, κράμα με σκλήρυνση λόγω γήρανσης συνδυάζει την εύκολη δυνατότητα διαμόρφωσης και συγκολλησιμότητά του εμπορικά καθαρού τιτανίου με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες μέχρι 350 ° C.
TIMETAL 62S (Ti-6% Al-2% Fe-0.1% Si),	Επιδुकνύει ιδιότητες και χαρακτηριστικά επεξεργασίας ισοδύναμα ή καλύτερα από ό,τι το TIMETAL 6-4, αλλά με σημαντικά υψηλότερη ακαμψία (μέτρο

	ελαστικότητας). Λόγω της χρήσης του σιδήρου, ως βήτα σταθεροποιητή, το κράμα έχει χαμηλότερο κόστος από ό, τι το TIMETAL 6-4 και καθίσταται έτσι το TIMETAL 62S ως ένα πρακτικό υποκατάστατο για πολλά υλικά εφαρμοσμένης μηχανικής.
TIMETAL 6-4(Ti-6% Al-4% V)	Ένα ευέλικτο κράμα . Το TIMETAL 6-4 παρουσιάζει καλές ιδιότητες εφελκυσμού σε θερμοκρασία δωματίου, αντοχή ερπυσμού έως 325 ° C και εξαιρετική αντοχή σε κόπωση. Συχνά χρησιμοποιείται σε λιγότερο κρίσιμες εφαρμογές έως 400 ° C. Το TIMETAL 6-4 είναι το κράμα που χρησιμοποιείται πιο συχνά σε σφυρήλατα και χυτά
TIMETAL 3-2.5 (Ti-3% Al-2,5% V)	Αυτό το εν ψυχρώ διαμορφώσιμο και συγκολλησιμο, κράμα χρησιμοποιείται κυρίως για κατασκευές τύπου κηρήθρας και σωλήνες για υδραυλικές εφαρμογές και σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως δοχεία πίεσης και σωληνώσεις. Διατίθεται με σταθεροποίηση Pd ώστε να ενισχυθεί η αντοχή στη διάβρωση.
TIMETAL 367(Ti-6% Al-7% Nb)	TIMETAL 367 είναι ένα ειδικό, μεσαία αντοχής κράμα τιτανίου για χειρουργικά εμφυτεύματα.
TIMETAL 10-2-3 (Ti-10% V-2% Fe-3% Al)	Ένα εύκολα σφυρηλατούμενο κράμα που προσφέρει εξαιρετικούς συνδυασμούς αντοχής, ολκιμότητας, αντοχή σε θραύση και υψηλή αντοχή σε κόπωση. Συνήθως χρησιμοποιείται για κρίσιμες δομές στα αεροσκάφη όπως στα συστήματα προσγείωσης.
TIMETAL 550 (Ti-4% Al-4% Mo-2% Sn-0.5% Si)	Το TIMETAL 550, όπως το TIMETAL 6-4, είναι εύκολα σφυρηλατήσιμο και χρησιμοποιείται γενικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Είναι ανώτερο σε σύγκριση με TIMETAL 6-4 ως προς την αντοχή σε εφελκυσμό και αντοχή σε κόπωση σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και σχετικά αυξημένες θερμοκρασίες και είναι ανθεκτικό σε ερπυσμό έως τους 400 ° C.
TIMETAL 551(Ti-4% Al-4% Mo-4% Sn-0.5% Si)	έχει υψηλή αντοχή και είναι ανθεκτικό σε ερπυσμό έως τους 400 ° C. Έχει παρόμοια σύνθεση με το TIMETAL 550, εκτός από μια αύξηση στην περιεκτικότητα σε κασσίτερο που δίνει αυξημένη αντοχή σε θερμοκρασία δωματίου και σε αυξημένες θερμοκρασίες.

TIMETAL 6-6-2 (Ti-6% Al-6% V-2% Sn-0.5% Fe-0,5% Cu)	TIMETAL 6-6-2 προσφέρει βελτιωμένες ιδιότητες αντοχής και μεγαλύτερο βάθος σκλήρυνσης σε σύγκριση με το TIMETAL 6-4.
TIMETAL 15-3 (Ti-15% V-3% Cr-3% Sn-3% Al)	Εν Ψυχρώ διαμορφώσιμο και συγκολλησιμο, αυτό το κράμα σε μορφή ελάσματος χρησιμοποιείται κυρίως για αγωγούς αεροσκαφών, δοχεία πίεσης και άλλες μεταλλικές κατασκευές από διαμορφώσιμο φύλλο έως τους 300 ° C.
TIMETAL 21S (Ti-15% Mo-3% Nb-3% Al-0.2% Si)	Προσφέρει καλή διαμόρφωση Εν Ψυχρώ και συγκολλησιμότητα, είναι κράμα βήτα, αλλά με πολύ βελτιωμένη αντοχή στην οξείδωση και αντοχή σε ερπυσμό. Χρήση σε αεροδιαστημικές εφαρμογές που περιλαμβάνουν τμήματα της εξόδου καυσαερίων του κινητήρα και συγκροτήματα ακροφυσίων.
TIMETAL 6-2-4-2 (Ti-6% Al-2% Sn-4% Zr-2% Mo-0.08% Si)	Το 6-2-4-2 TIMETAL έχει καλές ιδιότητες ερπυσμού, αντοχής σε εφελκυσμό και κόπωση έως και τους 540 ° C. Είναι το συνυθέστερο κράμα υψηλής θερμοκρασίας και χρησιμοποιείται συνήθως σε συμπιεστές κινητήρων τζετ και στη δομή του αεροσκάφους.
TIMETAL 17 (Ti-5% Al-2% Sn-4% Mo-2% Zr-4% Cr)	Υψηλής αντοχής, κράμα σφυρηλάτησης κυρίως για κινητήρες αερίωσης. Επιτρέπει σε θερμική επεξεργασία σε μια ποικιλία των επιπέδων αντοχής στα τμήματα έως 6 ίντσες. Προσφέρει καλή ολκιμότητα και σκληρότητα
TIMETAL 6-2-4-6(Ti-6% Al-2% Sn-4% Zr-6% Mo)	είναι ένα ισχυρότερο παράγωγο του TIMETAL 6-2-4-2 , προσφέρει μεγαλύτερη αντοχή, βάθος σκληρύνσεως και ανώτερες ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες έως τους 450 ° C
TIMETAL 679 (Ti-11% Sn-5% Zr-2.25% Al-1% Mo-0.2% Si)	Το TIMETAL 679 έχει εξαιρετική αντοχή σε εφελκυσμό και ερπυσμό έως τους 450 ° C
TIMETAL 685 (Ti-6% Al-5% Zr-0,5% Mo-0.25% Si)	Το TIMETAL 685 διαθέτει εξαιρετική αντοχή σε εφελκυσμό και αντοχή ερπυσμού έως 520 ° C, είναι συγκολλησιμο και έχει καλά χαρακτηριστικά σφυρηλάτησης
TIMETAL 8-1-1	Σχεδιασμένο για αντοχή σε ερπυσμό έως και τους 450

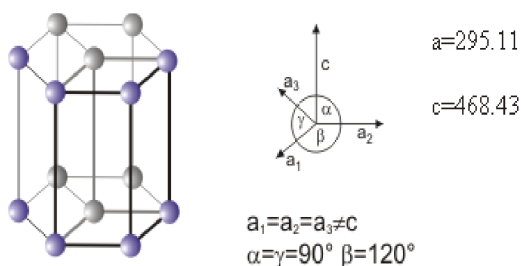
(Ti-8% Al-1% Mo-1% V)	°C, χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές του κινητήρα, όπως σφυρήλατα πτερυγίων συμπιεστή και δίσκων. Αυτό το κράμα έχει σχετικά υψηλό μέτρο ελαστικότητας προς πυκνότητα σε σύγκριση με τα περισσότερα εμπορικά κράματα τιτανίου
TIMETAL 829 (Ti-5,6% Al-3,5% Sn-3% Zr-1% Nb-0,25% Mo-0,3% Si)	Το TIMETAL 829 συνδυάζει αντοχή ερπυσμού έως και τους 540 ° C με καλή αντοχή στην οξείδωση. Είναι συγκολλησιμο και όπως τα TIMETAL 685, 829 TIMETAL έχει καλή σφυρηλασιμότητα
TIMETAL 834 (Ti-5,8% Al-4% Sn-3,5% Zr-0,7% Nb-0,5% Mo-0,35% Si-0,06% C)	Το TIMETAL 834 είναι ένα σχεδόν άλφα κράμα τιτανίου που προσφέρει αυξημένη αντοχή σε εφελκυσμό και ερπυσμό αντοχής έως και τους 600 ° C μαζί με βελτιωμένη αντοχή σε κόπωση σε σύγκριση με την καθιερωμένα TIMETAL 6-2-4-2, TIMETAL 829 και TIMETAL 685. Όπως και αυτά τα κράματα, είναι συγκολλησιμο και έχει καλή σφυρηλασιμότητα
TIMETAL 1100(Ti-6% Al-2,7% Sn-4% Zr-0,4% Mo-0,45% Si)	Ένα σχεδόν άλφα κράμα που αναπτύχθηκε για τη χρήση σε αυξημένη θερμοκρασία, στη περιοχή των 600 ° C, που προσφέρει τον υψηλότερο συνδυασμό μηχανικών ιδιοτήτων, αντοχή ερπυσμού, αντοχής σε θραύση και αντοχή σε ανάπτυξη ρωγμών κόπωσης.
TIMETAL LCB	Ένα μετασταθές κράμα βήτα που παράγεται σε μπάρες ή σε μορφή ράβδου και χρησιμοποιείται σε ελατήρια και άλλες εφαρμογές με απαίτηση υψηλής αντοχής.
TIMETAL 5111	Ένα σχεδόν άλφα κράμα με εξαιρετική ικανότητα συγκόλλησης και αντίσταση σε ρηγμάτωση διάβρωσης στο θαλασσινό νερό λόγω καταπόνησης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9°

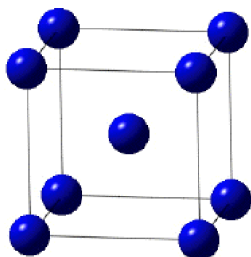
9 Α, Β, Α+Β ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ :ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ

9.1 Δομή

Το τιτάνιο συναντάτε σε δύο κρυσταλλικές δομές: την εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας (α-Ti) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και την χωροκεντρομένη κυβικού πλέγματος δομή (β- Ti), η οποία σχηματίζεται περίπου στη θερμοκρασία των 890°C και είναι σταθερή μέχρι και την θερμοκρασία τήξης(σχήματα 2 & 3).



Σχήμα 9 εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας (α-Ti)



Σχήμα 10 χωροκεντρομένη δομή κυβικού πλέγματος (β- Ti)

9.2 Μικροδομή

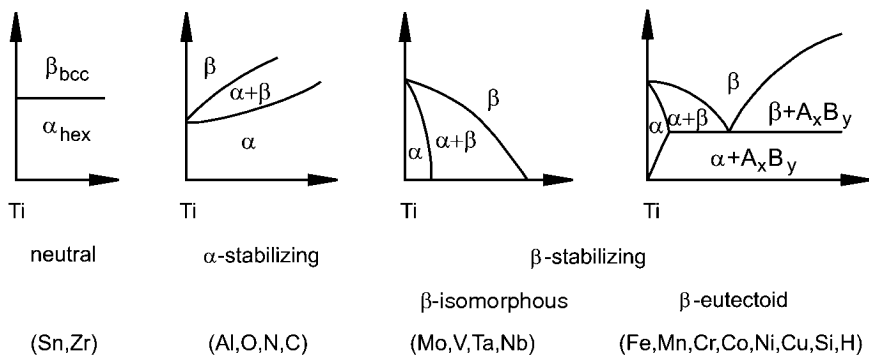
Η ποικιλομορφία της μικροδομής των κραμάτων του τιτανίου είναι αποτέλεσμα του αλλοτροπικού φαινομένου. Το τιτάνιο υποβάλλεται σε έναν αλλοτροπικό μετασχηματισμό στους 882°C. Κάτω από αυτήν την θερμοκρασία, παρουσιάζει εξαγωνική μέγιστης πυκνότητας κρυσταλλική δομή (hcp) γνωστή ως φάση α, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες έχει κυβική χωροκεντρομένη δομή (bcc), γνωστή ως φάση β. Η τελευταία παραμένει σταθερή μέχρι και το σημείο τήξης στους 1670 °C. Δεδομένου ότι το τιτάνιο είναι ένα μέταλλο μετάπτωσης, με μια μη συμπληρωμένη εξωτερική στοιβάδα ηλεκτρονίων, μπορεί να σχηματίσει στερεά διαλύματα με διάφορα στοιχεία και ως έκ τούτου, η θερμοκρασία ισορροπίας των φάσεων α & β μπορεί να τροποποιηθεί.

9.2.1 Κατηγοριοποίηση στοιχείων κραμάτωσης

Τα στοιχεία κραμάτωσης του τιτανίου κατηγοριοποιούνται σε τρεις κατηγορίες: στους α-σταθεροποιητές, στους β- σταθεροποιητές και στα ουδέτερα. Ενώ στοιχεία που αναφέρονται ως α-σταθεροποιητές οδηγούν σε μια αύξηση της θερμοκρασίας αλλοτροπικού μετασχηματισμού, άλλα στοιχεία, που κατατάσσονται στους β-σταθεροποιητές προκαλούν μείωση σε μια τέτοια θερμοκρασία. Όταν ένας ευτηκτικός μετασχηματισμός πραγματοποιείται, αυτός ο β - σταθεροποιητής ονομάζεται

ευτηκτικός β - σταθεροποιητής, διαφορετικά, καλείται ισόμορφος β - σταθεροποιητής. Εάν δεν παρατηρηθεί καμία σημαντική αλλαγή στην θερμοκρασία αλλοτροπικού μετασχηματισμού, το στοιχείο κραμάτωσης ορίζεται ως το ουδέτερο στοιχείο. Στο σχήμα παρουσιάζονται διάφορες μορφές από τα διαγράμματα φάσεων σε ισορροπία μεταξύ του τιτανίου και των στοιχείων ανάμιξης του.

Κατά συνέπεια, είναι δυνατό τα κράματα του τιτανίου να έχουν μια τεράστια ποικιλομορφία στις συνθέσεις. Μεταξύ των στοιχείων α - σταθεροποιητών είναι τα μέταλλα των ομάδων ΠΙΑ & ΙΥΑ (Al & Ga) και τα στοιχεία C, N and O. Αντίθετα, τα στοιχεία β - σταθεροποιητών περιλαμβάνουν τα στοιχεία μετάβασης (V, Ta, Nb, Mo, Mg, Cu, Cr και Fe) και τα ευγενή μέταλλα.



Σχήμα 11 Επίδραση των στοιχείων κραμάτωσης στο διάγραμμα φάσης

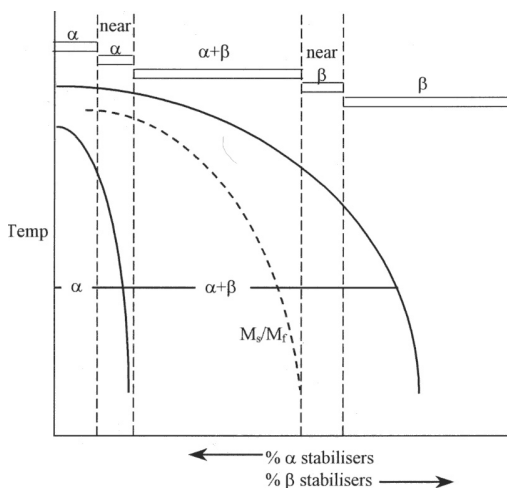
Προσθήκη στοιχείων α και β - σταθεροποιητών στο τιτάνιο εμφανίζουν περιοχές στο αντίστοιχο διάγραμμα φάσεων ισορροπίας όπου οι φάσεις α και β μπορούν να συνυπάρξουν. Τα κράματα τιτανίου παρουσιάζουν ποικίλες ιδιότητες, οι οποίες συνδέονται άμεσα με τη χημική σύνθεση και τη μεταλλουργική κατεργασία. Σύμφωνα με τη φύση της μικροδομής τους, τα κράματα του τιτανίου μπορούν να διαιρεθούν σε α κράματα, β κράματα και $\alpha + \beta$ κράματα. Γίνεται επίσης περαιτέρω διάκριση στις υποκατηγορίες σχεδόν α κράματα (near α alloys) και σχεδόν β κράματα (near β alloys), αναφερόμενοι σε κράματα που λόγω της σύνθεσης τους τοποθετούνται κοντά στα όρια των $\alpha / (\alpha+\beta)$ και $(\alpha+\beta) / \beta$ φάσεων αντίστοιχα.

9.2.1.1 Τα άλφα κράματα (α)

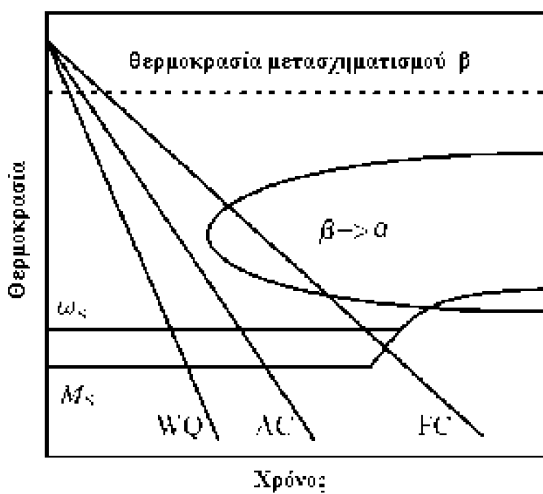
Τα άλφα κράματα (α) του τιτανίου διαμορφώνονται ειδικά από το καθαρό, εμπορικό τιτάνιο, ενώ κράματα που σχηματίζονται με στοιχεία α - σταθεροποιητών και τα οποία παρουσιάζουν μόνο τη φάση α , εμφανίζονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέτοια κράματα παρουσιάζουν υψηλή αντίσταση στον ερπυσμό και έτσι είναι κατάλληλα για καταστάσεις υψηλής θερμοκρασίας. Δεδομένου ότι καμία ασταθής φάση δεν παραμένει μετά την ψύξη από υψηλή θερμοκρασία, καμία σημαντική τροποποίηση, από την άποψη της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων, δεν είναι δυνατή χρησιμοποιώντας τα κράματα σε θερμικές επεξεργασίες. Τέλος, με δεδομένο ότι η φάση α δεν υποβάλλεται σε δοκιμασίες ολκιμότητας, σε αντοχή στην κόπωση, αυτά τα κράματα είναι κατάλληλα και για εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας. Όσον αφορά τις μηχανικές και μεταλλουργικές ιδιότητες, τα κράματα α παρουσιάζουν ένα λογικό επίπεδο μηχανικής αντοχής, υψηλούς συντελεστές ελαστικότητας, αντοχή στη θραύση και χαμηλή ικανότητα σφυρηλάτησης, το οποίο οφείλεται στη κρυσταλλική δομή hcp.

9.2.1.2 Τα βήτα κράματα (β)

Τα βήτα κράματα (β) του τιτανίου λαμβάνονται όταν ένα υψηλό ποσοστό στοιχείων των β-σταθεροποιητών προστίθενται στο τιτάνιο, τα οποία μειώνουν τη θερμοκρασία του αλλοτροπικού μετασχηματισμού (α/β μετάβαση) του τιτανίου. Εάν το ποσοστό των β-σταθεροποιητών είναι αρκετά υψηλό για να μειώσει τη θερμοκρασία έναρξης του μαρτενσιτικού μετασχηματισμού (MS), σε θερμοκρασίες χαμηλότερες από τη θερμοκρασία δωματίου, ο σχηματισμός πυρήνα και η αύξηση της φάσης α θα είναι πολύ περιορισμένη, και ως έκ τούτου, η μετασταθής φάση β διατηρείται στη θερμοκρασία δωματίου με την επίδραση γρήγορης ψύξης όπως απεικονίζεται στο σχήμα . Αυτός ο τύπος κράματος τιτανίου μπορεί να σκληρύνει με τη χρησιμοποίηση διαδικασιών θερμικής επεξεργασίας. Σε μερικές περιπτώσεις, ανάλογα με τις παραμέτρους σύνθεσης και θερμικής επεξεργασίας, η καθίζηση της φάσης ω είναι πιθανή. Εντούτοις, η φάση ω μπορεί να προκαλέσει θραύση του κράματος τιτανίου και, γενικά πρέπει να αποφεύγεται. Τα κράματα β του τιτανίου είναι πολύ εύθραυστα στις χαμηλές θερμοκρασίες και δεν προορίζονται για εφαρμογές στις υψηλές θερμοκρασίες, δεδομένου ότι παρουσιάζουν χαμηλή αντίσταση στη θραύση.



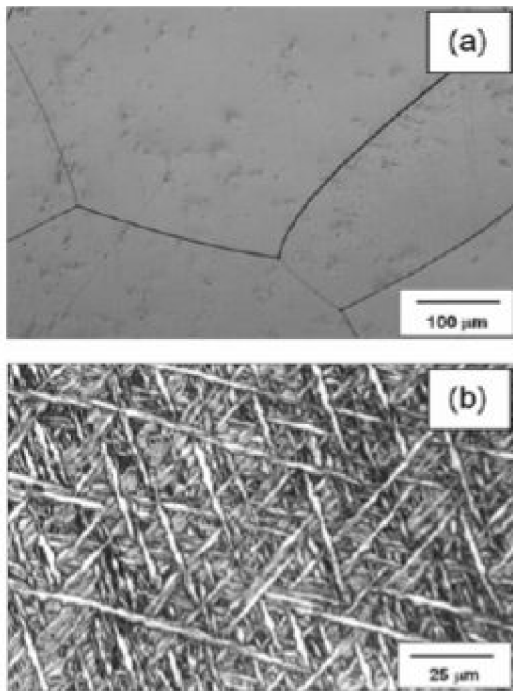
Σχήμα 12 Μερικό διάγραμμα φάσης του τιτανίου σταθεροποιητών τύπου α και β



Σχήμα 13 Ένα σχηματικό διάγραμμα TTT για το μετασχηματισμό της φάσης β στα κράματα τιτανίου με στοιχεία β-σταθεροποιητών.

9.2.1.3 Τα κράματα $\alpha + \beta$

Τέλος, τα κράματα $\alpha + \beta$ περιλαμβάνουν στοιχεία κράματωσης με αρκετούς α και β σταθεροποιητές για να επεκτείνουν τον τομέα $\alpha + \beta$ μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Ο συνδυασμός των φάσεων α και β επιτρέπει να ληφθεί μια βέλτιστη και ισορροπημένη κατάσταση ιδιοτήτων. Τα χαρακτηριστικά και των δύο φάσεων α και β μπορούν να προσαρμοστούν στις απαιτήσεις με την εφαρμογή των κατάλληλων θερμικών και θερμομηχανικών επεξεργασιών. Μια σημαντική ανομοιογένεια όσο αφορά τις μικροδομές μπορεί να προκύψει όταν συγκρίνονται με τα κράματα τύπου α . Το κράμα Ti-6Al-4V είναι ένα κράμα τύπου $\alpha + \beta$. Λόγω της μεγάλης του διαθεσιμότητας, της πολύ καλής κατεργασιμότητας και της άριστης μηχανικής του συμπεριφορά στις χαμηλές θερμοκρασίες, είναι το πιο κοινό και διαδεδομένο κράμα τιτανίου. Στην εικόνα 5 παρουσιάζονται οι μικροδομές των κραμάτων τιτανίου β και $\alpha + \beta$.



Εικόνα 10 Μικροδομές των κραμάτων (a) β Ti-35Nb (Wt.%) & (b) $\alpha + \beta$ Ti-6Al- 7Nb (wt. %) που έχουν ψυχθεί στον αέρα

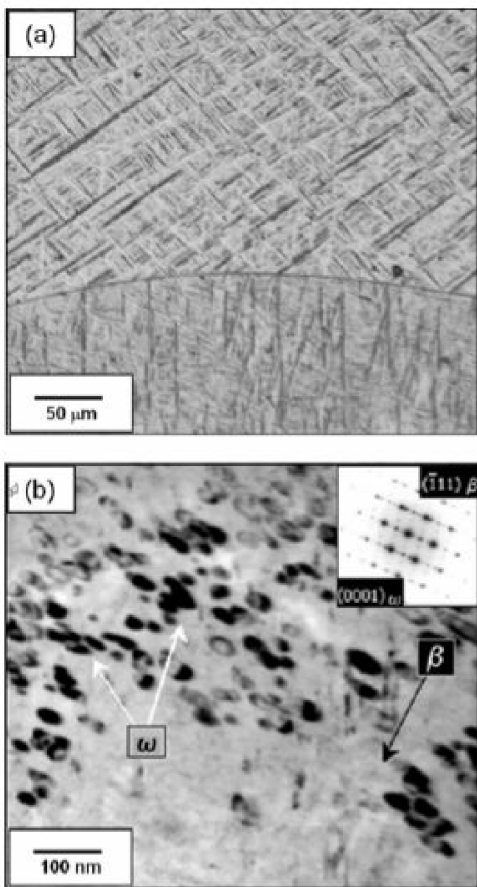
9.2.2 Φάσεις και δομές

Όπως και στην περίπτωση του σιδήρου (χάλυβες), ο αλλοτροπικός μετασχηματισμός είναι ο κύριος λόγος για την τεράστια ποικιλία στις μικροδομές των κραμάτων του τιτανίου. Οι μικροδομές κραμάτων του τιτανίου χαρακτηρίζονται από σταθερές και ασταθής φάσεις. Γενικά, για περιορισμένη περιεκτικότητα σε β - σταθεροποιητές και ανάλογα με τις συνθήκες ψύξης, τα κράματα του τιτανίου παρουσιάζουν μόνο τις φάσεις α και β .

Εντούτοις, εάν η θερμοδυναμική ισορροπία δεν επιτευχθεί, οι ασταθής φάσεις μπορεί να διατηρηθούν και στη θερμοκρασία δωματίου, κυρίως, μαρτενσιτικές και φάσεις τύπου ω . Επίσης όπως έχει αναφερθεί από διάφορους επιστήμονες, κράματα τιτανίου με στοιχεία β - σταθεροποιητών όπως τα Mo, Nb, Ta και V, μπορούν να διαμορφώσουν δύο τύπους μαρτενσιτικών δομών.

Εάν η περιεκτικότητα σε β – σταθεροποιητές είναι χαμηλή , τότε η ταχεία ψύξη οδηγεί στο σχηματισμό της δομής του εξαγωνικού μαρτενσίτη, που ονομάζεται α' . Στην αντίθετη περίπτωση, δηλαδή όταν η περιεκτικότητα είναι υψηλή, ο μαρτενσίτης α' υφίσταται μια παραμόρφωση, χάνει τη συμμετρία του και αντικαθίσταται από τον ορθορομβικό μαρτενσίτη, που συμβολίζεται με α'' .

Όταν τα κράματα του τιτανίου με στοιχεία β - σταθεροποιητών υποβάλλονται σε ταχεία ψύξη από υψηλή θερμοκρασία, η φάση β μπορεί να μετασχηματιστεί είτε σε μαρτενσιτικές δομές είτε τελικά στη μεταβατική φάση ω . Στο σχήμα μπορούμε να δούμε μια μικροδομή του Ti-25Nb (wt.%) μετά από ψύξη σε νερό (α) και σε αέρα (β) παρουσιάζοντας τους σχηματισμούς α' και ω .



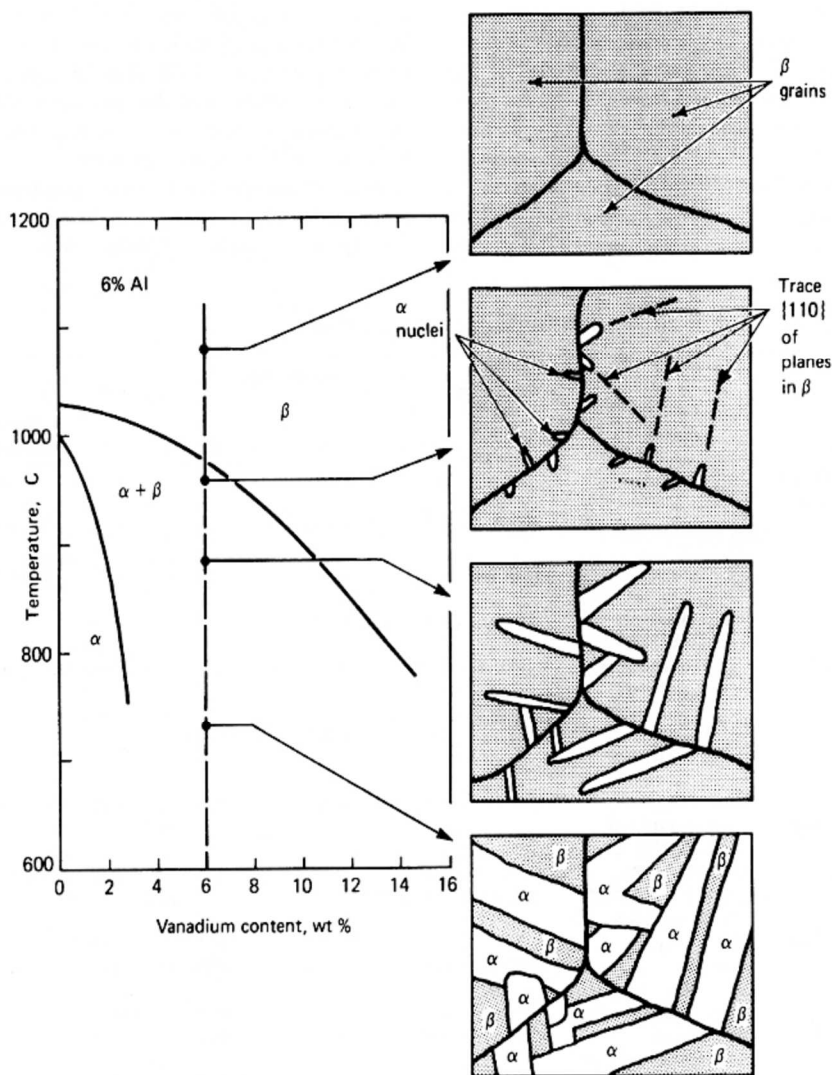
Εικόνα 11 Μικροδομή του κράματος Ti-25Nb (wt.%): (a) δείγμα που ψύχθηκε σε νερό παρουσιάζει μαρτενσιτική δομή και (b) δείγμα που ψύχθηκε σε αέρα παρουσιάζει ω φάση που διασκορπίζεται σε βασική μάζα β φάσης.

Η καθίζηση της φάσης ω εμφανίζεται σε περιορισμένο εύρος των στοιχείων κραμάτωσης και μπορεί να προκύψει κατά τη διάρκεια της ψύξης από υψηλή θερμοκρασία (β φάση), θερμικά προσδιοριζόμενη έτσι φάση ω . Εντούτοις, η φάση ω μπορεί επίσης να διαμορφωθεί μετά από γήρανση μιας ταχείας ψύξεως δομής, σε μεσαίες θερμοκρασίες, με συνέπεια την δημιουργία ισόθερμης φάσης ω , όπως φαίνεται στο σχήμα 6.

9.2.3 Επιπτώσεις διαφοροποίησης της σύστασης

Τα κράματα τιτανίου μπορούν να ισχυροποιηθούν και να μεταβληθούν οι μηχανικές τους ιδιότητες μέσα από διαφοροποίηση της σύστασης και θερμομηχανικές κατεργασίες. Η προσθήκη αλουμινίου

σταθεροποιεί την α-φάση αυξάνοντας τη θερμοκρασία μετάβασης από την α-φάση στη β-φάση, ενώ το βανάδιο σταθεροποιεί τη β-φάση χαμηλώνοντας τη θερμοκρασία του μετασχηματισμού από την α στη β. Το α-κράμα έχει μικροδομή μίας φάσης η οποία επιτρέπει την εύκολη συγκόλληση. Το αποτέλεσμα της σταθεροποίησης των κραμάτων με υψηλή περιεκτικότητα σε αλουμίνιο είναι τα καλά χαρακτηριστικά μηχανικής αντοχής και η αντοχή σε διάβρωση στις υψηλές θερμοκρασίες (300-600°C), ωστόσο δεν μπορούν να υποστούν θερμική κατεργασία για σκλήρυνση με κατακρήμνιση, καθώς είναι μονοφασικά. Η προσθήκη ελεγχόμενων ποσοτήτων β-σταθεροποιητών έχει ως αποτέλεσμα να εξακολουθεί να παραμένει η β-φάση κάτω από τη θερμοκρασία μετασχηματισμού που οδηγεί σε διφασικό σύστημα. Τα κατακρημνίσματα της β-φάσης εμφανίζονται με θερμική κατεργασία στη θερμοκρασία του στερεού διαλύματος και με διαδοχική μείωσή της, ακολουθούμενη από γήρανση σε κάπως χαμηλότερη θερμοκρασία. Ο κύκλος γήρανσης προκαλεί την κατακρήμνιση μερικών α μορίων από τη μετασταθή β. Οι ρωγμές είτε αναχαιτίζονται είτε συγκρατούνται στα μόρια α, έτσι ώστε η σκληρότητα να είναι υψηλότερη από το στερεό διάλυμα. Το αποτέλεσμα ενός υψηλότερου ποσοστού β-σταθεροποιητικών στοιχείων (13% V σε κράμα Ti13V11Cr3AL) είναι μία μικροδομή ουσιαστικά κατ' ουσίαν β, η οποία μπορεί να ισχυροποιηθεί με θερμή κατεργασία. β.



Σχήμα 14 η μικροδομή σε διάφορες θερμοκρασίες με εφαρμογή αργής ψύξης, πάνω από την θερμοκρασία της β μετάπτωσης

Η τελική μικροδομή συνίσταται σε πλάκες α φάσης (άσπρο) διαχωριζόμενες από τη β φάση (γκρι)
(δομή Widmanstätten)

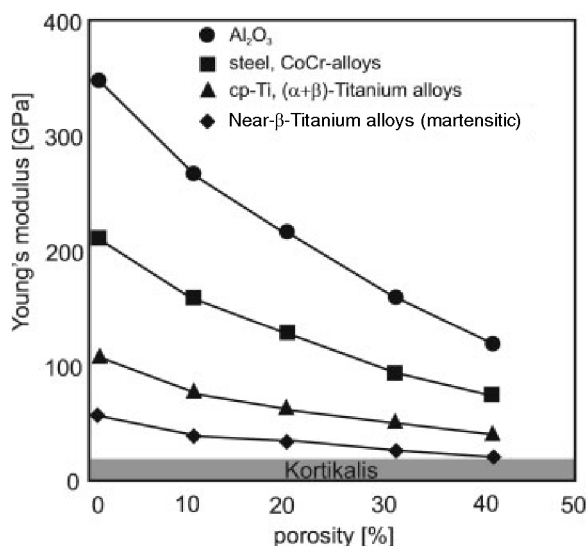
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10°

10 Α, Β, Α+Β ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ:ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

10.1 Μηχανικές ιδιότητες του τιτανίου και των α , β , $\alpha+\beta$ κραμάτων του

10.1.1 Μέτρο ελαστικότητας

Οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας (Young modulus) τυπικά κυμαίνονται 80 έως 125 GPa, αλλά αυτό εξαρτάται σε κάποιο βαθμό από την μεθοδολογία που χρησιμοποιείται στην κατεργασία για να παραχθεί το υλικό και την κατευθυντικότητα του δοκιμίου . Υπάρχει, ωστόσο, μια γενική τάση τα υλικά που περιέχουν υψηλά ποσοστά αλουμινίου να έχουν έναν κάπως υψηλότερο συντελεστή από ό, τι άλλα κράματα



Σχήμα 15 Επίδραση του πορώδους στο μέτρο ελαστικότητας

10.1.2 λόγος του Poisson

Είναι δύσκολο να δοθεί μια αξιόπιστη τιμή για το λόγο του Poisson (λόγος της εγκάρσιας παραμόρφωσης προς την αξονική στην ελαστική περιοχή του διαγράμματος σ - ϵ όταν το υλικό υποβάλλεται σε απλή μονοαξονική φόρτιση) για τα κράματα τιτανίου αφού ανισοτροπία οδηγεί σε μικρές διαφορές τόσο συντελεστές ελαστικότητας και διάτμησης, όταν ληφθούν και οι δύο υπόψη για τον υπολογισμό του λόγου Poisson μπορεί να οδηγήσει σε τιμές που κυμαίνονται 0,287 έως 0,391 για ανόπτηση ASTM Βαθμός 5 (Ti-6% Al-4% V) φύλλο. Ωστόσο, η γενικά αποδεκτή τιμή για το εμπορικά καθαρό τιτάνιο είναι 0,36 ενώ για κράμα βαθμού 5 κατά ASTM είναι 0,31.

10.1.3 Αντοχή σε εφελκυσμό

Η αντοχή εφελκυσμού του τιτανίου και κραμάτων του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος κυμαίνεται από 240 MPa για το μαλακότερο βαθμό του εμπορικά καθαρού τιτανίου, έως και σε περισσότερα από 1400 MPa για τα κράματα πολύ υψηλής αντοχής. Λεπτομέρειες δίνονται στον Πίνακα 9.

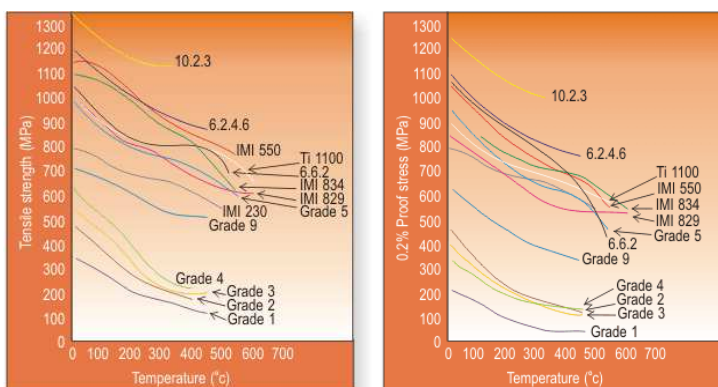
Σε αυξημένες θερμοκρασίες κάθε βαθμός τιτανίου εμφανίζει χαρακτηριστικές ιδιότητες εφελκυσμού. Τα κράματα, ιδιαίτερα τα υψηλής αντοχής, διατηρούν την αντοχή σε εφελκυσμό σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες από ό, τι οι βαθμοί του εμπορικά καθαρού τιτανίου.

10.1.4 Ολκιμότητα

Η ολκιμότητα συνήθως αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας, όπως φαίνεται στο Σχήμα. Ωστόσο, υπάρχει μια μικρή ανακολουθία στο εμπορικά καθαρό τιτάριο: η ολκιμότητα αυξάνεται σταθερά μέχρι μία θερμοκρασία μεταξύ 200 ° C και 300° C, αλλά εν συνεχεία μειώνεται μέχρι στους 400 έως 450 ° C και οι τιμές πλησιάζουν εκείνες στη θερμοκρασία δωματίου.

10.1.5 Σκληρότητα

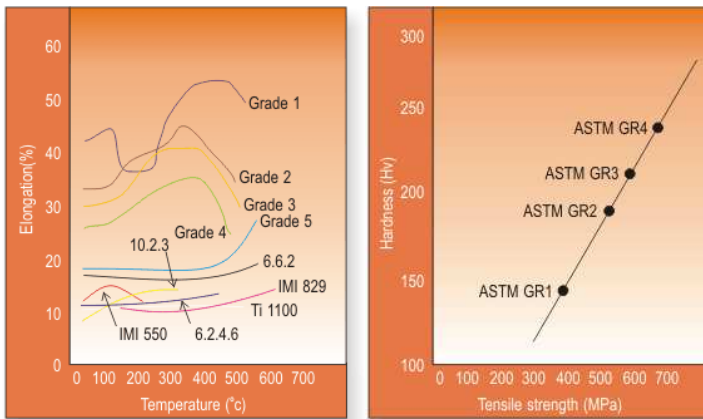
Η απορρόφηση του οξυγόνου σε μια επιφάνεια του τιτανίου, όταν το υλικό θερμαίνεται προκαλεί αύξηση στην σκληρότητα του επιφανειακού στρώματος. Η λείανση και η στίλβωση μπορούν να έχουν παρόμοια επίδραση στα δείγματα και μπορεί να οδηγήσουν σε παραπλανητικές τιμές σκληρότητας. Ωστόσο, η σκληρότητα του τιτανίου, αν ερμηνευτεί σωστά, μπορεί να είναι ένα χρήσιμο μέτρο για τους ακόλουθους σκοπούς: •α) Η σκληρότητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να δώσει μια γενική ένδειξη της ταυτότητας ενός βαθμού από κράμα τιτανίου,•β) Η σύγκριση της σκληρότητας πριν και μετά την ανόπτηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εκτιμηθεί η αρχική σκληρότητα ή η ολοκλήρωση της ανόπτησης ανάλογα με τις περιστάσεις. γ) Για ορισμένα κράματα είναι γνωστή η σχέση μεταξύ της σκληρότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό. Μια μέτρηση της σκληρότητας μπορεί επομένως να χρησιμοποιηθεί για να δώσει μία ένδειξη για τις τοπικές μηχανικές ιδιότητες, για παράδειγμα, σε ένα θραύσμα ενός στοιχείου που έχει υποστεί αστοχία, ή εναλλακτικά για να ελέγξει την επιτυχία μιας θερμικής επεξεργασίας.



AZOM.com™

AZOM.com™

Σχήμα 16 :Τυπικές τιμές της αντοχής σε εφελκυσμό για το τιτάριο και τα κράματά του τιτανίου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία



Azom.com™

Azom.com™

Σχήμα 17 Τυπικές τιμές της ολκιμότητας για το τιτάνιο και τα κράματά του τιτανίου σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

Σχήμα 18 σχέση μεταξύ της σκληρότητας των βαθμών του εμπορικά καθαρού τιτανίου και αντοχής σε εφελκυσμό

Πίνακας 15 Μηχανικές ιδιότητες του εμπορικός καθαρού τιτανίου και κραμάτων του

ΚΡΑΜΑ	ΠΡΟΤΥΠΟ/ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	0.2% ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ (MPa)	ΟΡΙΟ ΔΙΑΡΟΗΣ- tensile Strength. (MPa)	ΟΡΙΟ ΚΟΠΩΣΗΣ ΩΣ ΠΟΣΟΣΤΟ ΤΟΥ ΟΡΙΟΥ ΔΙΑΡΡΟΗΣ (% of Tens. Str)	ΕΠΙΜΗΚΥΝΣΗ ΩΣ (%)	ΜΕΙΩΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (%)	ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (GPa)
Commercially Pure	ASTM Grade 1	172	241	50	25	35	103
Commercially Pure	ASTM Grade 2	276	345	50	20	35	103
Commercially Pure	ASTM Grade 3	379	448	50	18	35	103
Commercially Pure	ASTM Grade 4	483	552	50	15	30	104
Ti-3%Al-2.5%V	ASTM Grade 9	483	621	-	15	-	91
Ti-0.8%Ni- 0.3%Mo	ASTM Grade 12	345	483	-	18	25	103
Ti-3%Al-8%V- 6%Cr-4%Zr- 4%Mo	Beta C	1104	1172	-	6	19	103
Ti-15%Mo- 3%Nb-3%Al- 0.2%Si	Timetal 21 S ^a	750	792	-	10 ^b	-	74
Ti-6%Al-4%V	ASTM Grade 5	828	897	55-60	10	20	114
Ti-2.5%Cu	IMI 230	400	540	-	16	35	-
Ti-4%Al-4%Mo- 2%Sn-0.5%Si	IMI 550	959	1104	50-60	9	38	114

ΚΡΑΜΑ	ΠΡΟΤΥΠΟ/ ΕΜΠΟΡΙΚΗ ΟΝΟΜΑΣΙΑ	0.2% ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ (MPa)	ΟΡΙΟ ΔΙΑΡΟΗΣ- tensile Strength. (MPa)	ΟΡΙΟ ΚΟΠΩΣΗΣ ΩΣ ΠΟΣΟΣΤΟ ΤΟΥ ΟΡΙΟΥ ΔΙΑΡΡΟΗΣ (% of Tens. Str)	ΕΠΙΜΗΚΥΝΣΗ (%)	ΜΕΙΩΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ (%)	ΜΕΤΡΟ ΕΛΑΣΤΙΚΟΤΗΤΑΣ (GPa)
Ti-6%Al-6%V- 2%Sn		966	1035	50-60	8	15	-
Ti-10%V-2%Fe- 3%Al		1104	1241	50	-	-	103
Ti-15%V-3%Cr- 3%Sn-3%Al		966	1000	-	7	-	103
Ti-8%Al-1%Mo- 1%V		828	897	-	10	20	117
Ti-6%Al-5%Zr- 0.5%Mo-0.2%Si	IMI 685	990	850	-	6	-	125
Ti-6%Al-2%Sn- 4%Zr-2%Mo		862	931	50-60	8	-	114
Ti-6%Al-2%Sn- 4%Zr-6%Mo		1069	1172	-	10	20	114
Ti-5.5%Al- 3.5%Sn-3%Zr- 1%Nb-0.3%Mo- 0.3%Si	IMI 829	820	960	50	10	-	120
Ti-5.8%Al-4%Sn- 3.5%Zr-0.7%Nb- 0.5%Mo-0.3%Si	IMI 834	910	1030	-	6	-	120

10.1.6 Ερπυσμός του τιτανίου και των κραμάτων του

Υπάρχουν λίγα δημοσιευμένα στοιχεία σχετικά με τις ιδιότητες ερπυσμού για το εμπορικά καθαρό τιτάνιο, κυρίως επειδή στις τρέχουσες εφαρμογές δεν απαιτείται, συνήθως, λεπτομερής γνώση της ιδιότητας αυτής. Γενικώς, οι τιμές αντοχής ερπυσμού είναι περίπου το 50% της αντοχής σε εφελκυσμό και σε θερμοκρασίες μέχρι 300°C , για υλικό που υπόκειται σε 0,1% πλαστική παραμόρφωση σε 100.000 ώρες. Σύμφωνα με τα πρότυπα κατασκευής για χημικά εργοστάσια και όσον αφορά κατασκευές έως τους 150°C , το εμπορικά καθαρό τιτάνιο καλύπτει τις περισσότερες από τις τρέχουσες χρήσεις στη χημική βιομηχανία. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες το τιτάνιο συνήθως χρησιμοποιείται ως επένδυση και υποστηρίζεται από χάλυβα.

10.1.7 Επίδραση στοιχείων κραμάτωσης στον ερπυσμό

Σαφώς, ορισμένες εφαρμογές απαιτούν τη χρήση υλικού που έχει καλή αντοχή σε ερπυσμό και πολλά κράματα τιτανίου έχουν αναπτυχθεί με τα χρόνια για να εκπληρώνουν την απαίτηση αυτή. Σε γενικές γραμμές χωρίζονται σε τρεις βασικές κατηγορίες:

Άλφα-βήτα κράματα. Αυτά περιέχουν επαρκείς ποσότητες β σταθεροποιητικών στοιχείων ώστε να είναι δυνατό να διατηρείται κάποιο ποσοστό β φάσης σε θερμοκρασία δωματίου. Έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στον τομέα της φάσης άλφα-βήτα και η δομή τους αποτελείται από πρωτογενές άλφα και μετασχηματισμένο βήτα. Η μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας υπό συνθήκες ερπυσμού για τα υλικά αυτά θα έπρεπε κανονικά να είναι $300-450^{\circ}\text{C}$.

Σχεδόν α φάσης που έχουν υποβληθεί σε θερμική επεξεργασία στον τομέα της φάσης άλφα-βήτα. Μέσω της βελτιστοποίησης της ποσότητας των άλφα και βήτα σταθεροποιητικών στοιχείων, έχουν αναπτυχθεί κράματα τα οποία έχουν βελτιωμένη αντίσταση σε ερπυσμό σε θερμοκρασίες στην κλίμακα $450-500^{\circ}\text{C}$.

Σχεδόν άλφα φάσης κράματα που έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία στη β φάση. Μία σημαντική περαιτέρω βελτίωση στις ιδιότητες ερπυσμού λαμβάνεται με θερμική κατεργασία των κραμάτων άλφα κοντά στην περιοχή της πεδίο βήτα φάσεως και τέτοια υλικά είναι κατάλληλα για χρήση σε έως 600°C .

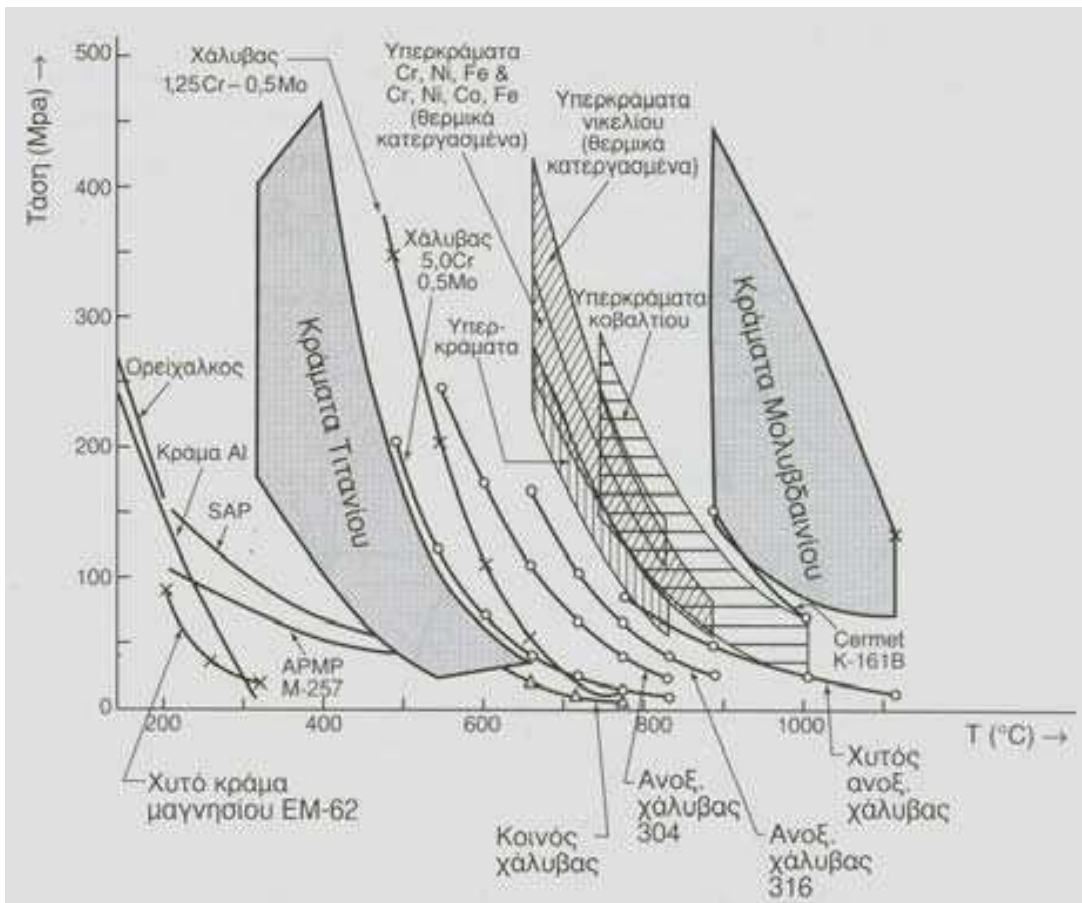
10.1.8 Κόπωση

Οι αντοχές των κραμάτων τιτανίου, σε κύκλους κόπωσης, είναι γενικά καλές σε σύγκριση με την αντοχή τους σε εφελκυσμό. Παρά το γεγονός ότι οι καμπύλες κόπωσης δεν δείχνουν μεγάλες αλλαγές στο σχετικό διάγραμμα, όπως γίνεται με ορισμένα μέταλλα, τείνουν να φθάνουν στο μέγιστο και να διατηρούνται σε περίπου 10^7 κύκλους με το όριο κόπωσης έτσι να ορίζεται, μεταξύ 40 και 60% της αντοχής σε εφελκυσμό. Η επίδραση των εγκοπών είναι μικρότερη από ό,τι θα μπορούσε να αναμένεται από τους παράγοντες συγκέντρωσης τάσεων και την κόπωση λόγω διάδοσης ρωγμών και την εναπομένουσα συγκέντρωση τάσεων σε θραυσθέντα δοκίμια. Επιδεικνύουν καλύτερη επίδοση, συγκρινόμενης με εκείνης του χάλυβα και των κραμάτων αλουμινίου. Σύγκριση της αντοχής σε κόπωση επιλεγμένων κραμάτων τιτανίου με άλλα υλικά υψηλής αντοχής περιλαμβάνεται στον Πίνακα 9.

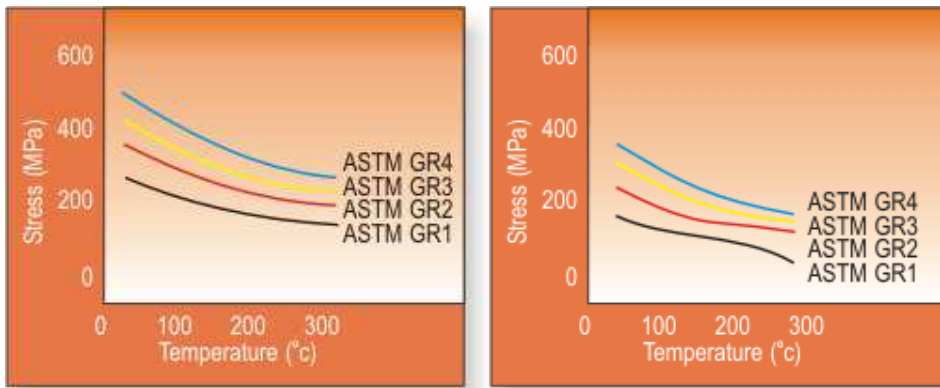
10.1.9 Αντοχή σε θραύση του τιτανίου και των κραμάτων του

Η αντοχή σε θραύση των κραμάτων τιτανίου εξαρτάται από τη αντοχή σε θλίψη, τη σύνθεση, μικροδομή και την υφή, ιδιότητες που είναι αλληλένδετες. Ωστόσο, σε γενικές γραμμές, η αντοχή σε θραύση των κραμάτων τιτανίου μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με τη αντοχή σε θλίψη, κατά τον ίδιο τρόπο όπως και εκείνη των χαλύβων ή κραμάτων αλουμινίου.

Σε γενικές γραμμές, οι θερμικές επεξεργασίες που χρησιμοποιούνται συνήθως στο τιτάνιο αναπτύχθηκαν αρχικά για να δώσουν τις βέλτιστες ιδιότητες εφελκυσμού και όχι για να βελτιωθεί η αντοχή σε θραύση. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι, για ορισμένα κράματα άλφα-βήτα, είναι δυνατόν να αυξηθεί σημαντικά η αντοχή σε θραύση με απλές αλλαγές στη διαδικασία θερμικής επεξεργασίας ή με μια μικρή διαφοροποίηση του κράματος, για παράδειγμα, με τη μείωση του επιπέδου του οξυγόνου στο κράμα Ti-6%Al-4%V για την παραγωγή ενδιάμεσου (ELI) βαθμού.



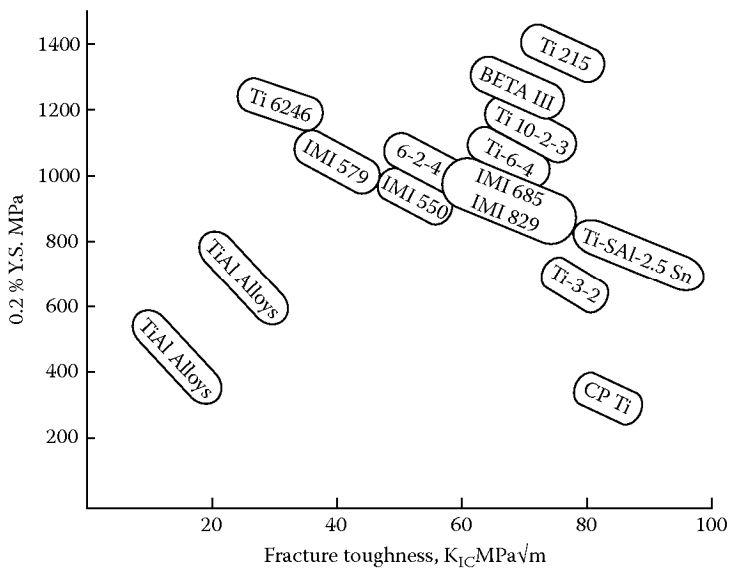
Σχήμα 19: Διάγραμμα θραύσης διαφόρων κραμάτων μετά από δοκιμή ερπυσμού 1000 ωρών σε διάφορες θερμοκρασίες.



Azom.com™

Azom.com™

Σχήμα 20 ΑΡΙΣΤΕΡΑ :Καμπύλες α)10000 ώρων ΔΕΞΙΑ β) 100000 ώρων τάσης θραύσης για εμπορικά καθαρό φύλλα τιτανίου (διάγραμμα Larson-Miller).



Σχήμα 21: Διάγραμμα τάσης επιμήκυνσης – αντοχής σε θραύση κραμάτων τιτανίου σε θερμοκρασία δωματίου.

Πίνακας 16 μηχανικές ιδιότητες ορισμένων κραμάτων τιτανίου σε σύγκριση με εκείνες επιλεγμένων χαλύβων.

ΚΡΑΜΑ	ANTOXH ΔΙΑΡΡΟΗΣ/ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ- Yield -Str/Density	ANTOXH ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ/ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ Tensile Str/Density	ΣΕ /	10 ⁷ ΚΥΚΛΟΙ ΚΟΠΩΣΗΣ
				ΠΥΚΝΟΤΗΤΑ Cycle Fatigue Str/Density
	(x10 ⁶ N.m.kg ⁻¹)	(x10 ⁶ N.m.kg ⁻¹)		(x10 ⁶ N.m.kg ⁻¹)
Commercially Pure	ASTM Grade 2	78		54
Ti-6%Al-4%V	ASTM Grade 5	206		135
Ti-6%Al-2%Sn- 4%Zr-2%Mo		202		123
Ti-4%Al-4%Mo- 2%Sn-0.5%Si	IMI 550	225		136
Ti-10%V-2%Fe- 3%Al		264		155
Maraging Steel		170		121
FV 520 B Steel		153		105
13% Cr Stainless Steel		95		68
18/8 Stainless Steel		68		40

10.2 Σύνθεση και μηχανικές ιδιότητες

10.2.1 Αύξηση μηχανικής αντοχής

Η μηχανική συμπεριφορά των κραμάτων του τιτανίου συσχετίζεται άμεσα με τη σύνθεση τους και κυρίως, με την θερμομηχανική επεξεργασία.

Η μηχανική αντοχή των κραμάτων του τιτανίου μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη στοιχείων κραμάτωσης, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν στη δημιουργία μιας σταθερής στερεής δομής, ή ακόμη και στην καθίζηση άλλων δευτερευόν φάσεων. Επίσης, με τη χρησιμοποίηση των διαδικασιών γήρανσης του υλικού, ασταθείς δομές που προέκυψαν από την γρήγορη ψύξη (υπερβαφή) στην φάση β μπορεί να προκαλέσουν ιζήματα, τα οποία αυξάνουν αρκετά τη μηχανική αντοχή.

Τα κράματα του τιτανίου παρουσιάζουν μεγάλη βαθμό αντοχής σε σχέση με το βάρος τους, ο οποίος είναι υψηλότερος απ' ό,τι στους περισσότερους χάλυβες. Ενώ το καθαρό τιτάνιο έχει αντοχή σε κάμψη μεταξύ 170 (βαθμός 1) και 485 MPa (βαθμός 4), τα κράματα του τιτανίου μπορούν να παρουσιάσουν τιμές υψηλότερες από 1500 MPa.

10.2.1.1 Επίδραση συστημάτων ολίσθησης

Ο συντελεστής ελαστικότητας αντιστοιχεί στην ακαμψία ενός υλικού και συνδέεται με τον τρόπο που αναπτύσσονται οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων και οι οποίες ποικίλουν ανάλογα με τις αποστάσεις μεταξύ των ατόμων των στοιχείων στη κρυσταλλική δομή. Μια σύγκριση μεταξύ των δύο κρυσταλλικών δομών του τιτανίου έχει οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας (hcp) παρουσιάζει υψηλότερες τιμές συντελεστή ελαστικότητας από την χωροκεντρομένη κυβικού πλέγματος δομή (bcc). Συνεπώς, η προσθήκη σταθεροποιητών τύπου β επιτρέπουν την σταθεροποίηση της φάσης β και έτσι την επίτευξη χαμηλού συντελεστή ελαστικότητας στα κράματα. Έτσι ενώ το καθαρό τιτάνιο παρουσιάζει συντελεστές ελαστικότητας με τιμές κοντά στα 105 GPa, το κράμα του Ti-6Al-4V τύπου α + β παρουσιάζει τιμές μεταξύ 101 και 110 GPa, ενώ τα κράματα τιτανίου τύπου β μπορεί να παρουσιάσουν πολύ χαμηλές τιμές, γύρω στα 55 GPa.

Η ανάλυση των συστημάτων ολίσθησης σε διάφορες κρυσταλλικές δομές αποκαλύπτει ότι η πλαστική παραμόρφωση επιτυγχάνεται ευκολότερα στη bcc κρυσταλλική δομή παρά στην εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας. Αυτό μπορεί να εξηγήσει την ενισχυμένη ολκιμότητα της φάσης β σε σύγκριση με τη φάση α. Στην εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας ο αριθμός συστημάτων ολίσθησης είναι μόνο τρία, ενώ αυτός ο αριθμός αυξάνεται σε 12 στην περίπτωση της δομής χωροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος. Επιπλέον, η ευκολία της πλαστικής παραμόρφωσης συνδέεται άμεσα με την ελάχιστη απόσταση ολίσθησης, ($b \min$), η οποία δίνεται από τη διατομική απόσταση διαιρεμένη από την αντίστοιχη παράμετρο πλέγματος. Εφόσον, η εξαγωνική δομή μέγιστης πυκνότητας παρουσιάζει μεγαλύτερη απόσταση ολίσθησης από την δομή χωροκεντρωμένου κυβικού πλέγματος (bcc), είναι δυνατό να βγει το συμπέρασμα ότι η ολίσθηση των ατομικών επιπέδων ή η πλαστική παραμόρφωση είναι ευκολότερη στην χωροκεντρωμένη κρυσταλλική δομή. Ως έκ τούτου, τα κράματα τύπου β παρουσιάζουν την καλύτερη ικανότητα διαμόρφωσης μεταξύ των κραμάτων του τιτανίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11^ο

11 Α,Β,Α+Β ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: ΜΗΧΑΝΟΥΡΓΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ

11.1 Εισαγωγή

Τα κράματα τιτανίου έχουν πλέον ευρεία εφαρμογή στην αεροναυπηγική, αεροδιαστημική και σε πολλούς άλλους κλάδους λόγω των σπουδαίων μηχανικών ιδιοτήτων τους, της αντοχής τους στη θερμότητα και της αντίστασής τους στη διάβρωση.

Ωστόσο, θεωρείται πολύ δύσκολα κατεργάσιμο υλικό και αυτό εξ' αιτίας της υψηλής φθοράς του κοπτικού εργαλείου από τις υψηλές θερμοκρασίες κοπής. Αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες αναπτύσσονται λόγω της μεγάλης τριβής μεταξύ κοπτικού εργαλείου και τεμαχίου σαν αποτέλεσμα της μικρής θερμικής αγωγιμότητας του τιτανίου .

11.2 Κατεργασίες κοπής

11.2.1 Γενικά

Με τις κατεργασίες κοπής ως μεθόδου παράγωγης μεταλλικών προϊόντων, αφαιρείται προοδευτικά προκαθορισμένος κατά στρώσεις όγκος μετάλλου με τη βοήθεια εργαλείου, με πλαστική παραμόρφωση του κατεργαζόμενου τεμαχίου υπό μορφή αποβλήτων(γρέζια) σε μέγεθος και σχήμα που ποικίλλουν κατά περίπτωση κατεργασίας.

Έτσι, με τις κατεργασίες κοπής προσδίδουμε στο κατεργαζόμενο τεμάχιο την επιθυμητή (προδιαγεγραμμένη) μορφή, τις επιθυμητές διαστάσεις μέσα σε επιτρεπόμενα όρια ανοχών και ακόμη την απαραίτητη ποιότητα των τεχνολογικών επιφανειών του τεμαχίου, ώστε αυτό να μπορέσει να ανταποκριθεί ικανοποιητικά στις λειτουργικές απαιτήσεις κατά τη χρήση του, για την οποία προορίζεται.

Με τη πάροδο των χρόνων και την εξέλιξη στο τομέα των υλικών, σήμερα έχουμε μια ευρεία γκάμα κοπτικών εργαλείων που καλύπτουν μεγάλο εύρος ιδιοτήτων και χαρακτηριστικών. Τα κυριότερα υλικά κατασκευής εργαλείων διακρίνονται στα εξής:

- . Σκληρομέταλλα (καρβίδια κλπ.)
- . Ανθρακούχοι -Κεκραμένοι χάλυβες
- . Ταχυχάλυβες (HSS)
- . Κεραμικά υλικά
- . Υπέρσκληρα υλικά (CBN, διαμάντι κλπ.)

Σε αυτό το σημείο πρέπει να γίνει αναφορά και στην τεχνική των επικαλύψεων στα κοπτικά εργαλεία από ταχυχάλυβες και σκληρομέταλλα. Η επικάλυψη είναι μια οικονομική τεχνική που αποσκοπεί στη δημιουργία της εκάστοτε υψής της επιφάνειας του κοπτικού εργαλείου έτσι ώστε να βελτιώνεται η συμπεριφορά του απέναντι στη φθορά.

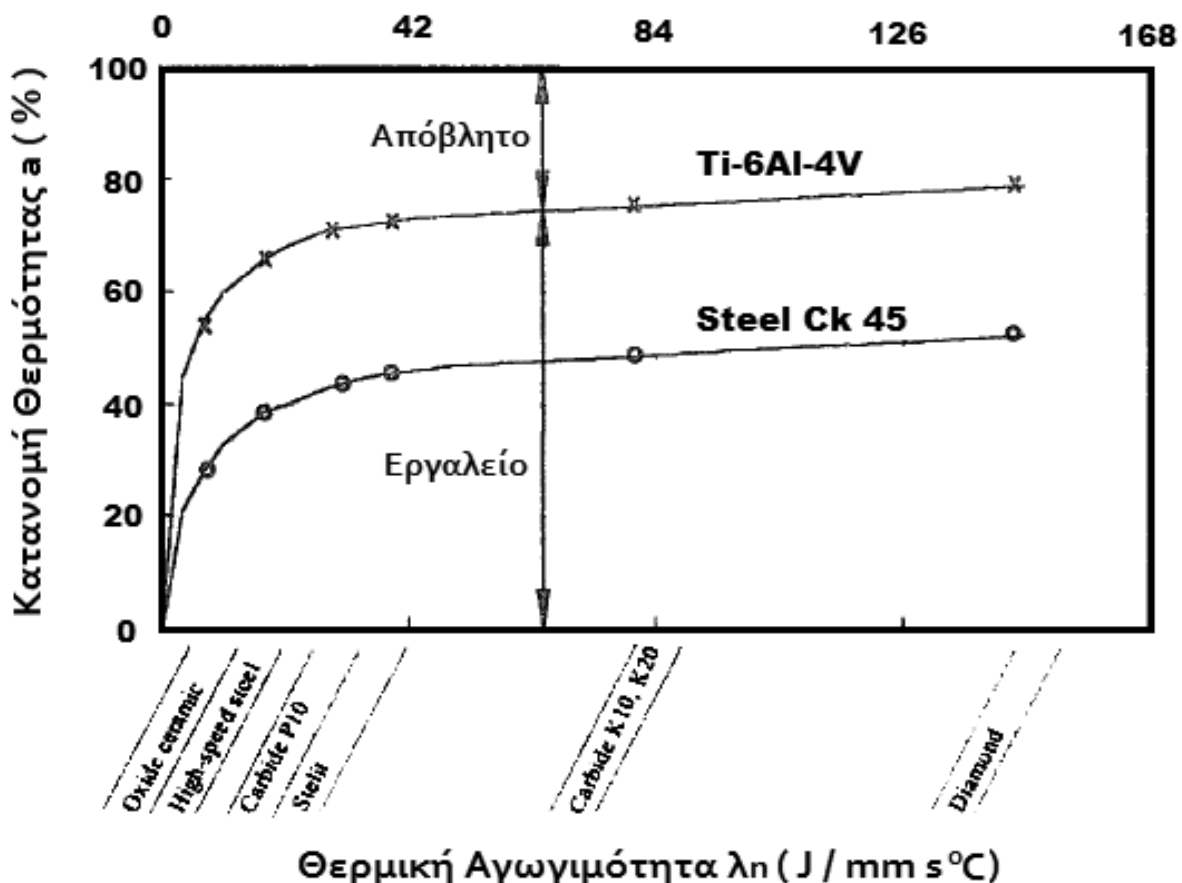
11.2.2 Κατεργασία τιτανίου

Η πρόοδος στην κατεργασία του τιτανίου δεν έχει ακολουθήσει την ανάπτυξη στις κατεργασίες άλλων υλικών λόγω των αιτιών που έχουμε αναφέρει. Συνεπώς, η επιτυχία σε μια κατεργασία τιτανίου

στηρίζεται στην αντιμετώπιση των βασικών προβλημάτων που σχετίζονται με τις εγγενείς ιδιότητες του υλικού όπως αναλύονται παρακάτω :

11.2.3 Υψηλές θερμοκρασίες κοπής

Είναι πλέον κατανοητό ότι μεγάλες θερμοκρασίες κοπής παράγονται όταν κατεργαζόμαστε κράματα τιτανίου και το γεγονός ότι οι υψηλές θερμοκρασίες δρουν κοντά στη κοπτική ακμή του εργαλείου είναι ο κυρίαρχος παράγοντας για τη γρήγορη φθορά του εργαλείου που παρατηρείται. Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, ένα μεγάλο μέρος (περίπου το 80%) της θερμότητας που παράγεται κατά τη διάρκεια κατεργασίας τιτανίου, κράματος Ti-6Al-4V, μεταφέρεται στο εργαλείο γιατί δε μπορεί να απομακρυνθεί με το γρήγορα αποσπώμενο απόβλητο είτε να περάσει στο τεμάχιο λόγω της μικρής θερμικής αγωγιμότητας του τιτανίου η οποία είναι περίπου στο 1/6 των χαλύβων. Περίπου 40% της ενέργειας που παράγεται απορροφάται από το εργαλείο κατά τη κατεργασία χαλύβων. Έρευνα πάνω στη κατανομή της θερμότητας της κοπής τιτανίου έχει δείξει ότι οι καμπύλες θερμοκρασίας είναι πολύ πιο απότομες και οι θερμικά επηρεαζόμενες ζώνες πολύ μικρότερες σε μέγεθος και πολύ κοντύτερα στη κοπτική ακμή. Και αυτό, εξ αιτίας του μικρού μεγέθους αποβλήτου που παράγεται και της μικρής ζώνης εργαλείου – αποβλήτου η οποία ουσιαστικά ‘μαζεύει’ όλη τη θερμότητα στο εργαλείο και αυξάνει τη θερμοκρασία του μέχρι τους 1100 °C.



Σχήμα 22 : Σύγκριση κατανομής θερμότητας τιτανίου-χάλυβα για διάφορα κοπτικά υλικά

11.2.4 Επίπτωση μέτρου ελαστικότητας

Το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας του τιτανίου είναι αιτία για τη δημιουργία επιπλέον προβλημάτων κατά τη κατεργασία, όπως για παράδειγμα το φαινόμενο των κραδασμών, αλλά και όξυνση των κύριων

προβλημάτων όπως η πρόωμη φθορά στην ελεύθερη επιφάνεια του εργαλείου και η περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Μελέτες έχουν δείξει ότι οι κραδασμοί αυτοί φτάνουν σε διπλάσια ισχύ σε σχέση με τον ανθρακούχο χάλυβα. Στην ουσία, το εργαλείο αποκρούεται από το ίδιο το τεμάχιο μόλις εισέρχεται μέσα η κοπτική του ακμή δημιουργώντας αυτούς τους κραδασμούς.

11.2.5 Υλικά κοπτικού εργαλείου για κατεργασία κραμάτων τιτανίου

Έχουν σημειωθεί σημαντικές βελτιώσεις στο συγκεκριμένο τομέα που έχουν φέρει ως αποτέλεσμα πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς παράγωγης. Όλες αυτές οι βελτιώσεις έχουν βρει μεγάλη εφαρμογή στη κατεργασία τεμαχίων χυτοσίδηρου, χαλύβων και κραμάτων νικελίου. Καμία όμως από αυτές δεν είχε επιτυχή εφαρμογή στη βελτίωση της κατεργασιμότητας του τιτανίου λόγω των ιδιαίτερων ιδιοτήτων που απαιτούνται, οι οποίες είναι:

- Μεγάλη αντοχή σε θλίψη, εφελκυσμό και διάτμηση
- Υψηλή σκληρότητα για την αντίσταση στις υψηλές τάσεις που αναπτύσσονται
- Καλή θερμική αγωγιμότητα
- Χημική ουδετερότητα έτσι ώστε να μειώνεται η τάση αντίδρασης με το τιτάνιο.

Κατατάσσοντας τα υλικά κοπτικών εργαλείων τα οποία αναφέραμε πριν, ως προς την εφαρμογή και την καταλληλότητα τους στις κατεργασίες τιτανίου έχουμε τα εξής:

Το καρβίδιο του βολφραμίου (WC) με συνδετικό υλικό το κοβάλτιο (Co) έχει αποδείξει την υπεροχή του σε όλες σχεδόν τις κατεργασίες που αφορούν το τιτάνιο. Πολλές μελέτες έχουν καταδείξει τη πολύ καλή απόδοση του βολφραμίου, ανεξάρτητα ποιο είδος φθοράς εμφανίζεται, ειδικότερα για ταχύτητες άνω των 60m/min σε σχέση με άλλα υλικά.

Οι ανθρακούχοι και κεκραμένοι χάλυβες έχουν αποδειχθεί ακατάλληλοι για τη κατεργασία των κραμάτων του συγκεκριμένου υλικού εξαιτίας της μεγάλης φθοράς που παρουσιάζουν λόγω της μικρής τους αντοχής σε επαναφορά (δηλαδή της ιδιότητας διατηρήσεως της σκληρότητας με αύξηση της θερμοκρασίας).

Οι ταχυχάλυβες (όπως οι M2 και οι M10) έχουν αποδειχθεί αρκετά αξιόπιστοι στη κατεργασία τιτανίου. Ειδικά αυτοί με τους υψηλούς βαθμούς κραμάτωσης όπως οι M33, M40 και M42 προσφέρουν πάρα πολύ καλά αποτελέσματα, αναλογικά και με το κόστος τους, για μικρές σχετικά ταχύτητες της τάξης των 60m/min.

Αν και τα κεραμικά εργαλεία έχουν βελτιωθεί σε ποιότητα και έχουν πλέον μεγαλύτερη εφαρμογή σε δύσκολα κατεργάσιμα υλικά, εξαιτίας της φτωχής θερμικής τους αγωγιμότητας, της σχετικά χαμηλής δυσθραυστότητας και της αντιδραστικότητά τους με το τιτάνιο δε θεωρούνται τόσο κατάλληλα για τη κατεργασία αυτού του υλικού.

Τα υπέρσκληρα υλικά όπως το CBN και το διαμάντι έχουν πολύ καλή απόδοση όσο αναφορά το ρυθμό φθοράς κατά τη κατεργασία τιτανίου. Το μόνο μειονέκτημα για το διαμάντι είναι η μειωμένη αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες κοπής (άνω των 800°C). Η εφαρμογή τους είναι περιορισμένη λόγω του μεγάλου κόστους τους.

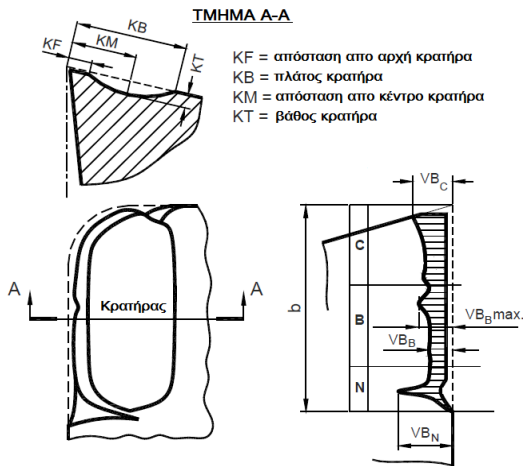
11.3 Η στρέψη του τιτανίου (turning)

Η στρέψη είναι η πιο απλή μηχανική κατεργασία για το τιτάνιο και τα κράματά του.

Μέσω της κατάλληλης παραμετροποίησης της μηχανής και χρήση του ψυκτικού υγρού, μπορούν να ληφθούν φινιρίσματα από 20 έως 30 μικροΐντσες RMS (μέτρο της ομαλότητας της επιφάνειας) με ±

0,001 ιντσα ανοχή .Σε εργοστάσια που χρησιμοποιούνται εργαλεία υψηλής ισχύος και προηγμένης τεχνολογίας πραγματοποιούνται υψηλότερες ταχύτητες και τροφοδοτήσεις.

Τα εργαλεία από καρβίδια θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν όπου είναι δυνατόν για στρέψη και για διάτρηση τιτάνιου. Εγκοπές και αυλακώσεις είναι προτιμότερο να γίνονται από κοπτικά από μαλακότερους αλλά συνάμα ανθεκτικότερους χάλυβες υψηλής ταχύτητας ή χυτά κράματα. Το εργαλείο πρέπει να ακονιστεί ή αντικαθίσταται πριν να είναι μη χρησιμοποιήσιμο . Ο εμφανιζόμενος κρατήρας (wearland) 0.015 " για εργαλεία καρβιδίου και 0.030 " για υψηλής ταχύτητας χάλυβα ή εργαλεία από χυτευμένα κράματα μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως οδηγός για το πότε πρέπει να σταματά η κατεργασία και να αλλάζει το κοπτικό.



Σχήμα 23 Βασικές περιοχές φθοράς στα κοπτικά εργαλεία

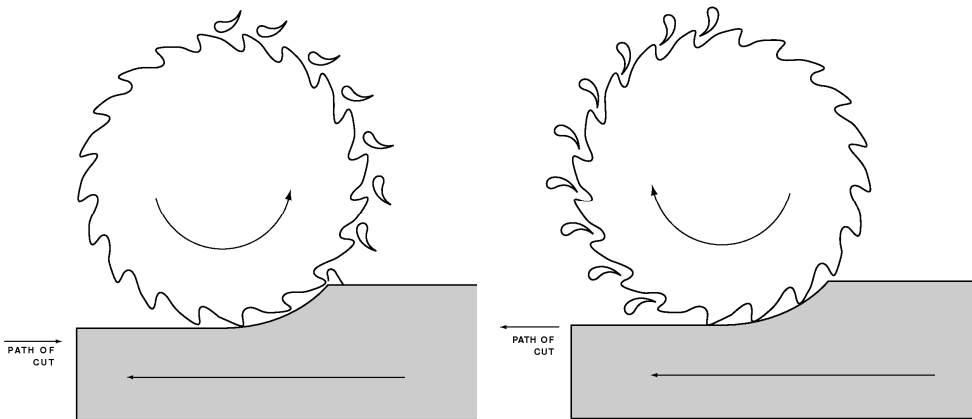
Η γεωμετρία του εργαλείου, είναι επίσης σημαντική. Μεγάλες ποσότητες ελαίων διαλυτά σε νερό (5 έως 10 τοις εκατό διάλυμα) ή χημικά δραστικά διαλύματα (5 τοις εκατό νιτρικού νατρίου σε νερό) συνιστώνται ως ψυκτικά Θειο- χλωριωμένα έλαια μπορούν, επίσης, να χρησιμοποιηθούν , εάν είναι αναγκαίο , σε χαμηλές όμως ταχύτητες κοπής .

11.4 Το φρεζάρισμα του τιτανίου (milling)

11.4.1 Φρεζάρισμα κατ' όψη (face milling).

Στο μετωπικό φρεζάρισμα ο άξονας του εργαλείου είναι κάθετος με την κατεργαζόμενη επιφάνεια και το κοπτικό εργαλείο έχει, εκτός των περιφερειακών κοπτικών ακμών του, κοπτικές ακμές στο μπροστινό μέρος. Στο φρεζάρισμα κατά όψη μπορούμε να παρατείνουμε την ζωή των τορνευτικών κοπτών, με το να χρησιμοποιήσουμε πάντα το ανοδικό "Climb" φρεζάρισμα.

Το "climb" φρεζάρισμα, και το συμβατικό φρεζάρισμα, φαίνονται στο σχήμα παρακάτω.



Σχήμα 24: ΑΡΙΣΤΕΡΑ: συμβατικό φρεζάρισμα ΔΕΞΙΑ: climb milling

Παράγεται, έτσι, ένα λεπτό θρύμμα, καθώς, τα δόντια του κοπτικού εργαλείου απομακρύνονται από το κατεργασμένο κομμάτι, ελαττώνοντας την τάση του θρύμματος να συγκολληθεί στην άκρη του κοπτικού εργαλείου καθώς τα δόντια του κοπτικού ξαναμπαίνουν στο κατεργαζόμενο κομμάτι και με αυτό το τρόπο παρατείνεται η ζωή του κοπτικού εργαλείου.

Η γωνία αποβλήτου και η γωνία ελευθερίας στο φρεζάρισμα κατά όψη πρέπει να είναι μεγαλύτερες από αυτές που χρησιμοποιούνται για το χάλυβα.

11.4.2 Τελικό φρεζάρισμα -εντομή (end milling –slotting)

Η τελική τόννευση (φρεζάρισμα) του τιτάνιου γίνεται, συνηθέστερα, στην βιομηχανία σε μεγάλες ταχύτητες με χαλύβδινα εργαλεία χρησιμοποιώντας φρέζες όσο το δυνατόν λιγότερο.

Τα κοπτικά εργαλεία πρέπει να έχουν ικανοποιητικό χώρο για αυλούς για να αποτρέψουν την έμφραξη του θρύμματος, και την πιθανή αποτυχία του εργαλείου.

11.4.3 Το φρεζάρισμα των άκρων και της περιφέρειας (end milling-peripheral)

Στο περιφεριακό φρεζάρισμα ο άξονας του εργαλείου είναι παράλληλος με την κατεργαζόμενη επιφάνεια και το κοπτικό εργαλείο έχει κυλινδρική μορφή, κόβοντας τα απόβλητα από το τεμάχιο με περιφερειακά διατεταγμένες κοπτικές ακμές. Τα προκύπτοντα απόβλητα έχουν στην περίπτωση αυτή σφηνοειδές σχήμα.

Όπως και προηγουμένως, υψηλής ταχύτητας χαλύβδινοι κόπτες προτιμώνται στην βιομηχανία για φρεζάρισμα στα άκρα ή στη περιφέρεια.

Η έμφυτη έλλειψη ακαμψίας σ' αυτήν την μέθοδο είναι κρίσιμη για τα κοπτικά εργαλεία από καρβίδιο, έτσι εδώ οι κόπτες θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότεροι για να ελαττώσουν την απόκλιση του εργαλείου.

Οι κόπτες πρέπει να έχουν ικανοποιητικό χώρο για αυλούς για να εμποδιστεί το γέμισμα από θρύμματα και η πρόωρη αποτυχία των κοπτών.

Τα κοπτικά εργαλεία (φρέζες) με διάμετρο μέχρι 1 ίντσα πρέπει να έχουν 3 - 4 αυλούς. ενώ θα πρέπει να εφαρμοστεί και και εδώ το αντίστροφο φρεζάρισμα (climb milling).

11.5 Διάτρηση (drilling)

Είναι πολύ σημαντικό, τα τρυπάνια που χρησιμοποιούνται στην διάτρηση του τιτάνιου να διατηρούνται κοφτερά και καθαρά.. Τα κράματα τιτάνιου τρυπιούνται δύσκολα εκτός αν οι συνθήκες κοπής που

χρησιμοποιούνται είναι σωστές, γιατί ένα μη κοφτερό τρυπάνι ή ένα με γρέζια στην άκρη, παρεμποδίζει την κίνηση των θρυμμάτων κατά μήκους των αυλών. Χρησιμοποιείται τρυπάνι μόλις αρκετά μακρύ για όλο το τεμάχιο που πρόκειται να διατρηθεί, ώστε να εξακολουθεί να επιτρέπει ελεύθερη κίνηση των θρυμμάτων.

Τα μεγάλης ταχύτητας χαλύβδινα τρυπάνια είναι ικανοποιητικά για χαμηλής σκληρότητας κράματα, αλλά για τα σκληρότερα κράματα πρέπει να χρησιμοποιούνται υπερ - ψηλής ταχύτητας χαλύβδινα τρυπάνια.

11.6 Η διεύρυνση οπής (reaming)

Διάτρητες τρύπες ;ή διανοιγμένες με τρυπάνι για την διεύρυνση οπής του τιτάνιου και τα κράματα του, θα πρέπει να είναι από 0.010" μέχρι 0.020" κάτω από το κανονικό μέγεθος. Σταθερά υψηλής ταχύτητας εργαλεία. χαλύβδινα και από καρβίδια αποδίδουν ικανοποιητικά, εκτός ότι το διάκενο - η ανοχή - στην γωνία λοξότμηση θα πρέπει να είναι ανάλογη για να εξασφαλίσει μέγιστο χώρο δοντιών για ελευθερία κίνησης των θρυμμάτων. Θα πρέπει να επιλεγθούν εργαλεία διεύρυνσης οπής με το ελάχιστο αριθμό αυλών για δεδομένο μέγεθος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12°

12 Α,Β,Α+Β ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗΣ

12.1 Εισαγωγή

Το τιτάνιο και τα κράματα του μορφοποιούνται σχετικά εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας τεχνικές και εξοπλισμό κατάλληλο για τον χάλυβα . Με κατάλληλη παραμετροποίηση είναι εφικτές, ανοχές παρόμοιες με εκείνες του ανοξείδωτου χάλυβα. Η λήψη υπόψιν των μοναδικών χαρακτηριστικών του τιτανίου θα βοηθήσει σε ευκολότερες κατεργασίες διαμόρφωσης :

- Η ολκιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου του τιτάνιο και των κράματων του , όπως μετράται ως επιμήκυνση, είναι γενικά μικρότερη από εκείνη των άλλων κοινών μετάλλων στις κατασκευές . Αυτό σημαίνει ότι το τιτάνιο μπορεί να απαιτήσει μεγαλύτερες ακτίνες καμπυλότητας και έχει μικρότερη διαμορφωσιμότητα σε εφελκυσμό, ενώ διαμόρφωση εν θερμώ μπορεί να απαιτείται για ακραίες κατεργασίες διαμόρφωσης .
- Το μέτρο ελαστικότητας του τιτανίου είναι περίπου το μισό από χάλυβα και αυτό προκαλεί σημαντική επαναφορά (springback) μετά τη διαμόρφωση κάτι που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη.
- Η τάση του τιτανίου να αποφλοιούται -γδέρνεται είναι μεγαλύτερη από εκείνη του ανοξείδωτου χάλυβα .Αυτό απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή στην λίπανση σε οποιαδήποτε διαδικασία διαμόρφωσης στην οποία το τιτάνιο είναι σε επαφή (ιδιαίτερα επαφή εν κινήσει) με μεταλλικές μήτρες ή άλλο εξοπλισμό διαμόρφωσης.

12.2 Επεξεργασία σε ημιτελή προϊόντα

Η παραγωγή ημικατεργασμένων προϊόντων τιτανίου είναι συνήθως παρόμοια με εκείνη του ειδικών χαλύβων . Τυπικές διεργασίες μορφοποίησης , όπως σφυρηλάτηση, έλαση , διέλαση , καθώς και η χύτευση τιτανίου έχουν υιοθετηθεί από την παραγωγή χάλυβα , προσαρμόζοντας κατάλληλα τις παραμέτρους για το τιτάνιο . Η χρήση τεχνογνωσίας και εξοπλισμού από τη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα συμβάλλει στην αποδοτική , μεγάλης κλίμακας παραγωγή τιτανίου.

Στη συνέχεια θα επιδειχθούν μερικά παραδείγματα από την ευρεία περιοχή παραγωγής και εφαρμογής των κραμάτων τιτανίου.

Η σφυρηλάτηση είναι η πρώτη διαδικασία διαμόρφωσης στην κατασκευή πλακών , ράβδων , σπειρών, καθώς και ανοικτής μήτρας σφυρήλατα εξαρτήματα , όπως δακτύλιοι , άξονες , δίσκοι κλπ.

Οι πλάκες είναι τα βασικά προϊόντα για την κατασκευή σπειρών , μονής έλασης φύλλων, και λεπτότερων πλακών σε συμβατικές εγκαταστάσεις έλασης

Οι μπάρες συχνά τεμαχίζονται σε δίσκους σε δίσκους και σφυρηλατούνται σε μήτρα στη σχεδόν τελική επιθυμητή μορφή , οι λεπτές ράβδοι συρματοποιούνται και τελικά με την ολκή μετατρέπονται σε λεπτές ίνες , και οι μπιγέτες μπορεί να εξωθηθούν σε

πολύπλοκα σχήματα . Σωλήνες μπορούν να κατασκευάζονται με ψυχρή έλαση

Πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχουν κατεργασίες διαμόρφωσης ειδικά για το τιτάνιο . Για παράδειγμα, σύνθετες δομές μπορούν να κατασκευαστούν με υπερπλαστική διαμόρφωση (SPF) , ενδεχομένως σε συνδυασμό με συγκόλλησης με διάχυση (DB)

12.3 Χύτευση

Η χύτευση μπορεί να θεωρηθεί κλασική διαδικασία που παράγει χυτό σε σχεδόν τελική μορφή . Λόγω της συχνά πολύ εκτεταμένης αφαίρεσης μετάλλου με την κατεργασία από πλίνθωμα σε τελικό προϊόν και την συνεπακόλουθη σχετική δαπάνη η χύτευση προσφέρει εξοικονόμηση κόστους . Επιπλέον , η χύτευση δεν απαιτεί εκτεταμένη μετα – επεξεργασία των χυτών εξαρτημάτων . Συχνά μπορεί να παραχθούν σύνθετα εξαρτήματα για τα οποία οι συμβατικές μεθόδους παραγωγής είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες ή ακριβές . Σε σχέση όμως με τη σφυρηλάτηση είναι υποδεέστερη σε αντοχή σε τάση και την ολκιμότητα.

Αυτά μπορούν, τουλάχιστον εν μέρει, να αντισταθμίζονται από το σχεδιασμό της μήτρας χύτευσης . Οι δύο μέθοδοι χύτευσης που χρησιμοποιούνται είναι χύτευση υπό πίεση σε μήτρα γραφίτη και χύτευση σε καλούπι .

12.3.1 Χύτευση υπό πίεση σε μήτρα γραφίτη

Είναι παρόμοια με τη χύτευση άμμου. Θεωρείται μία ανέξοδη διαδικασία και ιδιαίτερα κατάλληλη για μεγάλες χύτευσεις. Ξύλινα, πλαστικά, ή μεταλλικά μοτίβα χρησιμοποιούνται για να διαμορφώσουν τα καλούπια . Η ύπαρξη πυρήνα προσφέρει τη δυνατότητα για την παραγωγή κοίλων χυτών. Το καλούπι για το εξωτερικό σχήμα γίνεται σε δύο μισά, και ο πυρήνας τοποθετείται ξεχωριστά ανάμεσά τους. Η θέση των αυλών εισαγωγής και οι μετώπες πρέπει να ταιριάζουν σε κάθε σχεδιασμό χύτευσης. Τα καλούπια στη συνέχεια τοποθετούνται σε ένα πάγκο χύτευσης για φυγοκεντρική χύτευση .



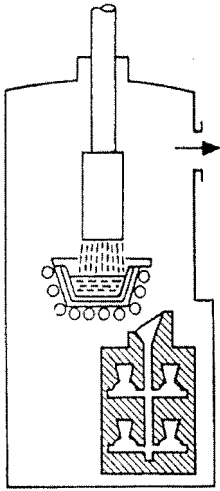
Σχήμα 25 Χύτευση

Χυτά έως 2750 kg έχουν ήδη παραχθεί με επιτυχία . Ακόμη μεγαλύτερες δομές είναι πιθανότατα δυνατό να κατασκευαστούν με χύτευση , αλλά μπορούν επίσης να κατασκευαστούν με συγκόλληση μεταξύ δύο ή περισσότερων ανεξάρτητων χυτών . Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνιμα καλούπια γραφίτη . Εδώ θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ψεκασμός για την πρόληψη αντίδρασης μετάλλου - καλουπιού κατά τη χύτευση και να αποτρέψει το στερεοποιημένο τμήμα από το να κολλήσει στο καλούπι.

12.3.2 Χύτευση σε καλούπι

Η χύτευση σε καλούπι χρησιμοποιούνται κατά προτίμηση αντί αυτής σε καλούπι χυτεύσεως γραφίτη όταν απαιτούνται μικρότερες ανοχές , λεπτότερα τμήματα , μικρότερες γωνίες στο χυτό και καλύτερο φινίρισμα επιφάνειας. Λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας του υγρού τιτανίου, η χύτευση πρέπει να πραγματοποιείται στο κενό και πρέπει να χρησιμοποιούνται υδρόψυκτα χωνευτήρια. Η διαδικασία του κέρωσης των καλουπιών προτιμάται επειδή αποδίδει υψηλής ποιότητα επιφάνεια και εξαρτήματα με

ακριβείς διαστάσεις Συχνά τα χυτά δεν απαιτούν επιπλέον μετεπεξεργασία και είναι έτοιμα για χρήση. Η Χύτευση διεξάγεται σε ένα κλίβανο τόξου κενού με αυτοκαταναλούμενο ηλεκτρόδιο τιτανίου



Σχήμα 26 Χύτευση σε καλούπι

Το τήγμα κράμα τιτανίου στάζει σε ένα υδρόψυκτο χωνευτήριο χαλκού , σχηματίζει ένα λεπτό υμένα τιτανίου, ο οποίος στη συνέχεια λειτουργεί ως χωνευτήρι . Χρησιμοποιείται φυγοκεντρική χύτευση για να γεμίσει το τελικό καλούπι . Μετά από ψύξη, το χυτό απομακρύνεται από το καλούπι σπάζοντας το κεραμικό καλούπι . Για την εξάλειψη του αναπόφευκτου πορώδους , μια κοινή πρακτική για χυτά στην αεροδιαστημική, είναι η εν θερμώ άσκηση ισοστατικής πίεσης (HIP), ακριβώς κάτω από τη θερμοκρασία μετάπτωσης σε β φάση , με πιέσεις της τάξης των 100 MPa .

12.3.3 Προετοιμασία για τη διαμόρφωση

Οι επιφάνειες τιτανίου είναι συνήθως αποδεκτές για την διαμόρφωση μετά το φρεζάρισμα . Βαθουλώματα και άλλα σημάδια της επιφάνειας , που έγιναν κατά τη διάρκεια των εργασιών , πρέπει να αφαιρεθούν με διάλυμα (pickle liquor) ή τρίψιμο Οι αιχμηρές ακμές θα πρέπει επίσης να υποβληθούν σε εξομάλυνση πριν την διαμόρφωση για την πρόληψη ρωγμών στα άκρα.

12.3.4 Ψυχρή μορφοποίηση

Θα πρέπει να χρησιμοποιούνται χαμηλές ταχύτητες τροφοδότησης όταν διαμορφώνεται το τιτάνιο. Μέτρο του πόσο ένας συγκεκριμένος βαθμός τιτανίου ή κράμα μπορεί να διαμορφωθεί εν ψυχρώ είναι η επιδεικνυόμενη επιμήκυνσή του σε μία δοκιμή εφελκυσμού . Η ομοιόμορφη επιμήκυνση υπαγορεύει την ελάχιστη ακτίνα καμπυλότητας , καθώς και τη μέγιστη επιμήκυνση οποία το κράμα μπορεί να αντέξει χωρίς θραύση . Έτσι , για παράδειγμα, ανοπτημένο τιτάνιο βαθμού 1 (TIMETAL 35A - Gr. 1) και τα αντίστοιχα TIMETAL 35A .15Pd (Gr. 11) και TIMETAL 35A .05 Pd (Gr. 17), επιδुकνεύουν την μέγιστη διαμορφωσιμότητα.

Πίνακας 17 επιδοκνειόμενη ακτίνα καμπυλότητας κραμάτων της TIMETAL ως προς το πάχος (T)

TIMETAL	ASTM Grade	Bend Radius*	
		0.070" Thick	0.070" to 3/8" Thick
35A	1	3T	4T
35A .05Pd	17	3T	4T
35A .15Pd	11	3T	4T
50A	2	4T	5T
50A .05Pd	16	4T	5T
50A .15Pd	7	4T	5T
65A	3	4T	5T
Code 12	12	4T	5T
75A	4	5T	6T
6-4	5	9T	10T

Μια απώλεια από 15 έως 25 % στην υπολογιζόμενη γωνία κάμψης πρέπει να αναμένεται, λόγω της επαναφοράς του τιτανίου μετά τη διαμόρφωσή του.

Όσο υψηλότερη είναι η αντοχή του κράματος, τόσο μεγαλύτερος είναι ο βαθμός επαναφοράς που πρέπει να αναμένεται. Αντιστάθμιση γίνεται με με overforming.

12.3.5 Μορφοποίηση εν θερμώ

Η ολκιμότητα του τιτανίου αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Πίνακας 18 Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας ως προς την ακτίνα καμπυλότητας ανοπτημένου σε TIMETAL 6-4 (βαθμού 5)

Temperature °F (°C)	Bend Radius*
70 (21)	9T
400 (204)	8T
600 (316)	8T
800 (427)	8T
1000 (538)	6T
1200 (649)	5T
1400 (760)	3T
1500 (816)	2T

Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία, τόσο ευκολότερη καθίσταται η διαμόρφωση. Τα TIMETAL 35A, 35A .15 Pd, 35A .05 Pd, 50A, 50A .15 Pd, 50A, 05 και Pd TIMETAL Code 12, είναι πιο εύκολα διαμορφώσιμα εν θερμώ στο εύρος των 400 ° -600 ° F (204 ° -316 ° C) χωρίς το φόβο της θερμικής βλάβης.

Η επαναφορά σχεδόν εξαλειφεται στο TIMETAL 6-4 στους 1200 ° F (649 ° C) ενώ οι μηχανικές ιδιότητες δεν επηρεάζονται. Η οξειδωση των επιφανειών μετατρέπεται σε παράγοντα που πρέπει να ληφθεί υπόψη σε θερμοκρασίες άνω των 1100 ° F (593 ° C), γεγονός που καθιστά αναγκαία τον καθαρισμό. Η θέρμανση για διαμόρφωση εν θερμώ μπορεί να επιτευχθεί με φούρνο, θέρμανση ακτινοβολίας ή γυμνή φλόγα (ελαφρώς οξειδωτική φλόγα).

Θα πρέπει να αποφεύγεται η τοπική ψύξη του θερμού μετάλλου για να αποφευχθούν τοπικές ανομοιομορφίες κατά τις εργασίες μορφοποίησης, ενώ θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η σχετική ανοχή στο σχεδιασμό εργαλείων για την εν θερμώ διαμόρφωση του τιτανίου λόγω της θερμικής συρρίκνωσης.

12.3.6 Κοίλανση

Είναι δυνατή η κοίλανση σε βάθη μεγαλύτερα από ό, τι είναι εφικτό με τον ανθρακούχο χάλυβα. Κράματα όπως τα TIMETAL 35A (βαθμός. 1), TIMETAL 35A.15 Pd (βαθμός 11) και 35A .05 Pd

(βαθμός. 17) ,που είναι πιο όλκιμα , προσφέρουν την καλύτερη δυνατότητα . Κράματα , όπως το TIMETAL 6-4 (βαθμός 5) , τα οποία έχουν χαμηλότερο ολκιμότητα , είναι δύσκολο να εξαχθούν σε θερμοκρασία δωματίου .Διάφοροι παράγοντες πρέπει να ληφθούν υπόψη πριν από την κοίλανση του τιτανίου :

- πρέπει να μένουν κενά για τα γρέζια και τα άκρα να εξομαλύνονται προσεκτικά .
- Οι επιφάνειες των εργαλείων πρέπει να είναι γυαλισμένες και καθαρές.
- Πρέπει να εφαρμοστεί σωστή λίπανση στα κενά .
- Η μεγάλη επαναφορά (springback) του τιτανίου μπορεί να απαιτεί τροποποιημένο σχέδιο της μήτρας .
- Χαμηλές ταχύτητες παράγουν καλύτερα αποτελέσματα.

Στην πράξη , πρέπει να ληφθεί μέριμνα λόγω της τάσης του τιτανίου να γδέρνεται. Προληπτικά μέτρα, ως εκ τούτου , πρέπει να ληφθούν για την αποφυγή κάθε επαφής του τιτανίου με τα εργαλεία και τα καλούπια με την κατάλληλη λίπανση.

Τα συμβατικά λιπαντικά ,γενικά, δεν είναι αποδεκτά για χρήση. Τα πιο αποτελεσματικά λιπαντικά φαίνονται να είναι τα είδη ξηράς μεμβράνης που ενσωματώνουν συστατικά για προστασία στο γδάρισμα. Το πολυαιθυλένιο ή πολυπροπυλένιο σε φιλμ ή strippable μορφή (0,003 ίντσες πάχος)έχουν αποδειχθεί να είναι αποτελεσματικά . Το εναιώρημα ακρυλικής ρητίνης σε τριχλωροαιθυλένιο που περιέχει διθειούχο μολυβδαίνιο και PTFE (πολυτετραφθοροαιθυλένιο) έχει επίσης, λειτουργήσει καλά . Υψηλής πίεσης λιπαντικά τύπου γράσου πετρελαίου μπορεί επίσης να είναι αποδεκτά σε θερμοκρασία δωματίου για ήπιες κοιλάνσεις. Όπως και με άλλες κατεργασίες μορφοποίησης, η επαναφορά του τιτανίου πρέπει να ληφθεί υπόψη . Τα εργαλεία θα πρέπει να σχεδιαστούν κατάλληλα για να αντισταθμίσουν το φαινόμενο , ιδιαίτερα εάν η κοίλανση γίνεται σε θερμοκρασία δωματίου. Με κατεργασία εν θερμώ είναι δυνατή βαθύτερη κοίλανση , χαμηλότερα φορτία και λιγότερη παραμόρφωση στο τελικό προϊόν . Οι θερμοκρασίες στην περιοχή 400 ° -600 ° F (204 ° -316 ° C) είναι καλύτερες για το καθαρό εμπορικό τιτάριο. Κράματα τιτανίου , όπως το TIMETAL 6-4 (βαθμός 5) , τα οποία έχουν χαμηλή ολκιμότητα και είναι δύσκολο να εξαχθούν σε θερμοκρασία δωματίου , συχνά μπορούν να κοιλανθούν εντυπωθούν εν θερμώ στο εύρος των 900 ° -1200 ° P (482 ° -650 ° C).

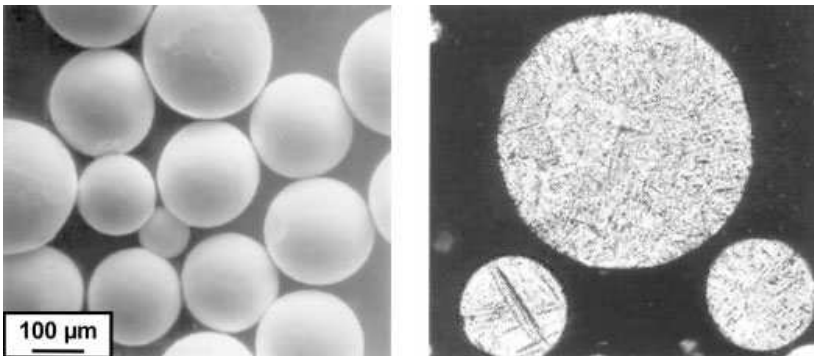
12.3.7 Κονεομεταλλουργία

Η κονεομεταλλουργία , προσφέρει ένα βιώσιμο εργαλείο για να παράγονται πολύπλοκα εξαρτήματα με μικρές απαιτήσεις μηχανουργικών κατεργασιών, διατηρώντας έτσι χαμηλό κόστος παραγωγής . Αυτό ισχύει ιδιαίτερα για σχετικά ακριβά υλικά, όπως κράματα τιτανίου , όπου συχνά μέχρι και 95 % του μέταλλο πρέπει να απομακρυνθεί , ανάλογα με την πολυπλοκότητα του εξαρτήματος. Η κονεομεταλλουργική παραγωγή τμημάτων τιτανίου περιλαμβάνει τόσο το στάδιο των μεθόδων ταχείας στερεοποίησης όσο και το στάδιο της συμπίεσης στο τελικό εξάρτημα με εφαρμογή ισοστατικής πίεσης (HIP) . Οι μέθοδοι παραγωγής υποδιαιρούνται σε μεθόδους τήξης με τόξο ή τήξης με δέσμη ηλεκτρονίων.

12.3.7.1 Τήξη με τόξο

Διεξάγεται υπό ατμόσφαιρα προστατευτικού αερίου .Κονιοποίηση παρέχεται από τις φυγοκεντρικές δυνάμεις , είτε με την περιστροφή ενός αυτοκαταναλούμενου ηλεκτροδίου τιτανίου (REP - Rotating Electrode Process) ή με έναν περιστρεφόμενο χωνευτήριο ή πλάκα πάνω στην οποία το λιωμένο τιτάριο

πέφτει σε σταγόνες. Κατά τη διάρκεια της ταχείας ψύξης από το προστατευτικό αέριο, τα υγρά σταγονίδια στερεοποιούνται και διατηρούν το σφαιρικό σχήμα τους. Δυστυχώς, η οικονομική διαδικασία REP οδηγεί σε ανεπιθύμητες προσμείξεις βολφραμίου από την κάθοδο βολφραμίου. Ως εκ τούτου, η μέθοδος αυτή δεν εφαρμόζεται πλέον σήμερα.



Εικόνα 12 Κόνυς Ti-6Al-4V ΑΡΙΣΤΕΡΑ ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ΔΕΞΙΑ οπτικό

12.3.7.2 Τήξη με πλάσμα

Η επιμόλυνση μπορεί να αποφευχθεί με τη μέθοδο PREP (Powder Rotating Electrode Process), όπου χρησιμοποιείται πλάσμα αντί του τόξου για να λιώσει το περιστρεφόμενο ηλεκτρόδιο τιτανίου. Δεδομένου ότι η διαδικασία δέσμης ηλεκτρονίων είναι υπό κενό, είναι εγγενώς εγγυημένα χαμηλότερα επίπεδα προσμείξεων των κόνεων. Η ίδια η μέθοδος είναι, ωστόσο, πιο ακριβή, λόγω της πιο πολύπλοκης τεχνολογίας ταχείας στερεοποίησης που απαιτείται. Πριν οι παραγόμενες σκόνες ενοποιηθούν –συσσωματωθούν με πίεση εν θερμώ, θα πρέπει να καθαριστούν και να φύγουν οι έγκλειστες φυσαλίδες. Αυτό εξασφαλίζει ότι δεν παραμένει αέριο προσροφημένο στις επιφάνειες των σωματιδίων, δεδομένου ότι μπορεί να αποτρέψει την πλήρη ενοποίηση –με σχηματισμό πορώδους– κατά τη διάρκεια της HIP, ή να βλάψει τη συμπεριφορά συσσωμάτωσης από το σχηματισμό υμένων οξειδίου. Μια τυπική διαδικασία HIP για το Ti-6Al-4V διεξάγεται για 1-3 ώρες στους περίπου 920-970° C και μία πίεση περίπου 2000 bar.

12.3.7.3 Πλεονεκτήματα κονομεταλλουργίας

Κανονικά, οι μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων τιτανίου με κονομεταλλουργία είναι ανώτερες των χυτών και προσομοιάζουν εν μέρει με εκείνες των σφυρήλατων κραμάτων.

Αρχικά, η κονομεταλλουργία, θεωρείτο κατά κύριο λόγο ως μια μέθοδος για την οικονομική παραγωγή εξαρτημάτων σχεδόν σε τελική μορφή. Τα κράματα τιτανίου ωστόσο, δεν μπορούσαν να ανταποκριθούν σε αυτή την προσδοκία, αφού δεν είναι ούτε φθηνά, ούτε ήταν υλικά με υψηλό βαθμό χρήσης. Επί του παρόντος, το υψηλό κόστος της διαδικασίας της ταχείας στερεοποίησης και της επακόλουθης συμπύκνωσης μπορεί να δικαιολογηθεί μόνο σε περιπτώσεις κατά τις οποίες παρασκευάζονται νέα κράματα τιτανίου που δεν μπορούν να παραχθούν από την κλασική μεταλλουργία ή όταν η κονομεταλλουργία χρησιμοποιείται ως όχημα για την παραγωγή σύνθετων υλικών μήτρας τιτανίου. Πράγματι, η κονομεταλλουργία τιτανίου έχει βιώσει μια ορισμένη αναγέννηση λόγω τη δυνατότητα παραγωγής κραμάτων τιτανίου ενισχυμένα με σωματίδια. Για την παραγωγή από σκληρών, ανθεκτικών στη φθορά εξαρτημάτων, κράματα Ti ενισχυμένα με σωματίδια μπορεί να είναι μια οικονομική εναλλακτική λύση, όπως αποδεικνύεται από τη σειρά εμπορικών κραμάτων CermeTi. Αυτά αποτελούνται από στοιχειακού μιγμάτων κόνεων με έως 20 % TiC σωματίδια. Τέτοια κράματα

χρησιμοποιούνται , για παράδειγμα , σε εξαρτήματα αεροδιαστημικής λόγω της υψηλής τους δυσκαμψίας, αλλά εφαρμόζονται επίσης και στον αθλητισμό και τη βιομηχανία αναψυχής.

12.4 Μορφοποίηση των κραμάτων τιτανίου σε υπερπλαστική κατάσταση- Superplastic Forming (SPF)

Χρησιμοποιείται για την διαμόρφωση υπό υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες τμημάτων που χρησιμοποιούνται σε σωληνώσεις , αεραγωγούς, πάνελ πρόσβασης στις πτέρυγες αεροσκαφών , ακροφύσια και περιβλήματα του κινητήρα και πτερύγια του κινητήρα , δοχεία υψηλής πίεσης (π.χ. στα υδραυλικά αεροσκαφών, εναλλάκτες θερμότητας υψηλής πίεσης λειτουργίας) και ορθογώνια τμήματα .



Εικόνα 13 Τμήματα διαμορφωμένα με SRF

Η SPF είναι μία κατεργασία εν θερμώ ικανή να διαμορφώσει περίπλοκα μέρη σε μία φάση. Χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με συγκόλληση με διάχυση (diffusion bonding DB) μεταξύ των δύο μισών μιας μήτρας και θέρμανση σε μια προκαθορισμένη θερμοκρασία . Στη συνέχεια αντλείται εντός της μήτρας θερμό αέριο αργόν στην κατάλληλη πίεση για να αναγκάσει το τιτάνιο να παραμορφωθεί υπερπλαστικά στο σχήμα της κάτω μήτρας

12.4.1 Κατάλληλα Υλικά για SPF

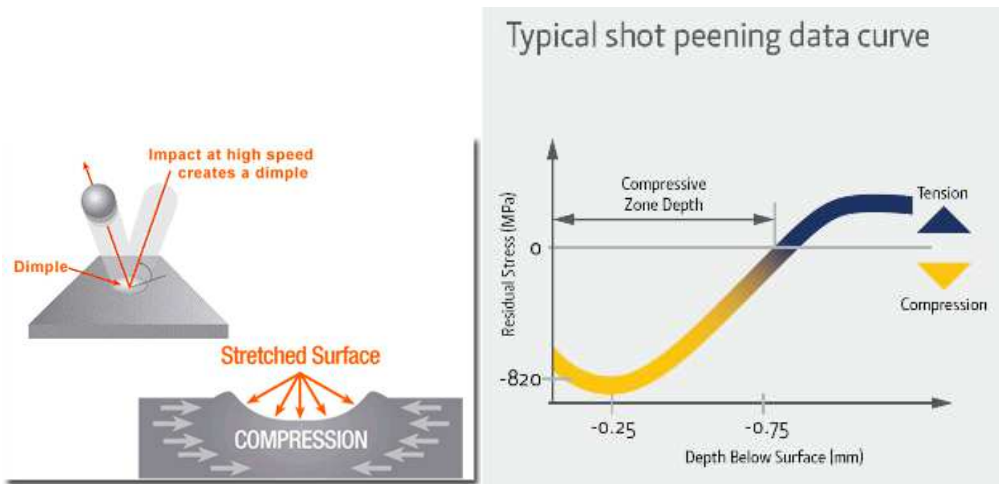
Απαιτεί υλικό με λεπτόκοκκο (λιγότερο από 10 μm , μέγεθος κόκκου κατά ASTM) δομή δύο φάσεων, τυπικώς άλφα-βήτα κράματα όπως Ti6Al4V .

Πλεονεκτήματα της διαμόρφωσης:

- πολύπλοκα σχήματα σε μια ενιαία διαδικασία
- Μειώνει το βάρος και το κόστος
- Μικρότεροι χρόνοι παραγωγής
- Εξάλειψη των μηχανουργικών εργασιών και των εργασιών συναρμολόγησης

12.4.2 Σφυρηλάτηση δια σφαιριδίων- σφαιροβολή (Shot peening)

Η σφυρηλάτηση δια σφαιριδίων είναι διαδικασία εν ψυχρώ όπου η επιφάνεια ενός κατεργαζόμενου τμήματος βάζεται με μικρά σφαιρικά σωματίδια από μέταλλο, γυαλί ή κεραμικό . Κάθε κομμάτι της βολής λειτουργεί ως ένα μικρό σφυρηλάτηση σφυρί , προσδίδουν στην επιφάνεια μια μικρή εσοχή ή λακκάκι .



Σχήμα 27 Σφυρηλάτηση δια σφαιριδίων

Για να δημιουργηθεί αυτό το λακκάκι, το επιφανειακό στρώμα φέρεται υπό τάση. Κάτω από την επιφάνεια, όμως, το ακατέργαστο μέταλλο στην προσπάθεια να ανακτήσει το αρχικό του σχήμα παράγει μια θλιπτική τάση στην εν ψυχρώ κατεργασμένη επιφάνεια . Οι εναπομένουσες θλιπτικές τάσεις κάτω από την επιφάνεια ενός τμήματος του τιτανίου είναι τουλάχιστον 50 % της αντοχής σε εφελκυσμό του υλικού που σφυρηλατείται. Η επιφάνεια μπορεί να λειανθεί, ενώ η επιφανειακή σκληρότητα αυξήθηκε λόγω της εν ψυχρώ σφυρηλάτησης .

12.4.2.1 Πλεονεκτήματα

Χρησιμοποιείται για να παράγει μια σειρά ελκυστικών υλικών για αρχιτεκτονικά πάνελ και προσωπικά αντικείμενα, όπως ρολόγια . Οι θλιπτικές τάσεις είναι επωφελείς για την αύξηση της αντοχής στην κόπωση , αλλά μόνο όταν αυτό ξεκινά από την επιφάνεια του στοιχείου . Σφυρηλάτηση δια σφαιριδίων χρησιμοποιείται ευρέως σε τμήματα του τιτανίου για την αεροδιαστημική βιομηχανία και στις βιομηχανικές εφαρμογές παρέχοντας αυξημένη αντοχή στην κόπωση και μειωμένη ευαισθησία στο γδάρισμα , τη διάβρωση και ρηγμάτωση διάβρωσης λόγω καταπόνησης . Η μέθοδος, από μόνη της παρέχει τα οφέλη που αναφέρονται , αλλά μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί επωφελώς σε συνδυασμό με άλλες επιφανειακές επεξεργασίες .

12.4.2.2 Πεδία εφαρμογής

Στις μηχανές αεροσκαφών στις εγκοπές στερέωσης των πτερυγίων του κινητήρα για να βελτιώσει την καταπόνηση χαμηλών συχνοτήτων . Στα πτερύγια του κινητήρα σε όλη τους την επιφάνεια χρησιμοποιώντας γυάλινες χάντρες σε χαμηλή ένταση σφυρηλάτησης για να παρέχουν αντίσταση σε κρούση από ξένα αντικείμενα που εισέρχεται στον κινητήρα. Τα πτερύγια κινητήρων παλιότερου

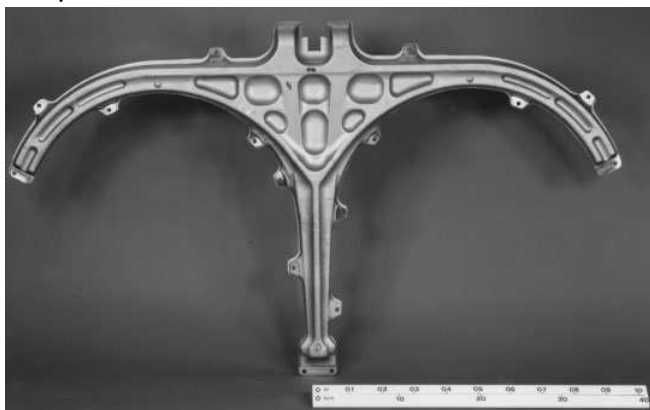
σχεδιασμού επισκευάζονται -μετά από κάποιο χρονικό διάστημα λειτουργίας- με ψεκασμό πλάσματος επί των επιφανειών των αποσβεστήρων , οι οποίοι έχουν φθαρεί υπό φορτίο τριβής . Η επικάλυψη του πλάσματος είναι σκληρότερη από ό, τι το κράμα τιτανίου που προστατεύει και έτσι γίνεται χρήση σφυρηλάτησης δια σφαιριδίων πριν από την ψεκασμό πλάσματος για την πρόληψη ρωγμών στην επικάλυψη που διαδίδονται δια μέσου των αποσβεστήρων και των πτερυγίων του κινητήρα .

Πολλά εξαρτήματα από κράμα τιτανίου είναι επιρρεπή σε διάβρωση και διάβρωση κόπωσης όταν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους και τρίβονται κατά την λειτουργία . Η σφυρηλάτηση των εγκοπών συγκρατήσεως λεπίδων επί του ανεμιστήρα και τμημάτων των στροβίλων , καθώς και στα σημεία συναρμογής των πτερυγίων του κινητήρα αποτρέπει την διάβρωση και η απώλεια της αντοχής σε κόπωση.

12.5 Σφυρηλάτηση (forging)

12.5.1 Προστατευτικές επιστρώσεις κατά τη διάρκεια της σφυρηλάτησης

Το Τιτάνιο και τα κράματά του τιτανίου πρέπει να προστατεύονται από τη επιμόλυνση από οξυγόνο, άζωτο, υδρογόνο και άνθρακα κατά τη διάρκεια της θέρμανσης για σφυρηλάτηση . Αυτό γίνεται πιο αποτελεσματικά με επικάλυψη των σφυρηλατούμενων τμημάτων με ένα υγρό βερνίκι ή γυαλί το οποίο αφήνεται να στεγνώσει πριν από τη θέρμανση για τη σφυρηλάτηση . Η επικάλυψη τήκεται μεταξύ 500 και 600 ° C σχηματίζοντας μια παχύρρευστη στρώση που προστατεύει το υλικό από την επιμόλυνση . Έχουν, επίσης, λιπαντικές ιδιότητες που διευκολύνουν τη ροή του μετάλλου κατά τη διάρκεια της σφυρηλάτησης . Έχει βρεθεί ότι η προσθήκη ενός υγρού που βασίζεται στο γραφίτη στην επιφάνεια της μήτρας σφυρηλάτησης βελτιώνει περαιτέρω τόσο την διάρκεια ζωής της μήτρας όσο και την ροή του μετάλλου .



Εικόνα 14 σφυρήλατο από Ti-6Al-4V

12.5.2 Η επίδραση θερμοκρασιών σφυρηλάτησης στη μικροδομή

Δεδομένου ότι σχεδόν όλα τα προς σφυρηλάτηση κράματα τιτανίου είναι δύο φορές τηγμένα, σπάνια περιέχουν υπολείμματα άλλων υλικών που πιθανόν να προκαλέσουν μεταβολές στην σφυρηλάτηση .

Η αρχική τήξη των κραμάτων τιτανίου γίνεται συνήθως πάνω από τη θερμοκρασία μετασχηματισμού βήτα , επειδή η χωροκεντρωμένη κυβική δομή είναι περισσότερο όλκιμη και οι απαιτήσεις πίεσης κατά τη σφυρηλάτηση είναι χαμηλότερες. Ωστόσο η σφυρηλάτηση στην κλίμακα θερμοκρασιών της β φάσης οδηγεί σε υπερβολική ανάπτυξη των κόκκων και επακόλουθη χαμηλή όλκιμότητα . Κατά συνέπεια η τελική σφυρηλάτηση γίνεται συνήθως σε θερμοκρασίες μόλις κάτω από τις θερμοκρασίες βήτα μετασχηματισμού.

12.5.3 . Επίδραση ρυθμού μεταβολής της έντασης σφυρηλάτησης

Μεταβολές στην ένταση έχουν μικρή επιρροή στη σφυρηλασιμότητα στα α και $\alpha+\beta$ κράματα . Και οι δύο τύποι κράματος είναι εύκολα σφυρηλατήσιμα σε σφυριά ή πρέσες . Το β κράμα Ti13V11Cr3Al παρουσιάζει επίσης καλή σφυρηλασιμότητα σε πρέσες , σφύρες , όταν σφυρηλατηθεί πάνω από 760 ° C. Ωστόσο, όταν σφυρηλατηθεί ακριβώς κάτω από 760 ° C η α φάση αρχίζει να καθιζάνει και το κράμα είναι πιο επιρρεπές σε ρωγμές.

12.5.4 Η επίδραση της θερμοκρασίας σφυρηλάτησης στα φορτία σφυρηλάτησης

Η θερμοκρασία σφυρηλάτησης στα κράματα τιτανίου είναι απολύτως κρίσιμη για τη διαδικασία και η θέρμανση της μήτρας είναι απαραίτητη , καθώς η υπερβολική απώλεια θερμότητας μέσω των εργαλείων θα παράγει ελαττωματικά σφυρήλατα . Ως παράδειγμα της επίδρασης της θερμοκρασίας, κράμα τιτανίου Ti6Al4V, όταν σφυρηλατηθεί στους 940 ° C, απαιτεί το ίδιο φορτίο , όπως στη σφυρηλάτηση σφυρηλατημένου χάλυβα SAE4340 στους 1260° C. Στους 870° C τα στοιχεία δείχνουν ότι το Ti6Al4V απαιτεί δύο φορές το φορτίο σφυρηλάτησης σε σχέση με χάλυβα SAE4340 .Οι περισσότερες εταιρείες εξοπλισμού σφυρηλάτησης συμβουλεύουν ότι το Ti6Al4V απαιτεί από 1,5 έως 2 φορές την ικανότητα του εξοπλισμού που απαιτείται για τη σφυρηλάτηση κραμάτων χάλυβα σε ανάλογες μορφές .Η σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας σφυρηλάτησης στο φορτίο που απαιτείται για σφυρηλάτηση Ti6Al4V, είναι χαρακτηριστικό των κραμάτων τιτανίου γενικά. Έτσι, σε συνήθεις εργασίες σφυρηλασίας , η ψύξη του κατεργαζόμενου τεμαχίου έχει μία πιο καθοριστική επίδραση στο απαιτούμενο φορτίο σφυρηλάτησης για τιτάνιο από ό, τι για το χάλυβα .

12.5.5 Επιμόλυνση κατά τη διάρκεια της σφυρηλάτησης

Παρά την προστασία που προσφέρεται από την υαλώδη επικάλυψη, μια μικρή ποσότητα μόλυνσης εμφανίζεται και πρέπει να απομακρύνεται με τρίψιμο ή χημικά (chemical etching). Στην σφυρηλάτηση τιτανίου , θα πρέπει να ληφθεί μέριμνα για την αποφυγή επαφής με επικαθήσεις χάλυβα . Μια αντίδραση θερμικού τύπου μπορεί να συμβεί που θα βλάψει σοβαρά το προϊόν μια σφυρηλασίας . Το τιτάνιο ανάγει το οξείδιο του σιδήρου με μια εξώθερμη αντίδραση όταν υφίστανται πίεση και υψηλή θερμοκρασία.

12.5.6 Ίσιωμα των σφυρήλατων τιτανίου

Λόγω του χαμηλού μέτρου ελαστικότητας και σχετικά υψηλή αντοχή των κραμάτων τιτανίου , το σφυρήλατο είναι δύσκολο να ισιώσει κρύο είτε με την λέπτυνση ή αντίστροφης κάμψης . Κάτι τέτοιο συνήθως γίνεται σε θερμοκρασίες μεταξύ 380-530 ° C. Μερικές φορές είναι αναγκαίο να διατηρηθεί ένα φορτίο σε ένα σφυρήλατο για αρκετά δευτερόλεπτα .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 13^ο

13 Α,Β,Α+Β ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ: ΣΥΓΚΟΛΛΗΣΗ

13.1 Εισαγωγή

Το Τιτάνιο και τα κράματά του είναι γενικά, σήμερα, εύκολο να συγκολληθούν. Όταν η συγκόλληση γίνεται σωστά προκύπτει ραφή ελατή όσο το υλικό βάσης και το ίδιο ανθεκτική στη διάβρωση με αυτό. Όταν όμως η συγκόλληση είναι ελαττωματική παρατηρούνται φαινόμενα αστοχίας και αυξημένης διάβρωσης.

Οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τη συγκόλληση του τιτανίου δεν διαφέρουν από τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τα υπόλοιπα υλικά μετάλλων με παρόμοιες ιδιότητες: δηλαδή των ανοξειδωτων χαλύβων και των κραμάτων του Νικελίου. Το Τιτάνιο όμως απαιτεί μεγαλύτερη καθαριότητα στην περιοχή της συγκόλλησης και οπωσδήποτε καλύτερη προστασία από το οξυγόνο του αέρα., με αδρανές αέριο Η προστασία αυτή δεν αρκεί να καλύπτει μόνο την ραφή της συγκόλλησης αλλά και τις γειτονικές περιοχές του μετάλλου μέχρι η θερμοκρασία τους να πέσει αρκετά (π.χ. κάτω από 400°C).

Το τιτάνιο είναι δραστικό μέταλλο και τείνει να σχηματίζει ενώσεις με άλλα μέταλλα καθώς και με το οξυγόνο, διάφορες ακαθαρσίες κλπ. Οι ενώσεις αυτές κατά κανόνα είναι εύθραυστες και για το λόγο αυτό δεν συνιστάται η συγκόλληση Τιτανίου με τα περισσότερα από τα άλλα μέταλλα. Εξαιρέση αποτελούν το Ζιρκόνιο, το Ταντάλιο και το Νιόβιο. Επίσης η τάση του να αντιδρά με προστατευτικά αέρια και πάστες καθιστά ακατάλληλες αρκετές μεθόδους συγκόλλησης τόξου. Παρά τις ιδιαιτερότητες και δυσκολίες που παρουσιάζει η συγκόλληση Τιτανίου, πολλές εταιρείες σήμερα εκτελούν ως εργασία ρουτίνας συγκολλήσεις Τιτανίου καλής ποιότητας και με λογικό κόστος.

13.2 Το περιβάλλον στο εργοτάξιο και το εργοστάσιο

Το περιβάλλον όπου εκτελούνται συγκολλήσεις Τιτανίου πρέπει να είναι καθαρό και απαλλαγμένο από σκόνης, βρωμιές, προϊόντα λείανσης, κοπής με φλόγα κλπ. Στο εργοστάσιο όταν απαιτείται συγκόλληση Τιτανίου σε παραγωγική βάση είναι εύκολο να απομονωθεί χώρος από άλλες οχλούσες δραστηριότητες. Στο εργοτάξιο, όπου γίνεται μεγάλος αριθμός συγκολλήσεων, συνιστάται να διαχωρίζεται ο χώρος συγκόλλησης και να λαμβάνεται πρόνοια ώστε να μην είναι εκτεθειμένος σε ιπτάμενες και μη ακαθαρσίες.

Εμπορικά καθαρά μίγματα τιτανίου συγκολλούνται καθημερινά με θαυμάσια αποτελέσματα, όμως, όπως υπάρχουν κανόνες για συγκόλληση των άλλων χρησιμοποιούμενων μετάλλων, έτσι υπάρχουν ορισμένοι κανόνες και διαδικασίες που πρέπει να ακολουθηθούν για την συγκόλληση του τιτανίου. Το παρακάτω κείμενο αφορά τις τεχνικές που χρησιμοποιούνται για επιτυχημένες συγκολλήσεις εμπορικώς καθαρού τιτανίου και των περισσοτέρων κραμάτων τιτανίου με τις μεθόδους:

- συγκόλληση τόξου (arc)
- σημειακή συγκόλληση (Spot)
- συγκόλληση ραφής (seam)
- συγκόλληση αναφλέξεως (flash welding)
- συγκόλληση με πίεση (pressure)
- συγκόλληση τριβής (friction)

- συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων (electron beam method).

13.3 Προετοιμασία για την συγκόλληση

Μία καλή συγκόλληση τιτάνιου ξεκινά με καθαριότητα τόσο στην άμεση περιοχή της συγκόλλησης όσο και στο εργαστήριο. Ξένα υλικά που μολύνουν την συγκόλληση οδηγούν σε πορώδες και σε φτωχές ιδιότητες. Συνήθως επιφανειακά υπολείμματα όπως ξένες ενώσεις, οξείδια, γράσα, λιπαντικά, σκόνη και υπολείμματα από τροχό πρέπει να απομακρυνθούν πριν αρχίσει η συγκόλληση. Τα υπολείμματα από την μηχανουργική επεξεργασία απομακρύνονται προσεκτικά με ένα χημικό καθαριστικό (που χρησιμοποιείται για καθαρισμό μετάλλων) πριν την κατεργασία, παρ' όλα αυτά μπορεί να συμβεί ρύπανση επιφάνειας κατά την κατεργασία και τον σχηματισμό ιδιαίτερα εάν το μέταλλο έχει θερμανθεί.

Τα οξείδια της επιφάνειας που δημιουργούνται από διεργασίες σχηματισμού σε κανονική θέρμανση μπορούν να απομακρυνθούν μηχανικά ή χημικά.

Η λείανση, τόννευση ή (μηχανική κατεργασία) και η επεξεργασία με αμμοβολή, και άλλες τεχνικές όμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για να καθαριστούν μηχανικά άλλα χρησιμοποιούμενα μέταλλα έχουν χρησιμοποιηθεί συχνά για τον καθαρισμό του τιτάνιου.

13.3.1 Προστασία της συγκόλλησης

Το τηγμένο τιτάνιο απορροφά οξυγόνο και άζωτο από την ατμόσφαιρα, ακόμη και μικρές ποσότητες από αυτά τα στοιχεία μπορεί να δημιουργήσουν ευθραυστότητα στην συγκόλληση. Συνήθως για να υπάρξει μια επιτυχημένη συγκόλληση τιτάνιου, δεν πρέπει να υπάρχει αέρας στο εμπρόσθιο και στο οπίσθιο μέρος της περιοχής συγκόλλησης.

Στην συγκόλληση τόξου, αυτό επιτυγχάνεται με εκδίωξη του αέρα που περιβάλλει την περιοχή συγκόλλησης, από αδρανές αέριο όπως αργό και ήλιο.

Στην συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων ο αέρας εκδιώκεται με την δημιουργία κενού.

Στις μεθόδους αντίστασης πίεσης και ταχείας συγκόλλησης ο αέρας απωθείται λόγω της στενής επαφής, ανάμεσα στα τμήματα που πρόκειται να ενωθούν.

13.3.2 Χημικά διαλύματα καθαρισμού.

Για να απομακρυνθεί το οξείδιο που δημιουργείται σε θερμοκρασία κάτω από 1150 F, χρησιμοποιείται ένα χημικό διάλυμα που αποτελείται από 25 - 30% νιτρικό οξύ και 2 - 3% υδροφθορικό οξύ, αναμιγμένο με νερό. Για να απομακρυνθεί το στρώμα του οξειδίου που σχηματίζεται σε θερμοκρασίες πάνω από 1150 F, απαιτείται καθαρισμός με αμμοβολή ή διάλυμα καυστικού νατρίου ή διάφορα εμπορικά διαλύματα (όπως τα εμπορικά cirgo, kolene).

Τα σημεία εκείνα που δεν έχουν στρώμα οξειδίου χρειάζονται μόνο απολίπανση. Για αυτό το σκοπό μπορεί να χρησιμοποιηθεί αραιωμένο καυστικό διάλυμα, καθαρισμός με νερό ή με οινόπνευμα ή ακετόνη. Αποφεύγεται η χρήση χλωριούχων διαλυτών όπως ατμός τριχλωροαιθυλενίου, τα στρώματα που μπορεί να μείνουν από διαλυτικά αυτού του τύπου, μπορεί να προκαλέσουν ράγισμα σε κράματα υψηλής αντοχής, εάν το μέταλλο θερμανθεί μεταγενέστερα ή κατά την χρήση.

Όταν υπάρξει, επίσης, υπερβολική συγκέντρωση, χλωριόντων μπορεί επίσης να συμβάλλουν στη διαρραγή των στρωμάτων συγκόλλησης τιτάνιου υψηλής αντοχής και των ζωνών που έχουν επηρεαστεί από την θέρμανση. Συνήθως πρέπει να δοθεί προσοχή ώστε το νερό που θα χρησιμοποιηθεί στο καθαρισμό των τμημάτων τιτάνιου να έχει χαμηλή ποσότητα χλωριόντων.

Πρέπει να βεβαιώνεται κανείς ότι τα κοπτικά είναι καθαρά και κοφτερά. Βρώμικα εργαλεία κοπής είναι πιθανόν να μολύνουν κομμένες ή σκισμένες γωνίες και κατά συνέπεια να δημιουργήσουν πορώδες στην συγκόλληση.

Εάν δημιουργηθούν επιφανειακές διαταραχές θα πρέπει να απομακρυνθούν με καθαρή και κοφτερή λίμα.

13.4 Συγκόλληση τόξου TIG (τόξο Βολφραμίου) ή MIG (τόξο αερίου-μετάλλου).

Το εμπορικά καθαρό τιτάνιο και τα κράματα του μπορούν να συγκολληθούν με την μέθοδο τόξου, το ίδιο επιτυχημένα όπως άλλα μέταλλα με την προϋπόθεση ότι θα χρησιμοποιηθούν μεθοδολογίες TIG (τόξο Βολφραμίου) ή MIG (τόξο αερίου-μετάλλου).

13.4.1 Εξοπλισμός

Τα TIG και MIG περιλαμβάνουν εξοπλισμό όμοιο με αυτόν που χρησιμοποιείται για την συγκόλληση και των άλλων μετάλλων με τόξο, σε προστατευτικό περιβάλλον αδρανών αερίων, με την διαφορά ότι είναι αναγκαία περισσότερη προστασία αδρανών αερίων στην ζώνη συγκόλλησης.

Η πηγή ισχύος πρέπει να είναι εξοπλισμένη με μαγνητική επαφή που θα επιτρέπει την διακοπή του τόξου όταν το αδρανές αέριο ρέει ακόμη.

Έτσι γίνεται δυνατή η διατήρηση της βασικής ασπίδας προστασίας του αερίου μέχρι και μετά το τέλος της συγκόλλησης.

13.4.2 Εξοπλισμός MIG

Στην μέθοδο MIG χρησιμοποιείται συνεχές ρεύμα και αντίστροφη πολικότητα, η τροφοδοσία γενικά γίνεται από έναν ανορθωτή συνεχούς τάσεως, το ρεύμα, η τάση και οι επεκτάσεις των ηλεκτροδίων είναι αυξημένα σε σχέση με αυτά που χρησιμοποιούνται στην συγκόλληση σιδήρου και σε κράματα με βάση το νικέλιο.

13.4.3 Εξοπλισμός TIG

Η μέθοδος TIG χρησιμοποιεί ανορθωτή συνεχούς ρεύματος ή μηχανοκίνητη γεννήτρια με το ρεύμα και τη τάση να είναι παρόμοια με τα αντίστοιχα που χρησιμοποιούνται στην συγκόλληση σιδήρου και σε κράματα με βάση το νικέλιο.

13.4.4 Προστατευτικό στρώμα αερίου

Το προστατευτικό στρώμα αδρανούς αερίου της περιοχής συγκολλησεως πραγματοποιείται με διάφορους μεθόδους όπως χώρος γεμάτος με ειδικό αδρανές αέριο ή ένα προστατευτικό στρώμα για συγκόλληση σε ανοιχτό χώρο.

Το αργό ή το ήλιο, ή μίγμα αυτών των δύο αερίων αποτελεί επαρκές / κατάλληλο προστατευτικό στρώμα. Η σωστή επιλογή εξαρτάται από τον τύπο συγκόλλησης από τα μηχανήματα συγκόλλησης που χρησιμοποιούνται και το κόστος που συνεπάγεται.

Το αργό γενικά προτιμάται από το ήλιο γιατί είναι ευκολότερο στη χρήση και επίσης κρατά σε μεγάλο βαθμό σταθερή την τάση, για αυτό το αργό προτιμάται από το ήλιο στην χειροκίνητη συγκόλληση TIG. Σε αντίθεση με το ήλιο το οποίο είναι ευαίσθητο στις μεταβολές τάσης ανάλογα με το μήκος του τόξου, το αργό επιτρέπει στον συγκολλητή να αυξήσει ή να μειώσει την φλόγα του χωρίς υπολογίσιμη

μεταβολή στην τάση. Συνεπώς, η περιοχή που θερμαίνεται παραμένει σχετικά σταθερή, και ομοιογενής τήξη συνεχίζεται σ' όλο το μήκος της συγκόλλησης.

Παρ' όλα αυτά αυτή η μεγαλύτερη ευαισθησία στις αλλαγές τάσεως δίνει στο ήλιο ένα αποφασιστικό πλεονέκτημα σε σχέση με το αργό όταν χρησιμοποιούνται αυτόματοι έλεγχοι τάσεως. Η μεγαλύτερη ευαισθησία του ήλιου στην αλλαγή τάσης επιτρέπει την τροφοδότηση σήματος σε κινητήρα που αυτόματα αυξάνει ή ελαττώνει την απόσταση του ηλεκτροδίου και να προσαρμόζεται σε αλλαγές στο μήκος του τόξου. Επομένως είναι δυνατόν να διατηρηθεί σταθερή τάση κατά τη διάρκεια της συνεχούς κινήσεως του τόξου συγκόλλησης, πάνω από τη γραμμή συγκόλλησης.

13.4.5 Συγκόλληση σε ανοιχτό χώρο

Όταν οι συγκολλήσεις γίνονται σε λεπτά φύλλα σε σχετικά χαμηλές ταχύτατες το αδρανές αέριο μπορεί να δημιουργήσει επαρκές προστατευτικό στρώμα για το τόξο συγκόλλησης. Αυτό επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας μεγαλύτερο στόμιο αερίου στο τόξο συγκόλλησης και έναν αναλογικά ψηλότερο ρυθμό ροής από αυτόν που απαιτείται σ' άλλα μέταλλα .

Αλλά για πιο βαριά τμήματα ή για πιο γρήγορες ταχύτητες συγκόλλησης, ένα συρόμενο προστατευτικό στρώμα απαιτείται για να προστατέψει την συγκόλληση καθώς κινείται. Όταν η παροχή θερμότητας είναι αρκετά υψηλή ώστε να θερμαίνει το "πατρικό" μέταλλο μπροστά από το τόξο είναι επίσης απαραίτητα να εξασφαλίσει προστασία μπροστά από την συγκόλληση.

Όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια- ράβδοι σε συνδυασμό με συγκόλληση TIG είναι επίσης απαραίτητο να εξασφαλιστεί προστατευτικό στρώμα μπροστά από το τόξο συγκόλλησης ώστε να αποφευχθεί μόλυνση του ζεστού άκρου της ράβδου του ηλεκτροδίου.

Ο συγκολλητής πρέπει να χειρίζεται προσεκτικά Το ζεστό άκρο της ράβδου έτσι που να κρατιέται μέσα στην προστασία του στρώματος του αδρανούς αερίου.

Επίσης να καθαρίζεται το ηλεκτρόδιο για να αποφεύγεται η μόλυνση της συγκόλλησης. Εάν το ζεστό άκρο της ράβδου του ηλεκτροδίου έχει εκτεθεί στον αέρα και έχει χρώμα οξειδίου είναι καλή ιδέα να καθορίζεται το άκρο πριν αρχίσει η συγκόλληση. Αυτό διώχνει κάθε υποψία ότι το ηλεκτρόδιο θα μολύνει το εναπόθεμα της συγκόλλησης.

13.4.6 Συρόμενα προστατευτικά στρώματα.

Τα συρόμενα προστατευτικά στρώματα πρέπει να σχεδιαστούν ώστε να προσφέρουν προστασία για την συγκόλληση χωρίς να προκαλούν στροβιλισμό που θα μπορούσε να εγκλωβίσει αέρα στην καλυμμένη περιοχή.

13.4.7 Σχέδιο αρμού

Οι μορφές ένωσης για την συγκόλληση τιτανίου είναι ουσιαστικά παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται για συγκόλληση τόξου άλλων μετάλλων, όλοι οι κανόνες καθαρισμού και προετοιμασίας γωνίας πρέπει να ληφθούν υπόψη όταν προετοιμάζεται ο αρμός για συγκόλληση.

Το σχέδιο του αρμού θα πρέπει να επιτρέπει την ύπαρξη προστατευτικού στρώματος και στις δύο μεριές και να εκδιώχνει τον αέρα από μέρη του αρμού που φτάνουν σε θερμοκρασίες 1000 F ή και παραπάνω.

13.4.8 Έλεγχος

Μια Δοκιμή κάμψης είναι η μέθοδος που μπορεί να κανείς για να κάνει μια εκτίμηση στην απόδοση του προστατευτικού στρώματος.

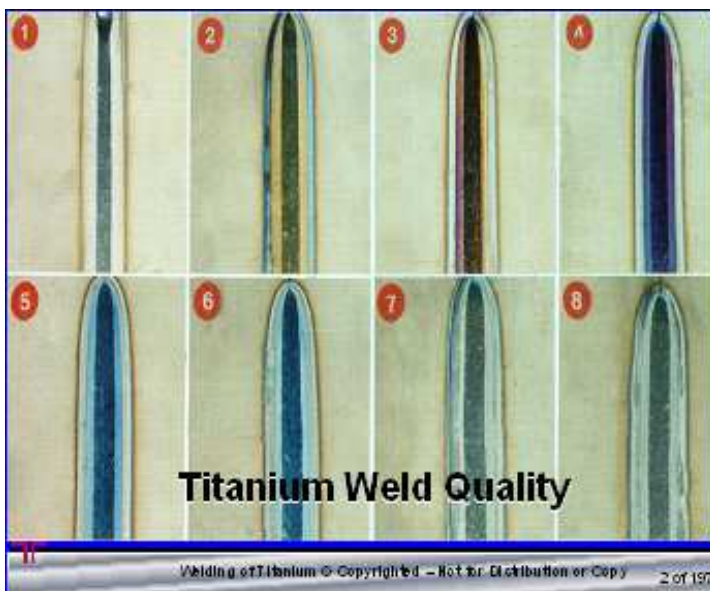
Για παράδειγμα αν οι συνθήκες (καταστάσεις) του προστατευτικού στρώματος είναι κατάλληλες είναι δυνατόν να λυγίσει ένας συγκολλημένος αρμός από εμπορικό καθαρό κράμα τιτάνιου γύρω από έναν άξονα με ακτίνα γύρω στις 3 με 4 φορές το πάχος του φύλλου.

Στο παρακάτω πίνακα θα δούμε την ελάχιστη ακτίνα λυγίσματος για διάφορα κράματα τιτάνιου.

Alloy		Weld Bend Radius*
TIMETAL	ASTM Grade	
35A	1	2T
50A	2	3T
65A	3	4T
75A	4	4T
6-4	5	10T
50A .15Pd	7	3T
50A .05Pd	16	3T
35A .15Pd	11	2T
35A .05Pd	17	2T
Code 12	12	5T

Ο οπτικός έλεγχος είναι ακόμη η μόνη μη καταστρεπτική δοκιμή για την εκτίμηση του προστατευτικού στρώματος, Η εμφάνιση της επιφάνειας μπορεί να είναι παραπλανητική και δεν προσφέρεται για να κριθεί με ασφάλεια εάν υπάρχει επιμόλυνση της συγκόλλησης . Ο έλεγχος της επιφάνειας χρησιμοποιείται πιο συχνά σε συνδυασμό με την δοκιμή κάμψης σε συγκολλημένα δείγματα Έτσι , χρησιμοποιούνται οι επόμενες χρωματικές αναφορές για να καθορισθεί η ποιότητα συγκόλλησης.

13.4.9 Τα χρώματα συγκόλλησης και η ερμηνεία τους.



Ασημένιο	Αστραφτερό σαν καινούργιο νόμισμα, υποδηλώνει σωστό προστατευτικό στρώμα και όχι μολυσμένη συγκόλληση
Αχυρόχρωμο	Ελαφρό κίτρινο προς χρυσό , δείκτης συγκόλλησης

	μικρότερης ευπλαστότητας
Μπλέ /μώβ	Χαμηλή ευπλαστότητα , δεν συνίσταται για εφαρμογές με τάσεις
Γκρίζο (σαν σκόνη)	Μη αποδεκτό

13.4.10 Άρση τάσεων

Τα συνήθως χαμηλών αντοχών κράματα δεν απαιτούν άρση τάσεων. Απαιτείται συχνά σε κράματα με υψηλές αντοχές. Στα κράματα Α (άλφα) που περιέχουν τους εμπορικά καθαρούς βαθμούς τιτανίου οι τάσεις μπορεί να αρθούν στους 1000 F σε 1/2 με 4 ώρες. Στα κράματα Αλφα-βητα συγκολλημένα σε συνθήκες ανόπτησης αλλά χωρίς θερμική επεξεργασία οι τάσεις μπορούν να αρθούν μεταγενέστερα.

13.5 Συγκόλληση ραφής και σημειακή συγκόλληση

Το τιτάνιο θεωρείται ότι συγκολλείται σε ραφή και σημείο πιο εύκολα από το αλουμίνιο και μερικούς ανθρακούχους χάλυβες.

13.5.1 Εξοπλισμός

Τα ίδια μηχανήματα για συγκόλληση σημείου και ραφής ανοξείδωτου σιδήρου μπορεί να προσαρμοστούν για συγκόλληση ραφής και σημείου, που δεν χρειάζεται αδρανές αέριο για δύο βασικούς λόγους: Η πίεση ανάμεσα στις δύο επιφάνειες που πρόκειται να συγκολληθούν διώχνει τον αέρα, και υπάρχει μικρή χρονική διάρκεια του κύκλου συγκόλλησης. Τα υλικά ηλεκτροδίων ακολουθούν τις συστάσεις της RWMA (Resistance Welding Manufacturing Alliance) 2 και 3 κραμάτων.

13.5.2 Καθαρισμός

Όπως στην περίπτωση της συγκόλλησης του τιτανίου με τόξου είναι βασικός κανόνας, η καθαριότητα των επιφανειών συγκόλλησης σημείου και ραφής.

Η μορφή ένωσης για το τιτάνιο μπορεί να είναι όμοια μ' αυτές που χρησιμοποιούνται και στο σίδηρο.

Κατά την διάρκεια της συγκόλλησης σχηματίζεται ένα φιλμ οξειδίου στις δύο επιφάνειες που ακουμπούν. Αν οι σημειακές συγκολλήσεις είναι πολύ κοντά ή μια με την άλλη θα διαλύσουν το φιλμ οξειδίου και θα προκαλέσουν ψαθυροποίηση. Στην συγκόλληση ραφής, η ταχύτητα της συνεχούς συγκόλλησης και πίεσης προφυλάσσει από την δημιουργία φιλμ μπροστά από την συγκόλληση.

13.6 Ταχεία συγκόλληση –συγκόλληση αναφλέξεως

Η ταχεία συγκόλληση ή (αναφλέξεως) που γίνεται ή εκτελείται σωστά παράγει εύπλαστες, και με γερή αντοχή συγκολλήσεις. Οι τεχνικές συγκολλήσεις για το τιτάνιο είναι πανομοιότυπες με αυτές που χρησιμοποιούνται για άλλα μέταλλα.

Τα δύο κομμάτια που πρόκειται να συγκολληθούν στερεώνονται στις υποδοχές της καλίμπρας καθώς περνά ρεύμα από τα κομμάτια, γίνεται επαφή, εφαρμόζεται πίεση στην προέκταση και συμπιέζεται το λυωμένο μέταλλο.

Η πίεση επί των συγκολλούμενων κομματιών (upsetting pressure) παραμένει σταθερή μέχρι να κρυσώσει το μέταλλο, ενώ το ρεύμα ελαττώνεται και τελικά διακόπτεται. Γενικά δεν χρειάζεται προστατευτικό στρώμα αερίου. Εξαιρέσεις στον κανόνα αυτό υπάρχουν όταν συγκολλούνται μεγάλα κομμάτια , ή περίπλοκα ή κοίλα σχήματα. Αυτού του τύπου η συγκόλληση έχει ένα ειδικό πλεονέκτημα,

όταν το συγκολλημένο κομμάτι πρόκειται να θερμανθεί, το μέταλλο δουλεύεται εν θερμώ κατά την διάρκεια της εφαρμογής της πίεσης

13.7 Συγκόλληση με πίεση (pressure)

Υπάρχουν δύο βασικές διαφορές ανάμεσα στην συγκόλληση τιτανίου με πίεση και στην συγκόλληση αναφλέξεως (ή ταχεία συγκόλληση). Πρώτα φλόγα οξυακετυλενίου ή ένα επαγωγικό πηνίο. δημιουργεί θέρμανση. αντί για του τόξου και δεύτερον η συγκόλληση δεν απαιτεί τήξη μετάλλου. Αντί αυτού, εφαρμόζεται θέρμανση στο μέταλλο μέχρι να φτάσει σε ένα στάδιο πλαστικής παραμόρφωσης και τότε τα κομμάτια συγκολλούνται μαζί υπό την εξασκούμενη πίεση .

Συνήθως δεν απαιτείται προστατευτικό στρώμα αερίου, παρ' όλα αυτά, εάν το τμήμα που πρόκειται να συγκολληθεί είναι κοίλο, το εσωτερικό μπορεί να απαιτεί προστατευτικό στρώμα για να μην επιτρέψει την επιμόλυνση.

Η προσεκτική προετοιμασία του υλικού είναι πολύ σημαντική για επιτυχή συγκόλληση με πίεση. Οι ενωμένες πλευρές πρέπει να είναι επεξεργασμένες σωστά, ώστε να σιγουρεύουν τέλεια ευθυγράμμιση. Ο βαθμός πίεσης που διατηρείται κατά την διάρκεια του κύκλου συγκόλλησης εξαρτάται από το χρόνο θερμοκρασίας και κράμα.

13.8 Συγκόλληση τριβής (friction welding)

Η συγκόλληση δια τριβής είναι μια κατεργασία κατά την οποία η θερμότητα που απαιτείται για την ένωση δύο τεμαχίων παρέχεται στο σύστημα από την απ' ευθείας μετατροπή μηχανικής ενέργειας σε θερμική πάνω στις προς συγκόλληση επιφάνειες. Η μετατροπή αυτή λαμβάνει χώρα κατά τη συνεχή κίνηση (περιστροφική ή παλινδρομική) του ενός εκ των δύο τεμαχίων ενώ έρχεται σταδιακά σε επαφή με το ακίνητο στέλεχος του δεύτερου τεμαχίου είτε υπό σταθερή είτε υπό αυξανόμενη πίεση. Οι δυνάμεις τριβής που αναπτύσσονται επί των δύο επιφανειών αυξάνουν σημαντικά τη θερμοκρασία των δύο τεμαχίων στην περιοχή της κατεργασίας. Η συγκόλληση επιτυγχάνεται λόγω της εφαρμογής της πίεσης επί των τεμαχίων όταν η παραπάνω θερμικά επηρεαζόμενη ζώνη (ΘΜΕΖ) βρίσκεται στην πλαστική περιοχή. Η θερμοκρασία κατά την οποία επιτυγχάνεται η συγκόλληση είναι χαμηλότερη του σημείου τήξης του υλικού του εκάστοτε τεμαχίου.

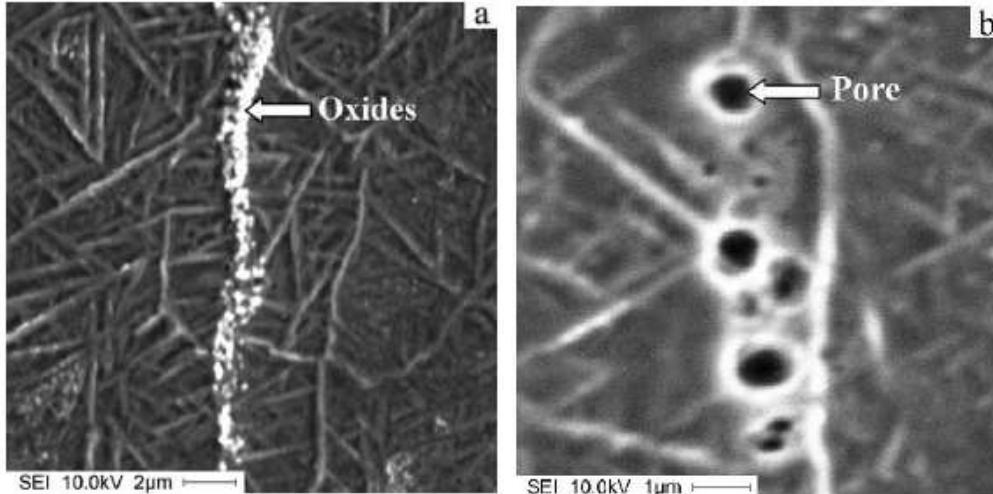
13.8.1 Πλεονεκτήματα

Χαρακτηριστικά πλεονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι:

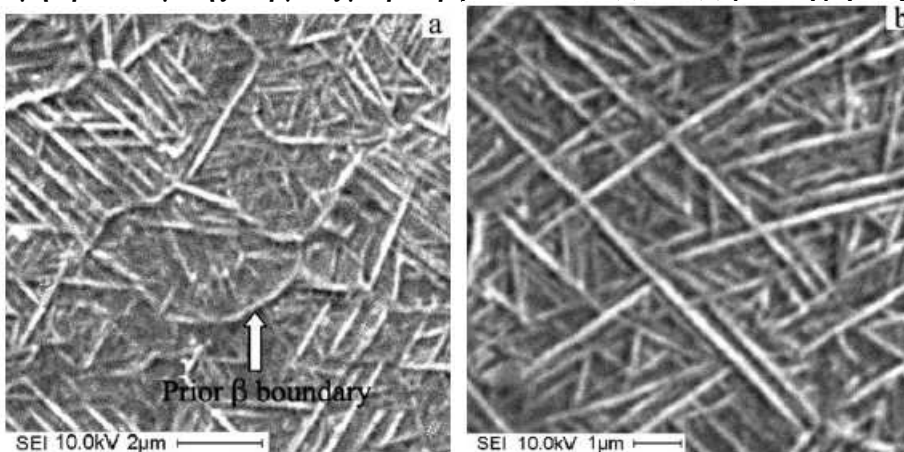
- Δεν απαιτείται ιδιαίτερη προστασία των περιοχών συγκόλλησης κατά την κατεργασία όπως π.χ. παρουσία ατμόσφαιρας αδρανούς αερίου.
- Παρουσιάζεται χαμηλή κατανάλωση ηλεκτρικής ισχύος σε σχέση με τις άλλες συμβατικές μεθόδους συγκόλλησης π.χ. ηλεκτρικού τόξου.
- Δεν υπάρχουν απόβλητα και καπνοί που εμφανίζονται σε αντίστοιχες συμβατικές κατεργασίες.
- Είναι δυνατόν να συγκολληθούν πληθώρα σιδηρούχων και μη κραμάτων όπως επίσης μέταλλα με πολύ διαφορετικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Επιπλέον είναι δυνατή η συγκόλληση μετάλλων τα οποία δύσκολα συγκολλούνται με τις παραδοσιακές μεθόδους συγκόλλησης λόγω της δημιουργίας εύθραυστων ή ψαθυρών ενώσεων.
- Η θερμικά επηρεαζόμενη ζώνη παραμένει σχετικά μικρή.
- Η μέθοδος είναι ευκόλως αυτοματοποιήσιμη. Επίσης και ο έλεγχος των παραμέτρων της κατεργασίας κατά τη διάρκεια αυτής είναι σχετικά απλός.

Περιορισμοί που τίθενται κατά την κατεργασία έγκεινται στο ότι:

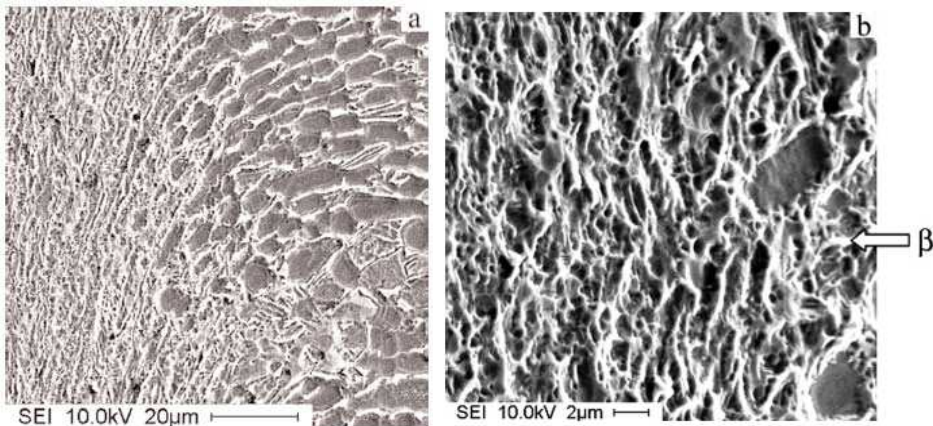
- Τα προς συγκόλληση τεμάχια θα πρέπει να είναι σε θέση να αντέξουν τα μηχανικά φορτία της κατεργασίας, όπως οι ροπές και οι αξονικές δυνάμεις.
- Υπάρχουν περιορισμοί σε σχέση με τη γεωμετρία της διατομής των προς συγκόλληση τεμαχίων.



Εικόνα 15 (a) και (b): Χαρακτηριστικά ελαττώματα που παρατηρήθηκαν κατά μήκος της γραμμής συγκόλλησης για τιμή προσδιδόμενης ενέργειας μικρότερη από 2.4 kW (a) και (b) μείωση μήκους μικρότερη των 2 mm.



Εικόνα 16 (a) και (b): Εικόνα του πυρήνα συγκόλλησης του κράματος Ti-6Al-4V μέσω ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Απεικονίζονται: (a) οι μετασχηματισμένοι κόκκοι της β φάσης οι οποίοι παρουσιάζουν (b) βελονοειδή μικροδομή τύπου Widmanstatten.



Εικόνα 17 (a) και (b): Η μικροδομή της ΘΜΕΖ. Οι κόκκοι των φάσεων έχουν παραμορφωθεί και ο προσανατολισμός τους ύστερα από την διαδικασία της συγκόλλησης έχει μεταβληθεί (a). Οι κόκκοι της φάσης β κοντά στην συνοριακή περιοχή με τον πυρήνα συγκόλλησης έχουν τεμαχιστεί λόγω της επιβαλλόμενης πίεσης και της ταχύτατης κίνησης του παλινδρομούτος τεμαχίου.

13.8.2 Έλεγχος ποιότητας συγκόλλησης

Μια επιτυχής – ισχυρή συγκόλληση καταδεικνύεται από την αποβολή υλικού και από τις δύο πλευρές των τεμαχίων, την παράλληλη και την κάθετη ως προς την διεύθυνση της παλινδρομικής κίνησης. Όπως είναι αναμενόμενο η ποσότητα του υλικού που αποβάλλεται στην πλευρά που είναι παράλληλη με την διεύθυνση της κίνησης είναι μεγαλύτερη από αυτήν που σχηματίζεται εκτός της πλευράς που είναι κάθετη ως προς την κίνηση. Η εξώθηση του υλικού πραγματοποιείται κατά τη στιγμή που το κινούμενο τεμάχιο διέρχεται από το μέσο της απόστασης που ορίζουν οι δύο ακραίες θέσεις της ταλάντωσης. Αυτό συμβαίνει γιατί τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή η ταχύτητα κίνησης αποκτά την μέγιστη τιμή της και ως εκ τούτου η παραγόμενη εκ τριβής θερμότητα είναι επίσης η μέγιστη δυνατή, με αποτέλεσμα, τη στιγμιαία αύξηση της θερμοκρασίας και τη διαρροή μεγαλύτερης μάζας υλικού. Το υλικό που αποβάλλεται από τα άκρα δεν παρουσιάζει σταθερό πάχος αλλά έχει κυματοειδή μορφή. Η μορφή του υλικού που αποβάλλεται από την κάθετη της κίνησης πλευρά έχει επίσης κυματοειδή μορφή. Εφ' όσον κατά τη διεύθυνση αυτή δεν υπάρχει κίνηση, είναι δυνατόν να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι η μείωση του μήκος είναι μια βηματική διαδικασία, κατά την οποία, το υλικό πλαστικοποιείται και αποβάλλεται όχι συνεχώς, αλλά, υπό μια μορφή που μπορεί να προσομοιωθεί με περιοδικούς παλμούς, γεγονός που συντελεί στον περιορισμό της θερμικά επηρεασμένης ζώνης κοντά στην επιφάνεια επαφής.

13.9 Συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων (EBW)

Η συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την συγκόλληση όλων σχεδόν των μετάλλων, χωρίς προστατευτικά αέρια, συλλίπασμα ή πρόσθετο υλικό (filler material). Χρησιμοποιείται για πάχος μετάλλου μέχρι 150 mm (6 in) με ταχύτητα συγκόλλησης που δύναται να φτάσει, ανάλογα με τον εξοπλισμό, τα 12 m/min. Οι συνήθεις εφαρμογές αφορούν συγκολλήσεις πάχους 0,1-30 mm.

Η ποιότητα της συγκόλλησης που επιτυγχάνεται με τη μέθοδο EBW είναι πολύ καλή, με μικρή ΘΜΕΖ και λόγο βάθος προς πλάτος συγκόλλησης 10-30. Άλλα πλεονεκτήματα είναι η μεγάλη καθαρότητα της ραφής και οι μικρές παραμορφώσεις των μετάλλων γύρω από την ζώνη συγκόλλησης, η δυνατότητα πρόσβασης σε «δύσκολες» θέσεις συγκόλλησης και η εύκολη αλλαγή των παραμέτρων κατά των εξέλιξη της διαδικασίας.

Οι παράμετροι συγκόλλησης, όπως η ένταση, η διάμετρος και η εστίαση της δέσμης καθώς και η πίεση στη θέση συγκόλλησης και η ταχύτητα συγκόλλησης ρυθμίζονται στις σύγχρονες διατάξεις μέσω μικροϋπολογιστών. Η μέθοδος έχει ευρείες εφαρμογές στην αεροναυπηγική, την ηλεκτρονική και την

πυρηνική βιομηχανία ενώ η χρήση της επεκτείνεται και στην αυτοκινητοβιομηχανία. Επισημαίνεται ότι ο εξοπλισμός EBW παράγει ακτίνες -x, και κατά συνέπεια τίθεται θέμα αυστηρής συντήρησης και έλεγχου του εξοπλισμού και λήψη μέτρων ακτινοπροστασίας.

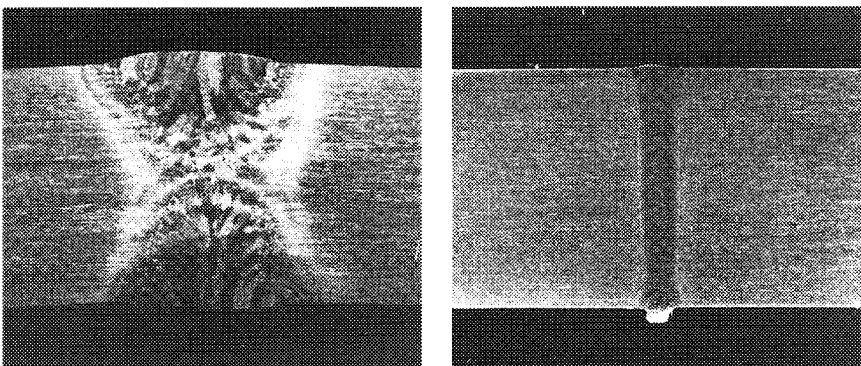
13.10 Πλεονεκτήματα της συγκόλλησης με δέσμη ηλεκτρονίων σε σχέση με τη συγκόλληση τόξου

Η συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων έχει ιδιαίτερα πλεονεκτήματα για ενώσεις τιτανίου όπου απαιτούνται ιδιαίτερα ψηλές προδιαγραφές συγκόλλησης και καθαρότητας. Επειδή αυτός ο τύπος συγκόλλησης γίνεται σε υψηλό κενό, αποτρέπεται η ατμοσφαιρική μόλυνση της συγκόλλησης. Η θερμότητα παρέχεται από τη ροή ηλεκτρονίων μεγάλης πυκνότητας

Η αδυναμία μιας συγκόλλησης τόξου να επιτύχει μεγάλη διείσδυση στην περιοχή τήξεως είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη σχετικά χαμηλή συγκέντρωση ισχύος. Για τις μεθόδους συγκόλλησης δέσμης – συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων (EBW) και συγκόλληση με ακτίνα LASER (LBW) – η συγκέντρωση ισχύος είναι κατά αρκετές τάξεις μεγέθους υψηλότερη. Αυτό επιτρέπει στη δέσμη όχι μόνο να τήξει το υλικό, αλλά ταυτόχρονα να προκαλεί ατμοποίηση του υγρού μετάλλου, η δε πίεση των ατμών δημιουργεί μία τρομακτική συμπίεση του υγρού μετάλλου συγκόλλησης, επιτρέποντας στη δέσμη να διεισδύσει σε βάθος. Για τις μεθόδους συγκόλλησης δέσμης ο λόγος βάθους προς εύρος συγκόλλησης είναι συνήθως μεγαλύτερος από 3:1 και συχνά φθάνει έως 30:1 με ένα τυπικό εύρος συγκόλλησης της τάξης των 1 έως 3 χιλιοστών, ακόμα και σε υλικό με 25 χιλιοστά πάχος.

Η δραστική ελάττωση του πλάτους της ζώνης τήξεως σε σύγκριση με μία συγκόλληση τόξου προσδίδει πολλά πλεονεκτήματα, μεταξύ των οποίων αισθητά μικρότερες παραμορφώσεις και εναπομένουσες τάσεις, ελαχιστοποιημένη θερμική διατάραξη του υλικού και τη δυνατότητα για συγκολλήσεις με υψηλή ταχύτητα και με χαμηλά όρια εναπόθεσης θερμότητας. Συνήθως η συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων εκτελείται σε θάλαμο κενού με πίεση μεταξύ 10^{-4} mbar και 10^{-2} mbar. Αν και η μέθοδος είναι αρκετά διαδεδομένη, το κόστος προμήθειας ενός θαλάμου κενού με τον αντλητικό του εξοπλισμό αυξάνει πολύ σημαντικά το κόστος εγκατάστασης, καθώς και τα τρέχοντα έξοδα.

Από την άλλη πλευρά, η συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων εφαρμόζεται συνήθως σε περιοχές παχών από 0,1 έως 25 χιλιοστά, ώστε να παρέχει αρκετή ισχύ δέσμης, έχει όμως ουσιαστικά τη δυνατότητα να παράγει, με ένα πάσσο, συγκολλήσεις διείσδυσης άνω των 150 χιλ. σε χαλκό, 300 χιλ. σε χάλυβα και 500 χιλ. σε ελαφρά κράματα. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται ευρέως στις αεροπορικές, πυρηνικές εγκαταστάσεις, αυτοκινητοβιομηχανίες, καθώς και σε βιομηχανίες ηλεκτρονικού υλικού, όπου ο θάλαμος παρέχει ένα περιβάλλον απαλλαγμένο ουσιαστικά από οξυγόνο.



Εικόνα 18 Σύγκριση συγκολλήσεων σε Ti-6Al-4V ΑΡΙΣΤΕΡΑ TIG ΔΕΞΙΑ EBW

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 14^ο

14 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ Α,Β,Α+Β ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΥΤΟΚΙΝΗΤΟΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

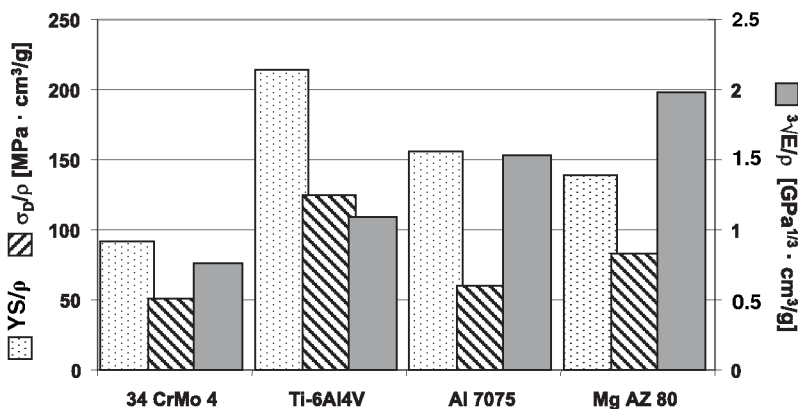
14.1 Εισαγωγή

Στα μέσα της δεκαετίας του 1950, το τιτάνιο είχε ήδη χρησιμοποιηθεί στην αυτοκινητοβιομηχανία. Το στροβιλοκίνητο, πειραματικό όχημα της General Motors, η Titanium Firebird II, είχε αμάξωμα κατασκευασμένο αμιγώς από τιτάνιο.



Εικόνα 19 η Titanium Firebird II

Το όχημα, το οποίο δεν μπήκε ποτέ στην παραγωγή, παρέμεινε το μόνο αυτοκίνητο με αμάξωμα τιτανίου, εκτός βέβαια αγωνιστικά αυτοκίνητα υψηλής ταχύτητας για ρεκορ ταχύτητας στο έδαφος που αναπτύχθηκαν αργότερα, τα οποία –αναγκαστικά– χρειάζονταν προστασία για την θερμοκρασία από τις αεροδυναμικές τριβές και την επακόλουθη θέρμανση.



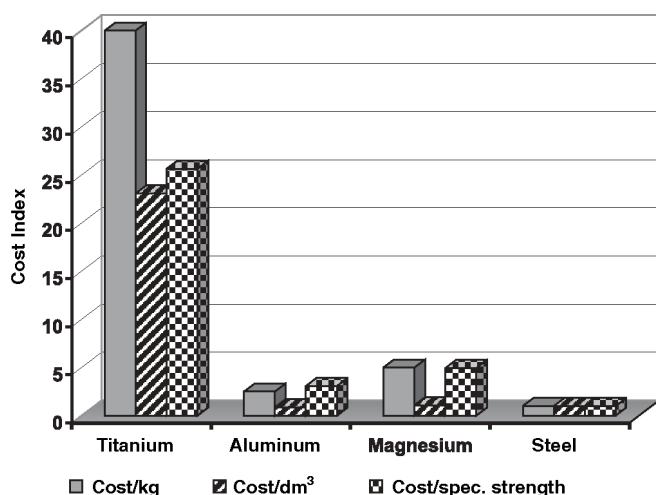
Σχήμα 28 Σύγκριση μηχανικών ιδιοτήτων (αντοχή σε τάση-Yield Strength, αντοχή σε κόπωση -Fatigue Strength, μέτρο του Young) για χάλυβα, α+β κράμα τιτανίου, κράμα αλουμινίου, κράμα μαγνησίου.

14.2 Η επίδραση του κόστους

Από τότε, ωστόσο, είναι σταθερός ο στόχος της βιομηχανίας τιτανίου να διεισδύσει στην μαζική αγορά της αυτοκινητοβιομηχανίας, ακόμη και αν ήταν μόνο μέσω εξειδικευμένων προϊόντων. Η αυξανόμενη ζήτηση για καύσιμα και φιλικά προς το περιβάλλον αυτοκίνητα απαιτεί μειωμένο βάρος με ταυτόχρονη βελτίωση των επιδόσεων. Τα κράματα τιτανίου, με υψηλή ειδική αντοχή και την εξαιρετική αντοχή στη

διάβρωση , είναι πρωταρχική επιλογή στα υλικά . Η υψηλότερη τιμή του τιτανίου έχει , όμως , αποδειχθεί ότι είναι το σημαντικό εμπόδιο για την ευρεία διάδοση αυτοκινητοβιομηχανία . Αρχικά η χρήση περιοριζόταν στην αγωνιστική και υψηλών επιδόσεων спор αυτοκίνητα , όπως αγωνιστικά αυτοκίνητα Φόρμουλα 1, αγωνιστικές μοτοσυκλέτες, καθώς και high-end αυτοκίνητα , όπως η Ferrari . Η αυτοκινητοβιομηχανία μπορεί να χρησιμοποιήσει το τιτάνιο και τα κράματά του σε μια ευρεία κλίμακα, κατασκευάζοντας διάφορα εξαρτήματα. Από τιτάνιο μπορούν να κατασκευαστούν εξαρτήματα και μέρη των αυτοκινήτων όπως είναι τα ελατήρια των αναρτήσεων, διάφορα μέρη του σκελετού, στροφείς στο σύστημα πέδησης, ενισχύσεις στους προφυλακτήρες, σιλανσιέ, κινητήριους άξονες κ.α. Ακόμα το τιτάνιο αποδεικνύεται ως αξιόπιστο υλικό και για τα μέρη που απαρτίζουν τη μηχανή ενός αυτοκινήτου. Έτσι μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή τροχών σε στροβιλοσυμπιεστές, στις βαλβίδες εισαγωγής - εξαγωγής αέρα - καυσίμου, σε συνδετικές ράβδους, στις κεφαλές των εμβόλων των μηχανών, βραχίονες παλινδρόμησης, εκκεντροφόρους άξονες και σε ελατήρια βαλβίδων.

Παρ' όλα αυτά δεν αποτελεί την πρώτη επιλογή στην αυτοκινητοβιομηχανία του μεγάλου κόστους που απαιτείται για την παραγωγή του.



Σχήμα 29 ανηγμένα κόστη για το τιτάνιο σε σύγκριση με αλουμίνιο, μαγνήσιο , χάλυβα (χάλυβαςl = 1).

Ωστόσο συντελείται πρόοδος προς την κατεύθυνση της επίτευξης χαμηλότερου κόστους για την αποτελεσματική εισαγωγή του τιτανίου σε οχήματα για τη μαζική αγορά. Οι κορυφαίες εφαρμογές είναι ελατήρια ψυχρής διέλασης κατασκευασμένα από β κράμα χαμηλού κόστους, και τα συστήματα εξάτμισης που κατασκευάζεται από εμπορικά καθαρό τιτάνιο. Αυτές οι δύο κατηγορίες κατασκευάζονται επί του παρόντος, χρησιμοποιώντας μεθόδους και εργαλεία σχεδιασμένα για παραγωγή εξαρτημάτων χάλυβα..

Οι προμηθευτές και κατασκευαστές εξετάζουν το συνολικό κόστος του συστήματος, και ενώ ο κλάδος τιτανίου εργάζεται για την ανάπτυξη κραμάτων με χαμηλό κόστος, είναι σαφές ότι το λιγότερο ακριβό κράμα από μόνο του δεν θα εγγυηθεί μια επιτυχημένη εφαρμογή, αλλά μια ανταγωνιστική τιμή ενός εξαρτήματος τιτανίου μπορεί , ως εκ τούτου, θα πρέπει να υιοθετηθούν μέθοδοι χαμηλού κόστους κατασκευής για τα μέρη από τιτάνιο. Σε συνεργασία με τους σχεδιαστές αυτοκινήτων, η βιομηχανία του τιτανίου παρακολουθεί συνεχώς την ανάλυση κόστους-οφέλους από τη χρήση του τιτανίου, με σκοπό την παρακολούθηση των εξελίξεων σε όλα τα ζητήματα του σχεδιασμού και της παραγωγής, προκειμένου να μειώσουν το σχετικό κόστος.

Στους παραγωγούς αυτοκινήτων, το στυλ και τις επιδόσεις παραμένουν βασικοί παράγοντες για τις πωλήσεις, αλλά συνυπολογίζεται τώρα και η περιβαλλοντική συνείδηση των πελατών με ολοένα καλύτερη μόρφωση και κοινωνική συνείδηση που θέλουν όχι μόνο τα παραπάνω αλλά και μεγαλύτερη ασφάλεια, ελάχιστο θόρυβο, τη μέγιστη οικονομία καυσίμου και τη συνεχιζόμενη μείωση των επιβλαβών εκπομπών. Καθώς οι απαιτήσεις αυξάνονται για περισσότερο αποδοτικά και φιλικά προς το περιβάλλον αυτοκίνητα, το χάσμα μεταξύ της οικονομικής προσιτότητας και του κόστους μειώνεται και έτσι περισσότερες βελτιώσεις ενσωματώνονται σε μηχανές, αναρτήσεις και το αμάξωμα. Η αύξηση στο κόστος των καυσίμων μπορεί να χρησιμεύσει για να επιταχύνει αυτή τη διαδικασία, επιτρέποντας ταυτόχρονα περισσότερα χρήματα να δαπανηθούν για την αντίσταση στη διάβρωση, το βάρος και την εξοικονόμηση καυσίμων.

14.3 Εφαρμογές

14.3.1 Ελατήρια βαλβίδων κινητήρα

Μοναδικό ανάμεσα στα κράματα που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία, το τιτάνιο διαθέτει την αντοχή δύναμη, την πυκνότητα και το μέτρο αλαστικότητας προκειμένου να καταστεί το «ιδανικό» ελατήριο για σχεδόν κάθε εφαρμογή. Το κλειδί για την επιτυχή σχεδιασμό ενός ελατηρίου είναι να βελτιστοποιήσει την εξοικονόμηση βάρους και χώρου. Ελατήρια τιτανίου είναι μικρότερα και συνήθως 60-70% ελαφρύτερα από αντίστοιχα χάλυβα. Αρκετοί σχεδιασμοί μελλοντικών μοντέλων, έχουν περιορισμούς στο χώρο που δεν μπορούν να καλυφθούν με ατσάλινα ελατήρια.

Το βάρος που μπορεί να αναληφθεί από ένα ελατήριο για ένα δεδομένο φορτίο και ο ρυθμός ελατηρίου είναι ανάλογο με το γινόμενο του συντελεστή και την πυκνότητα του κράματος διαιρούμενο με το τετράγωνο της επιτρεπόμενης τάσης διάτμησης. Όταν χρησιμοποιείται το τιτάνιο το βάρος ελαχιστοποιείται λόγω του χαμηλού συντελεστή διάτμησης του και την πυκνότητα σε συνδυασμό με υψηλή επιτρεπόμενη τάση. Ταυτόχρονα, η συμπίεση του ελατηρίου είναι αντιστρόφως ανάλογη προς συντελεστή διάτμησης και είναι επομένως υψηλή για τιτάνιο, έτσι ώστε να απαιτούνται λιγότερες σπείρες, επιτρέποντας τη μείωση του ελεύθερου ύψους (κατά 50-80% ενός συγκρίσιμου ελατηρίου χάλυβα), με την περαιτέρω μείωση του βάρους και υψηλότερη συχνότητα απόσβεσης.

Τα ελατήρια βαλβίδων αποτελούν, επίσης, πράγματι ένα ελκυστικό πεδίο για το τιτάνιο σε μηχανές αυτοκινήτων μαζική παραγωγής. Η δυνατότητα για τη μείωση του συνολικού ύψους του κινητήρα προσφέρει ένα πλεονέκτημα όταν ο χώρος είναι περιορισμένος. Σε συνδυασμό με βαλβίδες τιτανίου και ασφάλειες βαλβίδων είναι δυνατή η περαιτέρω εξοικονόμηση. Εναλλακτικά, το τιτάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς αύξηση βάρους για να αυξηθεί η φόρτιση των ελατηρίων και να επιτρέψει μια πιο γρήγορη κίνηση της βαλβίδας και με αυτό τον τρόπο περισσότερες στροφές στο κινητήρα. Η χρήση χαμηλότερων φορτίσεων στα ελατήρια σε συνδυασμό με ελαφρύτερα βαλβίδες μειώνει την τριβή του συστήματος βαλβίδας, που είναι τυπικά περίπου 20-25 % της αθροιστικά υπολογιζόμενης μηχανικής τριβής του κινητήρα. Η μείωση της τριβής χωρίς συμβιβασμούς στην απόδοση ισχύος του κινητήρα παρέχει βελτιωμένη απόδοση, λιγότερο θόρυβο και μειωμένη κατανάλωση καυσίμου. Εκτιμήσεις της εξοικονόμησης καυσίμου ποικίλλουν: από 2 % έως 4 % ανάλογα με τον τύπο του κινητήρα, με μεγαλύτερα επίπεδα βελτίωσης σε κινητήρες με τέσσερις βαλβίδες ανά κύλινδρο, όπου το διπλάσιο του αριθμού των κινούμενων μερών και επιφανειών ολίσθησης συνεπάγεται μεγαλύτερο μέρος της

συνολικής τριβής του κινητήρα. Η επιφανειακή επεξεργασία είναι το κλειδί για να βελτιώσει την αντοχή στη φθορά στα κράματα τιτανίου και κατ' επέκταση για την επιτυχή εφαρμογή, συνολικά, στο σύστημα βαλβίδων .

14.3.2 Ελατήρια ανάρτησης

Τα ελατήρια ανάρτησης από τιτάνιο, προσφέρουν σημαντικές δυνατότητες για εξοικονόμηση βάρους και χώρου . Ένα τυπικό ελικοειδές ελατήριο από τιτάνιο, σε σύγκριση με μια αντίστοιχη χαλύβδινη έκδοση , θα μειώσει το βάρος κατά πάνω από 70 % (4,12 kg έως 1,36 kg για παράδειγμα) . Διεξήχθησαν αυστηρές δοκιμές εντός και εκτός δρόμου. Παρά το γεγονός ότι η αγορά των επιβατικών αυτοκινήτων αποτελεί πρωταρχικό στόχο για την ευρύτερη χρήση των ελατηρίων ανάρτησης τιτανίου , υπάρχουν εφαρμογές ανάλογης σημασίας για τα οχήματα των δημοσίων χρήσεων και των εμπορευματικών μεταφορών. Ο επιπλέον χώρος μεταφοράς, η μείωση του βάρους , και η εξοικονόμηση καυσίμου μπορεί να επιτρέψει την αύξηση του ωφέλιμου φορτίου ή μεγαλύτερο χρόνο λειτουργίας και περισσότερα έσοδα .

14.3.2.1 Οφέλη από το χαμηλότερο βάρος

Μια περιπτωσιολογική μελέτη σε οχήματα εμπορευματικών μεταφορών, που διεξήχθη στις ΗΠΑ για ένα μακρύ χρονικό διάστημα, έδειξε εξοικονόμηση 140 kg βάρους με χρήση ελατηρίων τιτανίου, με μια πρόσθετη δαπάνη £ 1000 (US 1500\$) σχετικά με το κόστος του φορτηγού . Ωστόσο, μετατρέποντας την εξοικονόμηση βάρους σε επιπλέον μεταφερόμενο φορτίο για 600 διαδρομές / έτος παράγονται προστιθέμενα έσοδα των £ 8.000 (US \$ 12000) και και τελικά μια καθαρή ετήσια απόδοση της επένδυσης της τάξης του 20 % !

14.3.2.2 Η αντοχή στη διάβρωση και η επίπτωση στη διάρκεια ζωής

Η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων τιτανίου είναι ένα πρόσθετο πλεονέκτημα για την διάρκεια ζωής, ακόμη και αν μόνο περιστασιακά λειτουργούν σε δύσκολες συνθήκες. Σημειωτέον , η διάβρωση κόπωσης είναι η πιθανή αιτία της πλειοψηφίας των αστοχιών χάλυβα στα μηχανοκίνητα οχήματα .

14.3.2.3 Κατάλληλα κράματα για κατασκευή ελατηρίων

Ένα ευρύ φάσμα των κραμάτων τιτανίου είναι κατάλληλα για την κατασκευή ελατηρίων. Καλή απόδοση έχει επιτευχθεί με Ti-6Al-4V και άλλα άλφα-βήτα κράματα, όμως αυτά που έχουν τα καλύτερα είναι τα βήτα κράματα. Από αυτά, το κράμα Ti-4.5Fe-6.8Mo-1.5Al (Timetal LCB) προσφέρει τον καλύτερο συνδυασμό των επιθυμητών ιδιοτήτων, σε οικονομική τιμή. Αυτό αναπτύχθηκε κυρίως για ελατήρια αυτοκινήτων που μπορούν να διαμορφωθούν στο ήμισυ του κόστους των τυπικών υφιστάμενων β κραμάτων. Εφόσον υπάρχει επαρκής όγκος παραγωγής, η τιμή του θα πρέπει να επιτύχει τελικά το στόχο για αποδοτική χρήση σε ελατήρια αυτοκινήτων και άλλα εξαρτήματα.

Η αντοχή, η πυκνότητα, ο συντελεστής διάτμησης και το σχετικό βάρος αυτού του κράματος συγκρίνονται με εκείνες του χάλυβα παρόμοιας αντοχής σε εφελκυσμό στον επόμενο Πίνακα. Αυτός ο πίνακας παριστά τη βέλτιστη σύγκριση για χάλυβα, επειδή κάποιες φορές απαιτούνται μεγαλύτερες

ανοχές ,λόγο διάβρωσης ως προς την διάμετρο του ελατηρίου χάλυβα, γεγονός που το καθιστά ακόμη πιο βαρύ και πιο ογκώδη. Δεν απαιτείται κάτι τέτοιο για το τιτάνιο, ούτε είναι συνήθως υπάρχει ανάγκη για εφαρμογή χρωμάτων ή άλλα προστατευτικά επιστρώματα ή αντιδιαβρωτικές διεργασίες. Τα β κράματα, ως τάξη ,προσφέρουν στους σχεδιαστές πολλές επιλογές για τον τελικό συνδυασμό των ιδιοτήτων για συγκεκριμένες εφαρμογές.

Πίνακας 19 Μηχανικές ιδιότητες Timetal LCB σε σχέση με αντίστοιχο χάλυβα

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	Steel	Timetal LCB
επιτρεπόμενη τάση ($N.mm^{-2}$)	1000	1000
διατμητικές τάσεις ($10^3 N.mm^{-2}$)	80	43
πυκνότητα ($g.cm^{-3}$)	7.82	4.78
σχετικό βάρος	100	33

14.3.3 Toyota Altezza

Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 , η Toyota, στην Ιαπωνία, κατάφερε να παράγει το πρώτο αυτοκίνητο μαζικής παραγωγής με χρήση τιτανίου στις βαλβίδες εισαγωγής του κινητήρα. Αλλά η « Altezza» ήταν ένα μεσαίου μεγέθους οικογενειακό αυτοκίνητο και όχι, όπως θα μπορούσε κανείς να περιμένει από το υψηλότερο κόστος από τιτάνιο , ένα αυτοκίνητο στην υψηλής τιμής κατηγορία .



Εικόνα 20 Toyota Altezza

Η κωνιομεταλλουργία χρησιμοποιείται για την κατασκευή των βαλβίδων τιτανίου. Το Ti-6Al-4V/TiB χρησιμοποιείται για τις βαλβίδες εισαγωγής, ενώ τα υψηλής θερμοκρασίας απαιτήσεων εξωτερικά στις βαλβίδες είναι κατασκευασμένα από Ti-Al-Zr-Sn-Nb-Mo-Si/TiB. Ο δίλιτρος κινητήρας του Altezza διαθέτει 16 βαλβίδες, οι οποίες όλες μαζί ζυγίζουν μόνο 400 γραμμάρια σε σύγκριση σχεδόν 700 g για ανάλογες βαλβίδες χάλυβα. Το χαμηλότερο βάρος επέτρεψε τα ελατήρια των βαλβίδων να επανασχεδιαστούν με αντίστοιχη πρόσθετη εξοικονόμηση βάρους. Άλλες εφαρμογές του τιτανίου είναι στις μπιέλες στο κινητήρα του Acura NSX V-6 , στις βαλβίδες του V-8 κινητήρα της Nissan στο Infiniti. Επίσης, η Yamaha χρησιμοποιεί βαλβίδες τιτανίου για ένα από τους σύγχρονους κινητήρες 250 cm^3 motocross .

14.4 Εφαρμογές στον κινητήρα

14.4.1 Καλύτεροι κινητήρες;

Οι κατασκευαστές είναι έτοιμοι να χρησιμοποιούν πιο ακριβά υλικά στον κινητήρα εάν αυτό συμβάλλει σε μείωση στις στροφές του κινητήρα και , πιο σημαντικό των ταλαντώσεων μάζας . Το παράδειγμα που συνήθως έρχεται στο μυαλό είναι η μπιέλα (διωστήρας). Στην αγορά των σούπερ σπορ αυτοκινήτων, επανειλημμένα χρησιμοποιούνται ή διατίθενται ως ανταλλακτικά μπιέλες τιτανίου , όπως στο Honda NSX ή Ferrari . Ένα πρόσφατο παράδειγμα είναι η Porsche 911 GT3. Ωστόσο, συχνά παραβλέπεται το γεγονός ότι μόνο το ένα τρίτο της μάζας του διωστήρα υπολογίζεται ως ταλαντούμενη μάζα . Επιπλέον, οι διωστήρες μόνον εν μέρει είναι σχεδιασμένοι για την αντοχή σε κόπωση . Ιδιαίτερα στην περιοχή του μεγάλου κυκλικού τομέα , η ακαμψία είναι αποφασιστικός παράγων γιατί η οβαλοποίηση που επέρχεται από την κυκλική φόρτιση οδηγεί γρήγορα σε τριβή και τελικά στην αποτυχία του κελύφους του εδράνου . Οι τιτανιούχοι ράβδοι σύνδεσης είναι αρκετά ευαίσθητοι σε αυτόν τον τομέα , διότι με βάση τη μειωμένη θερμική διαστολή τους σε σύγκριση με τις ακίδες του στροφαλοφόρου και του εμβόλου, πρέπει να διατηρηθεί μεγαλύτερη απόσταση από το ρουλεμάν . Για τους λόγους αυτούς η μείωση του βάρους μπορεί να φτάσει μόνο περίπου 20 % , σε σύγκριση με μπιέλες χάλυβα , παρά το γεγονός ότι σφυρήλατα κράματα όπως το Ti-6Al - 4V μπορεί να φτάσουν σε πολύ μεγαλύτερη αντοχή από χάλυβες όπως οι C45 ή C70, στη ράβδο σύνδεσης. Η παραγωγή συνδετικών ράβδων τιτανίου δημιουργεί σημαντικό πρόσθετο κόστος γιατί το τιτάνιο, με μικρή αντίσταση στη φθορά του, πρέπει να είναι επικαλυμμένο σε επηρεαζόμενες περιοχές , για παράδειγμα με ένα PVD - CrN στρώμα , όπως συμβαίνει στη μπιέλα στη Ducati.

Επιπλέον, η κοπή του τιτανίου είναι πιο δύσκολη και η αυξημένη ευαισθησία στην εγκοπή του απαιτεί βελτιστοποιήσεις και πρόσθετα στάδια παραγωγής. Άλλες ελκυστικές εφαρμογές κινητήρων για ελαφριά δομικά υλικά μπορούν να βρεθούν στο συγκρότημα των βαλβίδων . Εδώ, ειδικά στους υψηλότερων στροφών βενζινοκινητήρες, οι ταλάντωσεις μάζας καθορίζουν το μέγιστο αριθμό στροφών του κινητήρα.

14.4.2 Μείωση της κατανάλωσης από ελαφρύτερες βαλβίδες

Ελαφριές βαλβίδες επιτρέπουν τη μείωση της μάζας, η οποία επηρεάζει θετικά την κατανάλωση και την απόδοση του κινητήρα και δίνει τη δυνατότητα σε επακόλουθη μείωση του βάρους, όπως ελαφρύτερα ελατήρια βαλβίδων. Εξαιρετικά υψηλές απαιτήσεις ισχύουν για τα υλικά της βαλβίδας : πέρα από την υψηλή θερμική φόρτιση σε θερμοκρασίες εξάτμισης έως 900 ° C, η πλάκα της βάσης βαλβίδας είναι τεταμένη από την κυκλική επαφή με την έδρα της βαλβίδας . Ο άξονας της βαλβίδας μπορεί να υπόκειται σε περιστασιακά φορτία κάμψης. Το άθροισμα αυτών των συνθηκών φόρτισης οδηγεί σε αυξημένες απαιτήσεις σχετικά με την αντοχή ερπυσμού του υλικού της βαλβίδας, μακροπρόθεσμη σταθερότητα , ολκιμότητα , και αντοχή στην οξειδωση . Εναλλακτικές λύσεις για τους χάλυβες σήμερα είναι τα SiN κεραμικά , τα γ αργιλίδια του τιτανίου και κράματα τιτανίου υψηλής θερμοκρασίας. Όλα τους , επιτρέπουν τη μείωση του βάρους κατά 40 έως 50%. Βαλβίδες SiN δοκιμάστηκαν με επιτυχία στο παρελθόν , αλλά δεν μπορούσαν να βρουν την αποδοχή , λόγω της ανεπαρκούς ολκιμότητας και ιδιαίτερα της έλλειψης αποτελεσματικών μέτρων ελέγχου διασφάλισης της ποιότητας .

14.4.3 Οι επιλογές της Toyota για τις βαλβίδες στο κινητήρα

Η Toyota έχει αναπτύξει βαλβίδες τιτανίου, όπου για την βαλβίδα εισαγωγής τα χαρακτηριστικά του Ti-6Al -4V είναι επαρκή. Για τις περισσότερες θερμικά καταπονούμενες βαλβίδες εξαγωγής , το σχεδόν α

κράμα TIMETAL 834 ενισχύεται ως υλικό μήτρας με σωματίδια TiB χρησιμοποιώντας μια ειδικά σχεδιασμένη κωνομεταλλουργική διαδικασία. κατά την οποία TiH_2 και TiB_2 κόνεις αναμιγνύονται με τη κύρια κόνη του κράματος και συμπιέζονται. Στη συνέχεια λαμβάνει χώρα ένα στάδιο συσσωμάτωσης υπό συνθήκες κενού στους $1300\text{ }^\circ\text{C}$, στην οποία δημιουργούνται in-situ TiB - σωματίδια. Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας μία διαδικασία θερμής εξέλασης σε $1200\text{ }^\circ\text{C}$ δημιουργούνται κομμάτια δεδομένου μεγέθους από τα οποία μπορεί να σφυρηλατηθούν οι βαλβίδες. Τα ακατέργαστα, θερμικά επεξεργασμένα, τεμάχια βαλβίδος, φινίρονται και τελικώς οξειδώνονται προς τη βελτίωση αντίστασης κατά της φθοράς λόγω τριβής. Μέσα από αυτή την πορεία της παραγωγής, ένα κλάσμα του όγκου 5 % TiB σχηματίζεται σε μια ευρύτερη λεπτόκοκκη μικροδομή με μεγεθη κόκκου περίπου $25\text{ }\mu\text{m}$. Τα πλεονεκτήματα της ενίσχυσης με σωματίδια TiB είναι καλύτερες ιδιότητες σε θερμοκρασία δωματίου αλλά και σε υψηλότερες, με ταυτόχρονη αύξηση στο μέτρο ελαστικότητας του Young στα 150 GPa . Αυτές οι βαλβίδες έχουν χρησιμοποιηθεί στην παραγωγή στους εξακύλινδρους κινητήρες της Toyota Altezza από το 1999.

14.4.4 Στροβιλοσυμπιεστής για μηχανές πετρελαίου της Caterpillar

Η αυτοκινητοβιομηχανία Caterpillar άρχισε ένα νέο πρόγραμμα το 2003 για το σχεδιασμό και την κατασκευή ενός ανταγωνιστικού στροβιλοσυμπιεστή για μηχανές πετρελαίου, χρησιμοποιώντας ελαφρά υλικά τιτανίου, ο οποίος θα προσφέρει και μείωση στην κατανάλωση καυσίμου αλλά και μείωση των εκπεμπόμενων καυσαερίων. Έχει σχεδιάσει μια σειρά στροβιλοσυμπιεστών για εφαρμογή πάνω στο σχέδιο της μηχανής C15. Ο στροβιλοσυμπιεστής αποτελείται από έναν τροχό του στροβίλου και δύο τροχούς του συμπιεστή ο οποίοι είναι προσκολλημένοι σε έναν περιστρεφόμενο κινητήριο άξονα. Αυτό το σχέδιο θα αντικαταστήσει το σύστημα των δύο στροβιλοσυμπιεστών που υπάρχει προς το παρόν στη μηχανή C15. Για την κατασκευή του στροβίλου χρησιμοποιείται τιτάνιο με επικάλυψη αλουμινίου, ενώ για τον ένα τροχό του συμπιεστή χρησιμοποιείται κράμα τιτανίου. Τα κυριότερα σημεία περιλαμβάνουν την επιτυχή εξέλιξη-δημιουργία τεχνολογιών συναρμογής του ρότορα και του άξονα, την αξιολόγηση των φυσικών και μηχανικών ιδιοτήτων των εμπορικά διαθέσιμων υλικών και τον προσδιορισμό της εμπορικής βιωσιμότητας του προηγμένου υπερσυμπιεστή. Η υλοποίηση της μείωσης του βάρους μιας μηχανής με την αντικατάσταση ενός ελαφρύτερου υλικού για το χυτοσίδηρο της μηχανής και της κεφαλής του κυλίνδρου αξιολογήθηκε από την εταιρία ORNL & Ricardo, Inc. Η πεπερασμένη ανάλυση στοιχείων χρησιμοποιήθηκε για να υπολογίσει τις πιέσεις, τις θερμοκρασίες, και τους παράγοντες ασφάλειας για κόπωση μιας μηχανής πετρελαίου 5,9L, ενώ δουλεύει στη μέγιστη δύναμη σχεδιασμού, για τρία ελαφρά κράματα: το τιτάνιο, το αλουμίνιο, και το μαγνήσιο. Η ανάλυση έδειξε τη δυνατότητα πραγματοποίησης αλλαγών μόνο με την απλή αντικατάσταση του υλικού σε όλες τις περιπτώσεις, με εξαίρεση την κεφαλή των κυλίνδρων από κράμα τιτανίου το οποίο απαιτεί πρόσθετα στοιχεία κραμάτωσης για να μειωθεί η θερμοκρασία στην περιοχή των βαλβίδων. Προβλέφθηκε ότι με την εφαρμογή αυτή θα είναι εφικτή η μείωση του βάρους ολόκληρης της μηχανής κατά 33% για το κράμα μαγνησίου και κατά 20% για το κράμα αλουμινίου, και η αναβάθμιση της ισχύος κατά 50% μειώνοντας το βάρος κατά 15% για το κράμα τιτανίου.

14.5 Ελατήρια αναρτήσεων

Για αρκετό καιρό, αγωνιστικά αυτοκίνητα Φόρμουλα 1 έχουν κάνει χρήση των πλεονεκτημάτων των ελατηρίων αναρτήσεων τιτανίου, τα οποία χρησιμοποιούνται επίσης σε αγώνες μοτοσικλέτας.

14.5.1 Η πρωτοπορία της Volkswagen

Ωστόσο, η Volkswagen ήταν η πρώτη στον κόσμο που εισήγαγε ελατήρια τιτανίου σε μια σειρά



Εικόνα 21 Volkswagen Lupo

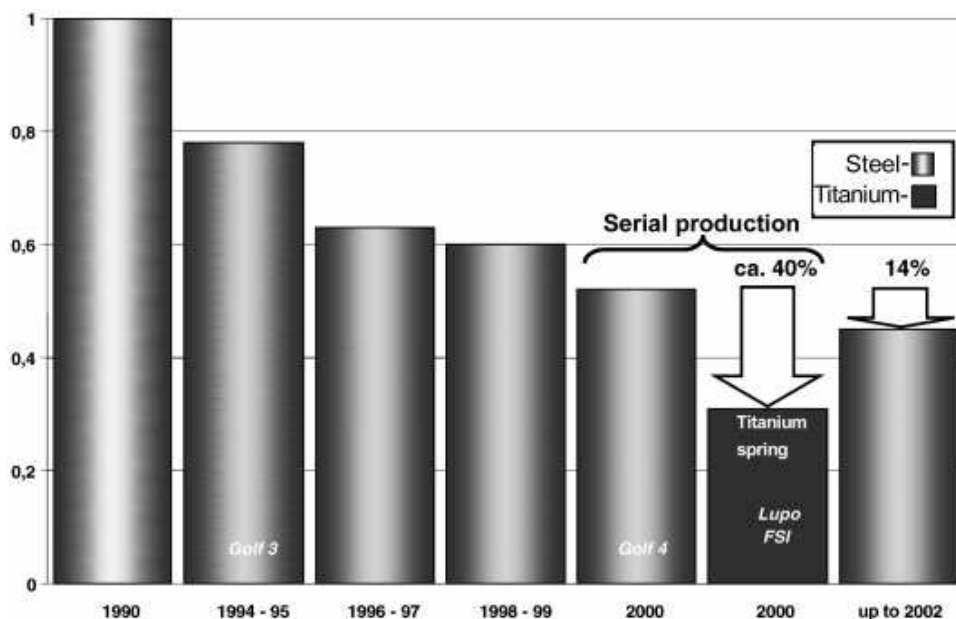
οχήματος παραγωγής.

Και πάλι, αυτό δεν ήταν ένα ακριβό μοντέλο της ανώτερης τάξης αλλά το Lupo "FSI", ένα μικρό αυτοκίνητο που έχει εξοπλιστεί με πίσω ανάρτηση ελατηρίων τιτανίου από το έτος 2000 Προτιμήθηκε η χρήση TIMETAL LCB (Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al) αντί του παραδοσιακού κράματος Ti-6Al-4V.



Εικόνα 22 ελατήρια αναρτήσεων του πίσω άξονα του Lupo FSI (δεξιά χάλυβας, αριστερά, δεξιά κράμα LCB)

Από τη μία πλευρά, δεδομένου ότι είναι ένα βήτα κράμα, έχει ένα ιδιαίτερα χαμηλό συντελεστή διάτμησης, ακόμη χαμηλότερο από εκείνο ενός τυπικού $\alpha + \beta$ κράματος, επιπροσθέτως, το κράμα αυτό είναι φθηνότερο από το Ti-6Al-4V. Όπως και το όνομα LCB (χαμηλού κόστους βήτα) υποδηλώνει, το ακριβό βανάδιο αντικαταστάθηκε από σίδηρο, επιτρέποντας να χρησιμοποιούνται λιγότερο ακριβά Fe-Mo κράματα. Για να διατηρήσει το κόστος παραγωγής των ελατηρίων σε αποδεκτά επίπεδα, ο κατασκευαστής των ελατηρίων, Muhr και Bender στο Attendorn, Γερμανίας, έδωσε μεγάλη προσοχή στην προσαρμογή των υφισταμένων διεργασιών που χρησιμοποιούνται για τον χάλυβα για την παραγωγή και στα ελατήρια τιτανίου.



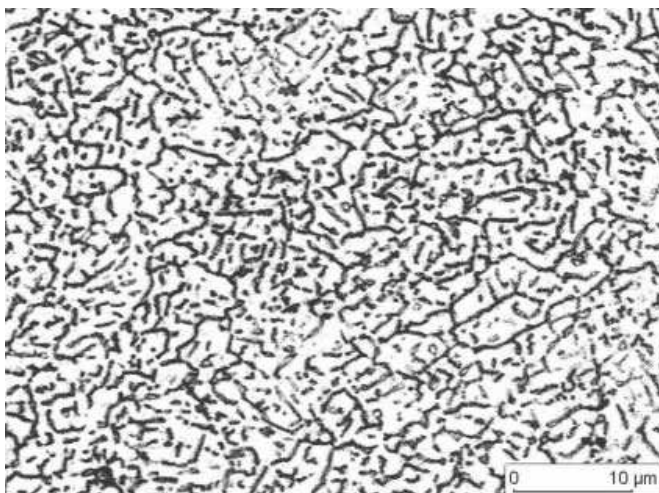
Σχήμα 30 Σχετική μείωση στο βάρος των ελατηρίων αναρτήσεων στα επιβατηγά οχήματα της VW

Οι βελτιστοποιημένες μηχανικές ιδιότητες, ωστόσο, δεν είναι αρκετές για να δικαιολογήσουν τη χρήση του τιτανίου στα ελατήρια της ανάρτησης στα πλαίσια του επιθυμούμενου κόστους ενός αυτοκινήτου παραγωγής. Για την επίτευξη αυτού του στόχου, η κατασκευή ελατηρίου πρέπει να είναι προσανατολισμένη προς τις απαιτήσεις της σειριακής παραγωγής. Αυτό σημαίνει ότι το σύρμα ελατηρίου τιτανίου πρέπει να μπορεί να είναι περιελέξιμο εν ψυχρώ, σε μια αυτοματοποιημένη μηχανή περιέλιξης, και στη συνέχεια να είναι δυνατό να γηρανθεί και διαμορφωθεί στις εγκαταστάσεις του κατασκευαστή. Αυτή η πορεία ακολουθήθηκε στη Volkswagen και επέτρεψε την παγκόσμια πρωτιά παραγωγικής χρήσης ενός ελατηρίου τιτανίου στον πίσω άξονα του Lupo FSI το 1999.

14.5.1.1 Κατάλληλα κράματα

Το β κράμα TIMETAL LCB (χαμηλού κόστους βήτα, $Ti-4.5Fe6.8Mo-1.5Al$) επιλέχθηκε για το πρόγραμμα της ανάπτυξης γιατί διαθέτει πλεονέκτημα κόστους σε σύγκριση με άλλα β κράματα. Η μείωση του κόστους των πρώτων υλών επιτεύχθηκε με αυτό το κράμα, που αναπτύχθηκε ειδικά για μη αεροδιαστημικές εφαρμογές, για τη σταθεροποίηση της β φάσης χρησιμοποιείται ένα φθινό κράμα $FeMo$ που χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα. Σε άλλα εναλλακτικά β κράματα (π.χ. βήτα - C, β -21S), όμως, το υψηλό ποσοστό σε σχετικά ακριβά στοιχεία κράμασης όπως Cr, Nb, Zr και Mo από μόνο του, είναι αρκετό υψηλό για να περιμένουμε μικρή πιθανότητα εξοικονόμησης πόρων σε σύγκριση με το LCB. Περαιτέρω, το LCB ξεχωρίζει από τα άλλα β κράματα για την ασυνήθιστα υψηλή αντοχή, η οποία, με συγκριτικά σύντομες περιόδους γήρανσης, επιτρέπει αντοχές σε εφελκυσμό περίπου 1350 MPa.

Ήταν αναγκαία, η βελτιστοποίηση της μικροδομής, σε συνεργασία με τους κατασκευαστές ελατηρίων τιτανίου, στο παραδιδόμενο προϊόν, λόγω της ανάγκης για χρήση των υφιστάμενων εγκαταστάσεων παραγωγής, έτσι ώστε το σύρμα να μπορεί να ελαθεί εν ψυχρώ χωρίς να καταστραφεί. Περαιτέρω, η θερμική κατεργασία γήρανσης και οι παράμετροι σφυρηλάτησης με σφαιρίδια έπρεπε να συντονίζονται μεταξύ τους. Η βελτιστοποίηση στις ιδιότητες που οδήγησαν σε μια κατάσταση στο προϊόν παράδοσης που έχει η μικροδομή που απεικονίζονται στη παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 23 Μικροδομή LCB –πρίν παράδοσης για έλαση ελατηρίων

Η καλή ολκιμότητα του LCB είναι το αποτέλεσμα της παραμόρφωσης πολύ λεπτόκοκκης δομής με μέγεθος κόκκου περίπου 3 μm . Αρχική φάση α (α_p), η οποία εμφανίζεται μαύρη όταν χαραγθεί δημιουργείται, όταν η θερμοκρασία του σύρματος πέσει κάτω από τη θερμοκρασία της β - μετάπτωσης κατά τη διάρκεια της έλασης του σύρματος. Οι φωτεινές περιοχές αποτελούνται από β φάση, η οποία είναι υπερκορεσμένη. Η β φάση σκληραίνει με την καθίζηση της δευτεροβάθμιας α (α_s) κατά τη διάρκεια της θερμικής κατεργασίας που ακολουθεί την περιέλιξη του ελατηρίου. Αυτές οι κατακρημνήσεις είναι σε σχήμα βελόνας, έχουν ένα μέγεθος περίπου 20 *100 nm. Το μέγεθος και ο αριθμός τους καθορίζεται από το χρόνο και τη θερμοκρασία γήρανσης, καθώς και το δεδομένο βαθμό παραμόρφωσης. Λόγω της τάσης για την πλειονότητα των β - κρυστάλλων προς μια μη ομοιόμορφη συμπεριφορά κατακρημνίσεως, συνήθως προτιμάται μεγαλύτερης διάρκειας γήρανση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η βιομηχανική παραγωγή ελατηρίων, όμως, απαιτεί σημαντική μείωση στους συνήθεις χρόνους γήρανσης.

Εμπεριστατωμένες έρευνες σχετικά με τη σχέση μεταξύ χρόνου και θερμοκρασίας γήρανσης έδειξαν ότι το LCB είναι αρκετά ανεκτικό στην περιοχή από δύο έως τέσσερις ώρες, σε σύγκριση με κράματα όπως βήτα - C ή Ti -15- 333. Αυτό είναι πιθανότατα το αποτέλεσμα του υψηλού ποσοστού διάχυσης του Fe σε σύγκριση με στοιχεία όπως Mo και V. Ο σχηματισμός φάσης ω δεν παρατηρήθηκε ποτέ.

Η θερμοκρασία γήρανσης επιλέχθηκε σε σχέση με την επακόλουθη έλαση που θα ακολουθήσει, οπότε χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες εγκαταστάσεις για την παραγωγή αντίστοιχων ελατηρίων χάλυβα. Έχει αποδειχθεί ότι οι υψηλότερες τιμές αντοχής σε κόπωση παρατηρήθηκαν μετά από σφυρηλάτηση και επιτεύχθηκαν όταν τα ελατήρια δεν είχαν πλήρως γηρανθεί έως το όριο διαρροής. Με αυτόν τον τρόπο, η επιφάνεια ενισχύεται περισσότερο και πιο βαθιά μέσω της επαγόμενων κατανομών εσωτερικών τάσεων από τη σφυρηλάτηση με σφαιρίδια κάτι που οδηγεί σε βελτίωση αντοχής σε κόπωση στους περίπου 10^6 κύκλους φόρτισης, το οποίο είναι σημαντικό για τα ελατήρια.

Βρέθηκε, όμως, ότι οι χρόνοι γήρανσης δεν επηρέασαν την αντοχή σε κόπωση τόσο όσο το όριο διαρροής. Αυτό οφείλεται σε κυκλική συμπεριφορά αποσκλήρυνσης του LCB, που προκαλείται από το σχηματισμό των προτιμώμενων συστημάτων ολίσθησης, που λαμβάνει χώρα κατά προτίμηση στη μαλακότερη α - φάση και οδηγεί σε πρόωρη έναρξη ρωγματώσεων. Έτσι, ένα αδύνατο σημείο αυτού του β - κράματος είναι ότι η κύρια α - φάση; δεν μπορεί να σκληρυνθεί με την γήρανση. Με την εισαγωγή της παραγωγής ελατηρίων ανάρτησης τιτανίου στο Lupo FSI, έχει γίνει διαθέσιμη μια κατασκευαστική αλληλουχία για ελατήρια τιτανίου. Ωστόσο, οι ερευνητικές δραστηριότητες θα πρέπει

να εντατικοποιηθούν , ώστε να επικεντρωθούν τόσο με την αύξηση των επιδόσεων από πιθανά άλλα κράματα και τη βελτιστοποίηση στις διαδικασίες παραγωγής στην συρματοποίηση και την κατασκευή των ελατηρίων .

14.6 Εφαρμογές στο αμάξωμα

Η πρώτη εφαρμογή παραγωγή του τιτανίου στο σασί επομένως ήταν μάλλον απροσδόκητη, για λόγους προστασίας της διάβρωσης , στις ροδέλες στεγανοποίησης στη φλάντζα σύνδεσης με αλουμίνιο στα σωληνάκια φρένων σε όλα τα αυτοκίνητα Volkswagen . Οι δαγκάνες των φρένων έχουν γίνει από τιτάνιο από το 1998 . Επελέγη καθαρό εμπορικό τιτανιο Βαθμού 1 προκειμένου να εξασφαλιστεί ότι οι ροδέλες παραμορφώνονται επαρκώς κατά τη σύσφιξη του περικοχλίου , έτσι ώστε η σύνδεση να σφραγίζεται . Επίσης, για λόγους αντίστασης στη διάβρωση , η Mercedes Benz εισήγαγε τιτάνιο (Βαθμός 2) για τους πείρους καθοδήγησης φρένων το ίδιο έτος στην S -Class . Αυτό έγινε επειδή στην σχεδιασμό που χρησιμοποιείται , οι πείροι είναι τελείως εγκιβωτισμένοι στις χυτές δαγκάνες φρένων, και έτσι δεν μπορούν ποτέ να αφαιρεθούν . Ως εκ τούτου , η λειτουργικότητα του στοιχείου πρέπει να είναι εγγυημένη για τη διάρκεια ζωής του αυτοκινήτου. Οι πλάκες στα τακάκια μπορούν να κατασκευασθούν από τιτάνιο Βαθμού 4 για αντίσταση στη διάβρωση, μείωση του βάρους, και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα.

Στο σασί, επίσης, η χρήση ελαφρών υλικών γίνεται ενδιαφέρουσα με επιπρόσθετα οφέλη πέρα από την καθαρή μείωση του βάρους. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην ελαχιστοποίηση στις « μη αναρτώμενες μάζες» , όπως τροχοί , φρένα , φορείς τροχών , ρουλεμάν τροχών , ελατήρια αξόνων , κ.λπ. , επειδή η μείωση στο βάρος αυτών επηρεάζει άμεσα την οδηγική άνεση . Ελαφρύτερες μάζες μπορούν να απορροφήσουν τις ανωμαλίες στο δρόμο πιο εύκολα. Πολλά εξαρτήματα του πλαισίου είναι κατάλληλα για κατασκευή από τιτάνιο . Το κύριο εμπόδιο εδώ είναι και πάλι η τιμή . Με ελάχιστες δομικές τροποποιήσεις , χυτά στοιχεία , όπως αρθρώσεις του συστήματος διεύθυνσης , στηρίγματα τροχών , ανάρτησης, συνδέσεις , και πλήμνες τροχών μπορεί απλά να υποκαθίσταται με α + β κράματα όπως Τί- 64 ή Τί - 62222 . Πέρα από τα υψηλό κόστος υλικού, σε σύγκριση με το σχετικά φθινό σφυρήλατο χάλυβα , ένα άλλο μειονέκτημα είναι η μεγάλη δυσκολία στην σφυρηλάτηση, δεδομένου του υψηλού βαθμού παραμόρφωσης σε πολύπλοκα εξαρτήματα όπως αρθρώσεις διεύθυνσης. Ως εκ τούτου, δεν είναι σαφές αν η σφυρηλάτηση στην α +β φάση επιτρέπει επαρκές δυναμικό παραμόρφωσης , ή αν ιδιότητες επαρκούς αντοχής στη κόπωση μπορούν να παραχθούν κατά τη διάρκεια της σφυρηλάτησης στη β-φάση.

14.7 Συστήματα εξατμίσεων

14.7.1 Πλεονεκτήματα

Στις ΗΠΑ, οι περιβαλλοντικοί οργανισμοί απαιτούν ,πλέον, εγγυημένη αντοχή στη διάβρωση για τα συστήματα εξάτμισης σε πάνω από 100,000 μίλια. Το τιτάνιο επιτυγχάνει εύκολα αυτή την απαίτηση και ξεπερνά τα συστήματα ανοξειδωτού χάλυβα που υπάρχουν σήμερα . Ένα τυπικό χταπόδι εξάτμισης από χάλυβα ζύγιζε 10 κιλά . Ο επανασχεδιασμός με τιτάνιο μείωσε το βάρος στα 3,2 kg ! Φύλλα και σωλήνες εμπορικά καθαρού τιτανίου είναι το υλικό της επιλογής για τους σιγαστήρες , και τις σωληνώσεις . Μείωση τόσο στο βάρος όσο και το κόστος εξετάζονται υπό το πρίσμα της επιλογής λεπτότερων εξαρτημάτων των υλικών σύμφωνα με τις μηχανικές και ακουστικές απαιτήσεις του

συστήματος εξάτμισης. Το τιτάνιο μπορεί να μην είναι κατάλληλο για ολόκληρο το σύστημα , και στην πράξη πιθανότατα να περιορίζεται σε μέρη στα οποία η θερμοκρασία του μετάλλου να μην υπερβαίνει τους 400 ° C για παρατεταμένες χρονικές περιόδους . Στις ΗΠΑ συστήματα εξάτμισης τοποθετημένα αμέσως πίσω από τον καταλυτικό μετατροπέα συνεχίζουν να αποδίδουν καλά . Η χρήση των ωτίων τιτανίου συγκολλημένων στο σωλήνα της εξάτμισης σχεδόν σίγουρα θα αποδειχθεί ότι είναι ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για να προσαρμοστεί η εξάτμιση στο αμάξωμα, (μέσω ελαστικού παρεμβυσμάτων), αλλά δοκιμάζονται και άλλες μέθοδοι .

14.7.2 Κατάλληλα κράματα

Υλικά σύμφωνα με το πρότυπο ASTM, όπως το εμπορικά καθαρό τιτάνιο Βαθμού 2, (π.χ. Timetal 50A) παρέχουν τα βέλτιστα από πλευράς κόστους, τη διαθεσιμότητα, δυνατότητα κατασκευής, συγκολλησιμότητας και μηχανικές ιδιότητες. Το timetal 45A είναι ελαφρώς λιγότερο ανθεκτικό και περισσότερο όλκιμο από το 50A και μπορεί να απαιτείται όπου η ανάγκη διαμόρφωσης μεγάλων τμημάτων είναι μέρος της διαδικασίας κατασκευής. Και τα δύο κράματα είναι πλήρως συγκολλησιμα , δεν απαιτούν ενδιάμεση ή θερμική επεξεργασία μετά τη διαμόρφωση, και είναι διαθέσιμα σε μεγάλες σπείρες. Αυτά τα κράματα χρησιμοποιούνται επίσης για την κατασκευή χαμηλού κόστους συνεχώς συγκολλημένων σωλήνων. Το εμπορικά καθαρό τιτάνιο είναι διαμορφώσιμο με ψυχρή έλαση και το φύλλο ή ο σωλήνας μπορεί να διαμορφωθεί εύκολα σε θερμοκρασία δωματίου με τη χρήση τεχνικών και εξοπλισμού κατάλληλου για το χάλυβα .

Η προσοχή σε 3 λεπτομέρειες διασφαλίζει την απρόσκοπτη παραγωγή • Η ολκιμότητα του τιτανίου είναι γενικά μικρότερη από εκείνη του χάλυβα. Μπορεί να απαιτούνται μεγαλύτερες ακτίνες κάμψης το Timetal 45A με προδιαγραφές κατάλληλες να καλύπτουν αυστηρές προδιαγραφές κάμψη και ραφής . • Το μέτρο ελαστικότητας του τιτανίου είναι περίπου το μισό από χάλυβα. Αυτό σημαίνει ότι το τιτάνιο θα αναπηδήσει πίσω μετά τη διαμόρφωση για αυτό γίνεται ένα ελαφρό overforming . • Το τιτάνιο τείνει να χαράσσεται όταν χρησιμοποιούνται όχι καλά λιπασμένα εργαλεία μορφοποίησης. Καθαρά και καλά λιπαινόμενα εργαλεία δεν παρουσιάζουν καμία δυσκολία .

Η διέλαση του εμπορικά καθαρού τιτανίου είναι μια απλή διαδικασία, με υψηλή απόδοση και εξαιρετική επαναληψιμότητα. Επιπροσθέτως υπάρχει η δυνατότητα για ανταπόκριση σε μια πιθανή σημαντική αύξηση της ζήτησης σε έναν τομέα προϊόντων εκτός της βιομηχανίας του τιτανίου, από εταιρείες που προμηθεύουν χάλυβα αυτοκινήτων. Δεν είναι παράλογο να σκεφθεί κανείς ότι θα υπάρξει εποχή που το τιτάνιο θα είναι ένα μέρος του κανονικού προγράμματος παραγωγής αυτών των εταιρειών, οι οποίες θα προσπαθήσουν να διατηρήσουν το μερίδιό τους στην αγορά, καθώς το τιτάνιο αποκτά μια πιο σημαντική θέση στα οχήματα για το ευρύ κοινό.

14.7.3 Συστήματα εξάτμισης- εφαρμογές

14.7.3.1 Στην βιομηχανία κατασκευής μοτοσικλετών

Το σύστημα εξάτμισης είναι ένα άλλο πεδίο για τη χρήση του τιτανίου στην βιομηχανία κατασκευής μοτοσικλετών. Ο Αυστριακός κατασκευαστής σπορ μοτοσικλετών KTM χρησιμοποιεί ένα σύστημα εξάτμισης κατασκευαζόμενο από τιτάνιο για τη μηχανή motocross "LC8". Το πάχος του τοιχώματος

του σιγαστήρα είναι τόσο λεπτό όσο 0,3 mm για τη μείωση του βάρους. Η Remus, με παγκόσμια ηγετική θέση στα συστήματα εξάτμισης, προσφέρει εξατμίσεις για μοτοσυκλέτες με ένα περίβλημα τιτανίου που ζυγίζει τόσο λίγο όσο 2,5 kg



Εικόνα 24 τμήμα εξάτμισης Remus

14.7.3.2 Επιτυγχανόμενη μείωση βάρους

Το μειωμένο βάρος και ακόμα περισσότερο - μια εγγύηση διάρκειας ζωής - ήταν αποφασιστικό για την εισαγωγή της πρώτης σειράς παραγωγής του συστήματος εξάτμισης τιτανίου στην αυτοκινητοβιομηχανία. Από το 2001, η General Motors Corp είχε εξοπλίσει το σπορ αυτοκίνητο Chevrolet Corvette Z06 με υποσυγκροτημάτα του συστήματος εξάτμισης που κατασκευάζονται από τιτάνιο Βαθμού 2. Σε σύγκριση με 18,6 kg για την εναλλακτική σχεδίαση ανοξείδωτου χάλυβα, ο σιγαστήρας τιτανίου ζυγίζει μόνο 11 κιλά



Εικόνα 25 τμήμα συστήματος εξάτμισης Chevrolet Corvette Z06

14.7.3.3 Η θερμική φόρτιση και τα αποτελέσματά της

Κράματα τιτανίου μπορεί να είναι μόνο μια εναλλακτική λύση για τα τμήματα του συστήματος εξάτμισης, όπου οι θερμοκρασίες αερίου δεν είναι σε πολύ υψηλά επίπεδα. Με θερμοκρασίες αερίου στην περιοχή της εξάτμισης του κινητήρα να είναι πάνω από 900 ° C, το τιτάνιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο πίσω από τον καταλυτικό μετατροπέα, όπου οι θερμοκρασίες των καυσαερίων για βενζινοκινητήρες φθάνουν ένα ανώτατο όριο των 750 έως το 800° C. Σε πετρελαιοκίνητα αυτοκίνητα, οι θερμοκρασίες είναι πολύ χαμηλότερο και φθάσει ένα ανώτατο όριο των 600 ° C. Με βάση τις απαιτήσεις και το κόστος, μπορεί να συνιστάται τιτάνιο Βαθμού 2, δεδομένου ότι παρέχει τον καλύτερο

συμβιβασμό μεταξύ της αντοχής και ευκολίας ψυχρής διαμόρφωσης . Σε θερμοκρασία δωματίου , το όριο διαρροής του Βαθμού 2 είναι σχεδόν διπλάσιο εκείνη του ανοξειδωτού χάλυβα . Εάν είναι απαραίτητο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για πιο πολύπλοκα κατασκευαστικά στοιχεία, το πιο όλκιμο τιτάνιο Βαθμού 1. Στο πλαίσιο αυτό , πρέπει να θεωρηθεί ότι η αντοχή και η εν ψυχρώ διαμορφωσιμότητα των βαθμών του εμπορικά καθαρού τιτανίου προσδιορίζεται από το περιεχόμενο σε στοιχεία στο κρυσταλλικό πλέγμα , όπως το οξυγόνο . Και, επειδή η επίδραση αυτών των στοιχείων μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας , η διαφορά στη αντοχή μεταξύ των βαθμών του τιτανίου μειώνεται κατά τη διάρκεια της χρήσης . Πειράματα οξειδωσης στον αέρα έχουν δείξει ότι οι θερμοκρασίες λειτουργίας μέχρι 500°C μπορεί απλώς να οδηγήσουν σε αποχρωματισμό που προκαλείται από την οξείδωση της επιφάνειας . η μικροδομή η ίδια , ωστόσο, δεν επηρεάζεται . Κατά τη διάρκεια μακροχρόνιας χρήσης σε περίπου 600°C ένα μπορεί να παρατηρηθεί στρώμα TiO_2 πάχους 20 μm και η εκτράχυνση των αρχικών κόκκων. Κατά την διάρκεια μακροχρόνιας χρήσης σε περίπου 700°C , παρατηρείται σημαντική εκτράχυνση των κόκκων, και ο σχηματισμός διακριτής α -φάσης , και η αποφλοιώση των αρχικών στρωμάτων οξειδίου με αποτέλεσμα τη μείωση σε πάχος . Παρόλο που η εκτράχυνση των κόκκων συνοδεύεται με απώλεια σε ολκιμότητα, η αντοχή εφελκυσμού και αντοχή διαρροής παραμένουν στα επίπεδο του μη εκτεθειμένου τιτανίου. Στην πρακτική εφαρμογή, τα αποτελέσματα της θερμικής φόρτισης είναι λιγότερο έντονα , δεδομένου το τιτάνιο έρχεται συνήθως σε επαφή με το αέριο εξάτμισης από μία μόνο πλευρά και η αύξηση της θερμοκρασίας των καυσαερίων που σχετίζονται με ένα όχημα για την αύξηση της ταχύτητας, πράγμα που σημαίνει πιο έντονη ψύξη από τον αέρα. Επιπλέον, η εξαγωγή από βενζινοκινητήρες περιέχει μόνο περίπου 1 % του ελεύθερου οξυγόνου . Σε κινητήρες ντίζελ, το ποσοστό οξυγόνου είναι πολύ υψηλότερο (περίπου 10 %) , αλλά οι θερμοκρασίες του αερίου είναι σημαντικά χαμηλότερες. Τα εξαρτήματα του συστήματος εξάτμισης που βιώνουν τις υψηλότερες θερμοκρασίες είναι , συνεπώς, τα διαφράγματα και τα εσωτερικά τοιχώματα του σιγαστήρα .Αν κριθεί απαραίτητη, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η χρήση των μεμονωμένων πλακών που κατασκευάζονται από κράματα υψηλής θερμοκρασίας τιτανίου (π.χ. $\beta - 21s$).

14.7.3.4 Τεχνικές παραγωγής

Σήμερα , η κάμψη σωλήνων και την κατασκευή των περιελιγμένων σιγαστήρων είναι καλά κατανοητές τεχνικές, όπως αποδεικνύεται από την εισαγωγή του τιτανίου στο σύστημα εξάτμισης στο Chevrolet Corvette Z06 . Αλλά έχει επίσης διεξαχθεί εκτεταμένη έρευνα σχετικά με την κοίλανση του φύλλου τιτανίου. Αυτά καθώς και η τεχνολογία συγκόλλησης είναι τα κλειδιά για την οικονομική παραγωγή συστημάτων εξάτμισης τιτανίου. Τα μειονεκτήματα συνίστανται στη τάση του τιτανίου να γδέρνεται σε επαφή με το υλικό του εργαλείου , και από το χαμηλότερο μέτρο ελαστικότητας του Young, το οποίο προκαλεί μία πιο έντονη αναπήδηση και μειωμένη σταθερότητα διαστάσεων κατά κοίλανση. Κατά την αμιγή φόρτιση σε εφελκυσμό , τα φύλλα τιτανίου (βαθμοί 1 και 2) επιδεικνύουν εκπληκτικά καλές βαθιά ιδιότητες κοίλανσης . Ακόμη και ο Βαθμός 2 , με μέγιστο αναλογία κοίλανσης $\beta = 2,5$, ξεπερνά τον ανοξειδωτο χάλυβα 1.4301 . Δυστυχώς, η συμπεριφορά σε εφελκυσμό είναι στην πραγματικότητα, σημαντικά χειρότερη στην παραγωγή των εξαρτημάτων ,οφειλόμενη στα ισχυρά εντοπισμένα μεμονωμένα συστήματα ολίσθησης . Σε συνδυασμό με την τάση του τιτανίου για γδάρσιμο , η επίδραση αυτή είναι ακόμη πιο άσκημη διότι προκαλεί μια πρόιμη παρεμπόδιση στην ροή του υλικού. Από αυτό προκύπτει ότι πρέπει να γίνεται μεγαλύτερη προσπάθεια για τη βελτιστοποίηση της κοίλανσης με προσεκτική επιλογή στις ιδιότητες των λιπαντικών που χρησιμοποιούνται αλλά και του υλικού των εργαλείων.

14.7.3.5 Τα εργαλεία

Πειράματα με τα υλικά των εργαλείων αποδεικνύουν ότι δεν υπάρχει σημαντική βελτίωση μέσω της χρήσης εναλλακτικά εργαλείων χάλυβα ή χάλυβα με επικάλυψη. Δραματικές βελτιώσεις μπορούν να επιτευχθούν με τη χρήση εργαλείων που κατασκευάζονται από πλαστικό ή ξύλο. Το πλαστικό επιδεικνύει μια συμπεριφορά αυτολίπανσης. Τα καλά αποτελέσματα με το ξύλο είναι ίσως από την ικανότητά του να απορροφά τα λιπαντικά.

Και τα δύο αυτά υλικά εργαλείου έχουν το ίδιο μειονέκτημα της αυξημένης φθοράς των εργαλείων. Αυτό είναι, ωστόσο, αντιπαρερχόμενο με βάση το δραστικά μειωμένο κόστος λειτουργίας. Θα πρέπει επίσης να θεωρηθεί ότι η παραγωγή των συστημάτων εξάτμισης τιτανίου είναι πιο πιθανό για μικρότερες ποσότητες παραγωγής όπου, συνεπώς η αυξημένη φθορά του εργαλείου είναι άνευ σημασίας.

14.7.3.6 Η συναρμογή των τμημάτων της εξάτμισης

Επί του παρόντος, το πιο δύσκολο τεχνικό πρόβλημα της παραγωγής είναι, ωστόσο, η ένωση των τμημάτων. Ενώ είναι χρησιμοποιήσιμες οι εν ψυχρώ μεθοδολογίες ένωσης, όπως της συρραφής με ανάφλεξη, υπό έλεγχο, η συγκόλληση είναι ακόμη προβληματική. Τα προβλήματα συνδέονται με την ανάγκη να εξασφαλιστεί η την αντίστροφη θωράκιση της ραφής συγκόλλησης με μία επαρκή κάλυψη προστατευτικής ατμόσφαιρας αερίου (π.χ. αργού), όπως, για παράδειγμα, στη συγκόλληση σωλήνων στο σιγαστήρα. Σε γενικές γραμμές, ο αριθμός των συγκολλήσεων θα πρέπει να ελαχιστοποιείται, αρχής γενομένης από το στάδιο του σχεδιασμού μιας εξάτμισης τιτανίου.

14.7.4 Άλλες εφαρμογές σε οχήματα

Μερικές ακόμα πιθανές εφαρμογές για τα υλικά του τιτανίου σε αυτοκίνητα παραγωγής μπορούν είναι να εκτός του κινητήρα, του συστήματος μετάδοσης της κίνησης ή του πλαισίου. Στο αμάξωμα, στοιχεία κατασκευασμένα από τιτάνιο βαθμού 4 ή Ti - 6Al - 4V μπορούν να χρησιμοποιηθούν, καθώς το τιτάνιο επιδεικνύει επαρκώς ομοιογενή συμπεριφορά παραμόρφωσης και, ως εκ τούτου κατάλληλη συμπεριφορά απορροφησης ενέργειας. Νεοσχεδιασθέντες χάλυβες υψηλής αντοχής (π.χ. TRIPsteels) προσφέρουν σήμερα μια ανάλογη εξοικονόμηση βάρους σε σημαντικά χαμηλότερο κόστος. Η χρήση του τιτανίου μπορεί τουλάχιστον εν μέρει να θεωρηθεί αποδεκτή στη θωράκιση ασφάλειας οχημάτων. Ακόμη και αν στις υψηλότερες βαλλιστικές απαιτήσεις (7,62 mm σφαίρες διατρητικές ταχύτητας 850 ms^{-1}) οι δυνατότητες του τιτανίου είναι χαμηλές, ωστόσο μπορούν να αναμένονται καλά αποτελέσματα για ελαφριά θωράκιση και την προστασία σε θραύσματα οβίδας, όπως καταδεικνύεται από τη χρήση μιας φοράς τηγμένου Ti-6Al-4V στα αμερικανικά άρματα μάχης M2A για την προστασία των ερπυστριών και του και πυργίσκου. Η βαλλιστική συμπεριφορά από συνδυασμένες μορφές θωράκισης (π.χ. τιτάνιο ή TiAl + αραμιδίου) ενισχυμένη με ίνες τιτανίου είναι άγνωστη. Περαιτέρω είναι δυνατό να κατασκευασθούν, διακοσμητικά στοιχεία κατασκευασμένα από τιτάνιο, τόσο στο εσωτερικό όσο και για τα εμβλήματα. Εδώ, για παράδειγμα, θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί λεπτής έλασης τιτάνιο βαθμού 1. Για αυτή την εφαρμογή, πρέπει να ληφθεί όμως υπόψη η ευαισθησία του τιτανίου στα δακτυλικά αποτυπώματα. Ως εκ τούτου, θα πρέπει να προβλέπεται μία κατάλληλη επιφανειακή κατεργασία για να βελτιστοποιηθεί το φινίρισμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 15°

15 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝΑ, Β, Α+Β ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΑΕΡΟΝΑΥΠΗΓΙΚΗ

15.1 Εφαρμογές στα αεροσκάφη

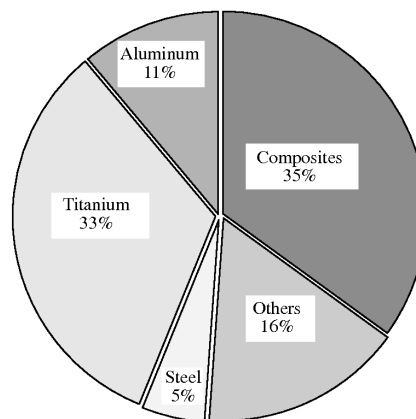
Καθώς λιγότερο καύσιμο σημαίνει λιγότερο βάρος, με την χρήση κραμάτων τιτανίου, θα ήταν δυνατή η χρήση μικρότερων, ελαφρύτερων μηχανών. Ομοίως θα μπορούσαν να συρρικνωθούν τα σκέλη προσγείωσης, τα φτερά, η δομή εν γένει, κλπ. Αυτό οδηγεί στο " φαινόμενο της χιονοστιβάδας " δηλαδή σε δευτερεύουσα εξοικονόμηση βάρους, που είναι σχεδόν τόσο υψηλή όσο εκείνη που οφείλεται στην εγκατάσταση του ελαφρύτερου εξαρτήματος.

15.1.1 Η εξοικονόμηση βάρους

Μια μελέτη της Lockheed παρέχει κάποιες απαντήσεις σε αυτό το ερώτημα . Παρά το γεγονός ότι στηρίζεται σε στοιχεία από τα στρατιωτικά αεροσκάφη που κατασκευάζει η εν λόγω εταιρεία, μπορεί να προσφέρει καλές, γενικές κατευθυντήριες γραμμές .Η μελέτη επιβεβαιώνει ότι όταν η πυκνότητα του μετάλλου μειώνεται κατά 10 % , το βάρος μειώνεται επίσης με 10 % . Η ίδια μείωση του βάρους του εξαρτήματος μπορεί επίσης να επιτευχθεί με την αύξηση της αντοχής , αλλά κατά 35 % . Ομοίως , η ακαμψία θα πρέπει να αυξηθεί κατά 50 % , και η ανοχή σε βλάβη κατά 100 % για να επιτευχθούν τα ίδια εξοικονόμηση βάρους 10 % . Αυτό υπογραμμίζει τη συνεχή σημασία των ελαφρών μετάλλων , σαν υλικά επιλέξιμα στον τομέα της αεροδιαστημικής .



Σχήμα 31 :Κατανομή υλικών στο F-22



15.1.2 Κράματα τιτανίου σε αεροσκάφη της πολιτικής αεροπορίας

Σε σύγκριση με χάλυβες ή κράματα αλουμινίου, τα κράματα τιτανίου πρέπει να θεωρούνται πολύ νεότερα δομικά υλικά . Τα πρώτα κράματα αναπτύχθηκαν στο τέλος του 1940 στις ΗΠΑ. Μεταξύ αυτών ήταν το κλασικό κράμα τιτανίου , Ti - 6Al - 4V , το οποίο εξακολουθεί να χρησιμοποιείται σε ένα μεγάλο μέρος των αεροδιαστημικών εφαρμογών σήμερα .Τα κράματα τιτανίου χρησιμοποιούνται στον τομέα της αεροναυπηγικής σε εφαρμογές όπου ο συνδυασμός του βάρους , της δύναμης , αντοχής στη διάβρωση και σε συνθήκες που είναι ανεπαρκείς τα σταθερά σε υψηλή θερμοκρασία κράματα αλουμινίου , ο χάλυβας υψηλής αντοχής, ή τα νικελιούχα κράματα.. Οι κύριοι παράγοντες για τη χρήση του τιτανίου στην αεροδιαστημική είναι:

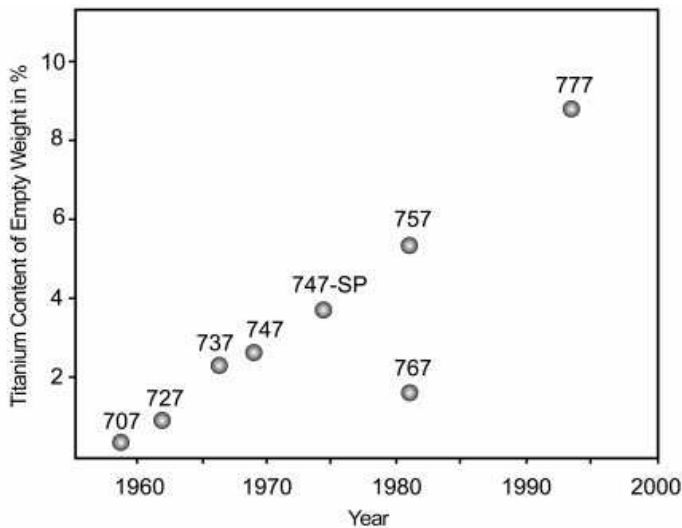
- Μείωση του βάρους (υποκατάστατο για χάλυβα και υπερκράματων Ni),
- Θερμοκρασία λειτουργίας (υποκατάστατο για τα κράματα αλουμινίου , υπερκράματα Ni και χάλυβες)
- Αντίσταση στη διάβρωση (υποκατάστατο για τα κράματα αλουμινίου και χάλυβα)
- Γαλβανική συμβατότητα με σύνθετα πολυμερή υλικά (υποκατάστατο για τα κράματα αλουμινίου) .
- Περιορισμό χώρου (υποκατάστατο για τα κράματα αλουμινίου και χάλυβα) .

15.1.2.1 Εφαρμογή στην άτρακτο

Η άτρακτος του Airbus A330/340 , για παράδειγμα, κατασκευάζεται κατά σχεδόν τα δύο τρίτα από αλουμίνιο . Ωστόσο , σε πάνω από το ένα τρίτο του δομικού βάρους στη μηχανή τζετ, το τιτάνιο είναι το δεύτερο πιο κοινό υλικό μετά τα υπερκράματα με βάση Νί και κατ 'όγκο τα κράματα τιτανίου είναι το πιο άφθονο υλικό στο κινητήρα. Εκτός από τις ιδιότητες των υλικών , το κόστος είναι ένας καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή των υλικών για το σχεδιασμό . Αυτό εκτείνεται πέρα από το κόστος των πρώτων υλών για την παραγωγή των κραμάτων τιτανίου για αεροδιαστημικές εφαρμογές και στα κόστη κατασκευής του εξαρτήματος . Ως εκ τούτου , εκτός από τις μηχανικές ιδιότητες που απαιτούνται για την ακεραιότητα των δομικών μερών, τμημάτων, εξαρτημάτων , στη δυνατότητα παραγωγής ενός υλικού συνεκτιμούνται η χυτευσιμότητα ,η δυνατότητα μηχανικής κατεργασίας, η διαμορφωσιμότητα και η συγκολλησιμότητα που αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει το κόστος . Ιδιαίτερα επιτακτική ανάγκη στην αεροδιαστημική βιομηχανία είναι να υιοθετήσει μια προσέγγιση κύκλου ζωής για την επιλογή του υλικού μετά από την εξέταση των επιπτώσεων του κόστους της συντήρησης και επισκευής πάνω στην αναμενόμενη διάρκεια ζωής ενός εξαρτήματος του αεροσκάφους. Οι κατασκευαστές αεροσκαφών, καθώς και οι παραγωγοί κραμάτων τιτανίου, υπόκεινται σε αιτήματα των αεροπορικών εταιρειών για τη μεγιστοποίηση της απόδοσης των μερών- εξαρτημάτων , ενώ ταυτόχρονα ζητούν μείωση του συνολικού κόστους .

Πολλάκις, η εξοικονόμηση βάρους είναι ο κύριος λόγος για την επιλογή κράματα τιτανίου στην άτρακτο , κάνοντας χρήση του πλεονεκτήματος ειδικής αντοχής του μετάλλου. Συχνά, η υποκατάσταση χαλύβων υψηλής αντοχής αξίζει τον κόπο ακόμη και αν η αντοχή του χάλυβα είναι υψηλότερη, ή για τα κράματα με βάση το αλουμίνιο, ακόμη και αν η πυκνότητα του αλουμινίου είναι χαμηλότερη. Αυτό έχει οδηγήσει σε αυξανόμενη χρήση των κραμάτων τιτανίου σε ατράκτους κατά τις παρελθούσες τέσσερις δεκαετίες.

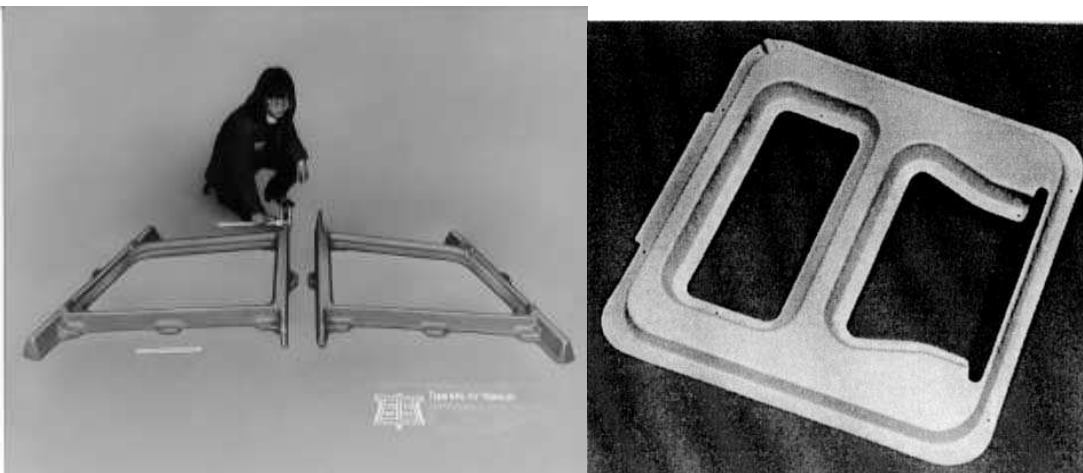
Σήμερα, αντιπροσωπεύει περίπου το 9% του βάρους του Boeing 777. Παρόμοια ισχύουν για τα αεροσκάφη Airbus. Στα παρακάτω, αναφέρονται τυπικές εφαρμογές στην άτρακτο για κράματα τιτανίου.



Σχήμα 32 Αύξηση της επί της % βάρους χρήσης κραμάτων τιτανίου σε εμπορικά αεροσκάφη Boeing

Κράματα τιτανίου χρησιμοποιούνται για να σταματήσει την ανάπτυξη μιας ρωγμής κόπωσης σε ατράκτους αεροσκαφών. Εφαρμόζονται ως λεπτοί, στενοί δακτύλιοι που τοποθετούνται γύρω από την αλουμινένια άτρακτο του αεροσκάφους .

Λόγω των δυνητικά απαιτούμενων υψηλότερων φορτίων , π.χ. από προσκρούσεις πτηνών , τα πλαίσια των παραθύρων θαλάμου διακυβέρνησης είναι κατασκευασμένα από σφυρήλατο κράματα τιτανίου, ενώ κράματα βασισμένα στο αλουμίνιο παρέχουν επαρκή αντοχή για άλλα πλαίσια παραθύρων .



Εικόνα 26 :α) Πλαίσια παραθύρων από Ti-6Al-4V β) Πλαίσιο θυρίδας πρόσβασης

Κράματα τιτανίου προτιμώνται για τη στήριξη της κάθετης και οριζόντιας δομής σταθεροποιητικών πτερυγίων σε ουρά συναρμολογημένης από πολυμερές (CFRP) ενισχυμένο με ίνες άνθρακα. Αυτή η χρήση υπαγορεύεται κυρίως από τη στενή αντιστοιχία μεταξύ συντελεστή της θερμικής διαστολής τιτανίου, σε σύγκριση με αλουμινίου , και εκείνης των πλαισίων συνθέτων πολυμερών . Επιπροσθέτως, τα κράματα τιτανίου είναι χημικώς πιο συμβατά με ίνες άνθρακα από το αλουμίνιο και χρησιμοποιούνται για την αποφυγή προβλημάτων γαλβανικής διάβρωσης .

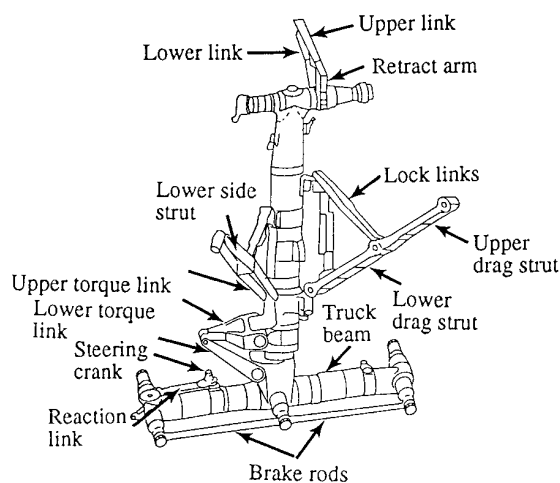
15.1.2.2 Σωληνώσεις

Σήμερα, τα κράματα τιτανίου χρησιμοποιούνται επίσης για τις υδραυλικές σωληνώσεις των σύγχρονων αεροσκαφών. Σε σύγκριση με σωλήνες από χάλυβα είναι δυνατή η εξοικονόμηση βάρους έως 40%. Το κράμα Ti - 3Al - 2.5V χρησιμοποιείται κυρίως για την εφαρμογή αυτή, δεδομένου ότι είναι εύκολα διαμορφώσιμο και επιδεικνύει επαρκή αντοχή. Όταν απαιτείται υψηλή αντίσταση στη διάβρωση σε μέτριες αντοχές, χρησιμοποιείται εμπορικά καθαρό τιτάριο. Τα δάπεδα των αεροσκαφών γύρω από κουζίνες και τουαλέτες είναι ένα παράδειγμα όπου το διαβρωτικό περιβάλλον υπαγορεύει τη χρήση του τιτανίου.

Το σύστημα σωληνώσεων αποπάγωσης είναι κατασκευασμένα από τιτάριο. Εδώ η αντοχή είναι λιγότερο σημαντική από ό,τι η θερμική σταθερότητα. Δεδομένου ότι η θερμοκρασία μπορεί να υπερβαίνει και τους 200 C, δεν μπορούν πλέον να χρησιμοποιηθούν κράματα αλουμινίου. Επιπλέον, η άριστη αντοχή στη διάβρωση είναι απαραίτητη, δεδομένου ότι πρέπει να μεταφέρονται ζεστά και διαβρωτικά υγρά. Παρά το υψηλότερο αρχικό κόστος, βασικά τμήματα του συστήματος προσγείωσης του αεροσκάφους είναι όλο και περισσότερο κατασκευασμένα από σφυρηλατημένα κράματα τιτανίου. Το υψηλότερο κόστος αρχικής επένδυσης αποσβένεται σε σχέση με χάλυβες υψηλής αντοχής που συνήθως πρέπει να αντικατασταθούν τουλάχιστον μία φορά στη διάρκεια της ζωής του αεροσκάφους κάτι που οφείλεται στην ευαισθησία τους στη διάβρωση.

15.1.2.3 Σύστημα προσγείωσης

Το Boeing 777 έχει θέσει τη τάση για τη χρήση τιτανίου στο σύστημα προσγείωσης. Εδώ το κύριο σκέλος προσγείωσης είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου κατασκευασμένο από σφυρήλατα στοιχεία του TIMETAL 10-2-3, κάτι που σχεδόν διπλασίασε την ποσότητα του τιτανίου που χρησιμοποιείται στο 777. Η εξοικονόμηση βάρους ανήλθε σε περίπου 270 kg ανά αεροσκάφος.



Εικόνα 27: α) Τμήμα β) σχεδιάγραμμα του κύριου σκέλους προσγείωσης του Boeing777 που κυρίως χρησιμοποιεί σφυρήλατα τμήματα Ti-10V-2Fe-3Al

15.2 Χρήση σε στρατιωτικά αεροσκάφη

15.2.1.1 Εφαρμογές στην άτρακτο

Σε σύγκριση με την αγορά εμπορικών αεροσκαφών, η χρήση των κραμάτων τιτανίου είναι σημαντικά υψηλότερη σε στρατιωτικά αεροσκάφη . Η μεγαλύτερη χρήση προκύπτει από την ανάγκη για μεγαλύτερα θερμικά και μηχανικά φορτία που συνδέονται με μεγαλύτερη ευελιξία και υπερηχητική ταχύτητα πλεύσης. Η αναλογία των κραμάτων τιτανίου σε ατράκτους στρατιωτικών αεροσκαφών μπορεί να υπερβαίνει το 50 % , για το SR-71 " Blackbird " ήταν 95 % .Λόγω της αεροδυναμικής τριβής και της επακόλουθης θέρμανσης της επιφάνειας της ατράκτου, χρησιμοποιήθηκαν κράματα τιτανίου. Σήμερα , το τιτάνιο αντιπροσωπεύει περίπου το 35 έως 50% του βάρους ενός σύγχρονου μαχητικών αεροσκαφών . Κυρίως χρησιμοποιείται στο χώρο του κινητήρα των μαχητικών αεροσκαφών , όπου οι θερμοκρασίες γρήγορα υπερβαίνουν αυτές της ασφαλούς λειτουργίας των κραμάτων αλουμινίου . Για παράδειγμα, συμβατικά φύλλο τιτανίου και αντίστοιχα πριτσίνια χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς στο πρυμναίο άκρο του αεροσκάφους των ΗΠΑ F- 15 . Ωστόσο, με τον επανασχεδιασμό για το μοντέλο F - 15E, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για την ίδια δομή, προηγμένες τεχνικές που χρησιμοποιούν υπερπλαστική διαμόρφωση και συνδυασμό συγκόλλησης με διάχυση (SPF - DB) . Με αυτή την αλλαγή στην τεχνική κατασκευής έχουν εξαιρεθεί 726 τμήματα – εξαρτήματα και 10 000 συνδετήρες , συμβάλλοντας στην ενίσχυση της δυνατότητας συντήρησης του αεροσκάφους .

Νεότερα κράματα όπως Ti-6Al-2Zr-2δη-2Mo-2CR-0.25Si χρησιμοποιούνται στις ατράκτους των αμερικανικών F-22 και Joint Strike Fighter έργα. Αυτό το κράμα έχει μέτρια ικανότητα όσον αφορά τη θερμοκρασία και χρησιμοποιείται κυρίως στο διαμέρισμα όπου οι θερμοκρασίες είναι υψηλότερες από ότι στην άτρακτο. Σε γενικές γραμμές, η ικανότητα των στρατιωτικών αεροσκαφών να ανταποκριθούν στις υψηλές απαιτήσεις απόδοσης έχει μεγαλύτερη σημασία σε σύγκριση με των εμπορικών αεροσκαφών, όπου η συνολική σχέση κόστους-οφέλους είναι ο καθοριστικός παράγων.

15.2.1.2 Έδραση πτερύγων

Η μεγαλύτερη, και πιθανώς πιο θεαματική, εφαρμογή του τιτανίου σε στρατιωτικά αεροσκάφη είναι το τμήμα που εδράζονται οι πτέρυγες το οποίο μεταφέρει το φορτίο από τα φτερά και μπορεί μερικές φορές να ενσωματώνει μη σταθερές πτέρυγες. Με πλάτος 4,90 m, μήκος 1,80 m και ύψος 0,2 m, είναι μία από τις μεγαλύτερες κατασκευές τιτανίου για αεροδιαστημικές εφαρμογές

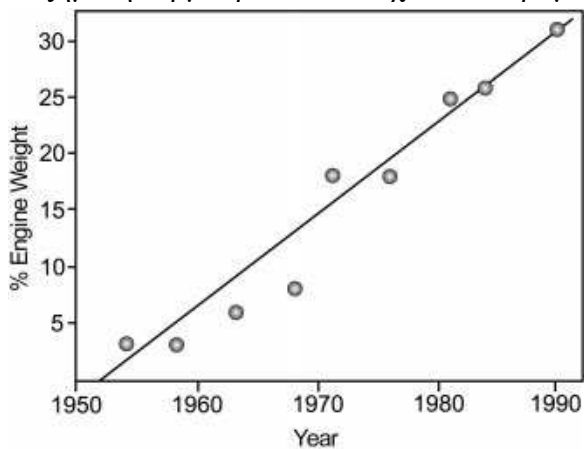
15.2.1.3 Εφαρμογές σε ελατήρια

Τα κράματα τιτανίου είναι εξαιρετικά καλά ως υλικό ελατηρίου. Εδώ, σε σύγκριση υψηλής αντοχής χάλυβα, το μέτρο ελαστικότητας, (με αντίστοιχη προσαρμογή στη πυκνότητα) μπορεί να οδηγήσει σε εξοικονόμηση βάρους έως και 70%, σε ταυτόχρονη εξοικονόμηση όγκου έως 50%, με παράλληλη βελτιωμένη αντοχή στη διάβρωση. Λόγω των υψηλότερων αντοχών τους κράματα όπως το Ti-15V-3CR-3SN-3Al είναι προτιμώμενα σαν υποψήφια κράματα.

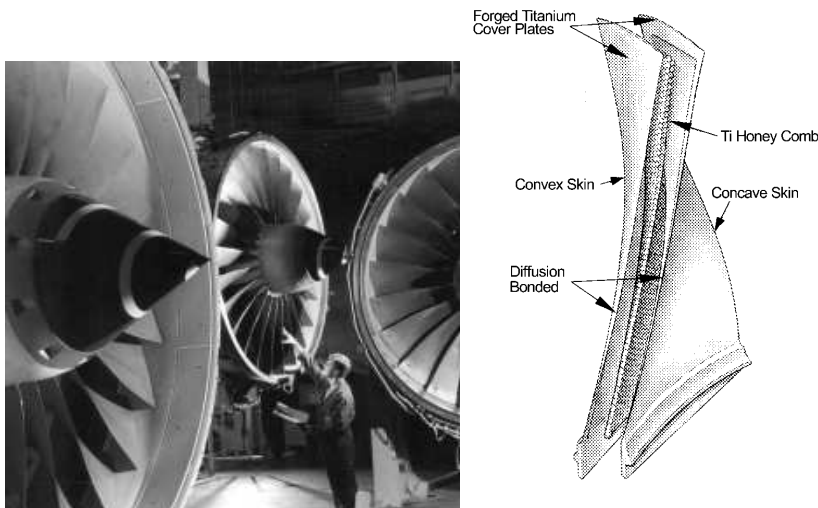
15.3 Κινητήρες αεροσκαφών

Το κύριο πεδίο εφαρμογής στην αεροδιαστημική για τα κράματα τιτανίου είναι στην τουρμπίνα του κινητήρα. Περίπου το ένα τρίτο του δομικού βάρους των σύγχρονων στροβιλοκινητήρων αποτελείται από τιτάνιο. Εκτός από τα υπερκράματα με βάση το νικέλιο , τα κράματα τιτανίου είναι επίσης τα κατεξοχήν χρησιμοποιούμενα υλικά στον κινητήρα . Πράγματι, οι πρώτοι κινητήρες αερίωθησης παρουσιάστηκαν στις αρχές της δεκαετίας του 1950 από την Pratt & Whitney στις ΗΠΑ και Rolls -

Royce στην Αγγλία περιέχαν κράματα τιτανίου . Από τότε η περιεκτικότητα σε τιτάνιο σταθερά αυξάνεται, όπως απεικονίζεται στο επόμενο σχήμα για κινητήρες Rolls-Royce. Επιπλέον , με την πάροδο των ετών μια εξελικτική τάση στο σχεδιασμό κράμα παρατηρείται από τα $\alpha + \beta$ κράματα με την αυξημένη θερμοκρασία στα σχεδόν α κράματα .



Σχήμα 33 Αύξηση της επί της % βάρους χρήσης κραμάτων τιτανίου σε κινητήρες Rolls-Royce



Εικόνα 28 πτερύγια συμπιεστή κινητήρα Rolls-Royce Trent από Ti-6Al-4V

15.3.1 Πτερύγια συμπιεστή

Τα πτερύγια στο συμπιεστή ήταν τα πρώτα εξαρτήματα του κινητήρα που έγιναν από τιτάνιο, με τους δίσκους στο συμπιεστή να ακολουθούν στη συνέχεια. Το μεγάλα μπροστινά πτερύγια εισαγωγής του αέρα των συγχρόνων κινητήρων είναι πλέον συχνά κατασκευασμένα από κράματα τιτανίου.

15.3.1.1 Απαιτήσεις

Λόγω των σταθερά αυξανόμενων λόγων παράκαμψης στις νεώτερες σχεδιάσεις στο κινητήρα, τα νεότερα σχέδια πτερυγίων υπερβαίνουν μήκη του ενός μέτρου . Σε αυτές τις διαστάσεις, ο πτερυγισμός μπορεί να γίνει ένα σοβαρό πρόβλημα, δεδομένου ότι οι άκρες της λεπίδας μπορεί να φτάσουν την ταχύτητα του ήχου κάτι που προκαλεί ανάμεικτα υπερηχητική / υποηχητικά πεδία ροής αέρα και τη δημιουργία αντίστοιχων κρουστικών κυμάτων . Για να αυξηθεί η ακαμψία τους , προστέθηκαν καλύμματα ή αποσβεστήρες , στο μέσο των πτερυγίων . Αν και αυτά τα καλύμματα στο μέσον του

ανοίγματος ήταν σε θέση να ελέγχουν τους κραδασμούς , επηρέαζαν αρνητικά την αεροδυναμική απόδοση του συστήματος εισαγωγής αέρα και μείωναν την αποδοτικότητα των καυσίμων .

15.3.1.2 Πτερύγια ευρείας χορδής

Στα προηγμένα σχέδια του συστήματος εισαγωγής αέρα έχουν εξαλειφθεί τα καλύμματα με τη βελτίωση της ακαμψίας μέσω της αύξησης τους πλάτος των χορδών και έχουν οδηγήσει σε μείωση στον αριθμό των πτερυγίων (λεπίδων) κατά περίπου το ένα τρίτο. Σήμερα , αυτά τα ευρείας χορδής πτερύγια χρησιμοποιούνται στην τελευταία γενιά κινητήρων jet . Ωστόσο , η μεγάλη μάζα σε αυτές λεπίδες υπαγορεύει σχεδιάσεις άλλες από αυτές που χρησιμοποιήθηκαν προηγουμένως, όσον αφορά τα σφυρήλατα ενιαία τμήματα από κράμα τιτανίου. Οι μεγάλοι κατασκευαστές κινητήρων έχουν ακολουθήσει διαφορετικές αντιλήψεις για την παραγωγή ελαφριών πτερυγίων ευρείας χορδής για την τελευταία γενιά κινητήρων. Η General Electric ήταν ο πρώτος κατασκευαστής που χρησιμοποίησε σύνθετα υλικά ενισχυμένα με ίνες πολυμερών στα πτερύγια του συστήματος εισαγωγής αέρα στον κινητήρα GE90. Ωστόσο, για να ανταποκριθεί στις απαιτήσεις αντοχής σε διάβρωση, οι λεπίδες έχουν σχεδιαστεί με ακμές από τιτάριο.

15.3.1.3 Κοίλα πτερύγια

Η Rolls - Royce και η Pratt & Whitney συνέχισαν να υλοποιούν σχεδιάσεις με βάση το τιτάριο . Για να μειωθεί το βάρος των κινητήρων τους, και οι δύο έχουν υιοθετήσει κούφια πτερύγια (κοίλα πτερύγια) από τιτάριο. Στις αρχικές σχεδιάσεις αποτελούνταν από συγκολλημένα φύλλα τιτανίου πάνω σε ένα κυψελοειδή πυρήνα.

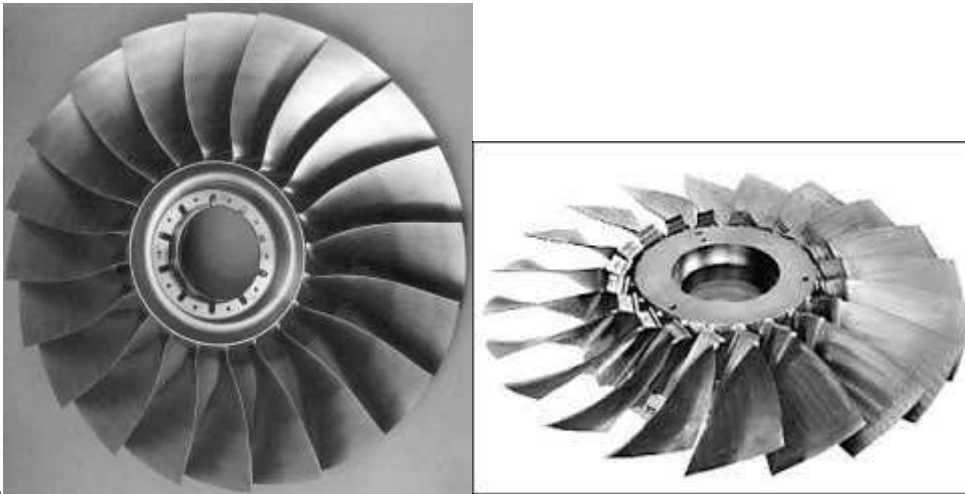
Σήμερα, είναι δυνατό οι λεπίδες να παράγεται από φύλλο Ti με υπερπλαστική διαμόρφωση και συγκόλληση με διάχυση στερεάς κατάστασης (SPF - DB). Οι νέοι κινητήρες για το Airbus A380 τόσο από την Rolls - Royce (Trent 900) όσο και της GE / Pratt & Whitney Engine Alliance (GP7200) θα έχουν διάμετρο περίπου τρία μέτρα και θα ενσωματώνουν κοίλα πτερύγια τιτανίου .

15.3.1.4 Συμπιεστές

Η εξελικτική πορεία στο σχεδιασμό του κινητήρα τονίζει την ανάγκη να μειωθεί περαιτέρω το βάρος στα πτερύγια του συμπιεστή και τους δίσκους , παράλληλα με την παράταση της ζωής τους και αραιότερα διαστήματα επιθεώρησης.

15.3.1.4.1 Δίσκος συμπιεστή ενιαίας κατασκευής (blisk)

Αυτό μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας έναν ενιαίας κατασκευής δίσκο. Το τελικό εξάρτημα είναι ένα ενιαίο συγκρότημα , όπου δίσκος και λεπίδες είναι μεταλλουργικά συνδεδεμένα μαζί (σχεδίαση blisk). Για μικρά ύψη λεπίδας μέχρι περίπου 60 έως 80 mm , είναι πιο οικονομικό να καταργαστεί μηχανουργικά ένα μεγαλύτερο σφυρήλατο κομμάτι. Μεγαλύτερες λεπίδες συνδέονται με το δίσκο με γραμμική συγκόλληση τριβής . Εκτός από την μείωση του βάρους από ένα σχέδιο blisk , η έλλειψη μηχανικής διασύνδεσης μεταξύ των πτερυγίων και των δίσκων εξαλείφει ένα ευπαθές σημείο για την κόπωση από όπου μπορεί να ξεκινήσει μια ρωγμή . Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε εκτεταμένα διαστήματα μεταξύ των επιθεώρησεων ένα παράδειγμα blisk ενός σταδίου συμπιεστή που κατασκευάζονται από την MTU Aero Engines φαίνεται στις πιο κάτω εικόνες



Εικόνα 29 . Η σχεδίαση Blisk είναι πλέον πρότυπο τεχνολογίας στις μικρές και μεσαίου μεγέθους κατηγορίας συμπιεστές των εμπορικών και στρατιωτικών κινητήρων .

Στον κινητήρα EJ200 του Eurofighter, για παράδειγμα , και τα τρία τμήματα του ανεμιστήρα είναι ενιαίας κατασκευής blisk, τα δύο πρώτα κατασκευάζονται χρησιμοποιώντας γραμμική συγκόλληση τριβής, η τρίτη με ηλεκτροχημική κατεργασία (ECM). Δεδομένου ότι τα πτερύγια του ανεμιστήρα και οι δίσκοι που χρησιμοποιούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες , είναι κατά κανόνα κατασκευασμένα από Ti - 6Al - 4V . Η μέγιστη επιτρεπόμενη θερμοκρασία για αυτό το κράμα είναι περίπου 315 C . Ως εκ τούτου , οι δίσκοι και οι λεπίδες των πρώτων 4 έως 5 στάδιων του συμπιεστή (συμπιεστή χαμηλής πίεσης) μπορεί επίσης να γίνει από το Τι- 6Al -4V .

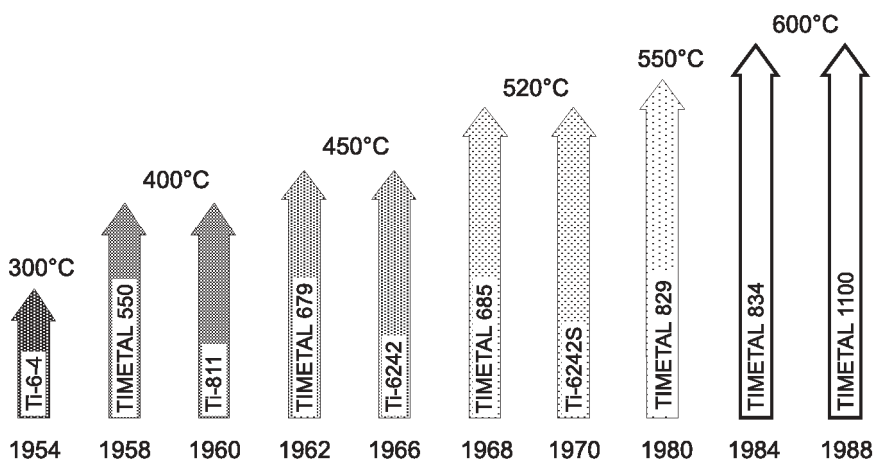
15.3.1.4.2 Η επίδραση της θερμοκρασίας λειτουργίας

Ωστόσο χρησιμοποιούνται τα σχεδόν α κράματα για λειτουργία σε αυξημένη θερμοκρασία στον συμπιεστή υψηλής πίεσης. Σήμερα, το ανώτατο όριο θερμοκρασίας λειτουργίας για τα κράματα αυτά είναι περίπου 540 C . Αυτό το ανώτερο όριο καθορίζεται από την μέτρια αντίσταση στην οξείδωση, ιδιαίτερα σε σύγκριση με υπερκράματα με βάση το νικέλιο .

Στα κράματα τιτανίου σε εφαρμογές μακρόχρονης χρήσης σε υψηλή θερμοκρασία στην επιφάνεια , προκαλείται μια ζώνη με εύθραυστη α φάση από τον εμπλουτισμό σε οξυγόνο , η οποία οδηγεί σε δραστηκή μείωση της ολκιμότητας και της αντοχής σε κόπωση .

Για περιστρεφόμενα εξαρτήματα, το όριο θερμοκρασίας του τιτανίου μπορεί να είναι ακόμη χαμηλότερο, λόγω του τάσης του να καεί. Αυτή η κατάσταση δημιουργείται όταν μία περιστρεφόμενη λεπίδα τρίβεται με το εσωτερικό τοίχωμα του περιβλήματος του κινητήρα κάτι που προκαλεί τοπική θέρμανση στην κορυφή του πτερυγίου. Σε ανυψωμένες θερμοκρασίες και σε ένα περιβάλλον αέρα υψηλής πίεσης, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε πολύ ταχεία οξείδωση του τιτανίου. Αυτές οι συνθήκες απαντώνται στον υπερσυμπιεστή του κινητήρα.. Η διαδικασία της οξείδωσης, η οποία είναι εξώθερμη, μπορεί να προκαλέσει πυρκαγιά τιτανίου. Για την άμβλυνση του προβλήματος αυτού, η Pratt & Whitney έχει αναπτύξει ένα ιδιαίτερα σταθεροποιημένο β-κράμα που ονομάζεται Κράμα C (Ti-35V-15Cr) και είναι ανθεκτικό στο κάψιμο. Αυτό το κράμα είναι να βρει εφαρμογή στον κινητήρα F119 του F -22 σε τμήματα στο συμπιεστή , καθώς και στο ακροφύσιο . Οι περιορισμοί της θερμοκρασίας για τα κράματα τιτανίου σημαίνουνότι τα πιο θερμά μέρη της συμπιεστή, δηλαδή οι δίσκοι και τα πτερύγιά του, τα τελευταία στάδια του συμπιεστή, πρέπει να είναι κατασκευάζονται από υπερκράματα

που βασίζονται σε Νί με σχεδόν διπλάσιο βάρος. Επιπροσθέτως, προκύπτουν προβλήματα που συνδέονται με τη διαφορετική θερμική συμπεριφορά διαστολής και τις τεχνικές συγκόλλησης των δύο συστημάτων κράματος. Ως εκ τούτου, τεράστιες προσπάθειες βρίσκονται σε εξέλιξη να αναπτυχθεί ένας συμπίεστος εντελώς από τιτάνιο. Απαιτούνται κράματα τιτανίου που θα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες 600°C ή υψηλότερες. Αυτή ήταν η ώθηση για εκτεταμένες εργασίες έρευνας και ανάπτυξης στον τομέα των αυξημένης θερμοκρασίας κραμάτων τιτανίου.



Σχήμα 34: μέγιστη θερμοκρασία εφαρμογής σε κράματα τιτανίου

Όπως φαίνεται στο πιο πάνω σχήμα, η μέγιστη θερμοκρασία εφαρμογής σε κράματα τιτανίου έχει αυξηθεί από περίπου 300 °C σχεδόν 600° C κατά τη διάρκεια των τελευταίων 40 ετών .. Ένα παράδειγμα της εξέλιξης αυτής είναι το IMI 834 (Ti - 5.8Al - 4Sn - 3.5Zr - 0.7Nb - 0.5Mo - 0.35Si), που αναπτύχθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο, από κοινού, από το IMI Titanium Ltd και τη Rolls -Royce στη δεκαετία του 1980 . Με θερμοκρασία χρήσης σχεδόν 600° C , το κράμα είχε ως στόχο την αντικατάσταση των IMI 685 και IMI 829 κράματα που χρησιμοποιούντο σε jet κινητήρες . Μετά η IMI εξαγοράστηκε από την Titanium Metals Corporation (TIMET) , και σε αυτό το κράμα δόθηκε το εμπορικό όνομα TIMETAL 834. Χρησιμοποιείται σε ευρωπαϊκούς κινητήρες στρατιωτικών τζετ . Επί του παρόντος, επίσης χρησιμοποιείται ως υλικό στο δίσκο του συμπίεστη στα δύο τελευταία στάδια του συμπίεστη μέσης πίεσης , και τα τέσσερα πρώτα στάδια του συμπίεστη υψηλής πίεσης σε παραλλαγές της στον εμπορικό κινητήρα τζετ σειράς Rolls-Royce Trent.

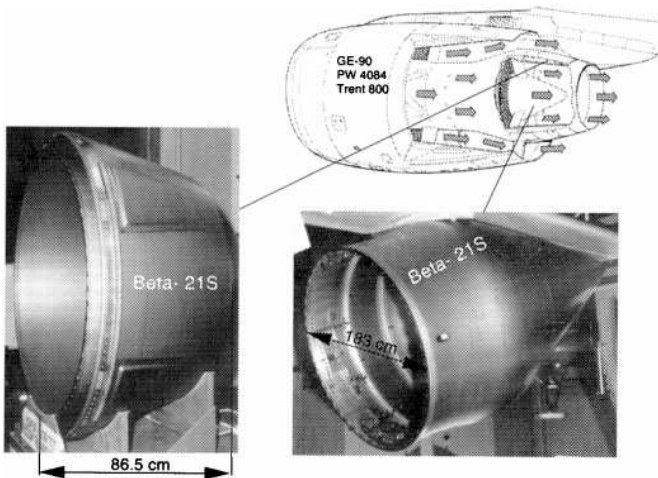
Στις Ηνωμένες Πολιτείες , το παλιό καλό Ti -6 -2- 4- 2S εξακολουθεί να είναι η προτιμώμενη λύση για εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας σε κινητήρα τζετ .

15.4 Σωληνώσεις υδραυλικών

Τα υδραυλικά υγρά στην αεροδιαστημική είναι ένα από τα λίγα διαβρωτικά μέσα για τα κατά τα άλλα συνήθως ανθεκτικά στη διάβρωση κράματα τιτανίου. Πάνω από τους 130 °C το υδραυλικό υγρό σχηματίζει ένα οξύ που χαράζει το τιτάνιο και οδηγεί σε ευθραυστότητα λόγω υδρογόνου.

Ένα από τα λίγα κράματα που φαίνεται να είναι απρόσβλητο σε αυτό το περιβάλλον είναι το β κράμα TIMETAL 21S. Για το λόγο αυτό, η Boeing Company χρησιμοποιεί TIMETAL 21S για την προσαρμογή αλλά και σε άλλα μέρη των ακροφυσίων για τα 777 αεροσκάφη της που χρησιμοποιούν κινητήρες τζετ GE90, PW4084 και Trent 875. Pratt & Whitney σχεδιάζει επίσης να χρησιμοποιήσει

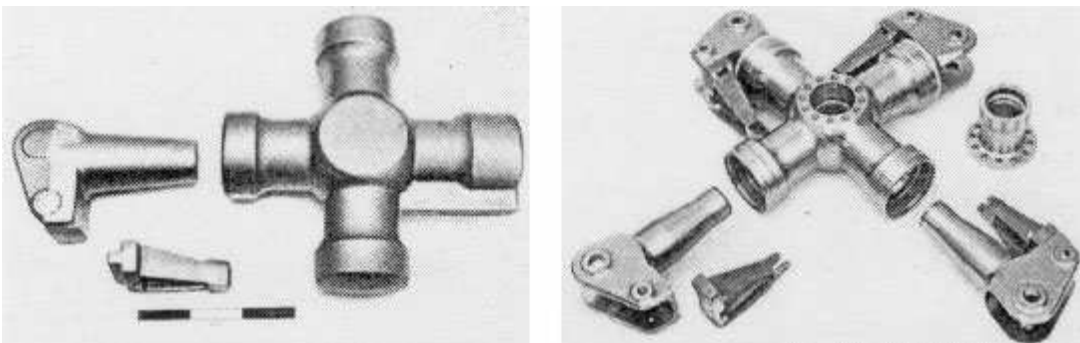
παρόμοια συστατικά που παράγονται από TIMETAL 21S για τους κινητήρες PW4168 του Airbus A330.



Εικόνα 30 Χρήση TIMETAL 21S στα ακροφύσια του Boeing 777.

15.5 Ελικόπτερα

Για τα ελικόπτερα, τα κράματα τιτανίου χρησιμοποιούνται στο πλέον καταπονούμενο τμήμα, την κεφαλή του ρότορα στο στροφείο .



Εικόνα 31. Σφυρήλατο άνω μέρος ρότορα του BO 105 και 117 BK ελικόπτερα παραδείγματα σφυρήλατων Ti-6Al-4V κεφαλών ρότορα για τηνEurocopter (BO 105 και 117 BK ελικόπτερα).

Ωστόσο εντατικές μελέτες βρίσκονται σε εξέλιξη για αντικαταστάσεις υψηλών αντοχής β κράματα. Για παράδειγμα, το β κράμα TIMETAL 10-2-3 αντικατέστησε το Ti-6Al-4V για τον κύριο στροφείο στο Westland Lynx ελικόπτερο. Σήμερα β κράματα χρησιμοποιούνται και σε άλλα προγράμματα. Το TIMETAL 10-2-3 χρησιμοποιείται για την άξονα του ρότορα και τον ίδιο τον ρότορα στο ελικόπτερο RAH-66 Comanche των ΗΠΑ. Το ίδιο κράμα, επίσης, χρησιμοποιείται στην συγκρότημα ανάρτησης των κινητήρων στο tiltrotor V-22 Osprey.

15.6 Εφαρμογές στη διαστημική

Λόγω του σχετικά μικρού ωφέλιμου φορτίου στα διαστημικά οχήματα, η εξοικονόμηση βάρους σε αυτά είναι ακόμη πιο σημαντική από ό, τι στα αεροσκάφη . Για το λόγο αυτό, κράματα τιτανίου

χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς κατά τα πρώτα προγράμματα του Απόλλωνα και του Ερμή. Οι δεξαμενές καυσίμων πυραύλων και δορυφορών θεωρούνται ως πρότυπο εφαρμογής για τα κράματα τιτανίου. Χαμηλό βάρος, υψηλή αντοχή και χημική συμβατότητα του τιτανίου με το καύσιμο δίνουν στα κράματα τιτανίου ένα πλεονέκτημα σε σχέση με αυτά του χάλυβα υψηλής αντοχής



Εικόνα 32 δεξαμενές πίεσης που κατασκευάζονται από τιτάνιο για διαστημικές μεταφορές

15.6.1 Παραγωγικές διαδικασίες

Η απαίτηση για την κατασκευή εξαιρετικά ελαφριών εξαρτημάτων στους δορυφόρους υπαγορεύει εντατικοποίηση στην έρευνα σε τεχνικές κατασκευής για βελτιστοποίηση του βάρους. Υπό ευνοϊκές συνθήκες, τα τοιχώματα στη δεξαμενή καυσίμου που χρησιμοποιούνται συνήθως στα συστήματα πρόωσης ενός δορυφόρου πάχος είναι κατασκευασμένο από πάχους 25 mm σφυρήλατα ημικελύφη έως και λιγότερο από 1 mm. Αυτό η με εξαιρετικά υψηλό βαθμό δυσκολίας μηχανουργική κατεργασία μπορεί να γίνει αρκετά ευκολότερη με μορφοποίηση σε υπερπλαστική κατάσταση. Φύλλο τιτανίου, 6 έως 10 mm σε πάχος, μπορεί να υπερπλαστικά να διαμορφωθεί σε ημισφαίρια και είτε με ταυτόχρονη συγκόλληση διάχυσης να συνδέεται ή αργότερα να συγκολλούνται συμβατικά τα τμήματα για να σχηματίσουν μια δεξαμενή. Είναι σαφής η εξοικονόμηση κόστους σε σύγκριση με τη συμβατική παραγωγή με τη σφυρηλάτηση και τις επακόλουθες μηχανουργικές κατεργασίες.



Εικόνα 33 δεξαμενή που χρησιμοποιείται για το γυροσκοπικό σύστημα ελέγχου (SCA) στους πυραύλους Ariane 5 .

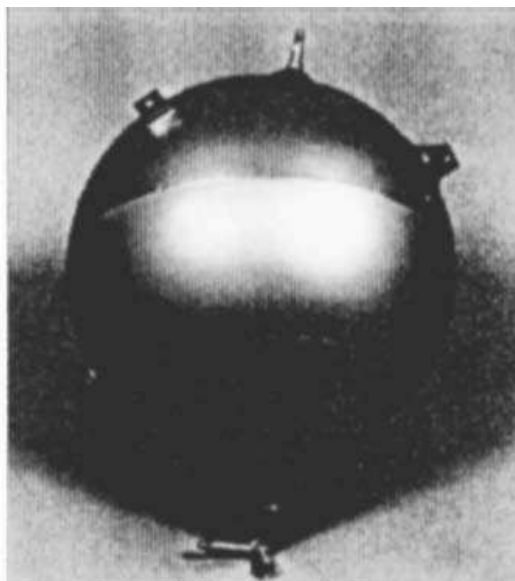
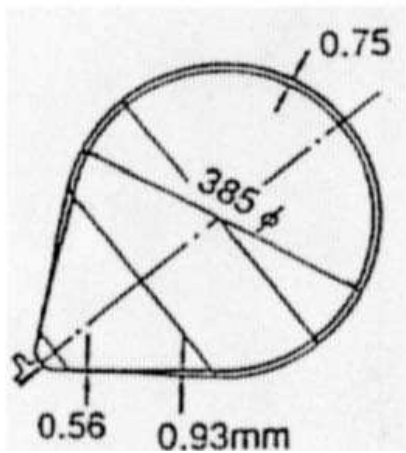
Η πιο πάνω εικονιζόμενη δεξαμενή παρήχθη από δύο SPF ημικελύφη που είχαν συγκολληθεί μεταξύ τους με TIG. Εκτός από την υπερπλαστική διαμόρφωση , διαμορφωμένα εν ψυχρώ β κράματα παρέχουν επίσης εκδοχές περαιτέρω μειούμενου κόστους..

Η MAN Technologie AG χρησιμοποιεί μια τέτοια προσέγγιση για την παραγωγή των δεξαμενών καυσίμου για την ESA για το Αυτοματοποιημένο Όχημα Μεταφοράς (ATV) για το Διεθνή Διαστημικό Σταθμό (ISS) . Τα ημικελύφη της δεξαμενής από Ti -15- 3 σχηματίζονται από μια ειδική , πατενταρισμένη διαδικασία ψυχρής έλασης Σε σύγκριση με την επεξεργασία SPF , η απαιτούμενη υποδομή και εξοπλισμός είναι πολύ φθηνότερα .



Εικόνα 34 έλαση με περιστροφή – παραγωγή ημικελυφών Ti-15-3

Επιπλέον, το β κράμα παρουσιάζει πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες . Μεταξύ άλλων, η πιο πάνω διαδικασία έλασης με περιστροφή χρησιμοποιείται για την παραγωγή των μισών κελυφών στις δεξαμενές για την ανώτερη βαθμίδα του Ariane 5 Το Ti - 3Al - 2.5V αναπτύχθηκε , μεταξύ άλλων , για εφαρμογές χαμηλής θερμοκρασίας και παρουσιάζει καλή αντοχή και ολκιμότητα σε θερμοκρασίες υγρού αζώτου . Ως εκ τούτου, χρησιμοποιείται για τις σωληνώσεις υψηλής πίεσης στα συστήματα άντλησης υδρογόνου στο Διαστημικό Λεωφορείο των ΗΠΑ.



Εικόνα 35 :Δεξαμενή καυσίμου για δορυφόρο, με την βέλτιστη κατανομή πάχους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 16°

16 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ Α,Β, Α+Β ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

16.1 Εισαγωγή

Το Τιτάνιο και τα κράματα του τιτανίου έχουν σχεδιαστεί ειδικά για εφαρμογές αεροδιαστημικής στις Ηνωμένες Πολιτείες στην δεκαετία του 1940. Σήμερα, η αγορά αεροδιαστημικής αντιπροσωπεύει περίπου το 50 % των παγκόσμια κατανάλωση του τιτανίου, ως μέταλλο, και στις Ηνωμένες Πολιτείες ποσοστό 70 % . Ωστόσο, η αγορά αεροδιαστημικής , και ιδίως ο στρατιωτικό τομέας, χαρακτηρίζεται από έντονη κυκλικότητα . Ως εκ τούτου, έχουν γίνει προσπάθειες για να αυξήσουν ουσιαστικά την κατανάλωση του τιτανίου σε λιγότερο κυκλικές αγορές εκτός του τομέα της αεροδιαστημικής . Εδώ το μεγαλύτερο εμπόδιο έχει συχνά αποδειχθεί ότι είναι η υψηλό κόστος των παραγόμενων από τιτάνιο εξαρτημάτων , που έρχεται σαν αποτέλεσμα όχι μόνο από την τιμή της πρώτης ύλης , αλλά το αυξημένο κόστος των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων . Σήμερα, οι εξαιρετικές ιδιότητες του τιτανίου , όπως το χαμηλό βάρος σε υψηλή αντοχή και την εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση , άνοιξαν το δρόμο για το τιτάνιο και τα κράματά του σε εφαρμογές υψηλής ποιότητας βιομηχανικών και καταναλωτικών προϊόντων . Ειδικότερα, οι εφαρμογές στη χημική βιομηχανία , ιατρική τεχνολογία , τη ενέργεια και μεταφορά, καθώς και την αρχιτεκτονική , αθλητισμό και αναψυχή είναι μερικές από αυτές.

16.2 Χημικές βιομηχανίες, χημικά προϊόντα - Παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας .

16.2.1 Τα πλεονεκτήματα

Το τιτάνιο είναι εξαιρετικά ανθεκτικό στη διάβρωση κάτι που οφείλεται στην υψηλή συνάφεια του τιτανίου προς το οξυγόνο και την υγρασία στον αέρα. Ως αποτέλεσμα, σε θερμοκρασίες δωματίου υπάρχει ένα ιδιαίτερα σταθερό στρώμα οξειδίου του τιτανίου (TiO_2) που επαναδημιουργείται στην επιφάνεια του μετάλλου όταν καταστραφεί. Αυτή η ιδιότητα ό εξηγεί σε μεγάλο βαθμό το γιατί το τιτάνιο έχει αποκτήσει ευρύτητα χρήσεων στις χημικές βιομηχανίες, χημικά προϊόντα και παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, όπου οι σκληρές συνθήκες είναι ο μόνιμος κανόνας.

Συνήθως το τιτάνιο δεν απαιτεί καμία ανοχή σε διάβρωση, έτσι συχνά οι υψηλότερες αρχικές δαπάνες αντισταθμίζεται σύντομα από λιγότερο χρόνο εκτός λειτουργίας για την μονάδα και μειωμένο κόστος συντήρησης. Στην Ιαπωνία , για παράδειγμα, περίπου 30 % του τιτανίου που χρησιμοποιείται είναι σε χημικά εργοστάσια . Το Τιτάνιο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στη χημική βιομηχανία στη δεκαετία του 1960 , αρχικά κυρίως για εφαρμογές που αφορούσαν τον έλεγχο των διαδικασιών σε οξειδωτικά περιβάλλοντα χλώριου . Σήμερα χρησιμοποιείται επίσης και σε άλλα εντόνως διαβρωτικά περιβάλλοντα , όπως το οξικό οξύ , νιτρικά οξέα, υγρά βρωμίδια και ακετόνη. Το τιτάνιο είναι περαιτέρω πολύ σταθερό σε μυρμηκικό , κιτρικό, τρυγικό , στεατικό, και ταννικά οξέα , και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εξοπλισμό όπου οργανικά οξέα αναμιγνύονται με ανόργανα οξέα , οργανικούς διαλύτες, και άλατα . Τα αλκαλικά περιβάλλοντα μέχρι pH 12 και 75 ° C , συνήθως, δεν αποτελούν πρόβλημα για το τιτάνιο . Ωστόσο , σε γαλβανική σύζευξη με ένα πιο δραστικό υλικό σε θερμοκρασίες πάνω από 75 ° C και ένα pH μικρότερο από 3 ή μεγαλύτερο από 12 , μπορεί να παραχθεί ατομικό υδρογόνο, και έτσι μπορεί να παρουσιαστεί ευθραυστότητα λόγω του υδρογόνου. Επιπλέον, μπορεί να συμβεί ρηγμάτωση διάβρωσης λόγω καταπόνησης όταν το τιτάνιο είναι εκτεθειμένο σε μεθυλική αλκοόλη σε περιεκτικότητες νερού κάτω από 1,5 % . Συνήθως, το τιτάνιο χρησιμοποιείται σε

εφαρμογές στις οποίες οι ωστενιτικοί ανοξείδωτοι χάλυβες δεν παρέχουν πλέον επαρκή αντίσταση στη διάβρωση. Ως εκ τούτου, προτιμάται τιτάνιο σε εξοπλισμό που εκτίθενται σε όξινα διαλύματα που περιέχουν οξειδωτικά.

16.2.2 Χρήσεις στη χημική βιομηχανία

Στη χημική βιομηχανία χρησιμοποιείται σε περιέκτες, μίξερ, αντλίες, στήλες, εναλλάκτες θερμότητας, σωληνώσεις, δεξαμενές, αναδευτήρες, ψύκτες, αντιδραστήρες πίεσης, κλπ. Δεδομένου ότι ιδιαίτερα σε χημικές εφαρμογές η κύρια απαίτηση είναι η αντοχή στη διάβρωση, και σε μικρότερο βαθμό η αντοχή σε φορτία μπορεί να χρησιμοποιηθεί εμπορικά καθαρά τιτάνιο ή χαμηλής περιεκτικότητας σε στοιχεία κραμάτωσης τιτάνιο. Για αυξημένη αντοχή στη διάβρωση συνιστάται κράμα βαθμού 7 που περιέχει Pd ή Ti - 0.3Mo 0.8Ni (Βαθμός 12) ιδιαίτερα για την αποφυγή διάβρωσης σε ρωγμές. Τα κράματα παρέχονται στη βιομηχανία κυρίως με τη μορφή λεπτών φύλλων, φύλλα και πλάκες (πλάκες εναλλάκτη θερμότητας, επενδύσεις κ.λπ.), καθώς και με την μορφή σωλήνων (εναλλάκτες θερμότητας, συμπυκνωτές, κ.λπ.)

16.2.2.1 Εναλλάκτες θερμότητας και συμπυκνωτές

Η καλή θερμική αγωγιμότητα του τιτανίου, η οποία είναι περίπου 50 % υψηλότερη από ό,τι του ανοξείδωτο χάλυβα, το καθιστά προτιμώμενο υλικό σε εφαρμογές για εναλλάκτες θερμότητας όπου το μέσον ψύξεως είναι θαλασσινό νερό, υφάλμυρο νερό, καθώς επίσης και το μολυσμένο νερό. Εδώ οι βαθμοί του εμπορικά καθαρού τιτανίου έδειξαν την ανωτερότητα τους σε αντίσταση στη διάβρωση για δεκαετίες. Τόσο σωληνοειδής όσο και πιο συμπαγής εναλλάκτες θερμότητας τύπου πλάκας εφαρμόζονται συστηματικά στις χερσαίες διυλιστήρια πετρελαίου και στις υπεράκτιες εξέδρες άντλησης. Επιπλέον, η πείρα έχει δείξει ότι ακόμη και ταχύτητες του νερού από 10 ms^{-1} δεν προκαλούν διάβρωση, σπηλαιώση, ή υδραυλικό πλήγμα στους σωλήνες. Ως εκ τούτου, μπορεί συχνά να χρησιμοποιηθεί σε ιδιαίτερα λεπτότοιχες σωληνώσεις συμπυκνωτή με μηδενική ανοχή διάβρωσης. Σε όλο τον κόσμο εκατομμύρια μέτρα των συγκολλημένων και χωρίς ραφή σωληνώσεων τιτανίου έχουν τεκμηριώσει την διάρκεια ζωής του τιτανίου και την αξιοπιστία σε σύγκριση με τα προηγουμένως χρησιμοποιούμενα κράματα χαλκού νικελίου ή ανοξείδωτου χάλυβα με απρόσκοπτη λειτουργία σε ατμοστρόβιλους σε σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, διυλιστήρια, χημικά εργοστάσια, συστήματα κλιματισμού, πολλαπλών σταδίων απόσταξη, την αφαλάτωση και συμπίεση ατμών, υπεράκτιες πλατφόρμες, πλοία επιφανείας και υποβρύχια, καθώς και σε αντλίες θερμαινόμενων πισινών.

16.2.2.2 Δοχεία και συσκευές

Η υψηλή αντοχή στη διάβρωση, ιδιαίτερα σε νερό, καθιστά το τιτάνιο ένα ιδανικό υλικό για τις βιομηχανίες χημικών, ηλεκτροχημικών και πετροχημικών. Το τιτάνιο με βαθμό 2 χρησιμοποιείται κυρίως για τη συγκράτηση και την κατασκευή δεξαμενών

Για την κατασκευή των δοχείων και συσκευών από τιτάνιο, διασκρίνονται οι χρήσεις σε πλήρεις κατασκευές τοιχωμάτων, χαλαρές επενδύσεις, και στύλους στήριξης. Πλήρης τοιχώματα παράγονται οικονομικά σε πάχη τοιχώματος περίπου 15 mm κυρίως λόγω της περιορισμένης θερμικής

καταπονήσεως του τιτανίου. Πάνω από τους 250° C, η αντοχή μειώνεται έντονα και το υλικό είναι επιρρεπές σε ερπυσμό.

Ως εκ τούτου, δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε δοχεία πίεσης το εμπορικά καθαρό τιτάριο, για πιέσεις άνω των 20 bar σε τέτοιες θερμοκρασίες λειτουργίας. Επιπλέον, με αυξανόμενη πάχος τοιχώματος, η συγκόλληση του τιτανίου καθίσταται προβληματική δεδομένου ότι μπορεί να συμβεί διάβρωση στις συγκολλήσεις. Οι επενδύσεις από τιτάριο σε λεπτότοιχα τοιχώματα περιορίζονται σε δοχεία χωρίς πίεση ή με εσωτερική πίεση και με εσωτερική θέρμανση ή ψύξη. Επιμεταλωμένα με τιτάριο ηλεκτρολυτικά γαλβανισμένα φύλλα χάλυβα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για δοχεία τόσο υπό πίεση όσο και κενού. Συγκριτικά με τις χαλαρές επενδύσεις η επιμετάλλωση έχει το πλεονέκτημα της καλύτερης θερμικής αγωγιμότητας και της προστασίας σε θερμικές αλλαγές ή ξαφνική έκθεση σε κενό. Επίσης αναρτημένα τμήματα, συσκευές θέρμανσης ή ψύξης, ενισχυτικά ελάσματα, κλπ., μπορεί να είναι συγκολλημένα απευθείας σε συμβατικά δοχεία χάλυβα. Ωστόσο, το υψηλό κόστος της επιμετάλλωσης και οι δύσκολες τεχνικές επεξεργασίας αποτελούν σημαντικά εμπόδια. Το τιτάριο χρησιμοποιείται επίσης σε επιμετάλλωση, για παράδειγμα, σε μια ποικιλία στηρίξεων που συνδέονται ως άνοδος σε κατασκευές όπου διέρχεται ρεύμα. Με αυτό τον τρόπο, η απομάκρυνση του υλικού μπορεί να εξαλειφθεί σχεδόν πλήρως, έτσι ώστε η διατομή των δομών και οι επαφές να παραμένουν αμετάβλητες.

Το τιτάριο είναι κατάλληλα για χρήση ως άνοδος σε ηλεκτρολύτες όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, ο κασσίτερος, το κάδμιο και άλλα κυρίως όξινα λουτρά. Επίσης, για τη θέρμανση ή ψύξη των λουτρών χρησιμοποιούνται συστήματα τιτανίου, όπως εμβαπτιζόμενοι θερμαντήρες περιβλήματος τιτανίου, σωλήνες για λέβητες, εναλλάκτες θερμότητας, σωλήνες σπιδάλ. Λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων των λεπτότοιχων σωληνώσεων τιτανίου στη μεταφορά θερμότητας, μια σπείρα που κατασκευάζεται από τιτάριο επιτρέπει συχνά πολύ μικρότερα μήκη σωλήνα. Λόγω του μικρότερου βάρους, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μικρότερες βάσεις και στηρίγματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, τα υψηλότερα αρχικά κόστη αποσβένονται πολύ γρήγορα.

16.3 Διαστασιολογικά σταθερές άνοδοι - Εξαγωγική Μεταλλουργία

Η χρήση των ανόδων τιτανίου σε χλώριο και χλωρικό νάτριο υπήρξε επιτυχής μέσω της χρήσης μιας λεπτής επιμεταλωμένης επιφάνειας ευγενούς μετάλλου, λευκοχρυσού ή οξειδίου του ρουθηνίου που διατηρεί ηλεκτρική επαφή με τον ηλεκτρολύτη. Αυτές οι άνοδοι έχουν χαμηλό δυναμικό υπέρτασης, χαρακτηριστικό του λευκόχρυσου. Αυτό επιτρέπει σημαντική μείωση της κατανάλωσης ενέργειας σε κελία για την ηλεκτρολυτική παραγωγή χλωρίου σε σύγκριση με τη χρήση συμβατικών ανόδους γραφίτη. Ως εκ τούτου άνοδοι βασισμένες στο τιτάριο όχι μόνο προσφέρουν υψηλότερες αποδόσεις ρεύματος, αλλά είναι και με σταθερές διαστάσεις και προκαλούν μικρότερη επιμόλυνση.

Η χρήση ηλεκτροδίων τιτανίου για την ηλεκτρολυτική παραγωγή και εξευγενισμό μετάλλων όπως ο χαλκός, ο χρυσός, νικέλιο, μαγγάνιο, και το διοξείδιο του μαγγανίου από σουλφίδια διαλελυμένα σε διαλύματα θειικού οξέος, έχει καθιερωθεί ως μια περιβαλλοντικά εναλλακτική λύση σε διαδικασίες τήξης, αποφεύγοντας φρύξη των θειούχων μεταλλευμάτων. Οι κύριοι λόγοι για τη χρήση του τιτανίου στην ηλεκτρολυτική εξαγωγή είναι η άριστη αντοχή στη διάβρωση και το γεγονός ότι το φιλμ οξειδίου του, χρησιμεύει ως ένα άριστο σύστημα διαχωρισμού. Ηλεκτρόδια τιτανίου χρησιμοποιούνται επίσης για ηλεκτροφόρηση και ηλεκτρο-όσμωση, γενικά, για εφαρμογές όπου απαιτείται μακροχρόνια σταθερότητα του ηλεκτροδίου.

16.4 Πετροχημικά Διυλιστήρια

Το τιτάνιο έχει επίσης αποκτήσει κεντρική σημασία στην πετροχημική βιομηχανία. Λόγω της εξαιρετικής αντοχής στη διάβρωση, οι εμπορικοί βαθμοί τιτανίου ή άλλοι που περιέχουν Ta ή και Pd χρησιμοποιούνται στις εγκαταστάσεις παραγωγής για την ακεταλδεΐδη και ακετόνη, ακρυλικές ίνες, και ουρία. Οι αρχικές εφαρμογές επικεντρώθηκαν σε σωληνώσεις, σε εναλλάκτες θερμότητας για διαβρωτικά μέσα ψύξης. Πιο πρόσφατα η χαμηλότερη ποιότητα του αργού πετρελαίου με αυξημένα σουλφίδια και διοξείδιο του άνθρακα ανάγκασαν τα διυλιστήρια να βελτιώσουν τους εξοπλισμούς επεξεργασίας με αλλαγή σε τιτάνιο. Η υψηλότερη αρχική επένδυση μπορεί να ανακτηθεί από τη μεγαλύτερη διάρκεια ζωής του εξοπλισμού, λιγότερο χρόνο εκτός λειτουργίας και συντήρησης, και την ικανότητα να χρησιμοποιήσει το χαμηλότερης ποιότητας του αργό πετρέλαιο.

Τιτάνιο χρησιμοποιείται σήμερα στα διυλιστήρια, σε εναλλάκτες θερμότητας, δοχεία, περιέκτες, βούρτσες, στήλες, τα συστήματα σωληνώσεων, και άλλα συναφή.

16.5 Πτερύγια (Λεπίδες) σε ατμοστρόβιλους

Ένα σημαντικό τμήμα του χρόνου εκτός δικτύου των σταθμών παραγωγής ενέργειας μπορεί να αποδοθεί σε αστοχίες υλικών και εξαρτημάτων του ατμοστρόβιλου. Από αυτές τις αποτυχίες, η πλειονότητα των οποίων εμφανίζεται σε τουρμπίνες ατμού χαμηλής πίεσης, κυρίως στη μεταβατική ζώνη ατμού – υγροποίησης στις δύο τελευταίες σειρές πτερυγίων (L- 1 και L). Υψηλές καταπονήσεις λειτουργίας, υλικό μη ανθεκτικό στη διάβρωση, και φθοροποιά περιβάλλοντα λειτουργίας αναγνωρίζονται ως πρωταρχικές αιτίες αστοχίας. Στη δεκαετία του 1980, οι πρώτες δοκιμές στις ΗΠΑ, με την αντικατάσταση σε ατμοστρόβιλους του μέχρι τότε χρησιμοποιούμενου χάλυβα 12Cr με Ti - 6Al - 4V εκ των υστέρων αποδείχθηκαν αρκετά επιτυχής. Δοκιμές με λεπίδες τιτανίου έχουν πραγματοποιηθεί σε συνθήκες λειτουργίας για περισσότερο από 20 χρόνια χωρίς αστοχία. Ως εκ τούτου, όλο και περισσότερο χρησιμοποιούνται σήμερα κράματα τιτανίου για προηγμένες λεπίδες ατμοστρόβιλου. Οι κύριοι λόγοι είναι οι μειώσεις του βάρους, κοντά στο 60%, σε σύγκριση με λεπίδες χάλυβα και υψηλή αντοχή σε οξυγονωμένο περιβάλλον οξέων χλωριδίων, η συμπεριφορά σε διάβρωση κόπωσης και ρηγμάτωση διάβρωσης λόγω καταπόνησης. Σε σύγκριση με ασάλινες λεπίδες, τα ελαφρύτερα κράματα τιτανίου επιτρέπουν επίσης μεγαλύτερες λεπίδες για την ίδια καταπόνηση (τάση) στο σημείο πάκτωσης, αυξάνοντας έτσι την απόδοση του αεριοστρόβιλου. Επί του παρόντος, η ThyssenKrupp Turbinenkomponenten, Remscheid, στη Γερμανία, κατασκευάζει τη μεγαλύτερη σφυρήλατη λεπίδα τουρμπίνας ατμού στον κόσμο, με 1650 χιλιοστά σε μήκος. Για αυξημένη αντοχή, νέα κράματα τιτανίου όπως το Ti - 6Al - 6V - 2Sn προτείνονται στην Ιαπωνία από την Hitachi.

Παρά το γεγονός ότι το κόστος των λεπίδων τιτανίου εκτιμάται ότι είναι διπλάσιο του χάλυβα, το κόστος αντισταθμίζεται αποφεύγοντας μια αναγκαστική διακοπή.

16.6 Άλλες εφαρμογές σε βιομηχανικές διεργασίες

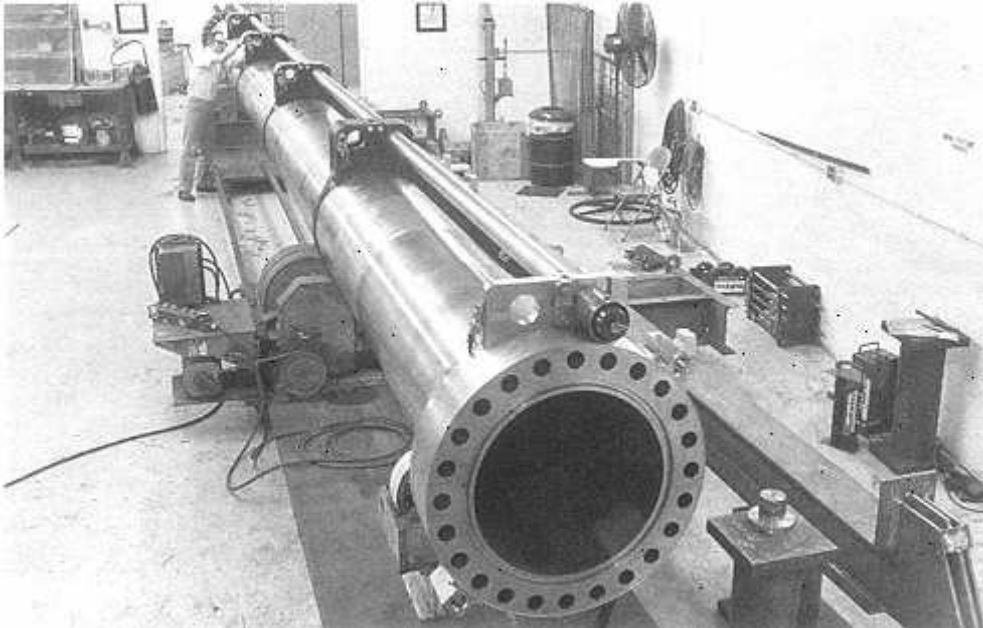
Η εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση του τιτανίου το έχει καταστήσει ως την πρώτη επιλογή για χρήση σε κρίσιμες τμήματα των εγκαταστάσεων αφαλάτωσης. Ειδικότερα, έχει αποδειχθεί ότι σε σωληνώσεις λεπτών τοιχωμάτων είναι ανώτερο σε αποτελεσματικότητα του κόστους και αξιοπιστία σε σχέση με τα παραδοσιακά κράματα χαλκού - νικελίου. Στη βιομηχανία τροφίμων, στη ζυθοποιία, οиноποιία, και τη φαρμακευτική βιομηχανία, η εξαιρετική βιοσυμβατότητα του τιτανίου έχει ένα επιπλέον επιχείρημα για την αντικατάσταση υφιστάμενου εξοπλισμού από ανοξείδωτο χάλυβα. Περαιτέρω πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν ευκολία καθαρισμού και απολύμανσης, χαμηλό κόστος

συντήρησης , και μειωμένο κόστος κύκλου ζωής . Στα τμήματα για διεργασίες λεύκανσης υφάσματος ή χαρτοπολτού και χαρτιού, κράματα τιτανίου συχνά χρησιμοποιούνται για τον εξοπλισμό που υποβάλλεται σε διαβρωτικά λευκαντικά, ιδιαίτερα χημικά διοξειδίου του χλωρίου(ClO₂). . Σε μεγάλο ποσοστό βαθμοί εμπορικά καθαρού τιτανίου που χρησιμοποιούνται για την ίδια τη διαδικασία λεύκανσης , όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα σε επόμενο κεφάλαιο αλλά, επίσης και για την ανακύκλωση των υγρών αποβλήτων, π.χ. πλυντρίδων , φίλτρα , δοχεία αντίδρασης , μίξερ , βαλβίδες αντλίες και συστήματα σωληνώσεων το υψηλότερο κόστος αρχικής επένδυσης σύντομα αντισταθμίζεται από την αύξηση της αξιοπιστίας και της επεκταθείσας διάρκειας ζωής του εξοπλισμού του τιτανίου . Ο υψηλός λόγο αντοχής προς βάρος του τιτανίου και η εξαιρετική αντίσταση στη κόπωση και στη διάβρωση είναι οι πρωταρχικοί λόγοι για την επιλογή σε φυγοκεντρικές υψηλής ταχύτητας , μεταξύ των άλλων εφαρμογών στον τομέα της ιατρικής . Τέλος , το τιτάνιο μπορεί να επιλεγεί ως ενδεδειγμένο υλικό για την ασφαλή αποθήκευση των πυρηνικών αποβλήτων σε συστήματα διάθεσης πολλαπλών τοιχωμάτων .

16.7 Ναυτιλία και υπεράκτιες εφαρμογές

16.7.1 Εξέδρες άντλησης

Η εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση , τόσο στο θαλασσινό νερό και σε όξινους υδρογονάνθρακες , έκανε το τιτάνιο και κράματα τιτανίου να είναι ένα προτιμώμενο υλικό για χρήση στη θαλάσσια τεχνολογία , ιδιαίτερα σε αυτή του πετρελαίου και φυσικού αερίου σε περιβάλλοντα όπως η Βόρεια Θάλασσα . Οι εξέδρες γεωτρήσεων αερίου και πετρελαίου κατασκευάζονται πλέον από κράματα τιτανίου σε μεγάλη κλίμακα. Ειδικότερα, πολύ υψηλές απαιτήσεις πληρούνται για τις αρθρώσεις , οι οποίες συνδέουν την κεφαλή του τρυπανιού με τα στελέχη της γεώτρησης. Αυτό το μεταλλικό σωληνοειδές εξάρτημα πρέπει να είναι εξαιρετικά εύκαμπτο, δεδομένου ότι πρέπει να αντισταθμίζει τις κινήσεις της πλατφόρμας γεωτρήσεων που προκαλούνται από τα κύματα , τον άνεμο , τις παλίρροιες . Οι ειδικές απαιτήσεις για αυτές τις συνδέσεις σωλήνων είναι επιπλέον αυτών για από την υψηλή αντίσταση στη διάβρωση και την κόπωση. Επιπλέον , το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με το χάλυβα παρέχει δομή με μεγαλύτερη ευκαμψία . Χρησιμοποιώντας κράματα τιτανίου επιτρέπονται μικρότερες διαμέτροι σωληνώσεων και μειώνει την επιτρεπόμενη ακτίνα κάμψης , που όχι μόνο εξοικονομεί βάρος αλλά και επιτρέπει την πιο οικονομική χρήση του χώρου στην πλατφόρμα γεώτρησης . Μια τέτοια σύνδεση , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, ζυγίζει περίπου 4500 κιλά και έχει εξωθηθεί από ένα ενιαίο πλίνθωμα Ti-6Al-4V. Οι φλάντζες του σωλήνα συνδέθηκαν με συγκόλληση με δέσμη ηλεκτρονίων . Το μεγαλύτερο χυτό τιτάνιο που κατασκευάστηκε ποτέ στο κόσμο είναι ένα σώμα βαλβίδας Χρησιμοποιούνται επίσης σε υπεράκτιες δραστηριότητες. Το εξάρτημα, το οποίο είναι κατασκευασμένο από Βαθμού 2 εμπορικά καθαρό τιτάνιο , ζυγίζει περίπου 3000 κιλά και διαμορφώθηκε στη Ρωσία για τη Νορβηγική εταιρεία Alba



Εικόνα 36 στέλεχος σωλήνωσης γεώτρησης

Εκτός από την αντίσταση στη διάβρωση, η υψηλή αντοχή και το χαμηλό ειδικό βάρος σε σύγκριση με χάλυβα υψηλής αντοχής είναι επίσης καθοριστικοί παράγοντες για την επιλογή του τιτανίου σε υπεράκτιες κατασκευές. Η ανάπτυξη της ψυχρής κάμψης του σωλήνα λεπτού τοιχώματος τιτανίου έχει παράσχει μια σημαντική διέξοδο στη συνολική ανταγωνιστικότητα του τιτανίου. Επί του παρόντος, σωληνώσεις για το νερό ψύξης, μεταφοράς υγρών, υγρών απόβλητων, σωληνώσεις νερού, σωλήνες άντλησης του νερού στη θάλασσα, σωληνώσεις συστημάτων καταιονισμού και συστήματα έρματος για εξέδρες γεωτρήσεων, καθώς επίσης και σε πλοία εφοδιασμού, είναι κατασκευασμένα από τιτάνιο. Δεδομένου ότι οι νέες γεωτρήσεις πετρελαίου και φυσικού αερίου κατεβαίνουν όλο και περισσότερο σε μεγαλύτερα βάθη, η ελαχιστοποίηση του βάρους γίνεται όλο και πιο σημαντική. Σήμερα, νέα κοιτάσματα έχουν ήδη διερευνηθεί σε βάθη νερού άνω των 7 χιλιομέτρων. Εδώ, η έννοια του βάρους στα πλοία ή ημι-βυθιζόμενες πλατφόρμες γίνεται ακόμα πιο κρίσιμη. Ιδιαίτερα ελαφριά υλικά του κατακόρυφου σωλήνα μπορούν να μειώσουν ουσιαστικά το αναρτώμενο βάρος των σωληνώσεων της γεώτρησης, η οποία προκαλεί μια πολλαπλή μείωση του βάρους στην ίδια τη πλωτή εξέδρα.

16.7.2 Βαθυσκάφη- υποβρύχια

Επίσης, κατασκευάζεται από τιτάνιο το εξωτερικό κέλυφος στα μη επανδρωμένα, βαθέων υδάτων υποβρύχια, τα οποία χρησιμοποιούνται για την επιθεώρηση και το ελαφρές επισκευές σε μεγάλα βάθη ύδατος. Στην πραγματικότητα μόνο η υποκατάσταση του χάλυβα και εξαρτημάτων αλουμινίου από τιτάνιο επιτρέψε την αύξηση του βάθους κατάδυσης 1800-3600 m για το επανδρωμένο έρευνα καταδυτικό σκάφος « Alvin ». Για αυτό το σκάφος και για τα καταδυτικά σκάφη που ακολούθησαν, η χρήση των κραμάτων τιτανίου για το κύτος που ήταν υπό πίεση ήταν απαραίτητη. Δεδομένου ότι η πίεση του νερού αυξάνει κατά περίπου 10 kPa ανά μέτρο βάθος του νερού, επιλέχθηκαν κράματα όπως Ti - 6Al - 4V (ELI) ή Ti - 6Al - 2Nb - 1Ta - 0.8Mo.

Σήμερα τέτοια σκάφη μπορούν να καταδυθούν τόσο βαθιά όσο τα 6000 m. Στη δεκαετία του 1970 και του 1980, το ρωσικό ναυτικό ναυπήγησε υποβρύχια που ήταν τα πρώτα με ένα κύτος εντελώς κατασκευασμένα από τιτάνιο. Το μήκους 80 μ. πυρηνοκίνητα Project 705 Alfa υποβρύχια κλάσης ήταν

τα ταχύτερα στον κόσμο και βαθύτερα καταδυόμενα στρατιωτικά υποβρύχια του καιρού τους . Χρησιμοποιώντας τιτάνιο έγινε δυνατή η μείωση στο πάχος και το βάρος του κύτους , κατασκευάζοντας ένα αξιοσημείωτα μικρό και πολύ γρήγορο υποβρύχιο. Το πρωτότυπο , ολοκληρώθηκε το 1972 στο ναυπηγείο Sudomekh στο Λένινγκραντ , μπορούσε να επιταχύνει στην ταχύτητα των 45 κόμβων . Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 , παροπλίστηκε το τελευταίο από τα λίγα πρωτότυπα που χτίστηκαν.

16.7.3 Ναυπηγική

Εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση σε θαλασσινό νερό ήταν ο κύριος λόγος για την ναυπήγηση του πρώτου all - τιτανίου αλιευτικό σκάφος στην Ιαπωνία στα τέλη της δεκαετίας του 1990 . Η Eto Shipbuilding Co. , χρησιμοποίησε περίπου 3 μετρικούς τόνους c.p. τιτανίου για την κατασκευή των 12,5 μ. μήκος και 2,8 μ. πλάτος σκάφος που μπορεί να ταξιδεύει με ταχύτητα 30 κόμβων με βελτίωση της αποδοτικότητας των καυσίμων . Το πάχος του κύτους είναι μόνο 2,5 χιλιοστά , σε σύγκριση με τα 5 mm για μια κατασκευή από αλουμίνιο . Σε αντίθεση με πλαστικό ενισχυμένο με ίνες ή κράματα αλουμινίου , το σκάφος τιτανίου είναι σχεδόν χωρίς συντήρηση : Δεν χρειάζεται βαφή και οι βιοαπόθεσεις μπορούν να αφαιρεθούν εύκολα από τη γάστρα του τιτανίου . Μγαλύτερα πλοία προβλέπεται , όχι μόνο για την αλιεία , αλλά και ως σκάφη αναψυχής , κότερα , ή highspeed . High - tech άγκυρες προσφέρονται επίσης από τιτάνιο.Είναι πολύ ελαφρύτερο από το ατσάλι , χωρίς συντήρηση και έχουν εγγύηση εφόρου ζωής .Στις θαλάσσιες εφαρμογές , το τιτάνιο είναι επίσης επί του παρόντος χρησιμοποιείται για συστήματα πρόωσης με εκτόξευση νερού, άξονες έλικας και έλικες , συστήματα ψύξης και σωληνώσεις του πλοίου, συνδετήρα και δέστρες για ιστιοφόρα ,κατάρτια καθώς και κουπιά καγιάκ.

16.8 Εφαρμογή σωληνώσεων τιτανίου στην αφαλάτωση θαλασσινού νερού.

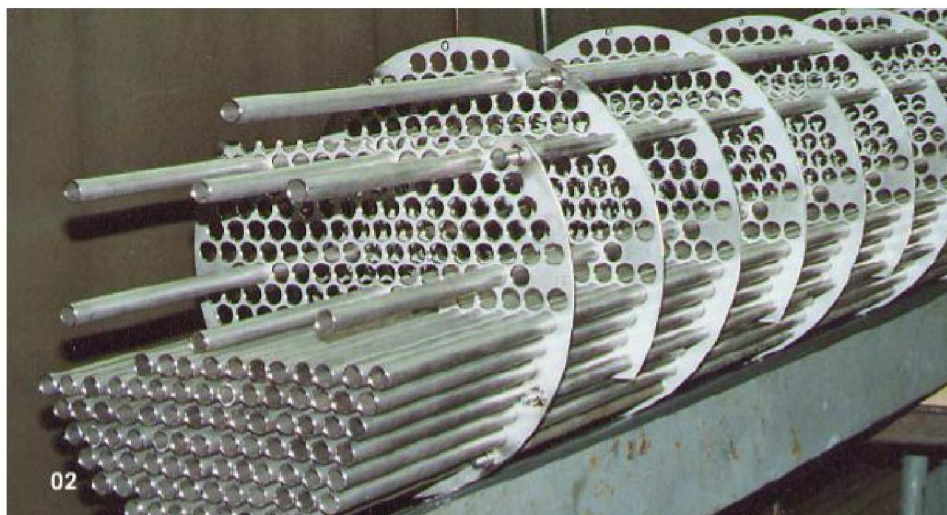
Παρακάτω περιγράφεται πώς οι σωλήνες από τιτάνιο μπορούν να βοηθήσουν παρέχοντας τις περιοχές που μολύνονται ή απειλούνται από την ανομβρία και την ξηρασία με επαρκή ποσότητα πόσιμου νερού. Η αφαλάτωση θαλασσινού νερού επομένως γίνεται μια παγκόσμια πρόκληση - και μια σημαντική αναπτυσσόμενη αγορά. Είναι μια αγορά στην οποία δύο επιχειρήσεις ThyssenKrupp Stainless, η Titania και η Deutsche Titan, στην Γερμανία και στην Ιταλία, συμμετέχουν ενεργά. Παράγουν σωλήνες τιτανίου με λεπτά τοιχώματα που βοηθούν στην μετατροπή θαλασσινού νερού σε πόσιμο με την εξάτμιση και τη συμπύκνωση.

16.8.1 Λειτουργία εγκατάστασης

Μια εγκατάσταση αφαλάτωσης αποτελείται από μια σειρά θαλάμων που φιλοξενούν σωλήνες εναλλακτών θερμότητας . Στην αρχή της διαδικασίας, το θαλασσινό νερό βράζεται και ο παραγόμενος ατμός περνά μέσω των σωλήνων των εναλλακτών θερμότητας στον πρώτο θάλαμο. Το κρύο θαλασσινό νερό ψεκάζεται επάνω στους καυτούς σωλήνες. Ο ατμός συμπυκνώνεται μέσα στους σωλήνες σε γλυκό νερό που συλλέγεται στις άκρες της δέσμης των σωλήνων. Συγχρόνως, μέρος του κρύου ψεκαζόμενου θαλασσινού νερού εξατμίζεται. Αυτός ο ατμός περνά μέσω των σωλήνων στον επόμενο θάλαμο, όπου η διαδικασία επαναλαμβάνεται.

16.8.2 Απαιτήσεις στις σωληνώσεις

Το πλεονέκτημα του τιτανίου είναι ότι είναι εξαιρετικά ισχυρό και η αντίσταση στην διάβρωση μπορεί να αντισταθεί στο επιθετικό νερό της θάλασσας όπως κανένα άλλο υλικό. Επίσης, οι σωλήνες τιτανίου είναι περισσότερο φιλικό στο περιβάλλον από παραδείγματος χάριν τους χαλκοσωλήνες ή τους σωλήνες νικελίου δεδομένου του ότι δεν απελευθερώνουν καθόλου ρύπους στο νερό. Αυτό σημαίνει ότι η βαριά ρύπανση του χαλκού που εμφανίζεται στις περιοχές όπου υπάρχουν εγκαταστάσεις αφαλάτωσης μπορεί να μειωθεί. Έτσι το απόθεμα του τιτανίου αυξάνεται στην αγορά αφαλάτωσης νερού.



Εικόνα 37 Εναλλάκτες θερμότητας σωλήνων τιτανίου



Εικόνα 38 Εγκατάσταση αφαλάτωσης

16.9 Καθοδική Προστασία Θερμοσιφώνων με τη Χρήση Ανόδων Τιτανίου με Επικάλυψη Λευκόχρυσου

Η σύντομη ζωή, λόγω της διάβρωσης, των γαλβανισμένων οικιακών δεξαμενών νερού από σίδηρο έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη θερμοσιφώνων με επένδυση από γυαλί. Λιγότερο σοβαρές περιπτώσεις διάβρωσης των δεξαμενών που προκαλούνται από μικρές τρύπες στις επενδύσεις γυαλιού μπορούν να

ελεγχθούν με την χρήση ενός καθοδικού συστήματος προστασίας που απαιτεί μια μικρή εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος. Το σχέδιο ενός τέτοιου συστήματος υπάρχει σε ένα πρόσφατο έγγραφο του H. C. Fischer της εταιρίας Thermo-Craft, της Νέας Υόρκης. Έχει διαπιστωθεί ότι η γυμνή περιοχή μιας μονής επικάλυψης, με επένδυση γυαλιού δεξαμενή, μπορεί να προστατευθεί επαρκώς εφαρμόζοντας ρεύμα 5 mA ακόμη και σε νερά υψηλής αντίστασης. Η παρουσία στο σύστημα, ιόντων χαλκού προερχόμενα από την υδραυλική εγκατάσταση χαλκού αυξάνει την τοπική διάβρωση των στοιχείων, το οποίο έχει ως επίπτωση να καθίστανται ακατάλληλες οι άνοδοι μαγνησίου και ψευδάργυρου. Εντούτοις, στις χαμηλές εντάσεις ρεύματος που απαιτούνται, άνοδοι απλού τιτανίου ή τιτάνιο επενδυμένο με λωρίδες τανταλίου οι οποίες είναι επικαλυμμένες με λευκόχρυσο, αποδείχθηκαν τόσο αποτελεσματικές όσο και οικονομικές. Μια άνοδος αποτελείται από το ένα καλώδιο τιτανίου 30 ιντσών, διαμέτρου 0.051 ιντσών, γύρω από το οποίο είναι τυλιγμένο με 36 ίντσες με λωρίδες τανταλίου οι οποίες είναι επικαλυμμένες με λευκόχρυσο. Η καθοδική προστασία έχει αποδειχθεί αποτελεσματική για θερμοσιφώνες με επένδυση γυαλιού είτε λειτουργούν με ρεύμα είτε με αέριο. Η εφαρμογή του ρεύματος στο σύστημα των θερμοσιφώνων αερίου παρέχεται από μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια. Σε αυτήν την περίπτωση, προκειμένου να κρατηθεί η τάση των ανόδων όσο το δυνατόν χαμηλότερη, μόνο τιτάνιο με επικάλυψη λευκόχρυσου ή τιτάνιο με ταντάλιο και επένδυση λευκόχρυσου μπορεί να χρησιμοποιηθεί στις ανόδους.

16.10 Εκτιμήσεις Εφαρμογής των Κραμάτων Τιτανίου στη Γεωθερμία

Με βάση το κόστος και την απόδοση, τα κράματα τιτανίου είναι πιθανώς επιλέξιμα για τα τμήματα γεωθερμικών συστημάτων όπου οι κοινοί ανοξειδωτοί χάλυβες απέτυχαν σε αυτό το πεδίο ή επέδειξαν ελάχιστη απόδοση συγκρινόμενη με την προσδοκώμενη. Αυτό θα περιελάμβανε τον εξοπλισμό στον οποίο απαιτείται υψηλή αξιοπιστία και σχεδόν μηδενική ανοχή στην διάβρωση, κοιτώντας το από τη σκοπιά της απόδοσης, της συντήρησης, του κόστους και / ή της ασφάλειας.

Το ενδιαφέρον για το τιτάνιο εμφανίστηκε όταν τα επίπεδα χλωριδίων υπερέβησαν τα 5000 ppm σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 100°C. Όταν η παρείσφρηση οξυγόνου είναι δυνατή, τα κράματα τιτανίου προτιμούνται στα γεωθερμικά συστήματα επειδή σε συνθήκες μεγάλης θερμοκρασίας και οξειδίων του χλωρίου είναι γνωστό ότι προκαλούν σοβαρή διάβρωση στον ανοξειδωτο χάλυβα και σε κράματα με βάση το νικέλιο. Η είσοδος οξυγόνου μέσα σε αυτά τα συστήματα μπορεί να εμφανιστεί κατά τη διάρκεια της επανέγχυσης σε υδατικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου, την επεξεργασία αλμυρού νερού, διαρροής συστημάτων, του χρόνου διακοπής του εξοπλισμού, ή λόγω παρουσίας αλμυρού νερού στις λίμνες εκμετάλλευσης.

Επιφάνειες εξοπλισμού που εκτίθενται άμεσα σε αλατούχα γεωθερμικά μίγματα είναι προφανείς υποψήφιοι για την κατασκευή τους από τιτάνιο. Αυτές περιλαμβάνουν κρίσιμα τμήματα στην κεφαλή της γεώτρησης, όπως οι βαλβίδες, σωληνώσεις, και συστήματα προστασίας εκρήξεων. Για τα γεωθερμικά συστήματα πλήρους ροής, τα κρίσιμα τμήματα εκτίθενται σε διαφασικό διάλυμα χλωριούχου νατρίου επιπλέον περιλαμβάνουν και τμήματα στροβίλων (πτερύγια, στροφείς, ασπίδες, και περιβλήματα των δρομέων του στροβίλου), ακροφύσια επέκτασης, βαλβίδες, σωλήνες βεντούρι, τμήματα διαχωριστών ατμού, και βαρομετρικοί συμπτυκνωτές. Τα γεωθερμικά συστήματα άμεσου δυαδικού κύκλου απαιτούν οι σωλήνες των δυαδικών εναλλακτών θερμότητας να είναι απρόσβλητοι σε όλες τις μορφές διάβρωσης. Αυτά τα συστήματα μπορούν επίσης να περιλάβουν επανατροφοδοτούμενες αντλίες, όποιοι περιλαμβάνουν κρίσιμα τμήματα όπως στροφεία, οι άξονες και ασπίδες.

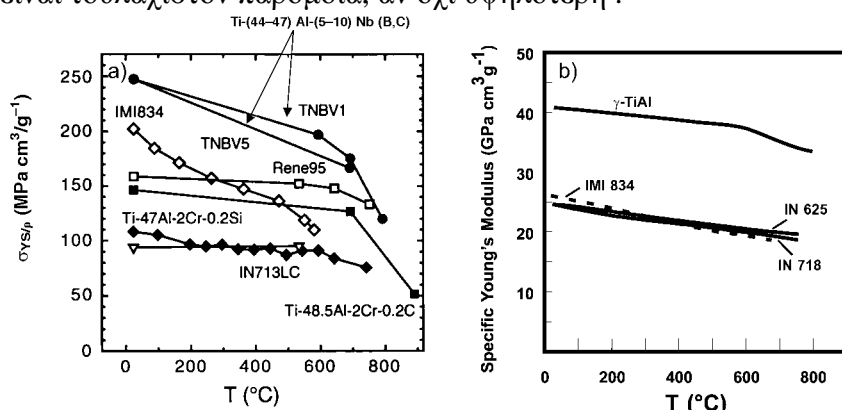
Τα γεωθερμικά συστήματα με πίδακες ατμού τα οποία αντλούν την ενέργεια από τα μέσης και υψηλής αλατότητας μίγματα (NaCl), είναι επίσης επιλέξιμα για την εφαρμογή κραμάτων τιτανίου. Σε αυτά τα συστήματα προστατεύεται όχι μόνο ο εξοπλισμός που εκτίθεται άμεσα στο γεωθερμικό μίγμα χλωριούχου νατρίου, συμπεριλαμβανομένου και διάφορων τμημάτων των βαθμίδων διαχωρισμού, αλλά και εξοπλισμό που ακολουθεί στο ρεύμα του διαχωριζόμενου ατμού. Η ανάγκη για τη χρησιμοποίηση του τιτανίου εξαρτάται από τις αποδοτικότητες διαχωρισμού του ατμού, που καθορίζουν την ποσότητα του χλωριδίου που παραμένει και από τη διαρροή των συστημάτων αέρα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 17°

17 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΑΛΟΥΜΙΝΙΔΙΩΝ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ γ (TiAl) ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ

17.1 Μηχανικές ιδιότητες

Λόγω των ελκυστικών ιδιοτήτων τους, τα κράματα (γ TiAl) λαμβάνονται σοβαρά υπόψη για χρήση σε εφαρμογές στον τομέα της αεροναυπηγικής και Στις αυτοκινητοβιομηχανίες, με ιδιότητες όπως χαμηλή πυκνότητα (περίπου $3,9-4,1 \text{ g cm}^{-3}$), υψηλή ειδική αντοχή (αντοχή / πυκνότητα), υψηλή ειδική ακαμψία (μέτρο ελαστικότητας / πυκνότητα), καλή αντοχή στην οξείδωση, αντίσταση κατά της "καψίματος τιτανίου», και καλές ιδιότητες ερπυσμού σε υψηλές θερμοκρασίες. Η μεταβολή της ειδικής αντοχής και η συγκεκριμένη ακαμψία με τη θερμοκρασία των τυπικών γ (TiAl) κραμάτων, σε σύγκριση με την εμπορικά υπερκράματα Νί και κράματα Ti φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Ιδιαίτερα σε θερμοκρασίες μεταξύ 600°C και 800°C τα γ (TiAl) κράματα είναι ανώτερα από τα τιτανιούχα κράματα σε όρους ειδικής αντοχής. Σε σύγκριση με τα βαρύτερα Κράματα Νί, η ειδική αντοχή τους είναι τουλάχιστον παρόμοια, αν όχι υψηλότερη.



Σχήμα 35 (α) Μεταβολή της ειδικής απόδοσης αντοχής, και (β) η ειδική ακαμψία σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα συμβατικά μηχανική; (γ TiAl) κράματα με βάση και υψηλής αντοχής TNB κράματα σε σύγκριση με μερικά Κράματα Ti - και υπερκράματα που χρησιμοποιούνται σε αεροδιαστημικές εφαρμογές.

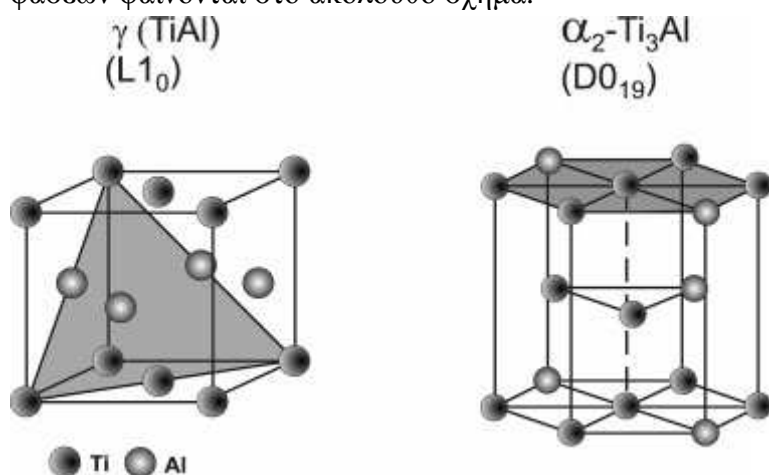
Τα τελευταία χρόνια έχει αναπτυχθεί μια πολλά υποσχόμενη οικογένεια υψηλής αντοχής κράματα γ (TiAl). Αυτά τα αποκαλούμενα TNB - κράματα χαρακτηρίζονται από μια περιεκτικότητα σε Nb-κυμαινόμενη μεταξύ 5-10 τοις εκατό ως ποσοστό ατόμων στη δομή. Σε θερμοκρασία δωματίου αντοχή σε επίπεδα $> 1000 \text{ MPa}$, μπορεί να επιτευχθεί μετά από κατάλληλη θερμομηχανική επεξεργασία. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι σε υψηλές θερμοκρασίας, ιδιότητες είναι επίσης αξιοσημείωτα αυξημένες όπως η αντοχή ερπυσμού, επεκτείνοντας έτσι το εύρος εφαρμογής των γ (TiAl) κραμάτων σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπρόσθετα, η υψηλή ειδική ακαμψία που υφίσταται και σε ανυψωμένες θερμοκρασίες και αποτελεί πλεονέκτημα για τον σχεδιασμό ελαφρών δομικών μερών και εξαρτημάτων στην αεροδιαστημική και στην αυτοκινητοβιομηχανία.

17.2 Μικροδομή και επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες

Προκειμένου να κάνουν χρήση αυτών των πλεονεκτημάτων, είναι αναγκαία να προβλεφθεί κατάλληλης σύνθεσης κράμα, καθώς και τεχνολογίες κατασκευής και επεξεργασίας που είναι κατάλληλα προσαρμοσμένες σε αυτά τα υλικά.

Το μονοφασικό γ (TiAl), ακόμη και με χαμηλά επίπεδα προσμίξεων (<1000 κβ . Ppm), τείνει να θραύεται σε θερμοκρασία δωματίου πριν από τη συμπλήρωση 0,5-1% πλαστικής παραμόρφωσης υπό τάση. Αυτή η ψαθυρή συμπεριφορά βελτιώθηκε με τροποποιήσεις του κράματος. Ωστόσο, δεν υπάρχει πρακτικά κάτι νέο. Επιπλέον, τα μονοφασικά γ (TiAl) κράματα είναι ευαίσθητα σε μη αποδεκτή ανάπτυξη των κόκκων κατά τη διάρκεια κατεργασίας εν θερμώ και σε μετέπειτα θερμικές επεξεργασίες.

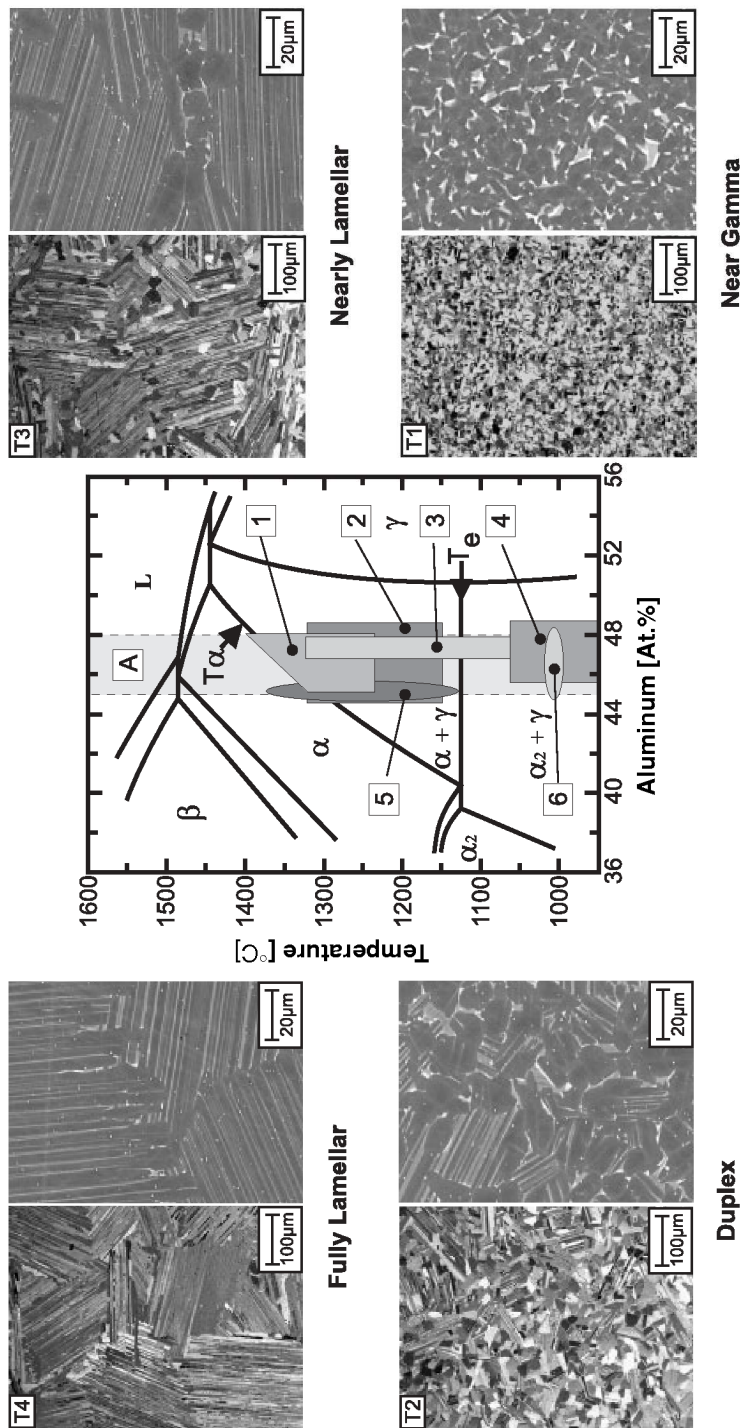
Ως εκ τούτου, εκτεταμένες δραστηριότητες έρευνας και ανάπτυξης σε αυτά τα κράματα έχουν οδηγήσει στην εισαγωγή των δύο φάσεων γ (TiAl) με κατάλληλους συνδυασμούς των στοιχείων κραμάτωσης προκειμένου να ξεπεραστούν τα προαναφερθέντα ελαττώματα των μονοφασικών κραμάτων TiAl. Δύο φάσεων γ (TiAl) κράματα συνίστανται από γ (TiAl) και α_2 -Ti₃Al. Οι κρυσταλλικές δομές των δύο φάσεων φαίνονται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 36 Κρυσταλλικές δομές γ (TiAl) και α_2 -Ti₃Al

Παρόλο που η φάση α_2 - Ti₃Al είναι πιο εύθραυστη από τη γ (TiAl) φάση, έχει σημαντική επίδραση επί των μηχανικών ιδιοτήτων και της συμπεριφοράς παραμόρφωσης των γ (TiAl) κραμάτων. Λόγω της υψηλότερης διαλυτότητας των ακαθαρσιών στη φάση α_2 - Ti₃Al (ειδικά το οξυγόνο), αυξάνεται η ικανότητα της γ (TiAl) φάσης να παραμορφώνονται πλαστικά, ακόμη και σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Η ολκιμότητα και η αντοχή των γ (TiAl) κραμάτων ελέγχεται από τη χημική σύσταση και τη μικροδομή. Για λεπτόκοκκα δυαδικά κράματα, η επιμήκυνση σε θερμοκρασία δωματίου ποικίλει ανάλογα με την αναλογία σε αλουμίνιο, η μέγιστη παρουσιάζεται στην διφασική σύνθεση Ti- 48at % Al. Δεδομένου ότι η ολκιμότητα σε χαμηλή θερμοκρασία είναι μια σημαντική παράμετρος στις εφαρμογές δομικών στοιχείων κραμάτων γ (TiAl), μεγάλης σημασίας είναι αυτά με εύρος σύνθεσης Ti -(45-48) σε % Al. Ωστόσο, έχει αποδειχθεί ότι η δυαδικά διφασικά κράματα γενικά δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν λόγω της αδυναμίας τους να καλύψουν τις συγκεκριμένες απαιτήσεις όπως αντοχή σε ερπυσμό και αντίσταση σε οξείδωση. Κατά συνέπεια, η επίδραση των στοιχείων κραμάτωσης επί των μηχανικών ιδιοτήτων των δύο φάσεων γ (TiAl) κραμάτων με συγκεκριμένους τύπους της μικροδομής, έχει διερευνηθεί ενδελεχώς στο πλαίσιο της πλαίσιο των εκτεταμένων προγραμμάτων ανάπτυξης.



Σχήμα 37 Μεσαίο τμήμα του δυαδικού διαγράμματος φάσης Ti-Al και οι αντίστοιχες μικροδομές

στην αριστερή πλευρά λήψεις από οπτικό μικροσκόπιο και στην δεξιά, πλευρά λήψεις από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Οι σκιασμένες περιοχές δείχνουν τα εύρη συνθέσεων κραμάτων γ (TiAl) και τις περιοχές της θερμοκρασίας για θερμομηχανική επεξεργασία και επακόλουθες θερμικές επεξεργασίες: (1) εξώθηση (2) έλλαση (3) σφυρηλάτηση (4) υπερπλαστική διαμόρφωση και συμβατικές εν θερμώ διαμορφώσεις υλικού σε φύλλο (5) θερμική επεξεργασία -ανόπτηση (6) επιπέδωση και άρση παραμένουσων τάσεων φύλλων γ (TiAl) μετά την έλλαση

17.3 Η σύνθεση

Η σύνθεση των συμβατικών γ (TiAl) κραμάτων , ή " 2ης γενιάς " κραμάτων μπορεί να συνοψιστεί ως εξής :

Ti-Al₄₅₋₄₈-X₁₋₃-Y₂₋₅-Z(< 1) at%

όπου, X=Cr, Mn, V; Y=Nb, Ta, W, Mo; Z=Si, B, C

Στο προηγούμενο σχήμα φαίνεται ένα τμήμα του δυαδικού διαγράμματος φάσης Ti -Al στην οποία αποτυπώνεται το εύρος της συνύπαρξης των δύο φάσεων . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα στοιχεία κράματος που σημειώνονται με X, Y , και Z επηρεάζουν την θέση των ορίων φάσης σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό, ενώ τα Cr, Mn και V μειώνουν την απαιτούμενη ενέργεια διατάραξης πλέγματος βλάβης (stacking-fault energy -SFE) και έτσι να αυξηθεί η ολκιμότητα των κραμάτων σε θερμοκρασία δωματίου με την αύξηση της τάσης για διδιδιμίες (mechanical twinning) τα άλλα στοιχεία κραμάτωσης βελτίωσαν της ιδιότητες σε υψηλή θερμοκρασία (αντίσταση σε οξείδωση, αντοχή σε ερπυσμό, κ.λπ.). Το Βόριο χρησιμοποιείται συνήθως ως παράγοντας διαμόρφωσης των κόκκων . Τα γ (TiAl) κράματα , με βάση την 2ης γενιάς διαμόρφωση, περιέχουν τουλάχιστον ένα στοιχείο που προσδίδει ευκαπτότητα και ένα πυρίμαχο στοιχείο , τα οποία βελτιώνουν την οξείδωση και αντοχή ερπυσμού. Ωστόσο, όπως και στην περίπτωση των χρησιμοποιούμενων και σήμερα υπερκράματων ,τα γ (TiAl) κράματα μπορούν να περιέχουν από 5 έως και 8 διαφορετικά κραματικά στοιχεία. Ανάλογα με το κράμα , την χημική σύσταση και την μικροδομή, αυτά τα κράματα παρουσιάζουν καλή κατεργασιμότητα , καλή αντοχή , όριο θραύσης σε εφελκυσμό στην περιοχή από 1% έως 3 % σε θερμοκρασία δωματίου, δυσθραυστότητα στην κλίμακα από 10 έως 35 MPa m^{0.5} Ωστόσο , η αντίσταση σε ερπυσμό των κραμάτων αυτών φαίνεται να περιορίζει την εφαρμογή σε μέγιστη θερμοκρασία στους 700 C , ειδικά εάν θεωρείται σε μακροχρόνια λειτουργία. Αυτό είναι πιθανώς άμεση συνέπεια των θερμικά ενεργοποιούμενων μετατοπίσεων στο πλέγμα που κάνουν τη μηχανική συμπεριφορά ενός γ (TiAl) κράματος ισχυρά εξαρτώμενη από το ρυθμό μεταβολής της θερμοκρασίας . Έτσι, η αντοχή είναι μικρότερη σε χαμηλές τιμές καταπόνησης κάτι που συνήθως συμβαίνει υπό συνθήκες ερπυσμού. Επιπρόσθετοι περιορισμοί μπορεί να προκύψουν από αστάθειες μικροδομής, η οποίες αναμένεται επίσης να υποβαθμίσουν τις ιδιότητες ερπυσμού .

17.4 Βελτιωμένα γ (TiAl)- κράματα

Προκειμένου να αυξηθούν οι δυνατότητες σε υψηλές θερμοκρασίες στα γ (TiAl) κράματα στα τρέχοντα προγράμματα ανάπτυξης κραμάτων, επικεντρώνονται σε κράματα που περιέχουν Nb, καθώς και τα κράματα που περιέχουν C. γ (TiAl) κράματα με περιεχόμενο Nb στο εύρος από 5 έως 10 at % αναφέρονται ως 3^{ης} γενιά κράματα ή ως GKSS TNB κράματα.. Αυτή η κατηγορία των κραμάτων εμφανίζει βελτιωμένες ιδιότητες αντοχής και αντίσταση στην οξείδωση σε σύγκριση με τα συμβατικά γ (TiAl)- κράματα . Για παράδειγμα, αναφέρθηκε για ένα εν θερμώ διελαθέν Ti - 45at % Al- (5-10) at % Nb κράμα αντοχή εφελκυσμού-σε θερμοκρασία δωματίου- μεγαλύτερη από 1100 MPa. Βελτιώσεις στην αντοχή ερπυσμού των συμβατικών γ (TiAl) κραμάτων έχουν επίσης επιτευχθεί με προσθήκες άνθρακα σε ποσοστό 0,2-0,4 % . Ανόπτηση και βαφή έχει ως αποτέλεσμα διαλελυμένο στερεό άνθρακα , ενώ κατακρημνίσματα Ti₃AlC τύπου περιβοσκήτη σχηματίζονται από συνακόλουθη γήρανση. Εφαρμογή της σκλήρυνσης από κατακρημνίση τείνει συχνά σε εύθραυστο υλικό , το οποίο είναι ιδιαίτερα προβληματικό στην περίπτωση των λιγότερο ολκιμων κραμάτωνόπως των γ (TiAl) . Ωστόσο , αποδείχθηκε ότι η επαρκής επεξεργασία θα μπορούσε να οδηγήσει σε μια ομοιογενή και σχετικά λεπτή μικροδομή .

Προκειμένου να ανταγωνίζονται με υπερκράματα εντός μιας περιοχής ευρύτερης θερμοκρασίας, μελλοντικά γ (TiAl) κράματα θα πρέπει να εμφανίζουν αυξημένες δυνατότητες υψηλής θερμοκρασίας

(ερπυσμός, οξείδωση) με σημαντικές δυνατότητες ολκιμότητας και αντοχή σε θραύση σε θερμοκρασία δωματίου. Με βάση την τρέχουσα κατάσταση της έρευνας, πιστεύεται ότι τα με υψηλό περιεχόμενο Nb γ(TiAl) κράματα που έχουν υοστεί σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης είναι τα πιο πολύ υποσχόμενα.

17.5 Παραγωγική διαδικασία γ (TiAl) κραμάτων

Πολλές πτυχές της επεξεργασίας σε βιομηχανική κλίμακα των γ (TiAl) κραμάτων είναι παρόμοιες με εκείνες που χρησιμοποιούνται για τα νικελούχα και τα συμβατικά κράματα Ti.

17.5.1 Παραγωγή πλινθωμάτων

Ως συνέπεια της προόδου στην επεξεργασία στα γ (TiAl) κράματα, στα ημιτελή προϊόντα, απαιτείται η διαθεσιμότητα πλινθωμάτων βιομηχανικής κλίμακας με καθορισμένη ομοιογενή κατανομή των στοιχείων. Στην συνέχεια περιγράφεται η επεξεργασία μεγάλων πλινθωμάτων μέσω ανάτηξης με τόξο σε κενό (VAR), όπως χρησιμοποιείται από την GFE – Metalle und Materialien GmbH (Γερμανία). Σε γενικές γραμμές, η επεξεργασία σε γ (TiAl) πλινθώματα είναι πανομοιότυπη με την επεξεργασία των κραμάτων Ti, που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των περιστρεφόμενων εξαρτημάτων στην αεροδιαστημική βιομηχανία. Πρώτα, μικρά ηλεκτρόδια συμπιέζονται από ένα μίγμα των συστατικών του κράματος. η σύνθεση των ηλεκτροδίων επιλέγεται για να αντισταθμίσει την απώλεια του Al και ειδικά των στοιχείων κραμάτωσης κατά τη διαδικασία VAR. Ένα τελικό ηλεκτρόδιο συναρμολογείται με συγκόλληση των ηλεκτροδίων. Αρχικά, το ηλεκτρόδιο τήκεται σε υδρόψυκτο χωνευτήριο σε ένα πρωτεύον πλινθώμα. Στο δεύτερο στάδιο, το πρωτεύον πλινθώμα επανατήκεται ώστε να βελτιωθεί η χημική ομοιογένεια.

17.5.1.1 Η επίπτωση της μικροδομής και της σύνθεσης

Στη μικροδομή lamellar που λαμβάνεται από τη διαδικασία χύτευσης φαίνονται οι χημικές ανομοιογένειες ακόμα και σε μικροσκοπική κλίμακα. Ωστόσο, οι αποκλίσεις αυτές έχουν αντίκτυπο στις μεταγενέστερες κατεργασίες θερμομηχανικής επεξεργασίας, π.χ. σφυρηλάτηση και εξώθηση, κάνοντας να είναι δύσκολο να ελεγχθούν και να οδηγούν σε ημιτελή προϊόντα που έχουν μία ανομοιογενή μικροδομή, η οποία αντικατοπτρίζεται σε μια ισχυρή διαφοροποίηση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Χημικές ανομοιογένειες σε μικροσκοπική κλίμακα μπορούν να βελτιωθούν μέσω θερμομηχανικών κατεργασιών στο πεδίο της α φάσης. Ένας ελπιδοφόρος τρόπος για να βελτιωθεί η μακροσκοπική κατανομή των ιχνοστοιχείων εντός των χελωνών του γ(TiAl) είναι η προσθήκη των στοιχείων του κράματος μέσω masteralloys, μια διαδικασία καλά γνωστή στην μεταλλουργία του Ti. Σε αυτό το πλαίσιο, η GFE έχει αναπτύξει masteralloys κατάλληλα για την επεξεργασία των γ(TiAl) κραμάτων. Αυτά των πολλαπλών συστατικών masteralloys, π.χ. CrAl, CrAlSi και NbAlTiC, παράγονται με αργιλοθερμική αντίδραση και εμφανίζουν καλή ομοιογένεια και χαμηλά επίπεδα προσμίξεων ανεπιθύμητων στοιχείων όπως το οξυγόνο και το άζωτο. Πλινθώματα γ TiAl (300 mm διάμετρο, μήκος 1.500 χιλιοστά) με διάφορες συνθέσεις έχουν κατασκευαστεί με τη χρήση masteralloys. Τα πλινθώματα παρουσιάζουν ικανοποιητική ομοιογένεια καθώς και οι συγκεντρώσεις προσμίξεων και κάτω από 700 κβ. ppm.

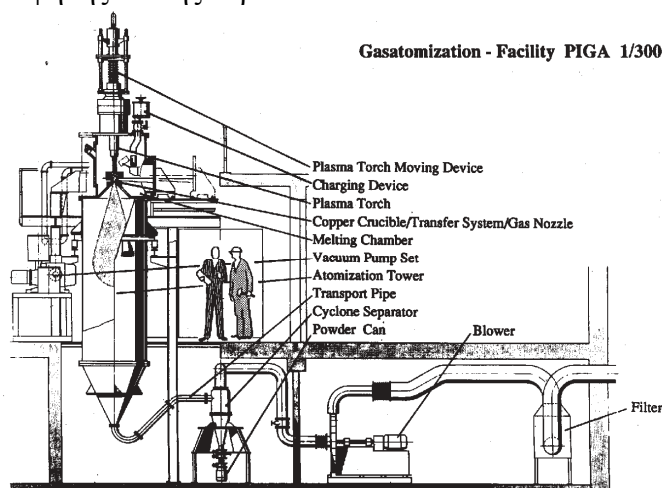
Παρ' όλα αυτά, στην περίπτωση πλινθώματος κράματος $Ti-46.5at\% Al-4AT (Cr, Nb, Ta, B)$, περιστασιακά διαπιστώθηκε ότι πυρίμαχα στοιχεία κράματος (π.χ. Ta) δεν διαλύονται πλήρως στη μήτρα κατά τη διαδικασία VAR, οδηγώντας έτσι σε ανεπιθύμητα εγκλείσματα υψηλής τήξης.

17.5.2 Κονομεταλλουργία

Οι πρόσφατες εξελίξεις στον τομέα των μεθόδων παραγωγής κονομεταλλουργίας και η βελτίωση στις τεχνικές συσσωμάτωσης αύξησαν το ενδιαφέρον για τέτοια υλικά. Σε αυτό το πλαίσιο, η κονομεταλλουργία προσφέρει μια ελκυστική εναλλακτική λύση για την παραγωγή της πρώτης ύλης για την έλαση γιατί το $\gamma (TiAl)$ μπορεί να πιέζεται ισοστατικά (HIP) εν θερμώ, σε μια μπιγιέτα που μπορεί να διελαθεί χωρίς προηγούμενες θερμικές επεξεργασίες ομογενοποίησης και σφυρηλάτησης.

Λόγω της παραγωγής προϊόντος με το σχεδόν τελικό καθαρό σχήμα, η απόδοση είναι πολύ υψηλότερη από ό,τι εκκινώντας από το κλασικό πλίνθωμα ενώ επιπλέον, επιτρέπει την παραγωγή μεγάλων φύλλων $\gamma (TiAl)$, σχεδόν σε οποιαδήποτε διάσταση.

Προκραματοποιημένη κονο $\gamma (TiAl)$ μπορεί να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες μέσω ατομοποίησης με υψηλής πίεσης αέριο Ar .



Σχήμα 38 κονομεταλλουργία $\gamma (TiAl)$ στο GKSS Research Center

Σφαιρικές κόνεις με ομοίου μεγέθους είναι επιθυμητές, επειδή επιδείχνουν καλύτερη συμπεριφορά ροής και υψηλότερη πυκνότητα στοίβαξης. Μετά την ατομοποίηση οι σκόνες στη συνέχεια κοσκινίζονται προκειμένου να ληφθεί μια επιθυμητή κατανομή μεγέθους σωματιδίων. Ως αποτέλεσμα του σφαιρικού σχήματος, της λείας επιφάνειας και της υψηλής σκληρότητας οι $\gamma (TiAl)$ κόνεις δεν μπορούν να συμπιεστούν εν ψυχρώ.

17.5.3 Θερμομηχανική Επεξεργασία

Οι εν θερμώ εργασίες στα $\gamma (TiAl)$ κράματα διεξάγονται αποκλειστικά πάνω από τη θερμοκρασία μετάβασης από εύθραυστο σε όλκιμο, δηλαδή σε θερμοκρασίες πολύ πάνω από τους 700 C , και μπορεί να διακρίνονται στην πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια βήματα θερμής εργασίας. Ο σκοπός του πρωτοβάθμιου βήματος στα πλινθώματα είναι να μετατρέψει (ή να διαλύσει) τη χονδρόκοκκη μικροδομή σε λεπτόκοκκη και ομοιόμορφη μικροδομή κατάλληλη για τις επόμενες επεξεργασίες σφυρηλάτησης ή θερμικές κατεργασίες. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με χρήση παραμέτρων θερμής επεξεργασίας στις οποίες η δυναμική ανακρυστάλλωση είναι διαδεδομένη, και η μακροσκοπική ζημιά καθώς και στη μικροδομή είναι αμελητέα, και σχετικώς χαμηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης ($< 1\text{ s}^{-1}$). Μια λεπτόκοκκη, ομοιογενής μικροδομή είναι ίσως η πιο σημαντική προϋπόθεση για επιτυχή δευτεροβάθμια βήματα διεργασιών εν θερμώ, διότι παρέχει βελτιωμένη κατεργασιμότητα λόγω

μειωμένης καταπόνησης ροής και αυξημένη ανθεκτικότητα σε θραύση. Επειδή οι θερμοκρασίες εργασιών εν θερμώ συνήθως επιλέγονται με αναφορά σε ένα συγκεκριμένο μετασχηματισμό φάσης, η περιοχή για την κατεργασία για τα κράματα γ (TiAl), καθώς και οι περιοχές θερμοκρασίας για θερμομηχανική επακόλουθη θερμική επεξεργασία φαίνονται στο σχήμα 39.

Το διάγραμμα φάσεως που φαίνεται στο σχήμα 39 δίνει μόνο μια εκτίμηση της θερμοκρασίας α - μετάπτωσης των δύο φάσεων διότι σχεδόν κάθε στοιχείο κραματοποίησης τείνει να μεταβάλλει το σχήμα των πεδίων φάσεως και κατά συνέπεια τη θερμοκρασία α - μετάπτωσης. Ειδικά για κατεργασίες εν θερμώ οι απαιτήσεις για έλεγχο στη θερμοκρασία και τον ρυθμό παραμόρφωσης είναι πιο απαιτητικές σε σύγκριση με επεξεργασία μεγαλύτερου σφυρήλατου. Οι απαιτήσεις αυτές κατά κύριο λόγο οφείλονται στο γεγονός ότι τα γ (TiAl) κράματα εμφανίζουν γενικά μια ισχυρή εξάρτηση της τάσης ροής από το ρυθμό παραμόρφωσης και την θερμοκρασία. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για εξαρτήματα με λεπτούς τομείς, όπως πετυρία.

17.5.4 Σφυρηλάτηση μεγάλων πλινθωμάτων

Στις αρχές της δεκαετίας του ενενήντα, αναπτύχθηκε στα πλαίσια του Γερμανικού προγράμματος Έρευνας Υλικών (Matfo) η σφυρηλάτηση πλινθωμάτων γ (TiAl) υπό μη ισοθερμικές συνθήκες. Ο στόχος ήταν η παροχή πρώτης ύλης σε φύλλο για έλαση, κατεργασία που αναπτύχθηκε παράλληλα. Έχουν παραχθεί με τήξη σε κενό περιστρεφόμενου ηλεκτροδίου (Rotel), πλινθώματα με διάμετρο 190 mm και βάρος μέχρι 150 kg. Πριν από την σφυρηλάτηση τα πλινθώματα θερμής πέζονται ισοστατικά για να αφαιρεθεί το πορώδες χύτευσης και στη συνέχεια ομογενοποιούνται στη περιοχή της α φάσης για την ελαχιστοποίηση μικροδιαχωρισμών, που εμφανίζεται ως συνέπεια των περιτηκτικών αντιδράσεων στερεοποίησης. Η μικροδομή που λαμβάνεται από μη ισοθερμική σφυρηλάτηση είναι αποδεκτή. Η μικροδομή μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά με τη σφυρηλάτηση σε ισόθερμες συνθήκες με χαμηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης.

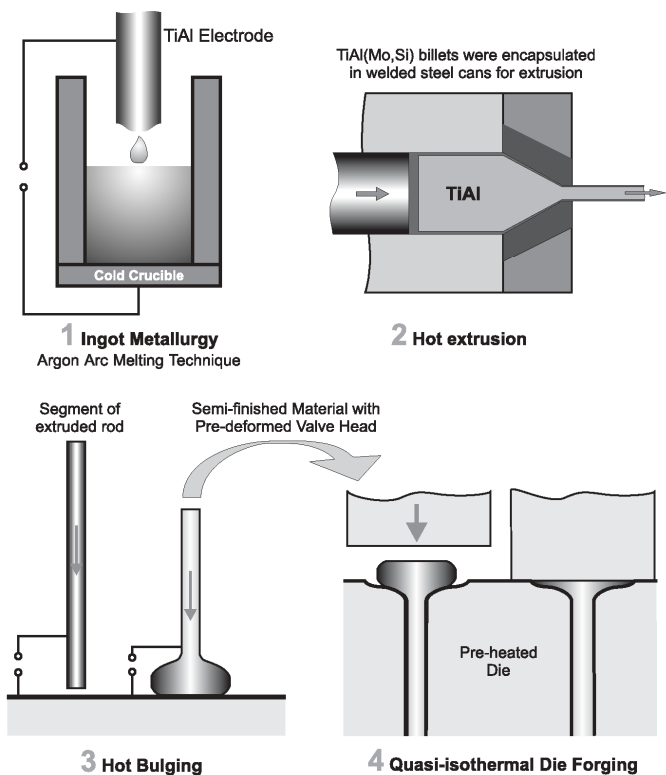
Λόγω της εμφανούς καλύτερης ποιότητας, προς το παρόν, μόνο πλινθώματα σχηματοποιημένα με αυτή τη κατεργασία χρησιμοποιούνται για έλαση.

17.5.5 Σφυρηλάτηση εξαρτημάτων

Ένα παράδειγμα της επιτυχούς συνδυασμού διαφορετικών δευτερογενών εν θερμώ κατεργασιών είναι το παρακάτω, όπου οι μη ισοθερμική εξώθηση πολλών σταδίων, και ισοθερμική σφυρηλάτηση για σχεδόν τελικής μορφής προϊόν συνδυάστηκαν

για την κατασκευή βαλβίδων. Τα μεμονωμένα στάδια επεξεργασίας απεικονίζονται σχηματικά στο επόμενο σχήμα.

Οι βαλβίδες αυτές έχουν παραχθεί εξ ολοκλήρου με τη χρήση βιομηχανικού εξοπλισμού παραγωγής. Οι βαλβίδες είχαν ομοιογενή, λεπτόκοκκη μικροδομή και έχουν επιτυχώς δοκιμαστεί σε κινητήρες.



Σχήμα 39 διαδικασία παραγωγής βαλβίδων

17.6 Εφαρμογές

17.6.1 Κινητήρες αεροσκαφών

Έχει προβλεφθεί ότι η αύξηση της κυκλοφορίας για κάθε 15 χρόνια, απαιτεί τον διπλασιασμό της μεταφορικής ικανότητας. Η πρόβλεψη αυτή υπογραμμίζει τη σημασία της βελτίωσης της περιβαλλοντικής συμβατότητας, τις οικονομικές επιδόσεις και την ασφάλεια των συστημάτων μεταφορών. Προηγμένες τεχνολογίες κινητήρων που ενσωματώνουν νέες ελαφριά υλικά παρουσιάζουν μεγάλες δυνατότητες για βελτίωση σε αυτούς τους τομείς. Σε σύγκριση με τα μεταλλικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην αυτοκινητοβιομηχανία και τις τουρμπίνες στις βιομηχανίες φυσικού αερίου σήμερα, τα γ (TiAl) κράματα έχουν χαμηλότερη πυκνότητα και υψηλότερο μέτρο ελαστικότητας. Επιπροσθέτως, τα γ (TiAl) έχουν υψηλή ειδική αντοχή και αντοχή ερπυσμού. Η μέγιστη θερμοκρασία για μακράς διάρκειας λειτουργία χωρίς προστασία στην οξείδωση είναι τόσο υψηλές όσο οι 750 C και, ως εκ τούτου τα γ (TiAl) κράματα είναι σε θέση να γεφυρώσουν το χάσμα μεταξύ των υψηλής θερμοκρασίας κραμάτων τιτανίου και υπερκραμάτων με βάση το νικέλιο.

Μέχρι το έτος 2010, η Γερμανία και η Ευρωπαϊκή Επιτροπή είχαν ερευνητικά προγράμματα αεροδιαστημικής, ενώ χρηματοδοτούν την έρευνα για την ανάπτυξη μεγάλης παράκαμψης κινητήρων turbo-fan, με λόγο παράκαμψης > 10 που είναι εξοπλισμένα με ένα θάλαμο καύσης για χαμηλές εκπομπές καυσαερίων και προσφέρουν σημαντικές δυνατότητες για τη μείωση της ειδικής κατανάλωσης καυσίμου από τουρμπίνες που είναι σχεδιασμένες για την ανάκτηση ενέργειας.

Σε αυτό το σχεδιασμό, ένας εναλλάκτης θερμότητας ψύχει το αεριοστρόβιλο και θερμαίνει τον αέρα που εισέρχεται στο θάλαμο καύσης στα στάδια του συμπιεστή. Μεσοπρόθεσμα, αναπτύσσονται τουρμπίνες υψηλού λόγου παράκαμψης για την οικογένεια των A320 της Airbus και τα 737 της Boeing. Αυτό απαιτεί χαμηλής πίεσης τουρμπίνες (LPTs) με αυξημένες περιστροφές ανά λεπτό και

αυξημένη θερμοκρασία εισόδου που να είναι ικανές να λειτουργούν σε υψηλότερη απόδοση σε σύγκριση με τις συμβατικές.

Υπάρχουν τουλάχιστον τρεις σημαντικές περιοχές για την χρήση των γ (TiAl) κραμάτων σε εξελιγμένους κινητήρες

- Το γ (TiAl) έχει ακαμψία κατά 50% μεγαλύτερη από ό,τι τα δομικά υλικά που χρησιμοποιούνται συνήθως σε κινητήρες αεροσκαφών. Γενικώς, η ακαμψία είναι πολύτιμη όπου οι αποστάσεις μεταξύ των δομικών στοιχείων παίζουν ρόλο, όπως σε πλαίσια, στηρίγματα σε θυρίδες, και στις επενδύσεις (π.χ. αποτελούμενες από κυψελοειδείς δομές). Η υψηλότερη ειδική ακαμψία μετατοπίζει επίσης τις δονήσεις προς υψηλότερες συχνότητες, το οποίο συνήθως είναι ευεργετικό για τα δομικά στοιχεία, π.χ. πτερύγια, δίσκους και τα μέρη εντός της περιοχής του ακροφυσίου εξαγωγής.
- Η καλή αντοχή σε ερπυσμό των προηγμένων γ (TiAl) κραμάτων που σε θερμοκρασίες 600 C έως 700 C, δίνει τη δυνατότητα υποκατάστασης των νικελιούχων κραμάτων σε ορισμένες εφαρμογές.
- Η υψηλή αντίσταση καψίματος στα γ (TiAl) κράματα (σχεδόν τόσο ανθεκτικά όσο τα νικελιούχα κράματα) μπορεί να επιτρέψει την αντικατάσταση σε βαριά και ακριβά τιτανιούχα κράματα που έχουν σχεδιαστεί ώστε να είναι ανθεκτικά σε φωτιά δομικών στοιχείων.

Μια ανάλυση για ένα στοιχείο με πολύπλοκη γεωμετρία πρότεινε ότι οι απαιτήσεις ολκιμότητας είναι συνήθως μικρές, αλλά απαιτούνται πιο λεπτομερείς αναλύσεις σε συνδυασμό με δοκιμές. Το μεγαλύτερο ζήτημα στο σχεδιασμό ενός γ (TiAl) κράματος είναι η αστοχία υλικού. Χαμηλή ολκιμότητα και χαμηλή αντοχή σε θραύση μαζί με υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης ρωγμών αυξάνουν την πιθανότητα αστοχίας.

Το 1992, η MTU Aero Engines GmbH (Γερμανία), πραγματοποίησε με επιτυχία τη πρώτη σειρά δοκιμών γ (TiAl) πτερυγίων σε ρότορα στροβίλου χαμηλής πίεσης σε 700 C και 16 000 rpm. Το 1993, η General Electric (ΗΠΑ) διεξήγαγε την πρώτη δοκιμή ανάλογου κινητήρα. Μια πλήρης σειρά 98 πτερυγίων χαμηλής πίεσης είχαν εγκατασταθεί σε ένα κινητήρα CF6 - 80C2. Η δοκιμή του κινητήρα περιλάμβανε πάνω από 1000 κύκλους προσομοίωσης πτήσεων ως μέρος μιας κανονικής δοκιμής αντοχής.

Σε προχωρημένες σχεδιάσεις αεριοστροβίλων, είναι υπό θεώρηση υλικά με μορφή ράβδων και φύλλων για την κατασκευή περιστρεφόμενων και σταθερών τμημάτων του συμπιεστή, όπως πτερυγίων υψηλής πίεσης συμπιεστή, εξαρτήματα ακροφυσίου, όπως πτερύγια, δομές ατρακτιδίου, καθώς και δευτερεύουσες δομές.

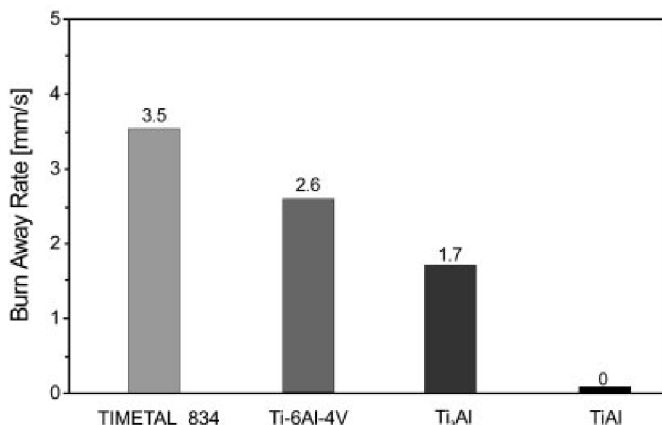
Για παράδειγμα, φύλλο υλικού που θα χρησιμοποιηθεί στο ακροφύσιο εξαγωγής καυσαερίων σε έναν κινητήρα τζετ πρέπει να αντέχει για εκατοντάδες ώρες σε θερμοκρασίες μεταξύ 600 C και 900 C.

Στο δεύτερο μισό της δεκαετίας του ενενήντα, ολοκληρώθηκε ένα πρόγραμμα τεχνολογίας στη Γερμανία αναφερόμενο ως (MATECH), ο στόχος ήταν να αποδειχθεί η σκοπιμότητα υλοποίησης κοίλων πτερυγίων στο στρόβιλο χαμηλής πίεσης από γ (TiAl) φύλλο υλικού με τη χρήση SPF και τεχνολογίες συγκόλλησης με διάχυση. Το επιλεγμένο γ (TiAl) - κράμα αναπτύχθηκε από την GKSS εντός του πλαισίου ενός προηγούμενου σχεδίου. Στο πλαίσιο ενός άλλου γερμανικού προγράμματος έρευνας υλικών, οι GKSS, Thyssen Umformtechnik και Rolls - Royce Deutschland αναπτύξαν την πλήρη τεχνολογία επεξεργασίας για την παραγωγή πτερυγίων συμπιεστή ενός αεριοστροβίλου υψηλής πίεσης.

Περιλαμβάνονται στάδια θερμής εξέλασης, σφυρηλασίας κλειστής μήτρας, και ηλεκτρο - χημικό φρεζάρισμα για την τελική διαμόρφωση. Το κράμα που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη είχε ως σύνθεση του Ti- 47Al - 3.7 (Nb, Cr, Mn, Si) - 0.5B σε %. Χρησιμοποιώντας τις βέλτιστες συνθήκες σφυρηλάτησης, παρήχθησαν περισσότερες από 200λεπίδες με επιτυχία.

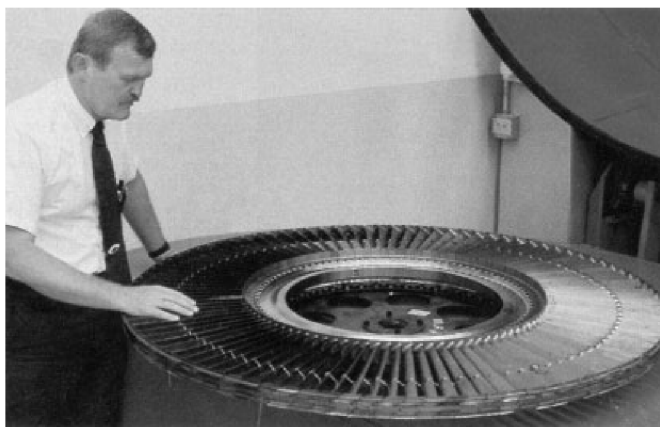
17.6.1.1 Κράματα TiAl στο συμπιεστή

Παράλληλα με την έρευνα στα α κράματα τιτανίου, ο στόχος να αυξηθεί περαιτέρω υψηλή αντοχή θερμοκρασία επιτυγχάνεται με την ανάπτυξη αλουμινιδίων του τιτανίου. Αυτά τα υλικά, με βάση διαμεταλλικές ενώσεις α_2 (Ti_3Al) και γ ($TiAl$), έχουν μελετηθεί για τη δυνατότητά τους να αυξήσουν τις θερμοκρασίες εφαρμογής για κράματα τιτανίου στους 650 C και 800 C, αντίστοιχα. Η εξαιρετική αντοχή ερπυσμού τους οφείλεται στην φύση της κρυσταλλικής δομής τους. Ωστόσο, αυτή η δομή καθιστά επίσης τις διαμεταλλικές ενώσεις σχετικώς εύθραυστες και αντίστοιχα δύσκολο να παραμορφωθούν. Κράματα με Nb, Cr, V, Mn ή Mo και βελτιστοποίηση μικροδομής είναι δύο προσεγγίσεις για να αποκτήσουν αυξημένη ολκιμότητα. Μια άλλη σημαντική πτυχή για τη χρήση των αλουμινιδίων τιτανίου σε στροβιλοκινητήρες είναι η αντίσταση αυτών των υλικών στην έναρξη μιας πυρκαγιάς τιτανίου, όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



Σχήμα 40. Με κράματα TiAl ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος πυρκαγιάς τιτανίου.

Οι λεπίδες – πτερύγια στον συμπιεστή των μελλοντικών συμπιεστών υψηλής πίεσης είναι, επομένως, μια πιθανή εφαρμογή για τα TiAl κράματα. Επαρκής αντοχή στη βλάβη, μια ικανοποιητική συμπεριφορά οξειδωσης, και δυνατότητα παραγωγής (κόστος) είναι κρίσιμες παράμετροι που θα καθορίσουν τελικά τη χρήση τους στην αεροδιαστημική. Η προοπτική για την ενδεχόμενη εφαρμογή κραμάτων TiAl με είναι πολύ μεγαλύτερο για εξαρτήματα του κινητήρα τζετ με λιγότερο αυστηρές προδιαγραφές αστοχιών.



Εικόνα 39 πέμπτη βαθμίδα του στροβίλου χαμηλής πίεσης στην GE CF6 - 80C2

Στο πιο πάνω σχήμα αποικονίζεται η πέμπτη βαθμίδα του στροβίλου χαμηλής πίεσης στην GE CF6 - 80C2 κινητήρα τζετ με πτερύγια που κατασκευάζονται από χυτό κράμα Ti - 47Al - 2CR - 2NB. Κάθε ένα από τα 98 πτερύγια έχει μήκος 50 cm, και, 217 g, οι λεπίδες είναι περίπου 55 % το βάρος των συμβατικών με βάση το νικέλιο. Το μειωμένο βάρος αυτών των λεπίδων θα επιτρέψει το σχεδιασμό

περαιτέρω ελαφρύτερου, ολόκληρου του στροβίλου λόγω των χαμηλότερων φυγόκεντρων δυνάμεων που επιβάλλονται στο δίσκο. Η χρήση αυτών των κραμάτων σε ένα μεγάλο κινητήρα τζετ , όπως το GE90 θα μπορούσε να εξοικονομήσει περισσότερα από 150 kg .

Λόγω του κόστους, η χύτευση ευνοείται για την παραγωγή TiAl στα χαμηλής πίεσης πτερύγια . Προς το παρόν, η παραγωγή TiAl πτερυγίων καθυστερεί κυρίως λόγω κόστους. Η αυξημένη ακαμψία και αυξημένη αντοχή θερμοκρασίας είναι οι πρωταρχικοί στόχοι για την ανάπτυξη σύνθετων υλικών ενισχυμένων με ίνες τιτανίου.

17.6.2 Αεροδιαστημική

Οι προδιαγραφές για τα υψηλής θερμοκρασίας εξαρτήματα στην αεροδιαστημική είναι απαιτητικές . Διάφορες οικογένειες μεταλλικών κραμάτων είναι επιλέξιμες αλλά και κάθε οικογένεια έχει τα δικά της εύρη βέλτιστης θερμοκρασίας λειτουργίας. Αυτά τα εύρη μπορούν γενικά να οριστούν ως εξής : 300 ° C έως 600 ° C για τα κράματα τιτανίου , 500 ° C έως 1000 ° C για υπερκράματα και σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας , 900 ° C έως 1200 ° C για επιμεταλλωμένα υπερκράματα και 1100 ° C έως 1600 ° C για άνθρακα / και κεραμικά σύνθετα υλικά με ανθρακονήματα . Τα γ (TiAl) κράματα στοχεύουν στο εύρος των 600 ° C έως 900 ° C , ως ένα υλικό υποκατάστατο για υπερκράματα που πρέπει να επιβιώσει εκατοντάδες ώρες σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας, σε θερμοκρασίες δηλαδή εισόδου / επανεισόδου στην ατμόσφαιρα από το διάστημα . Επιπλέον , υπάρχουν ειδικές απαιτήσεις αντοχής εφελκυσμού , σε ερπυσμό και κόπωσης που πρέπει να πληρούνται . Επιπλέον , κάθε υποψήφιο υλικό πρέπει τελικά να μπορεί να κατασκευάζεται οικονομικά .

Κράματα γ (TiAl) παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον ως δομικά υλικά για τα προηγμένα συστήματα πρόωσης, δομές σε υψηλή θερμοκρασία, τα συστήματα θερμικής προστασίας (TPS), και , μακροπρόθεσμα ως υλικά μήτρας των διαμεταλλικών συνθέτων μήτρας. Τα φύλλα γ (TiAl) εξετάζονται ως υποψήφια υλικά στα σημερινά σημαντικά αμερικανικά προγράμματα αεροδιαστημικής τα οποία περιλαμβάνουν : 1) το επαναχρησιμοποιούμενο όχημα εκτόξευσης- Launch Vehicle , το οποίο έχει προγραμματιστεί να αντικαταστήσει το διαστημικό λεωφορείο 2) το πρόγραμμα της NASA Future X Plane 3) το Joint Strike Fighter 4) το X - 38 Οχήμα διάσωσης πληρώματος του διαστημικού σταθμού) 5) το Στρατιωτικό διαστημικό αεροπλάνο 6) το Space Maneuverable Vehicle και 7) τα υπερηχητικά αεροσκάφη μεταφορών. Για παράδειγμα , σε υπερηχητικά αεροσκάφη της πολιτικής αεροπορίας, απαιτούνται προηγμένες τεχνολογίες για τη μείωση καυσαερίων και θορύβου, ώστε να πληρούνται οι αυστηρές περιβαλλοντικές απαιτήσεις που τίθενται από διαφορετικά έθνη . Μία υλοποίηση για την εξασθένιση του θορύβου είναι η χρήση ενός εξαιρετικά μεγάλου ακροφύσιου εξαγωγής των καυσαερίων. Στο ακροφύσιο , πολλά κρίσιμα εξαρτήματα προγραμματίζεται να κατασκευάζονται από γ (TiAl) κράματα. Τα πτερύγια απόκλισης που βρίσκονται στο ακροφύσιο καυσαερίων, κατασκευάζονται από σφυρήλατο γ (TiAl) , ενώ το πλευρικό τοίχωμα του ακροφύσιου είναι μια σύνθετη κατασκευή από σφυρηλατημένο φύλλο γ (TiAl) πάνω σε ένα χυτευμένο κομμάτι γ (TiAl) . Στο πλαίσιο του προγράμματος HSCT , γ (TiAl) έχει επιλεγεί ως το κύριο υλικό στη κατασκευή των αποκλινόντων πτερυγίων. Το αποκλινόν πτερύγιο είναι ένα σχετικά μεγάλο εξάρτημα (3,0 m * 1,8 m) σχεδιασμένο για μικρές αποκλίσεις .



Εικόνα 40 Κατασκευή από γ (TiAl)

Τα επιμέρους στοιχεία είχαν κατασκευαστεί από την BF Goodrich Aerostructures (USA) χρησιμοποιώντας Ti- 46.5at % Al- 4AT (Cr , Nb, Ta , B) τα φύλλα με ένα πάχος % 0,635 χιλιοστά . Τα τμήματα συναρμολογήθηκαν με μπρουτζοκόλληση σε κενό με κράμα πλήρωσης TiCuNi. Οι συνολικές διαστάσεις του τμήματος είναι περίπου 65 χιλιοστά (ύψος) *145 χιλιοστά (πλάτος) * 610 χιλιοστά (μήκος) .

Στα μέσα της δεκαετίας του ενενήντα , στο πλαίσιο ενός γερμανικού Πρόγραμματος υπερηχητικής τεχνολογίας, διερευνήθηκε η σκοπιμότητα δομών γ (TiAl) ανθεκτικών σε υψηλες θερμοκρασίες .

Στο τέλος του 1995 , μια δομή panel (εικόνα 40) ήταν κατασκευασμένη από σφυρήλατο γ (TiAl) κράμα ως βάση και φύλλο γ (TiAl)συγκολλημένα με laser .

17.6.3 Κινητήρες αυτοκίνητου

Η ζήτηση για μειωμένη κατανάλωση καυσίμου, των εκπομπών και του θορύβου στα αυτοκίνητα και φορτηγά συνεχίζει να αυξάνεται. Στη βάση των κανόνων για τις εκπομπές EURO - IV, οι κατασκευαστές αυτοκινήτων αντιμετωπίζουν αυξανόμενες απαιτήσεις για: μείωση του βάρους, μειωμένο θόρυβο και ρύπανση , μειωμένη κατανάλωση καυσίμου, μείωση του κόστους παραγωγής και συντήρησης , βελτιωμένη διάρκεια ζωής και αξιοπιστία .

Η ευρωπαϊκή αυτοκινητοβιομηχανία ως αντιμετώπιση της πρόκλησης αυτής, για παράδειγμα , προκρίνει την περαιτέρω μείωση του μεγέθους των συμβατικών κινητήρων εσωτερικής καύσης . Επιπλέον, οι επιδόσεις και η αποτελεσματικότητα του κινητήρα , θα πρέπει να ενισχυθούν με την αύξηση της θερμοκρασίας καυσαερίων έως 1050 ° C (βενζίνη) και 850 ° C (Diesel) , ενώ η συμπίεση και οι στροφές λειτουργίας του κινητήρα αυξάνονται . Κατά συνέπεια, οι απαιτήσεις για την ταλάντωση και περιστροφή εξαρτημάτων που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνονται σταθερά. Έτσι, νέα ελαφριά υλικά, υψηλής θερμοκρασίας λειτουργίας και με οικονομικές τεχνικές παραγωγής, πρέπει να αναπτυχθούν και να εφαρμοστούν. Οι ιδιότητες του TiAl εμφανίζουν έναν πολλά υποσχόμενο συνδυασμό χαμηλής πυκνότητας και υψηλής αντοχής θερμοκρασίας .

Το 1999 , ανακοινώθηκε η πρώτη εμπορική εφαρμογή των κραμάτων με βάση το γ (TiAl) με τη χρήση τους για στροβιλοσυμπιεστές σε ένα σπορ αυτοκίνητο Mitsubishi (Lancer 6) .

Οι βαλβίδες του κινητήρα φαίνεται να είναι μια άλλη ιδανική εφαρμογή για τα γ (TiAl) κράματα. Σε γενικές γραμμές, υπάρχουν τρία σημαντικά οφέλη που θα μπορούσαν να αξιοποιηθούν από τη χρήση ελαφρών βαλβίδων του κινητήρα: (α) μεγαλύτερη οικονομία καυσίμου, (β) καλύτερη απόδοση και (γ) μείωση του θορύβου και των δονήσεων. Για την εφαρμογή βαλβίδων εξαγωγής σε κινητήρες αυτοκινήτων, οι απαιτήσεις είναι οι εξής: Υψηλή αντοχή σε κόπωση, αντίσταση σε θερμικό σοκ, αντίσταση στην οξείδωση, αντοχή στη φθορά.

Μέχρι στιγμής, χύτευση και πυροσυσσωμάτωση είναι οι δύο επί το πλείστον διερευνηθείσες κατασκευαστικές μέθοδοι. Στη Γερμανία, έχει αναπτυχθεί μια νέα διαδικασία παραγωγής με βάση την εν ψυχρώ επαγωγική τήξη και χύτευση με φυγοκέντρωση. Πρόσφατα, ανακοινώθηκε η έναρξη μιας πιλοτικής μονάδας. Ο φούρνος (πρωτότυπο) επιτρέπει τη παραγωγή 50 βαλβίδων ανά τήξη με χρόνο του κύκλου παραγωγής περίπου 30 λεπτών. Υποθέτοντας μια επιχείρηση με τρεις βάρδιες, μπορούν να παραχθούν περίπου 600.000 βαλβίδες ανά έτος. Με βάση την εμπειρία της παραγωγής των συμβατικών βαλβίδων, έχουν αναπτυχθεί νέες παράμετροι κατεργασίας για τις TiAl βαλβίδες. Ανάλογα με το σχεδιασμό των βαλβίδων TiAl, είναι δυνατό να εξοικονομηθούν περίπου δέκα βήματα κατεργασίας σε σύγκριση με τις συμβατικές βαλβίδες.

Ωστόσο, η σφυρηλάτηση γ (TiAl) βαλβίδων από διέλαση υλικού ράβδου θα μπορούσε να είναι μια πιθανή εναλλακτική λύση. Οι πρώτες δοκιμές σε κινητήρα που διενεργήθηκαν στις γ (TiAl) βαλβίδες έχουν δείξει ότι απαιτείται η προστασία κατά της φθοράς, ιδίως στην κορυφή της στέγης της βαλβίδας. Στο πλαίσιο αυτό έχουν αναπτυχθεί και δοκιμαστεί, κατάλληλες επικαλύψεις και τεχνικές επικάλυψης για την προστασία κατά της φθοράς. Καλά αποτελέσματα έχουν λαμβάνονται με τη χρήση χαλκοκολλήσεων και σκληρά επιφανειακά στρώματα παράγονται από συγκολλήσεις πλάσματος. Σε δοκιμές, όπου η γεωμετρία των γ (TiAl) βαλβίδων ήταν ταυτόσημη με εκείνη των συμβατικών βαλβίδων χάλυβα, οι βαλβίδες άντεξαν περισσότερο από 100000 km χωρίς καμία αστοχία. Με σκοπό να μελετηθεί η επίδραση της φθοράς, οι βαλβίδες έχουν ελεγχθεί σε συγκεκριμένα ενδιάμεσα χρονικά διαστήματα. Μετά από 140000 km, βρέθηκε ένδειξη ελαφράς απώλειας υλικού λόγω φθοράς στο επικαλυμμένο άκρο του στελέχους, ωστόσο, η παρατηρούμενη φθορά αναμένεται να είναι μη κρίσιμη. Η έδρα της βαλβίδας δείχνει ήσσονος σημασίας φθορές που προκαλούνται από την εσοχή σκληρών σωματιδίων άνθρακα, ωστόσο, δεν εντοπίστηκαν ρωγμές. Οι δοκιμές του κινητήρα απέδειξαν τη δυνατότητα εφαρμογής του γ (TiAl) σε βαλβίδες, καθώς και τις απαιτούμενες πρόνοιες για προστασία κατά της φθοράς. Στις αρχές του 2002 η Plansee AG ξεκίνησε την εμπορική παραγωγή βαλβίδων υψηλής απόδοσης από σφυρήλατο γ (TiAl). Η επεξεργασία είναι μια παραλλαγή του διαδικασίας εξώθησης πολλαπλών σταδίων. Περαιτέρω βήματα επεξεργασίας περιλαμβάνουν κατεργασία υψηλής ακρίβειας και κατάλληλη επίστρωση.

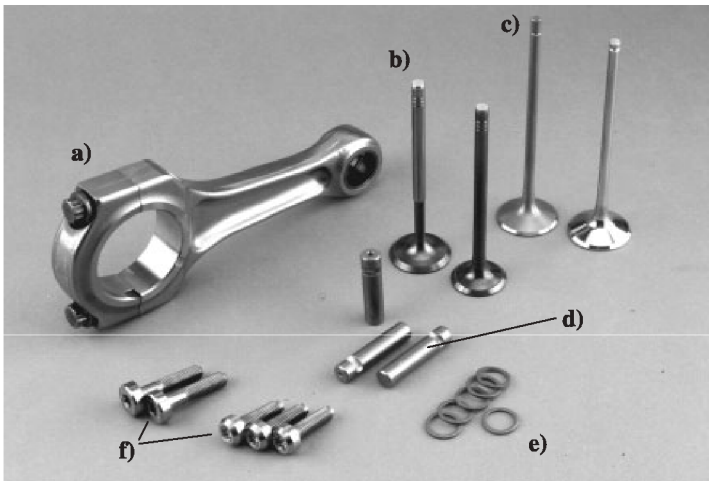
17.6.4 Οι επιλογές της γερμανικής αυτοκινητοβιομηχανίας

Στη γερμανική αυτοκινητοβιομηχανία, για την αποτελεσματική παραγωγή ελαφρών βαλβίδων η προπορεία δίνεται στη χρήση του γ TiAl κράματος. Τα πλεονεκτήματα σε αυτό το υλικό είναι μια χαμηλότερη πυκνότητα, μία πολύ καλή αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, μία καλή αντίσταση στην οξείδωση, μια εξαιρετική αντοχή σε ερπυσμό, και ένας συντελεστή θερμικής διαστολής $11,5 \cdot 10^{-6} \text{ m K}^{-1}$, που περισσότερο ομοιάζει σε χάλυβα παρά σε τιτάνιο. Τα μειονεκτήματα είναι η χαμηλή ολκιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου, η δύσκολη μηχανική κατεργασία, και ότι η παραγωγή της βαλβίδας σε δικαιολογημένες κόστους είναι δυνατή μόνο με χύτευση, η οποία μπορεί να προκαλέσει κοιλότητες στον κορμό λόγω συρρίκνωσης. Αυτό το πρόβλημα ωστόσο, τώρα είναι υπό έλεγχο. Αν οι

βαλβίδες γίνονται με διέλαση είναι ποιοτικά καλύτερες , για λόγους κόστους εντωμεταξύ χρησιμοποιούνται μόνο σε αγώνες.

17.6.5 Χυτευμένες TiAl βαλβίδες στη γερμανική αυτοκινητοβιομηχανία

Όσον αφορά στις χυτευμένες TiAl βαλβίδες , πολλά κοινά προγράμματα έρευνας, που χρηματοδοτούνται από τη γερμανική κυβέρνηση , έχουν οδηγήσει σε μια διαδικασία παραγωγής που επιτρέπει την κατασκευή αυτών των βαλβίδων υπό συνθήκες παραγωγής χρησιμοποιώντας τη φυγοκεντρική μέθοδο χύτευσης . Είναι επί του παρόντος αδύνατο να κριθεί με βεβαιότητα , είτε από οικονομική είτε από τεχνική άποψη, αν θα ευδοκιμήσουν εμπορικά οι ενισχυμένες με σωματίδια βαλβίδες τιτανίου ή βαλβίδες από κράμα TiAl.



Εικόνα 41 παραδείγματα εφαρμογής του τιτανίου στη βιομηχανία αυτοκινήτου και μοτοσυκλέτας a) συνδετήρια ράβδος (Ti-6Al-4V, Ducati); b) βαλβίδα εισαγωγής (Ti-6Al-4V), βαλβίδα εξαγωγής (κράμα τιτανίου ενισχυμένο με σωματίδια TiB); c) βαλβίδες από κράμα γ TiAl d) πύροι φρένων (βαθμός 2, Mercedes-Benz); e) δακτύλιοι στεγάνωσης σωληνώσεων φρένων (βαθμός 1, Volkswagen); f) πύροι (Ronal and BBS, Ti-6Al-4V).

17.7 Καταληκτικές Παρατηρήσεις

Τα διαμεταλλικά κράματα με βάση γ (TiAl) θεωρείται ότι είναι υποψήφια υλικά για προηγμένες εφαρμογές στην αεροδιαστημική βιομηχανία, την αυτοκινητοβιομηχανία και συναφείς υπηρεσίες.

Η έρευνα και ανάπτυξη σχετικά με τα γ (TiAl) κράματα έχει σημειώσει σημαντική πρόοδο κατά τα τελευταία χρόνια. Αυτή η έρευνα οδήγησε σε μια καλύτερη κατανόηση της θεμελιώδους επίδρασης της σύνθεσης του κράματος και της μικροδομής στις μηχανικές ιδιότητες και της συμπεριφοράς κατά την κατεργασία .

Η βιομηχανία φαίνεται να είναι στο κατώφλι σημαντικής χρήσης αυτής της νέας τάξης υλικού. Ειδικότερα , όλοι οι μεγάλοι κατασκευαστές αεροσκαφών και κινητήρων αυτοκινήτων προωθούν την πιστοποίηση και καθιέρωση του γ (TiAl) σε εξαρτήματα με τα κράματα γ (TiAl) να μπορούν να υποβληθούν σε επεξεργασία με χρήση συμβατικών μεταλλουργικών μεθόδων, ένας παράγοντας που είναι που είναι αναγκαίος για να είναι τα υλικά αυτά οικονομικά ανταγωνιστικά . Η επεξεργασία του γ (TiAl) μέσω πλινθωμάτων και της κονομεταλλουργίας έχει επιδειχθεί με επιτυχία σε βιομηχανική κλίμακα. Επίσης, η δυνατότητα υπερπλαστικής διαμόρφωσης καθώς και άλλες τεχνικές διαμόρφωσης, έχουν μεταφερθεί με επιτυχία από το εργαστήριο σε βιομηχανικές εγκαταστάσεις . Ωστόσο , για την ευρεία εφαρμογή των κραμάτων γ (TiAl), πρέπει να αποδειχθεί ότι μπορούν να κατασκευαστούν σε μεγάλες ποσότητες και σε λογικό κόστος ενδιάμεσα προϊόντα και εξαρτήματα, με καθορισμένες μηχανικές ιδιότητες. Περαιτέρω , για δομικές εφαρμογές , πρέπει να είναι διαθέσιμες κατάλληλες μέθοδοι συναρμογής και επισκευής ως εγγύηση αξιοπιστίας ,για στοιχεία που θα παρουσιάζουν καλές

μηχανικές ιδιότητες, ειδικά σε θερμοκρασίες κάτω από το θερμοκρασία μετάβασης από το εύθραυστο προς όλκιμο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 18°

18 ΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ ΜΗΤΡΑΣ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (Titanium Matrix Composites-TMC) ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ

18.1 Εισαγωγή

Για ένα σύστημα ο όρος “σύνθετο” σημαίνει ότι τούτο αποτελείται από δύο ή περισσότερα διακριτά μέρη. Από γενική άποψη, λοιπόν, ένα υλικό αποτελείται από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις, μπορεί να χαρακτηριστεί ως σύνθετο υλικό (composite material).

Πιο ειδικά, σήμερα, ως σύνθετα αναγνωρίζονται εκείνα τα υλικά, τα οποία συντίθενται από επιμέρους υλικά με σημαντικά διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μεταξύ τους, ενώ και το ίδιο το σύνθετο υλικό έχει επίσης σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των συστατικών του.

Για να καταταχθεί ένα υλικό στην κατηγορία των σύνθετων, θα ακολουθείται ο εξής κανόνας: το υλικό πρέπει να προκύπτει ως συνδυασμός συστατικών μερών, στα οποία οι ιδιότητες του ενός από τα μέρη αυτά να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από του άλλου (τουλάχιστον 5πλάσιες) και η κατ' όγκο περιεκτικότητα του ενός να μην είναι πολύ μικρή (> 10 %).

18.2 Υψηλές προσδοκίες για το μέλλον

Τα κράματα τιτανίου και τα αλουμινίδια του τιτανίου παρουσιάζουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, διακρινόμενα ως ελαφριά υλικά για εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή ειδική αντοχή, υψηλή ολκιμότητα και σκληρότητα, καλή αντοχή στη διάβρωση καθώς και αντοχή σε κόπωση και ερπυσμό. Οι θερμοκρασίες λειτουργίας κυμαίνονται από θερμοκρασία δωματίου και κάτω, έως 750° C και δυνητικά υψηλότερες για αλουμινίδια του τιτανίου. Σήμερα, η θερμοκρασία λειτουργίας των κραμάτων τιτανίου είναι περιορισμένη ως τους περίπου 550° C, όπου χρησιμοποιούνται σχεδόν ακράματα τιτανίου. Ωστόσο, υπάρχει μια γενική τάση προς σαφώς υψηλότερες απαιτήσεις θερμοκρασίας λειτουργίας που οδηγείται από η αεροδιαστημική βιομηχανία. Εδώ, νέες σχεδιάσεις για συμπίεστες και στροβίλους σε κινητήρες τουρμπίνας αερίου θα οδηγήσουν σε υψηλότερα μηχανικά και θερμικά φορτία στα εξαρτήματα, αυξάνοντας τη συνολική απόδοση των κινητήρων. Δεδομένου ότι η μείωση του βάρους είναι πάντα μια σημαντική απαίτηση για αεροστροβίλους, νέα υλικά πρέπει να αναπτυχθούν πέρα από τα κλασικά μονολιθικά κράματα τιτανίου. Αν και τα αλουμινίδια του τιτανίου, ιδιαίτερα τα γ αλουμινίδια τιτανίου, μπορούν να διευρύνουν το φάσμα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, η χρήση των σύνθετων υλικών με βάση το τιτάνιο σε εξαρτήματα με ιδιαίτερα υψηλή φόρτιση, θα αποδειχθεί άλμα για το σχεδιασμό υλικών, ως εκ τούτου, ανοίγοντας άγνωστες δυνατότητες στους σχεδιαστές του κινητήρα. Τέτοια σύνθετα με μεταλλική μήτρα τιτανίου (Titanium Matrix Composites-TMC), είναι προφανώς μια καινοτόμα έννοια στον τομέα των υλικών που συνδυάζει την υψηλή αντοχή, ακαμψία και αντοχή ερπυσμού του μονονημάτων καρβιδίου του πυριτίου (SiC) με την ανοχή βλάβης των κραμάτων τιτανίου και των αλουμινιδίων του τιτανίου.

Στον παρακάτω Πίνακα παρουσιάζονται α) η αντοχή σε εφελκυσμό, β) μέτρο του Young, γ) πυκνότητα, για σύνθετο με μήτρα κράματος τιτανίου καθώς και των υλικών που το απαρτίζουν.

Πίνακας 20 Μηχανικές ιδιότητες TMC

	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Relative density (g cm^{-3})
Ti-6Al-4V 35 vol% SiC MMC	1690	186	4.0
Titanium alloy Ti-6Al-4V	950	110	4.6
Sigma 100 μm SiC fibre	3500	430	3.0

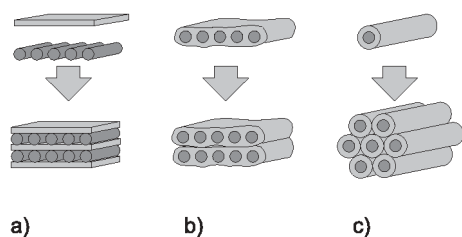
Επιπλέον, η εισαγωγή SiC ινών σε μία μεταλλική μήτρα τιτανίου μειώνει περαιτέρω την πυκνότητα του υλικού. Εφόσον υπάρχει πλήρης εφαρμογή τέτοιων τεχνολογιών στο μέλλον, η διαθεσιμότητα των εν λόγω ελαφριών υλικών επιδεχόμενων υψηλή μηχανική φόρτιση σε αυξημένες θερμοκρασίες, σίγουρα θα φέρει επαναστατικές αλλαγές στον σχεδιασμό των κινητήρων και άλλες περιοχές της μηχανικής.

Τα TMC έχουν ήδη αποδείξει το τεράστιο δυναμικό της αυτής της κατηγορίας των υλικών σε εξειδικευμένες εφαρμογές, αλλά για να κάνουν το όραμα να γίνει πραγματικότητα στο εγγύς μέλλον, διάφορα θέματα ως προς τα υλικά αυτά πρέπει να αντιμετωπιστούν.

Πιστεύεται ότι η επιτυχής χρήση των TMCs σε αυτές τις εξειδικευμένες εφαρμογές τελικά θα ανοίξει το δρόμο για ευρύτερη χρήση. Προφανώς, η επιτυχία των TMCs δεν θα εξαρτάται από τις ιδιότητες στα υλικά από μόνη της, αλλά θα ελέγχεται τελικά από το κόστος του κύκλου ζωής ενός συγκεκριμένου προϊόντος.

18.3 Τεχνικές κατασκευής

Λόγω της υψηλής αντιδραστικότητας των κραμάτων τιτανίου με τα μονονημάτια SiC, θα προτιμηθούν οι διεργασίες κατασκευής με το μικρότερο δυνατό θερμικό φορτίο για το σύνθετο κατά τη διάρκεια της κατασκευαστικής διαδικασίας. Ούτε η διείδυση με τήξη ούτε η μεταλλουργία κόνεως έχουν ακόμη γίνει δυνατές για την κατασκευή TMC. Οι προτιμώμενες σήμερα μέθοδοι για TMCs σήμερα είναι η τεχνική φύλλο-ίνα - φύλλο (FFF -σαντουιτς) (Σχ. 56 α), η τεχνική μονής στρώσης (Σχ. 56 β) και η τεχνική υμένιου ινών σε μήτρα (56 γ).



Σχήμα 41 Τεχνικές κατασκευής TMCs

18.3.1 Τεχνική φύλλο-ίνα –φύλλο

Για τη τεχνική φύλλο-ίνα-φύλλο (FFF), οι ίνες τοποθετούνται μεταξύ των φύλλων, σε μια διάταξη πολλαπλών στρωμάτων, και στη συνέχεια ενοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρά την απλότητά του, είναι μερικά σημαντικά τεχνικά μειονεκτήματα που συνδέονται με τη συγκεκριμένη μέθοδο. Πρώτα, η μέθοδος περιορίζεται σε μήτρες τιτανίου που μπορούν να κατασκευασθούν ως λεπτές ταινίες και, αφετέρου, είναι αρκετά δύσκολο να ληφθεί μια ομογενής κατανομή ινών. Λόγω των μεγάλων αποστάσεων ροής που πρέπει να ξεπεραστούν από τη μήτρα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας

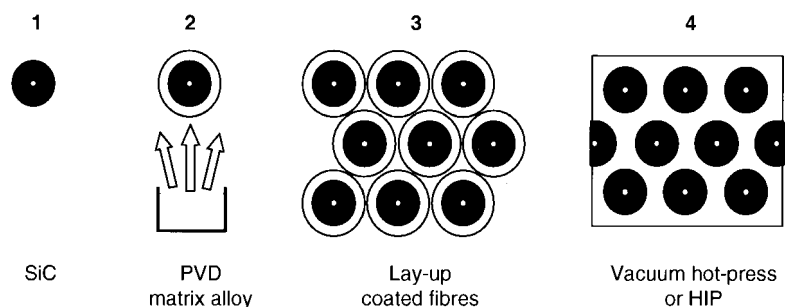
ενοποίησης , οι ίνες μπορούν εύκολα να μετατοπίζονται , με αποτέλεσμα στην διάρρηξη των ινών και επαφή μεταξύ τους , οι οποίες οδηγούν σε πρόωρη βλάβη του σύνθετου. Έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για να κρατήσουν τις ίνες SiC στη θέση τους , π.χ. με την διαπλοκή των ινών με βολφράμιο ή ίνες πολυμερούς. Ωστόσο, η βοηθητική ίνα αφήνει ένα ορισμένο βαθμό επιμόλυνσης στο ναυασύνθετο .

18.3.2 Τεχνική διαδοχικών μονοστρωμάτων

Η τεχνική διαδοχικών μονοστρωμάτων (MT) βασίζεται στην παραγωγή ενισχυμένων με ίνες στρωμάτων ταινιών ως αρχικό υλικό που μπορεί να κατασκευασθεί , για παράδειγμα , χρησιμοποιώντας ψεκασμό πλάσματος . Οι ταινίες μπορούν να στοιβάζονται ή να ομαδοποιούνται και στη συνέχεια ενοποιείται για το σχηματισμό του στοιχείου . Παρόμοια με την τεχνική FFF , η ομοιογενής κατανομή των ινών στο τελικό σύνθετο είναι μια σημαντική τεχνική πρόκληση .

18.3.3 Τεχνική επικάλυψης ινών

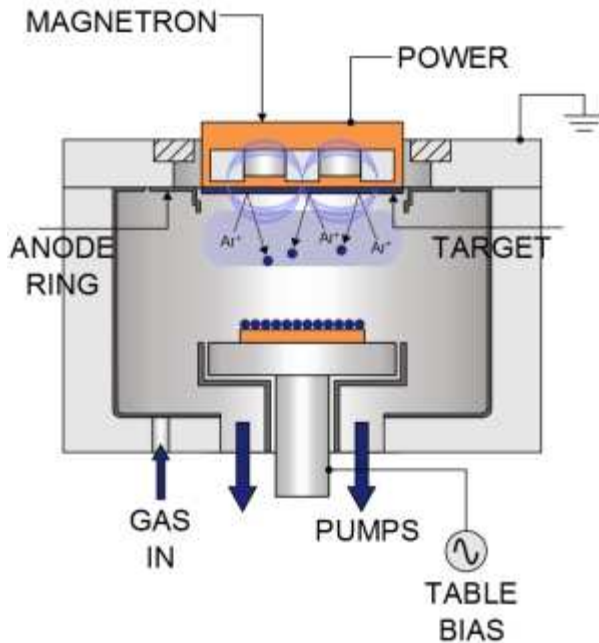
Σύνθετα υλικά με τη βέλτιστη κατανομή ινών μπορεί να κατασκευάζονται με τη χρήση της matrixcoated (MCF) τεχνικής, επικάλυψης ινών . Μέχρι στιγμής είναι η πιο δαπανηρή μέθοδος , το αρχικό προϊόν είναι μια ομοιογενή μήτρα με επικάλυψη ινών (μονόινα) , που επιτρέπει την κατασκευή ναυασύνθετου με άριστη διάταξη ινών, όπως θα δειχθεί στα ακόλουθα.



Σχήμα 42: Διαδοχικές φάσεις παραγωγής με τη χρήση τεχνικής επικάλυψης ινών

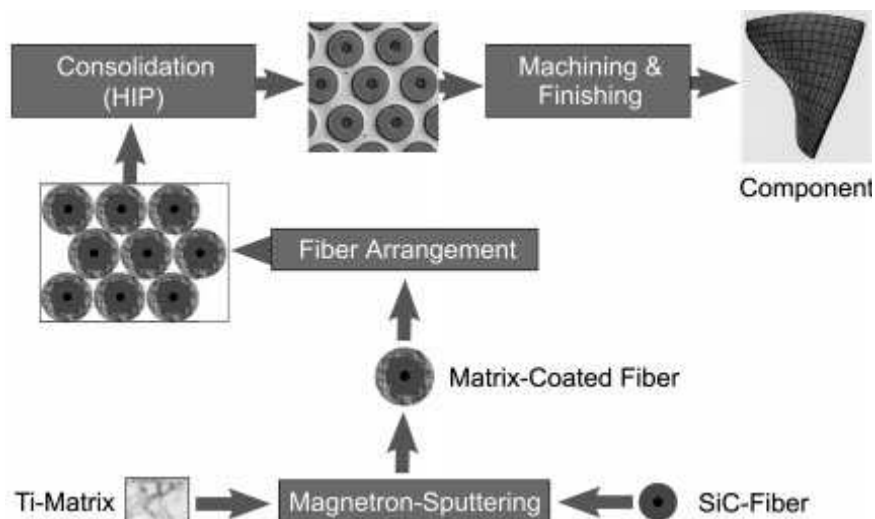
18.4 Μέθοδοι επικάλυψης

Στο παρελθόν, έχουν τρεις διαφορετικές μεθόδους για την εναπόθεση επικάλυψης μήτρας έχουν διερευνηθεί : τήξη σε αιώρηση, εναπόθεση ατμού με χρήση δέσμης ηλεκτρονίων (electron beam physical vapor deposition ή EB- PVD)και εναπόθεση με χρήση μάγνητρου.



Σχήμα 43 Αρχή λειτουργίας μάγνητρον

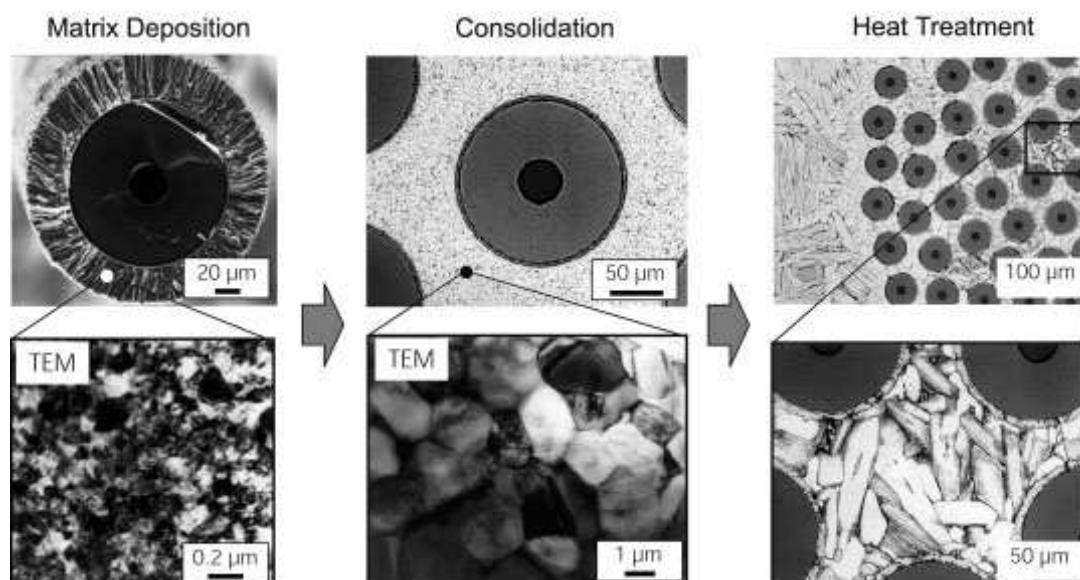
Οι δύο τελευταίες διαδικασίες είναι οι πιο ώριμες μεθόδους. Επί του παρόντος, μια διαδικασία επικάλυψης με χαμηλό κόστος μέσω διασποράς πολυμερούς υπό μορφή πούδρας στη μήτρα είναι υπό ανάπτυξη. Ωστόσο, αναμένεται επίσης να εισαγάγει ρυπαντές στο νανοσύνηθετο, που πρέπει να αφαιρούνται προσεκτικά. Ενώ η επίστρωση κατασκευάζεται από το τήγμα κατά τη διαδικασία τήξης σε αιώρηση, οι επικαλύψεις που παράγονται από EB-PVD και εναπόθεση με μάγνητρο (magnetron sputtering) αποτίθενται από τη φάση των ατμών. Παρά την υψηλότερο ποσοστό απόθεσης της τεχνικής EB-PVD, η magnetron sputtering επιτρέπει επίσης να κατασκευάζονται σημαντικές ποσότητες των επικαλυμμένων ινών, εάν ο κατάλληλος εξοπλισμός είναι διαθέσιμος. Η σημερινή καθημερινή παραγωγικότητα των πιλοτικών επικαλυπτόντων είναι της τάξης των 2-5 χλμ. μήτρας με επικάλυψη ίνων. Ωστόσο, αυτό δεν αντιπροσωπεύει τα υλικά κατασκευής σε βιομηχανική κλίμακα, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με τη ζήτηση. Σε αντίθεση με την τεχνική EB-PVD, όπου τα έξοδα επεξεργασίας και υλικών αυξάνονται με αυξανόμενη τη χημική πολυπλοκότητα του πλέγματος του κράματος, η magnetron sputtering είναι μια πολύ ευέλικτη διεργασία για την παραγωγή επικαλύψεων σχεδόν οποιασδήποτε χημικής σύστασης. Ενώ για την EB-PVD διαφορετικές πιέσεις ατμών των συστατικών στο τήγμα μπορεί να εμποδίσουν μια επαναλήψιμη και ισχυρής απόδοσης διαδικασία εναπόθεσης, η φυσική εξάτμιση του υλικού-στόχου στη διαδικασία magnetron sputtering επιτρέπει την εύκολη κατασκευή συστημάτων πολλών συστατικών με αυστηρά ελεγχόμενες συνθέσεις.



Σχήμα 44 Παρασκευή σύνθετου υλικού μήτρας τιτανίου με μάγνητρο

Υψηλής ποιότητας TMCs διατίθενται από την τεχνική ινών της μήτρας με λεπτό υμένιο ως άμεση συνέπεια μιας βελτιστοποιημένου διαδικασίας κατασκευής.

Στο τελικό στάδιο, το προϊόν υπόκειται μηχανουργική επεξεργασία. Είναι σημαντικό ότι η κατεργασία δεν πρέπει να βλάψει το ενισχυμένο με ίνες τμήμα, ούτε μηχανικά ούτε χημικά, έτσι μόνο οι μη ενισχυμένες περιοχές περιοχές μπορούν να κατεργαστούν.



Εικόνα 42 Η μικροδομή των νανοσύνθετων μήτρας τιτανίου μπορεί να προσαρμόζεται με βάση τις παραμέτρους εναπόθεσης κατά τη διάρκεια της κατασκευής της επίστρωσης

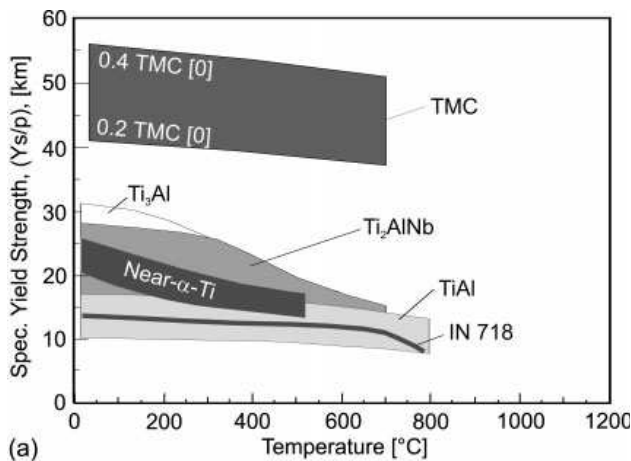
18.5 Μηχανικές ιδιότητες

Σε γενικές γραμμές, οι ιδιότητες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες της ενιαίου υλικού. Η γνώση της αλληλεπίδρασης μεταξύ των συστατικών είναι πάντα η βάση για την ανάπτυξη του τελικού υλικού, η βελτιστοποίηση στις ιδιότητες του νανοσύνθετου βασίζεται σχεδόν πάντα στη βελτιστοποίηση αυτών των αλληλεπιδράσεων. Αυτές οι γενικές παρατηρήσεις ισχύουν εξίσου για SiC / Ti νανοσύνθετα. Αν οι ιδιότητες των ινών και της μήτρας είναι γνωστές, η αντοχή σε εφελκυσμό και η ακαμψία κατά τη διαμήκη κατεύθυνση, μπορούν να προσδιοριστούν με επαρκή ακρίβεια από τον κανόνα των μιγμάτων. Άλλες ιδιότητες ακολουθούν μια πιο περίπλοκη σχέση, που πρέπει να προσδιορίζεται πειραματικά ή με προσομοίωση.

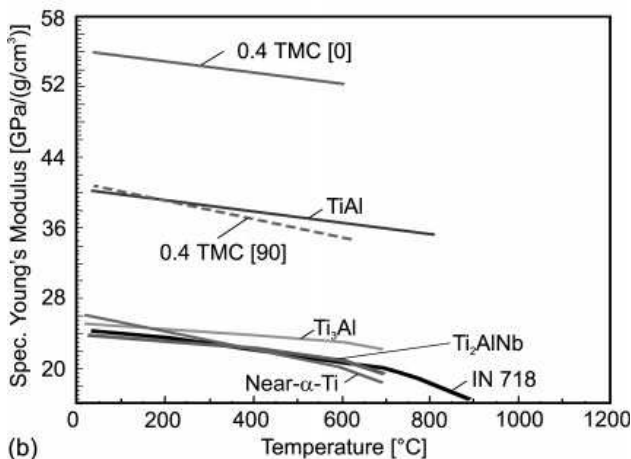
18.5.1 Αντοχή και ακαμψία

Η υψηλή αντοχή και ακαμψία κατά τη διαμήκη κατεύθυνση έως τις αυξημένες θερμοκρασίες λειτουργίας είναι σίγουρα οι πιο σημαντικές ιδιότητες των προσανατολισμένων προς μία κατεύθυνση ενισχυμένων ινών TMCs. Για πολλές εφαρμογές όπου η χρήση TMCs είναι εύλογη ή απαραίτητη, αυτές οι δύο μηχανικές ιδιότητες είναι η βάση εκκίνησης για την ανάπτυξη των σχετικών υλικών. Η ειδική αντοχή είναι μια βασική παράμετρος για ελαφριές δομές και είναι μια σημαντική ιδιότητα μείζονος ενδιαφέροντος για τον σχεδιαστή. Τα συγκεκριμένα στοιχεία αντοχής τυπικών υλικών αεροδιαστημικής καθώς και συνθέτων υλικών, εμφανίζονται στο σχήμα 60 α για μέγιστες θερμοκρασίες λειτουργίας μέχρι 800° C

Ενώ η ειδική αντοχή (ή το μήκος της ρήξης) των κλασικών σχεδόν α-κράματων τιτανίου, α_2 -Ti₃Al ή ορθορομβικών (Ti₂AlNb) αλουμινιδίων του τιτανίου, των γ -TiAl κράματων, καθώς και υπερκράματων με βάση το νικέλιο (εδώ IN 718) κυμαίνεται από 10 έως 30 km σε θερμοκρασία δωματίου και από 10 έως 15 km σε 800° C, η μέγιστη ειδική αντοχή των TMCs είναι μεταξύ 40 και 55 χιλιομέτρων σε θερμοκρασία δωματίου και εξακολουθεί να είναι τόσο υψηλή όσο 50 km στους 700° C.



(a)



(b)

Σχήμα 45 Μηχανικές ιδιότητες TMCs σε συνάρτηση με την θερμοκρασία

Η ειδική αντοχή των TMCs υπερβαίνει κατά πολύ εκείνη των προηγμένων αεροδιαστημικών υλικών. Το επίπεδο αντοχής εξαρτάται από τη περιεκτικότητα σε όγκο των ινών (α). Το μέτρο του Young για τα TMCs υπερβαίνει σημαντικά αυτό των κλασικών κράματων τιτανίου. Ακόμη και για εγκάρσια φόρτιση, η ακαμψία του είναι παρόμοια με των γ -TiAl (β).

Η μέγιστη αντοχή εξαρτάται έντονα από το κλάσμα όγκου των ινών, με μέγιστο στο 40 % κλάσμα όγκου ινών. Για SiC / TIMETAL 834, σε θερμοκρασία δωματίου αντοχή εφελκυσμού των 2.400 MPa

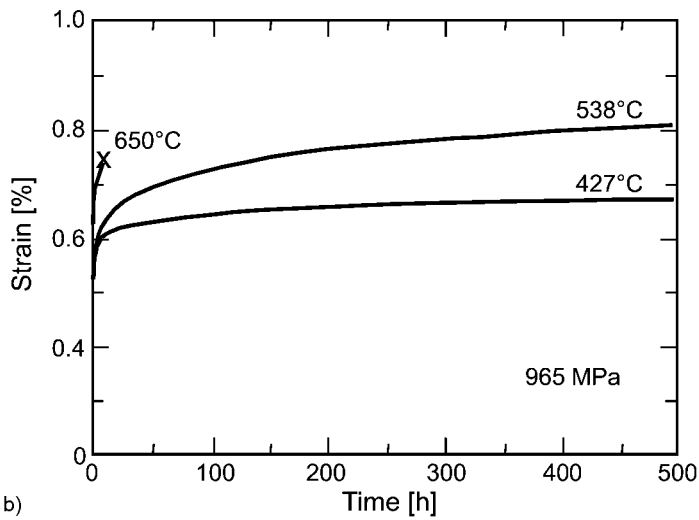
μπορεί να μετρηθεί πειραματικά και αναπαραγώγιμα , το οποίο είναι σε καλή συμφωνία με τους υπολογισμούς , σύμφωνα με τον κανόνα των μιγμάτων .

Σημειώνεται ότι, για καλά αποτελέσματα ο κανόνας των μειγμάτων απαιτεί τουλάχιστον 3 % ολκιμότητα μήτρας. Η αντοχή των TMCs σε υψηλές θερμοκρασίες δεν περιορίζεται από ανεπαρκή αντοχή της ίνας - η ίνα είναι σταθερή πολύ πέρα από τους 800 C - αλλά από την ικανότητα του υλικού της μήτρας . Οι περιορισμοί θερμοκρασία λειτουργίας της μήτρας προκαλούνται από την απώλεια αντοχής και , πολύ περισσότερο από αποικοδόμηση του υλικού μήτρας στο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, η επιλογή του υλικού της μήτρας καθορίζει την οριακή θερμοκρασία λειτουργίας του σύνθετου. Παρόμοια με την προστασία που απαιτείται στα κράματα τιτανίου σε υψηλές θερμοκρασίες , το πλήρες δυναμικό της TMCs σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο εάν υπάρχει επαρκής περιβαλλοντική αντοχή της μήτρας , π.χ. με τη χρήση προστατευτικών επιστρώσεων. Επιπλέον, η αλληλεπίδραση μεταξύ της ίνας και της μήτρας θα μπορούσε να γίνει ένα ζήτημα σε ανυψωμένες θερμοκρασίες λειτουργίας. Ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες η αντίδραση μεταξύ μήτρας και της στοιβάδας του άνθρακα της ίνας περιορίζεται στη διαδικασία ενοποίησης, η αντίδραση μπορεί να προχωρήσει σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να συνεχίζεται η κατανάλωση του προστατευτικού στρώματος άνθρακα. Αυτό μπορεί τελικά να οδηγήσει σε προσβολή των ινών και σταδιακή βλάβη που οδηγεί στην υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων του σύνθετου . Για υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας, αλουμινίδια του τιτανίου ορθορομβικής δομής έχουν θεωρηθεί ως κατάλληλες μήτρες που θα μπορούσαν να επεκτείνουν το φάσμα λειτουργίας των TMCs έως τους 700 C. Μαζί με την απαιτούμενη ελάχιστη ολκιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου και ένα σχετικά χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής, η τάξη αυτή των κραμάτων έχει καλή χημική συμβατότητα με ίνες SiC σε αυξημένες θερμοκρασίες.

18.5.2 Ερπυσμός

Η αντίσταση σε ερπυσμό των TMCs παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για αεροδιαστημικές εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες. Δεδομένου ότι η ακαμψία, αντοχή και αντοχή ερπυσμού της ίνας SiC είναι σημαντικά μεγαλύτερη από εκείνη της μήτρας , είναι προφανές ότι κατά τη διάρκεια της έκθεσης σε συνθήκες ερπυσμού

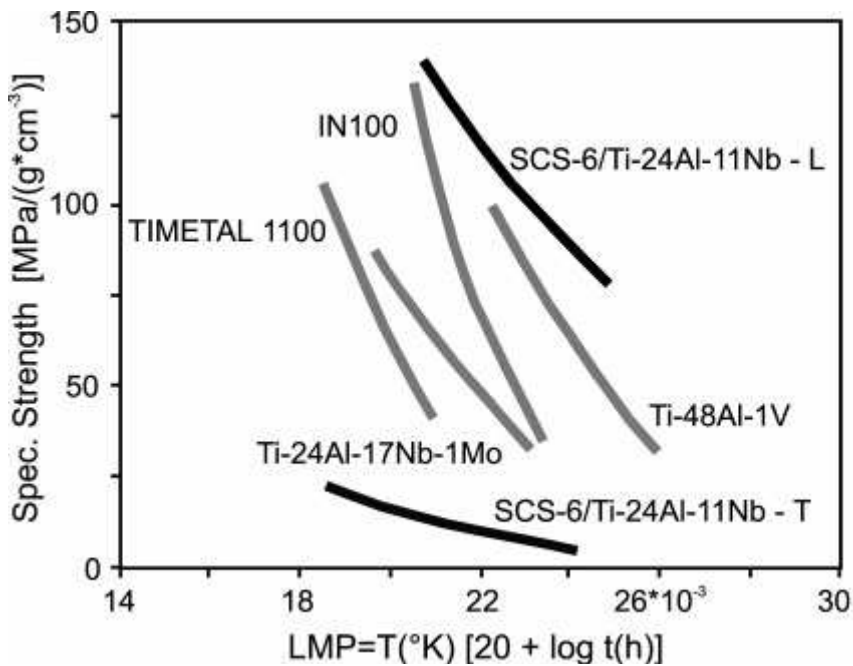
το φορτίο στο σύνθετο το υφίστανται κυρίως οι ίνες . Έτσι, η αντίσταση ερπυσμού του σύνθετου είναι καλύτερη όπου η ενίσχυση ινών εμποδίζει φαινόμενα ερπυσμού της μήτρας. Προφανώς, οι μηχανισμοί παραμόρφωσης από ερπυσμό είναι πολύ διαφορετικοί από εκείνους που είναι γνωστοί στα κράματα τιτανίου. Είναι γνωστό σήμερα ότι ένας αριθμός παραγόντων , μειώνουν την αντοχή ερπυσμού. Μεταξύ άλλων , η αντοχή των ινών και η κατανομή , η χημική σύνθεση και συμπεριφορά ερπυσμού της μήτρας , προσανατολισμός των ινών, οι παραμένουσες τάσεις, οι εφαρμοζόμενες τάσεις, καθώς και περιβαλλοντικές συνθήκες όλα παίζουν κάποιο ρόλο. Στην συνέχεια, μελετάται η συμπεριφορά ερπυσμού των TMCs κάτω από συνθήκες διαμήκους φόρτισης.



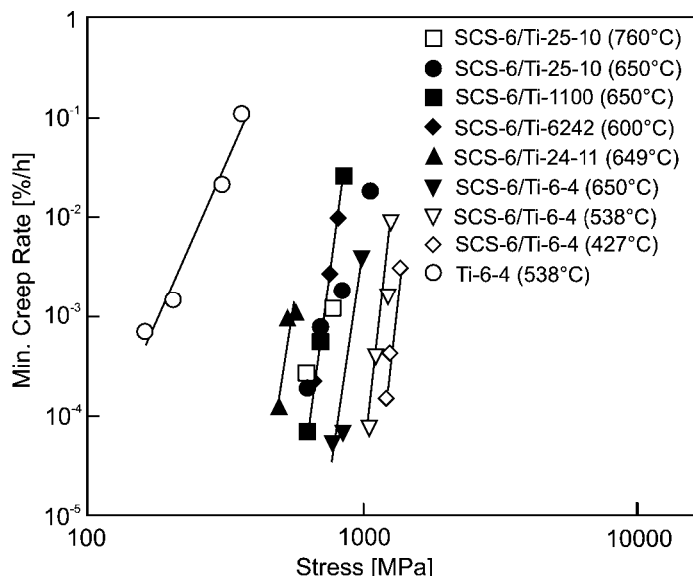
b) Σχήμα 46 τυπικές καμπύλες ερυσμού για Ti - 6Al - 4V ενισχυμένο με SiC

Το σχήμα 61 δείχνει τυπικές καμπύλες ερυσμού για Ti - 6Al - 4V ενισχυμένο με SiC.

Όπως μπορεί να συναχθεί από το διάγραμμα Larson - Miller στο επόμενο σχήμα, τα σύνθετα παρουσιάζουν σημαντικά καλύτερη αντοχή ερυσμού σε σχέση με τα κράματα τιτανίου. Ωστόσο, οι ιδιότητες ερυσμού είναι σαφώς άκρως ανισότροπες, όπως αποδεικνύεται για το σύνθετο SiC/Ti-24Al-11Nb..



Σχήμα 47 διάγραμμα Larson - Miller συνθέτων αλλά και κραμάτων τιτανίου



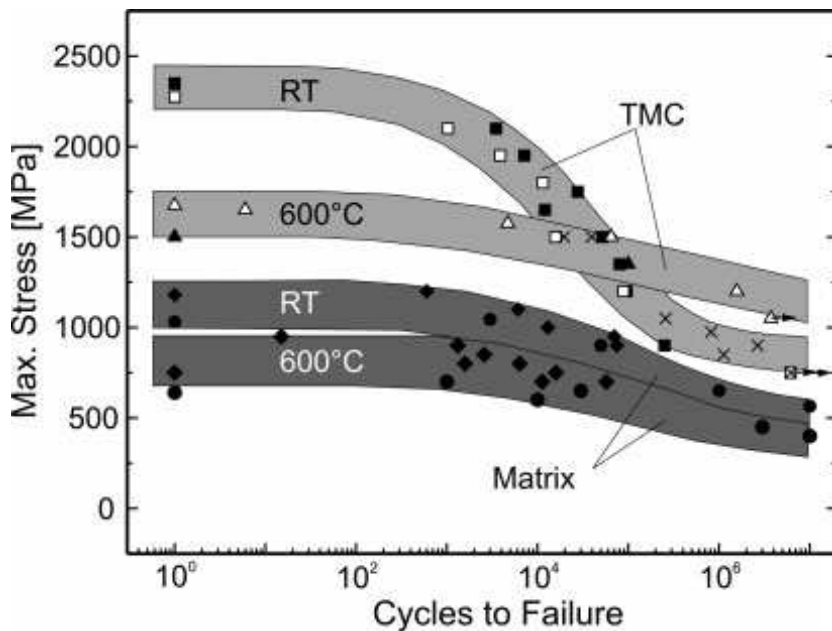
Σχήμα 48 Συμπεριφορά σε ερπυσμό συνθέτων και κραμάτων τιτανίου

Αξίζει να σημειωθεί η ομοιογενής συμπεριφορά σε ερπυσμό συνθέτων αλλά και κραμάτων τιτανίου κάτι που δείχνει ότι οι κυρίαρχοι μηχανισμοί ερπυσμού είναι εξίσου παρόμοιοι .

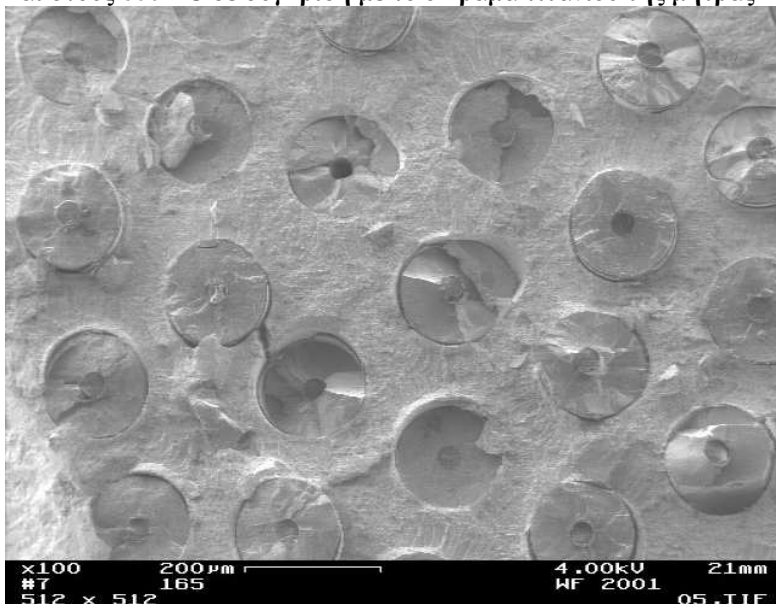
Κατά τη φάση της δοκιμής φόρτισης, το φορτίο μεταφέρεται βαθμιαία από τη μήτρα στις ίνες . Ως συνέπεια της κατανομής του φορτίου από τις ίνες , επέρχεται χαλάρωση στις τάσεις στην μήτρα . Οι υψηλά φορτισμένες ίνες θα σπάσουν σε θέσεις όπου οι τάσεις είναι οι μέγιστες , και όπου έχουν συσσωρευτεί ελαττώματα στην δομή. Σε αυτές τις περιοχές, το φορτίο μεταφέρεται από την ίνα στη μήτρα, ως συνέπεια, έχουμε περαιτέρω παραμόρφωση λόγω ερπυσμού. Η πλαστική παραμόρφωση της μήτρας οδηγεί σε τοπική στρες ανακατανομή των τάσεων έως ότου τα τμήματα ανέπαφων ινών κοντά στην τοποθεσία όπου σημειώθηκε ρήξη ινών αναλάβουν τις τάσεις. Ένας σταθερός ρυθμός ερπυσμού επιτυγχάνεται , όταν ο ρυθμός μεταφοράς φορτίου από την μήτρα στις ίνες και η επακόλουθη ρήξη ινών είναι σε ισορροπία με την ανακατανομή του φορτίου στις ίνες. Εφόσον υπάρχει συνέχεια, αυτή η διαδικασία λαμβάνει χώρα σε όλο το μήκος, το οποίο οδηγεί σε πολλαπλή ρήξη των ινών. Η αστοχία του σύνθετου είναι συνέπεια της συσσωρευμένης μικρο- ζημίας, όπου η ρήξη ινών, η βλάβη της μήτρας, η μείωση της αντοχής των ινών, και η υποβάθμιση λόγω έκθεσης στο περιβάλλον παίζουν σημαντικό ρόλο.

18.5.3 Συμπεριφορά σε κόπωση

Η χρήση των TMCs σε περιστρεφόμενα μέρη σεμελλοντικούς συμπιεστές στους κινητήρα τζετ απαιτεί αντοχή σε κόπωση όπου η συμπεριφορά κόπωσης υπό υψηλή φόρτιση είναι ένα από τα πιο σημαντικά κριτήρια σχεδιασμού.



Σχήμα 49 συμπεριφορά σε κόπωση του σύνθετου μήτρας τιτανίου SCS-6/TIMETAL 834 σε θερμοκρασία δωματίου και στους 600° C σε σύγκριση με το ό κράμα τιτανίου της μήτρας



Εικόνα 43 Επιφάνεια θραύσης δείγματος κόπωσης

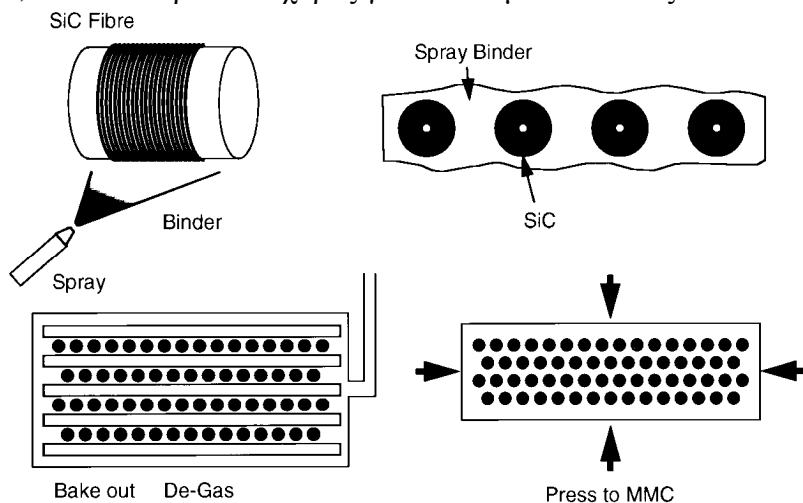
Η σημαντική πτώση στο όριο αντοχής σε θερμοκρασία δωματίου προκαλείται από την πρόωρη εμφάνιση ρωγμών στη μήτρα, που γρήγορα μεγεθύνονται κατά τη διάρκεια φόρτισης σε κόπωση λόγω της μειωμένης ολκιμότητας της μήτρας σε σύγκριση με αυτή στους 600; C. Αν και τέτοιες ρωγμές στη μήτρα γεφυρώνονται από άθικτες ίνες, μπορεί να φθάσουν το κρίσιμο μέγεθος για αστοχία υλικού. Ο μηχανισμός γεφύρωσης ελέγχεται από τη διασύνδεση ινών-μήτρας. Ισχυρή διασύνδεση ινών-μήτρας μειώνει την έντασης τάσης στο άκρο ρωγμής, αλλά, από την άλλη το φορτίο μεταφέρεται στις άθικτα ίνες, οι οποίες μπορούν να αστοχήσουν λόγω υπερφόρτωσης.

Σε αντίθεση, μια μέτρια αντοχή της διασύνδεσης ίνας-μήτρα είναι ευνοϊκή για την συμπεριφορά κόπωσης. Για τις προβλέψεις του ρυθμού ανάπτυξης ρωγμή, τη δύναμη καθώς πρέπει να θεωρείται τριβής της διεπαφής ινών μήτρας

18.5.4 Έλεγχος της θέσης της ίνας

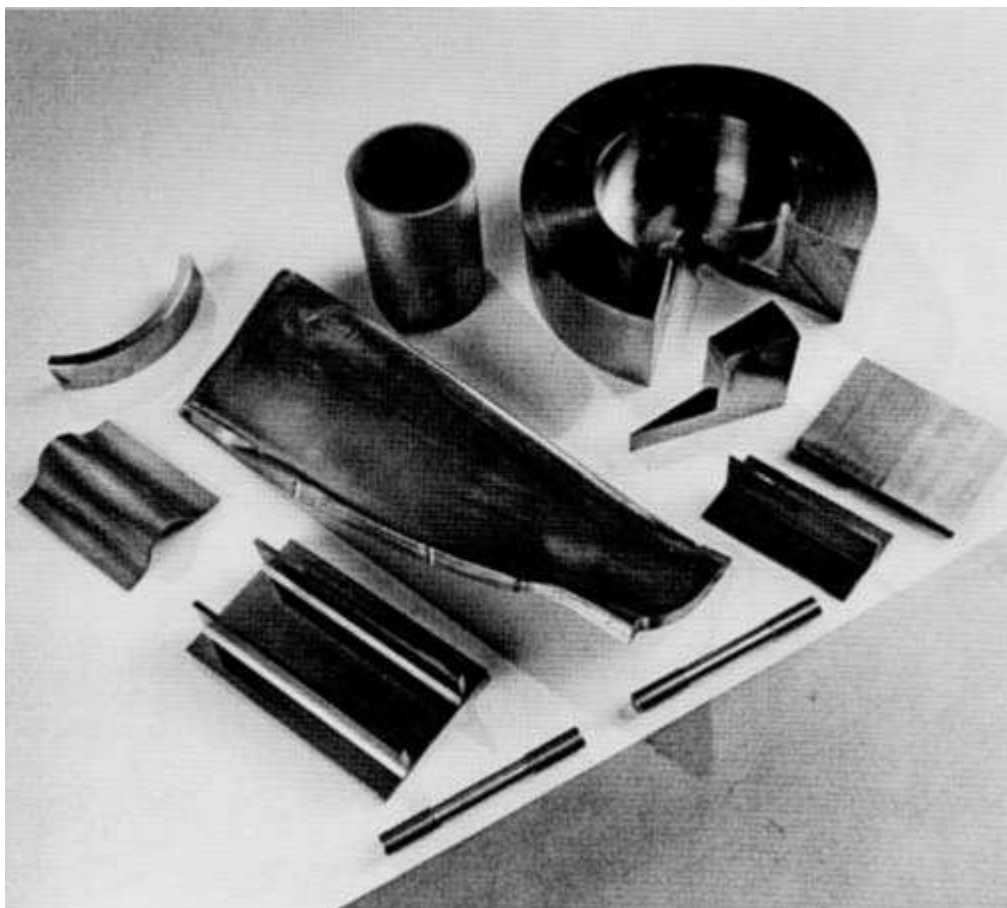
Η περιέλιξη νήματος, που απεικονίζεται σε στο σχήμα 50, προσφέρει μια φθηνότερη εναλλακτική λύση,

Οι δύο πιο κοινές τεχνικές όταν χρησιμοποιείται φύλλο ως πηγή μήτρας είναι η ύφανση και περιέλιξης νημάτων, αν και μπορεί να χρησιμοποιηθούν και άλλες τεχνικές όπως χρήση φύλλου με αυλακώσεις και συν- περιέλιξη. Αντίθετα από τα συμβατικά ύφανση του νήματος, τα μονονημάτια πρέπει να αντιμετωπίζονται μεμονωμένα, οδηγώντας σε προβλήματα κλίμακας και ελάχιστη ακτίνα κάμψης. Ο διαμορφούμενος σταυρός στην ύφανση πρέπει να είναι μικρός αρκετά για να επιτρέψει την απόσταση ινών, αλλά και αρκετά ισχυρός για να αντιμετωπίσει τις καταπονήσεις κατά τη διαδικασία της ύφανσης



Σχήμα 50 Σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας περιέλιξης νήματος φύλλο ινών για την παρασκευή σύνθετου μεταλλικής μήτρας τιτανίου.

Αυτό περιορίζει σοβαρά την επιλογή και διαθεσιμότητα σε υλικά πολλαπλής ύφανσης. Έχουν δοκιμαστεί διάφορα πυρίμαχα καλώδια, αλλά ο σταυρός ύφανσης είναι συνήθως σύρμα ή κορδέλα καθαρού τιτανίου.



Εικόνα 44. κατασκευασμένα στοιχεία με την διαδικασία φύλλο ινα-φύλλο

αλλά η συμπεριέληξη ανεπιθύμητων και η επακόλουθη απομάκρυνση του οδηγεί στη πιθανότητα της μόλυνσης και μετακίνησης των ινών . Αυτά τα προβλήματα διαχειρίζονται σε μεγάλο βαθμό με καλό έλεγχο της διαδικασίας. Η κατανομή ινών που επιτυγχάνεται μπορεί να είναι πολύ καλή, χρησιμοποιώντας μεθόδους φύλλο ινών. . Με προσεκτικό έλεγχο της διαδικασίας , η ποιότητα της κατανομής ινών μπορεί να διατηρηθεί ακόμη και για διαμορφωμένα εξαρτήματα. Ωστόσο, η μέθοδος δεν μπορεί να εγγυηθεί ότι οι ίνες δεν θα έρχονται σε επαφή . Η ποιότητα της κατανομής των ινών εξαρτάται σε κάποιο βαθμό από τη διάμετρο της ίνας. Μεγάλες ίνες μπορούν να αντιμετωπιστούν πιο εύκολα , η ακρίβεια της θέσης της κάθε ίνας δεν είναι τόσο κρίσιμη, καθώς οι γειτονικές ίνες είναι σχετικά μακριά . Η αποδεκτή κατανομή ινών χρησιμοποιώντας ως πηγή της μήτρας κόνη τιτανίου , είναι εξαιρετικά δύσκολη και εξαρτάται από τα σχετικά μεγέθη της κόνεως και ινών ενώ δεν είναι διαθέσιμη για τα μεγέθη που απαιτούνται, και καλής ποιότητας κόνη κράματος τιτανίου, με χαμηλό οξυγόνο για μεγέθη ίνας SiC 100 μm

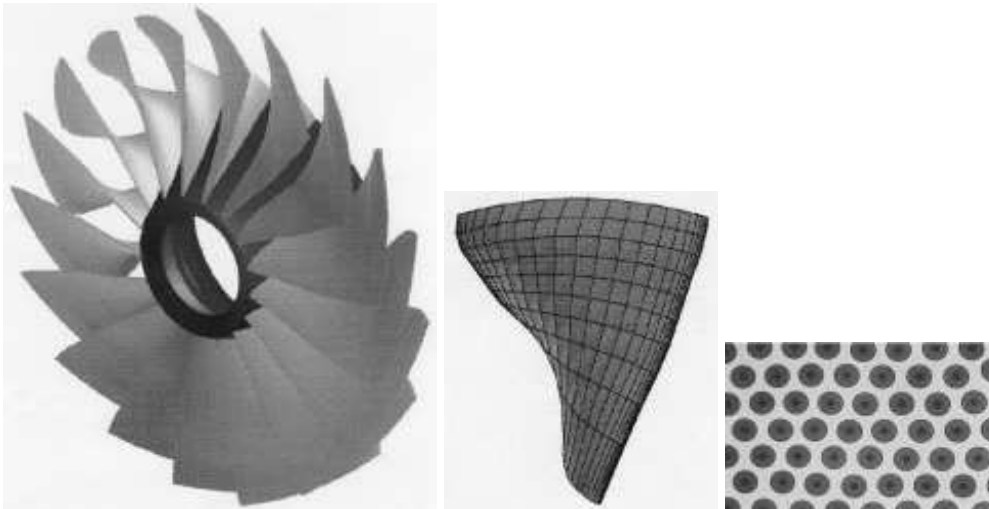
18.6 Εφαρμογές

Η ανάπτυξη των TMCs ωθήθηκε αποφασιστικά από τις απαιτήσεις της βιομηχανίας αεροστροβίλων . Με απαιτήσεις για ελαφρύτερους κινητήρες έγινε απαραίτητη, η ανάπτυξη των υλικών που λειτουργούν σε υψηλές θερμοκρασίες για μεγάλα χρονικά διαστήματα , παρέχοντας ανοχή στη βλάβη και πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες .

Στις ΗΠΑ , το πρόγραμμα IHPTET (Integrated High Performance Turbine Engine Technology) ήταν ένα από τα πιο δυναμικά προγράμματα για την ανάπτυξη και την εισαγωγή TMCs σε αεροδιαστημικές εφαρμογές. Μέχρι σήμερα , ένας αριθμός διαφορετικών στοιχείων έχουν αναπτυχθεί με TMCs , όπως

κοίλες αεροτομές, ρότορες του συμπιεστή , δομές περιβλήματος , συνδετήρια στοιχεία και ενεργοποιητές . Με την εισαγωγή του F - 22 για την Πολεμική Αεροπορία των Η.Π.Α. , τα TMCs έχουν γίνει επιχειρησιακά . Ο κινητήρας Pratt & Whitney F119 του F - 22 έχει ενεργοποιητές TMC που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των ακροφυσίων.

Οι πιθανές περιοχές για την εφαρμογή TMC στην αεροδιαστημική μπορούν να ταξινομηθούν σε σχέση με τα οφέλη και τους κινδύνους που αναλαμβάνονται με τη πιθανή αστοχία του εξαρτήματος. Στατικά δομικά στοιχεία, όπως περιβλήματα των μηχανών, των οποίων η κύρια αποστολή είναι μόνο η διατήρηση του συστατικού σχήματος ή να παρέχουν πρόσβαση σε εσωτερικά τμήματα, συνήθως βασίζονται στην ακαμψία των TMCs και συνεπώς θεωρούνται εξαρτήματα χαμηλού κινδύνου σε αστοχία. Για τους μεγάλους κινητήρες αεροσκαφών της πολιτικής αεροπορίας , όπως τον GE 90 , έχει προβλεφθεί εξοικονόμηση βάρους της τάξεως του 10-15 % για το περίβλημα του ανεμιστήρα. Αγωγοί TMC προσφέρουν 40 % μεγαλύτερη ακαμψία και 25 % εξοικονόμηση βάρους σε σχέση με κλασικά κράματα τιτανίου. Ομοίως , όταν χρησιμοποιούνται TMC σε στοιχεία σύνδεσης ή ενεργοποιητές , είναι ικανή η έως και 40% εξοικονόμηση βάρους στα δομικά μέρη του αεροσκάφους σε σύγκριση με κράματα με βάση το νικέλιο ή χάλυβα. Τα περιστρεφόμενα εξαρτήματα που χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος θεωρούνται μέτριας ή υψηλού κινδύνου σε αστοχία εξαρτήματα . Πρόσφατα , σχεδιάστηκαν πτερύγια ανεμιστήρα τοπικά-ενισχυμένα με TMC πτερύγια .

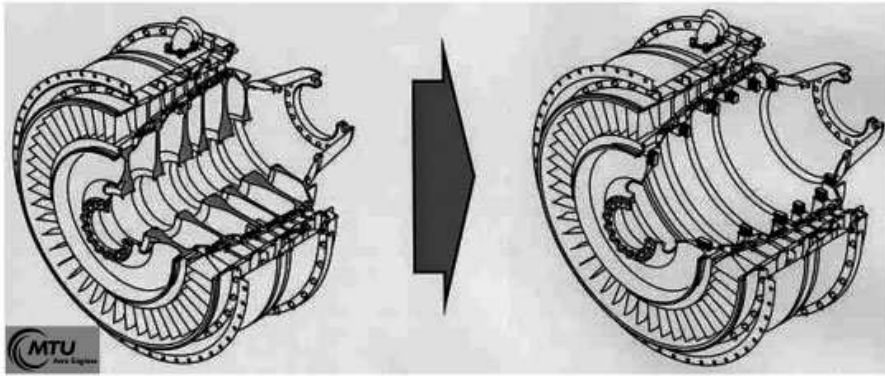


Σχήμα 51 πτερύγια ανεμιστήρα τοπικά-ενισχυμένα με TMC πτερύγια

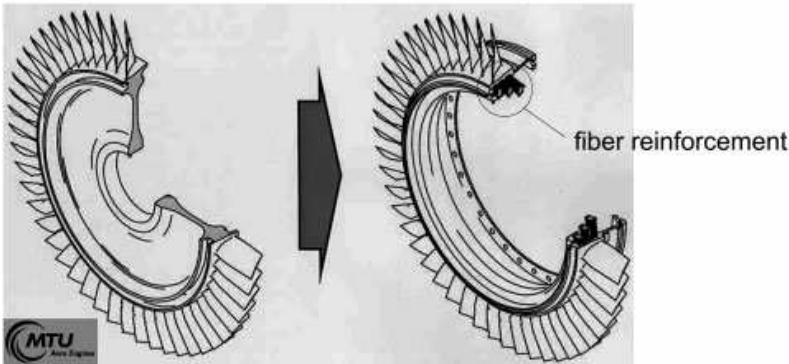
Λόγω της υψηλής ακαμψίας, μπορεί να προσεγγιστεί καινοτόμα αεροδυναμική σχεδίαση και αποκαλύπτεται η σημαντική βελτίωση της αποτελεσματικότητας και η υψηλότερη ειδική απόδοση από ό, τι μπορεί να επιτευχθεί με τα κλασικά κράματα τιτανίου σήμερα . Οι απαιτήσεις ασφάλειας , ιδίως όσον αφορά την ζημία από είσοδο ξένου αντικειμένου στο χώρο του κινητήρα (π.χ. εισρόφηση πτηνών) είναι ζητήματα που πρέπει να εξεταστούν επαρκώς πριν τα TMC μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν σε μεγαλύτερα πτερύγια. Προφανώς, για τις χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας , τα TMCs δεν είναι σε ανταγωνισμό μόνο με τα μεταλλικά υλικά , αλλά και τα ενισχυμένα με ίνες πολυμερή .Μία άλλη σχεδίαση, όπου TMCs διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο είναι δακτυλίοι με πτερύγια (bling), μια σύλληψη που στοχεύει να φέρει επανάσταση στην τρέχουσα σχεδίαση του συμπιεστή.

Blisk=bladed disk

Bling=bladed ring



a)



b)

Σχήμα 52 (α) Η αλλαγή φιλοσοφίας σχεδίασης στο συμπιεστή από δίσκους με πτερύγια (blisk) σε δακτύλιους με πτερύγια (bling) επιτρέπει δραματική εξοικονόμηση βάρους σε σχέση με εκτεταμένα όρια του σχεδιασμού. **(β)** Λόγω της ακραίας μηχανικής φόρτισης, η αντικατάσταση δίσκων με δακτύλιους μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο κράματα τιτανίου ενισχυμένα με ίνες

Μπορεί να επεκταθούν τα όρια σχεδιασμού στον συμπιεστή, η σημαντική εξοικονόμηση βάρους που γίνεται εφικτή με την αντικατάσταση των βαρέων δίσκων στο συμπιεστή από δακτύλιους με προσαρμοσμένα πτερύγια με χρήση TMC, δεδομένου ότι η φόρτιση είναι έντονα προσονατολισμένη. Αναμένεται ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί εξοικονόμηση βάρους της τάξεως του 50% σε σχέση με την συμβατική σχεδίαση συμπιεστή. Επιπλέον, η υλοποίηση της έννοιας bling θα κάνουν δυνατή τη λειτουργία σε αυξημένη θερμοκρασία σε τμήματα εισόδου αέρα στο κινητήρα, δεδομένου ότι οι θερμοκρασίες στα υλικά στον υψηλής πίεσης συμπιεστή μπορεί να υπερβαίνουν τους 600 C. Η εφαρμογή της bling σχεδίασης θα επιτρέπει μιας σχεδίασης συμπιεστή αποκλειστικά από τιτάνιο. Ωστόσο, τα περιστρεφόμενα μέρη θα είναι υψηλού κινδύνου, δεδομένου ότι σε περίπτωση αστοχίας μπορεί να προκληθεί βλάβη στο σύνολο του κινητήρα. Η αξιοπιστία των υλικών και των εξαρτημάτων είναι ο κύριος παράγοντας που θα επιτρέψει τέτοιες εφαρμογές. Επιπλέον, πρέπει να επιτευχθεί μια εύλογη ισορροπία μεταξύ δαπανών που είναι αναγκαίες για την παραγωγή υψηλής ποιότητας νανοσύνθετου και τελικού κόστους. Οι άξονες είναι ένα ακόμη παράδειγμα των τμημάτων αεριοστροβίλων με ιδιαίτερες απαιτήσεις ασφαλείας. Και πάλι, η ενίσχυση ινών θα οδηγήσει σε σημαντική αύξηση της ακαμψίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 19°

19 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΜΝΗΜΗΣ ΣΧΗΜΑΤΟΣ TiNi ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ

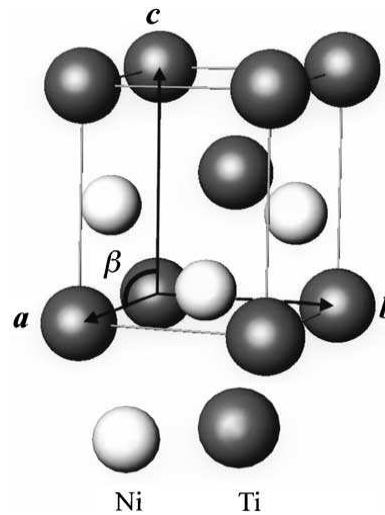
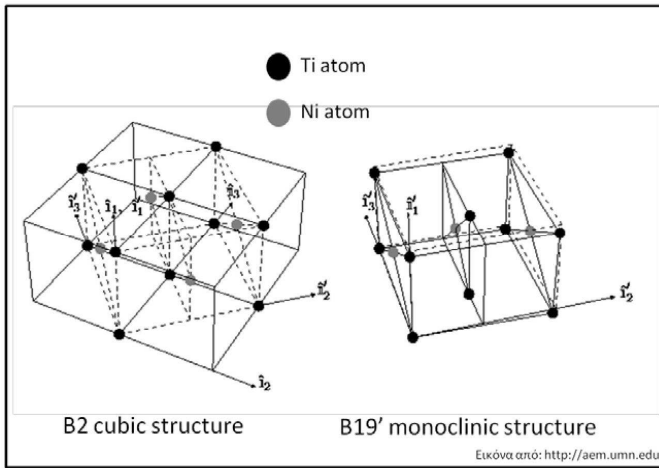
19.1 Γενικά

Η ανάκτηση σχήματος σε ένα μεταλλικό κράμα έπειτα από εξωτερικά επιβαλλόμενη πάρσμορφωση, είναι ένα φαινόμενο που για πρώτη φορά παρατηρήθηκε το 1932 από τον Iander και αφορούσε στην ψευδοελαστική συμπεριφορά του κράματος AuCd. 6 χρόνια αργότερα, το 1938, οι Greninger και Moorandian παρατήρησαν στο κράμα CuZn την εμφάνισή μαρτενσιτικής κρυσταλλικής δομής και την εξάρτησή της από τη θερμοκρασία του κράματος. Τη βασική αιτία του φαινόμενου μνήμης σχήματος, που είναι, όπως θα αναλύσουμε στην πορεία, ο θερμοελαστικός μαρτενσιτικός μετασχηματισμός, ανέλυσαν διεξοδικά για πρώτη φορά οι Kurdjumov και Khandros το 1949 και δύο χρόνια αργότερα, το 1951, οι Chang και Read. Μέχρι τότε, η κατηγορία των κραμάτων μνήμης σχήματος δεν παρουσίαζε ιδιαίτερο ενδιαφέρον, κυρίως λόγω της μειωμένης ικανότητάς τους να αξιοποιηθούν σε εμπορικές εφαρμογές. Η επανάσταση στον τομέα ήρθε στις αρχές της δεκαετίας του 1960, με την παρατήρηση του φαινόμενου στο ισοατομικό κράμα NiTi, από τον Buehler στο Εργαστήριο Ναυτικών Ερευνών στις Η.Π.Α. Το κράμα αυτό, έγινε γνωστό με την ονομασία Nitinol (Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory) και κυρίως λόγω των πολύ καλών του ιδιοτήτων σε σχέση με άλλα κράματα, δίκαια θεωρείται το επικρατέστερο.

Το κράμα Νικελίου-Τιτανίου, εντός ενός καθορισμένου εύρους θερμοκρασιών, υπόκειται σε θερμοελαστικό, στερεού τύπου μετασχηματισμό, μεταξύ της φάσης υψηλής θερμοκρασίας, του οστενίτη (austenitic phase) και της φάσης χαμηλότερης θερμοκρασίας, του μαρτενσίτη (martensitic phase). Ο μετασχηματισμός αυτός, δεν περιλαμβάνει διάχυση και εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία και το εξωτερικά επιβαλλόμενο τασικό πεδίο και όχι από το χρόνο. Παρόμοια αλλαγή φάσης μεταξύ οστενιτικής και μαρτενσιτικής δομής συμβαίνει κατά την ψύξη του ατσαλιού, με τη διαφορά ότι -σε αντίθεση με το κράμα NiTi η διαδικασία είναι μη αντιστρεπτή. Ως μαρτενσιτικός μετασχηματισμός ορίζεται η μετάβαση από τη φάση υψηλής θερμοκρασίας στη φάση χαμηλής θερμοκρασίας. Κατά τη θέρμανση, συμβαίνει ο αντίστροφος μαρτενσιτικός μετασχηματισμός και σε αυτόν ακριβώς οφείλεται η ικανότητα του κράματος να εκδηλώνει το φαινόμενο μνήμης σχήματος (Shape Memory Effect - SME).

19.2 Ο Μηχανισμός του Φαινομένου

Ο θερμοελαστικός μαρτενσιτικός μετασχηματισμός είναι αποτέλεσμα της ανάγκης του κρυσταλλογραφικού πλέγματος να καταλάβει τις θέσεις που αντιστοιχούν στη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια για μια ορισμένη θερμοκρασία. Η οστενιτική φάση έχει κυβική δομή Ce-Cl (Cesium-Chloride, δομή B2) ενώ η μαρτενσιτική φάση έχει μια λιγότερο συμπαγή μονοκλινή δομή (δομή B19').



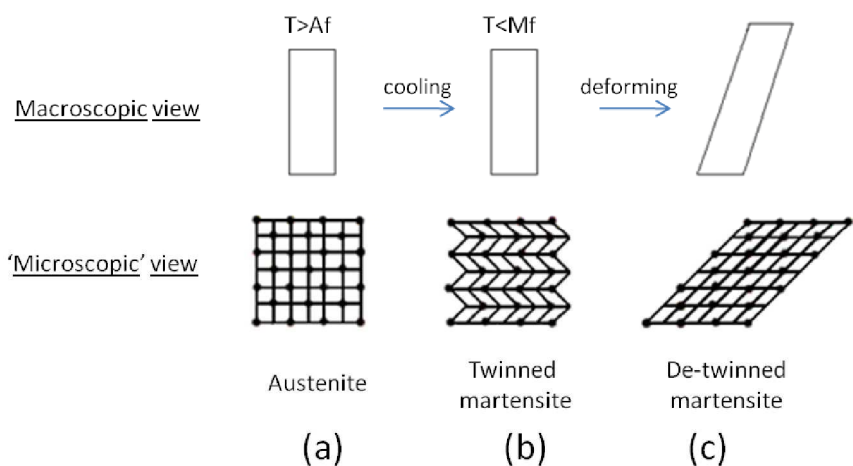
Σχήμα 53 Σχηματική αναπαράσταση στοιχειώδους κυψελίδας α) οστενίτη (B2) και μαρτενσίτη (B19') και β) μαρτενσίτη για το κράμα NiTi

Η θερμοκρασία ή ακριβέστερα, το θερμοκρασιακό εύρος μέσα στο οποίο ολοκληρώνεται ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός, είναι αυστηρά καθορισμένο για κάθε NiTi κράμα και μπορεί να ρυθμιστεί -όπως θα δούμε σε επόμενη παράγραφο κυρίως πραγματοποιώντας μικρές μεταβολές στη σύσταση του υλικού. Η θερμοκρασία εκκίνησης της αλλαγής φάσης συμβολίζεται ως Ms (martensite start temperature) και η αντίστοιχη θερμοκρασία ολοκλήρωσής της, ως Mf (martensite finish temperature). Κατά τον αντίστροφο μετασχηματισμό και ενώ το υλικό θερμαίνεται, ορίζονται οι θερμοκρασίες εκκίνησης και ολοκλήρωσης της οστενιτικής φάσης; που συμβολίζονται αντίστοιχα ως A, και Af .

Εάν υποθέσουμε ότι ένας μονοκρυσταλλος οστενίτη (σε ελεύθερη κατάσταση, χωρίς επιβολή εξωτερικών τάσεων), ψύχεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη της Mi τότε, προκύπτει γενικά μαρτενσιτική δομή, με 24, διαφορετικού προσανατολισμού, ισότιμα κρυστάλλογραφικά επίπεδα. Αντίθετα, κατά τη θέρμανση, υπάρχει μόνο ένας πιθανός προσανατολισμός της αυστηρά συμμετρικής οστενιτικής φάσης; οπότε προκύπτει η δομή B2 που είδαμε πιο πάνω.

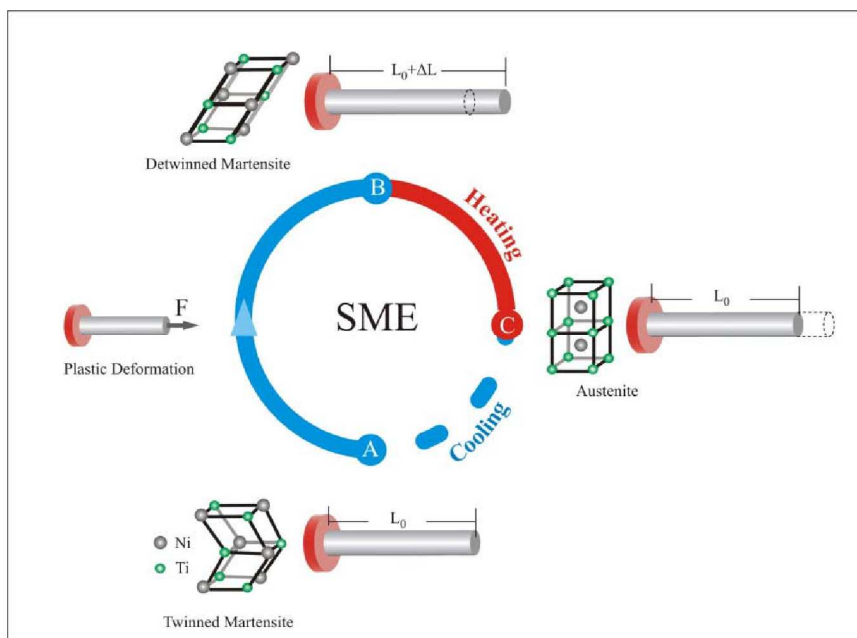
Ο μαρτενσιτικός μετασχηματισμός υλοποιείται με δύο ταυτόχρονους μηχανισμούς. Ο πρώτος από αυτούς, περιλαμβάνει μικρές αλλαγές στη χωροταξία των ατόμων Ni και Ti, έτσι ώστε αυτά να 'προετοιμαστούν' για την κατάληψη των νέων τους θέσεων στην κρυσταλλογραφική δομή του μαρτενσίτη . Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός με την ονομασία 'the Bain Strain' .

Ο δεύτερος μηχανισμός, σάφως; επικρατέστερος κατά την εκδήλωση του φαινομένου αλλαγής φάσης έχει να κάνει με την κίνηση κατά μήκος των διεπιφανειών που διαχωρίζουν τα όρια των κρυστάλλων στο πλέγμα . Ψύχοντας τον οστενίτη, απουσία εξωτερικής φόρτισης; το υλικό περνά στη μαρτενσιτική φάση και μέσω του μηχανισμού κίνησης που προανάφερα, σχηματίζονται δίδυμες συστοιχίες (twins). Η διαδικασία αυτή περιγράφεται με τον όρο twinning . Η ανάπτυξη αυτών των δομών προσομοιάζεται συχνά με 'ψαροκόκαλο' και συμβαίνει με τέτοιο τρόπο ώστε να μην υπάρχει μακροσκοπική μεταβολή στις διαστάσεις του υλικού. Στη φάση αυτή, εάν στο δείγμα εφαρμοστεί εξωτερική μηχανική τάση, οι διδυμίες εξαφανίζονται και ο μαρτενσίτης προσανατολίζεται κατά μία και μόνη διεύθυνση (σχήμα 43) .



Σχήμα 54 Σχηματική αναπαράσταση (α) οστενίτη, (β) σχηματισμού μαρτενσίτη (twinned martensite) κατά την Ψύξη και (γ) προσανατολισμένου (de-twinned) μαρτενσίτη με εφάρμογή εξωτερικής μηχανικής τάσης.

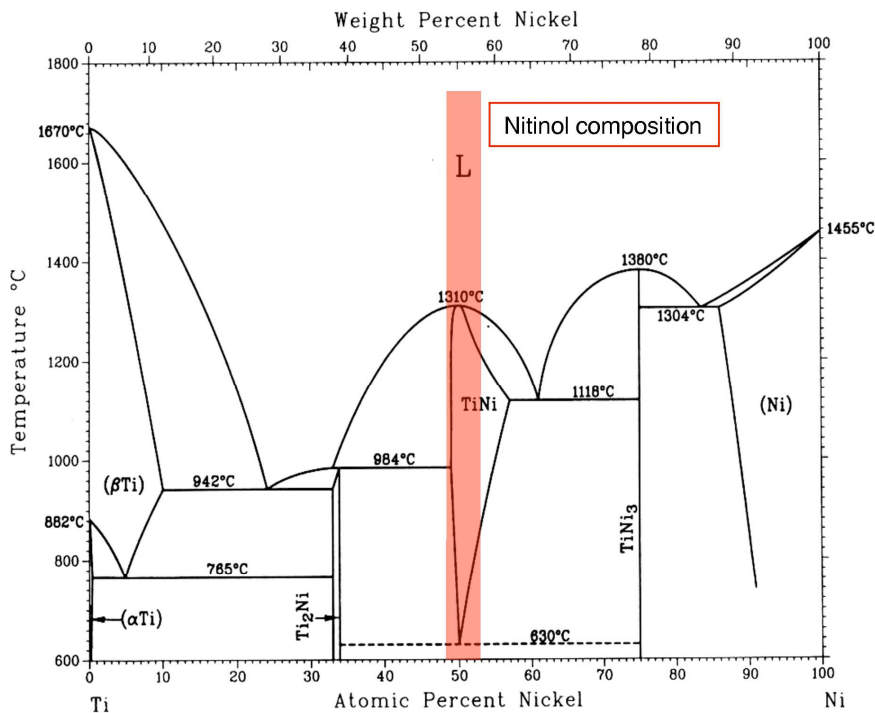
Η ουσία της θερμοελαστικής αλλαγής φάσης στην περίπτωση βέβαια του κράματος Νικελίου-Τιτανίου, είναι η εκδήλωση του Φαινομένου Μνήμης Σχήματος. Στο επόμενο σχήμα περιγράφεται συνοπτικά και απλοποιημένα η διαδικασία αυτή.



Σχήμα 55 Φαινόμενο Μνήμης Σχήματος Μονής Κατεύθυνσης (One Way Shape Memory Effect)

19.3 Διάγραμμα φάσης κράματος NiTi

Μέχρι στιγμής, έχουν δημοσιευτεί πολλά διαγράμματα φάσης. Ωστόσο, τα ακόλουθα φαίνεται να οριστικοποιούνται: Το όριο του NiTi στην πλούσια σε Ti πλευρά είναι σχεδόν κάθετο. Το όριο στη πλούσια σε Ni πλευρά μειώνεται με τη μείωση της θερμοκρασίας σε μεγάλο βαθμό, και η διαλυτότητα καθίσταται αμελητέα στους περίπου 500 C.



Σχήμα 56 το διάγραμμα φάσης του κράματος NiTi, περιοχή σύνθεσης NITINOL

19.3.1 Επίδραση της σύνθεσης στις μηχανικές ιδιότητες

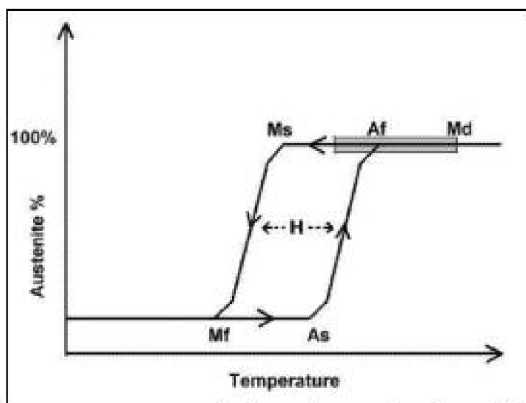
Οι μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων NiTi είναι εξαιρετικά ευαίσθητες στη στοιχειομετρική σύνθεση του κράματος, με μία τυπική κατάσταση να είναι αυτή που παρατίθεται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 21 Τυπική σύνθεση κράματος NiTi

Στοιχείο	Σύσταση (%)
Νικέλιο	54,01
Κοβάλτιο	0,64
Χρώμιο	0,76
Μαγγάνιο	0,64
Σίδηρος	0,66
Τιτάνιο	Σε ισορροπία

19.4 Υστέρηση μαρτενσιτικού μετασχηματισμού

Το φαινόμενο της υστέρησης (hysteresis) παρουσιάζεται σε μικρή ή σε μεγαλύτερη κλίμακα σε όλα τα κράματα μνήμης σχήματος Νικελίου - Τιτανίου. Τα όρια του θερμοκρασιακού εύρους αλλαγής φάσης; κατά τον αντίστροφο μετασχηματισμό (A, - Af), διαφέρουν από τα αντίστοιχα της αλλαγής φάσης; που λαμβάνει χώρα κατά την Ψύξη του υλικού (M, - Mf). Ως υστέρηση, ορίζεται η διαφορά μεταξύ των θερμοκρασιών μετασχηματισμού 50% σε οστενίτη κατά την θέρμανση και 50% σε μαρτενσίτη κατά την Ψύξη. Μια συνήθης τιμή για τη διαφορά αυτή κυμαίνεται από 15°C έως 30°C .



Εικόνα από: www.hercules.oulu.fi

Σχήμα 57 . Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της υστερητικής συμπεριφοράς κράματος NiTi σε διάγραμμα ποσοστού μετατροπής σε οστενίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας

Η υστέρηση είναι δυνατόν να ρυθμιστεί, εάν αυτό απαιτείται, κατά τη φάση της παρασκευής του κράματος, είτε μεταβάλλοντας ελαφρώς τη σύστασή του σε ένα από τα δύο συστατικά, είτε προσθέτοντας μικροποσότητες από άλλα στοιχεία (π.χ χαλκό). Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας ενός κράματος σε κάποια εφαρμογή, η υστέρηση εξαρτάται και από τις εξωτερικές μηχανικές τάσεις που εφαρμόζονται στο υλικό.

19.5 Τα πλεονεκτήματα του κράματος Νικελίου - Τιτανίου

Η οικογένεια των κραμάτων μεταλλικής βάσης που εμφανίζουν το Φαινόμενο Μνήμης Σχήματος -εκτός φυσικά από το κράμα NiTi που εξετάζουμε περιλαμβάνει αρκετά μέλη.

Το γεγονός ότι το κράμα Νικελίου-Τιτανίου θεωρείται το επικρατέστερο και βρίσκει πληθώρα εφαρμογών οφείλεται στα συγκριτικά πλεονεκτήματά του σε σχέση με τον ανταγωνισμό. Συνοπτικά, παρουσιάζονται πιο κάτω οι ιδιότητες που το χρίζουν ως το ιδανικότερο για εφαρμογές σε ευφυή συστήματα ως αισθητήρα και ενεργοποιητή:

-Το κράμα NiTi έχει εξαιρετικές ιδιότητες διέλασης με συνέπεια να μπορεί να παραχθεί σε πολλές διαφορετικές μορφές ανάλογα με την εφαρμογή (σύρμα, πλάκα, δίσκο, ράβδο κ.α.).

- Παρουσιάζει πολύ καλή αντοχή στην μηχανική κόπωση.
- Έχει μεγάλη διάρκεια ζωής ενάντια στους περιβαλλοντικούς παράγοντες
- που προκαλούν επιφανειακή διάβρωση.
- Είναι βιοσυμβατό, κάτι που σημαίνει ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πληθώρα ιατρικών εφαρμογών, ακόμα και ως εμφύτευμα, χωρίς κίνδυνο για την ανθρώπινη ζωή.
- Έχει πολύ καλές ιδιότητες απορρόφησης μηχανικής ενέργειας και χρησιμοποιείται σαν αποσβεστήρας ταλαντώσεων σε δομικές εφαρμογές, -Συγκριτικά με τα υπόλοιπα κράματα, το NiTi παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ανακτήσιμη παραμόρφωση κατά την εκδήλωση του Φαινομένου Μνήμης Σχήματος, που φθάνει σχεδόν το 10%.
- Η υστέρηση, αλλά και οι θερμοκρασίες μετασχηματισμού, μπορούν να ρυθμιστούν με ακρίβεια ανάλογα με την εφαρμογή, με μικρές μεταβολές στη σύσταση του κράματος κατά την παρασκευή του.
- Η ανάκτηση του σχήματος, υπό τις κατάλληλες προϋποθέσεις, οδηγεί στην ανάπτυξη μεγάλων μηχανικών τάσεων που φθάνουν τα 700 MPa.

Το σημαντικότερο μειονέκτημα της χρήσης του κράματος Νικελίου-Τιτανίου είναι το υψηλό κόστος παραγωγής του, κάτι που αυξάνει κατάκορυφα και την τιμή του τελικού προϊόντος.

19.6 Μέθοδοι παρασκευής - Προγραμματισμός Μνήμης Σχήματος

Για να εξασφαλιστούν η ποιότητα, η καθαρότητα από προσμίξεις και οι καλές ιδιότητες του κράματος Νικελίου-Τιτανίου η παρασκευή του υλικού περιλαμβάνει διπλή τήξη υπό κενό. Αρχικά, τα συστατικά του κράματος τήκονται σε συσκευή επαγωγικής θέρμανσης (induction melting), απουσία ατμοσφαιρικού αέρα και σε θερμοκρασία 1400°C. Σε αυτή τη φάση γίνεται η ρύθμιση τόσο της επιθυμητής υστέρησης του τελικού προϊόντος όσο και των επιθυμητών θερμοκρασιών αλλαγής φάσης: (As, Ai Ms, Mf), με μικρομεταβολές στην ισοατομική σύνθεση ή προσθήκη στοιχείων όπως Cu ή Al.

Στη συνέχεια, ακολουθεί νέα τήξη υπό κενό με χρήση ηλεκτρικού τόξου (arc melting), έτσι ώστε να σταθεροποιηθεί η χημική σύνθεση του κράματος, να επιτευχθεί η ομογενοποίησή του και η σταθερότητα της εσωτερικής του δομής.

Το παραγόμενο προϊόν, μπορεί πλέον να διαμορφωθεί στο επιθυμητό σχήμα (π.χ. σύρμα) και διαστάσεις, είτε με θερμή διέλαση στους 800°C, είτε με ψυχρή κατεργασία. Η διαδικασία της ανόπτησης (annealing) που συνήθως ακολουθεί, εξομαλύνει σε σημαντικό βαθμό τις ατέλειες στη δομή που έχουν σχηματιστεί κατά τη διάρκεια της παραγωγής. Συνέπεια αυτού, είναι το ότι η συντριπτική πλειοψηφία των ισοατομικών κραμάτων NiTi, αρχικά, δεν παρουσιάζουν την ενδιάμεση R-Φάση κατά το μαρτενσιτικό μετασχηματισμό.



Εικόνα από: www.memry.com

Εικόνα 45 . Διάφορες μορφές τελικού προϊόντος για το κράμα NiTi

Μια ιδιαίτερη κατηγορία που διαφοροποιείται από τα συμπαγή NiTi, είναι αυτή των πορώδων κραμάτων. Τα πορώδη κράματα NiTi, σχηματίζονται με την τεχνική της πυρο-συσσωμάτωσης (sintering), αλλά παρουσιάζουν μειωμένο ενδιαφέρον στις εφαρμογές τους.

Η μνήμη σχήματος είναι δυνατόν να προγραμματιστεί είτε μετά τη μορφοποίηση του υλικού, είτε οποιαδήποτε άλλη στιγμή κατά τη διάρκεια της ζωής του. Η διαδικασία αυτή (training) προϋποθέτει τη συγκράτηση του κράματος (ανεξαρτήτως μορφής Π.χ. σύρμα, ράβδος, σωλήνας) στο επιθυμητό σχήμα και την εφαρμογή θερμικής κατεργασίας με βασικές παραμέτρους τη θερμοκρασία και το χρόνο . Οι τιμές διαφέρουν ανάλογα με την ακριβή σύσταση του κράματος, αλλά μια τυπική κατεργασία απαιτεί θέρμανση περίπου στους 500°C και για χρόνο 5 min. Ο προγραμματισμός της μνήμης ολοκληρώνεται με ταχεία Ψύξη σε λουτρό νερού.

19.7 Εφαρμογή : κράματα Nitinol

Ένα ευρέως γνωστό κράμα NiTi είναι το 55-Nitinol (55% κ.β. ή 50% ατομικό Ni), το οποίο έχει μηχανική μνήμη και υψηλή ακουστική απόσβεση, άμεση μετατροπή της θερμική ενέργειας σε μηχανική ενέργεια, καλές ιδιότητες όσον αφορά στην κόπωση και ευπλαστικότητα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Απόκλιση από το 55-Nitinol (σχεδόν στοιχειομετρικό NiTi) στην κατεύθυνση του εμπλουτισμού με Ni, έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μία δεύτερης ομάδας κραμάτων, τα οποία είναι εντελώς μη-μαγνητικά, αλλά διαφοροποιούνται από το 55-Nitinol στην ικανότητά τους να υφίστανται θερμική σκλήρυνση σε υψηλότερα επίπεδα σκλήρυνσης. Η ικανότητα επανάκτησης του σχήματος μειώνεται και η δυνατότητα να χρησιμοποιηθεί θέρμανση αυξάνεται έντονα, καθώς η περιεκτικότητα σε Ni πλησιάζει το 60%. Τόσο το 55-Nitinol, όσο και το 60-Nitinol έχουν σχετικά χαμηλά μέτρα ελαστικότητας και μπορεί να είναι πιο δύσκαμπτα και ανθεκτικά από τον ανοξείδωτο χάλυβα και τα κράματα NiCr και CoCr.

Η ικανότητα ανάκτησης σχήματος του κράματος 55-Nitinol μπορεί να ελεγχθεί μεταβάλλοντας τις θερμοκρασίες σκλήρυνσης κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας. Για πιο αποτελεσματική ανάκτηση, το σχήμα σταθεροποιείται περιορίζοντας το δοκίμιο σε μία επιθυμητή διαμόρφωση και θέρμανση στους 482-510°C. Εάν το σκληρωμένο σύρμα παραμορφωθεί σε μία θερμοκρασία κάτω από τη θερμοκρασία ανάκτησης σχήματος, τότε αυτή θα συμβεί με τη θέρμανση, εφόσον η παραμόρφωση δεν έχει υπερβεί τα κρυσταλλογραφικά όρια παραμόρφωσης, περίπου 8% παραμόρφωση σε τάση.

19.8 Τα κράματα NiTi στην ιατρική

19.8.1 Εισαγωγή

Η χρήση του κράματος Νικελίου - Τιτανίου στην Ιατρική, ξεκινά από τις αρχές της δεκαετίας του 1970. Τα κράματα NiTi μπορούν να αξιοποιηθούν σε εφαρμογές σχετικές με τα τεχνητά εμφυτεύματα, καθώς επιδεικνύουν άριστη βιοσυμβατότητα και αντίσταση στη διάβρωση in vivo. Επίσης, δεν υπάρχει αξιοσημείωτη διαφορά μεταξύ του τιτανίου και του NiTi στην αναστολή της μίτωσης στους ανθρώπινους ινοβλάστες.

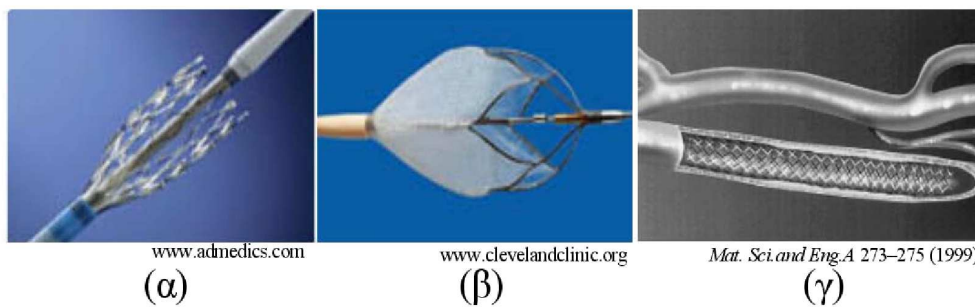
Λόγω βιοσυμβατότητας, αλλά και λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων του, το συγκεκριμένο κράμα βρίσκει εφαρμογή σε αρκετούς κλάδους της ιατρικής επιστήμης, όπως:

19.8.2 - Καρδιοαγγειακή χειρουργική.

Η πρώτη περίπτωση χρησιμοποίησης καταγράφηκε το 1977, με τη χρήση του φίλτρου SNF, ενάντια στη θρόμβωση του αίματος. Το φίλτρο αρχικά είχε τη μορφή λεπτού σύρματος και στο θερμοκρασιακό περιβάλλον του σώματος ανακτούσε ένα πιο σύνθετο σχήμα, ικανό να 'παγιδεύει' τους θρόμβους. Έκτοτε, εμφυτεύματα NiTi (stents), χρησιμοποιούνται ευρύτατα για την αντιμετώπιση της στένωσης σε αρτηρίες, με μεγάλη επιτυχία. Τα εμφυτεύματα αυτά, μόλις τοποθετηθούν στο εσωτερικό της αρτηρίας, εκτείνονται προς τα τοιχώματα και αυξάνουν τη διάμετρό της.

19.8.3 Γαστρεντερολογία.

Από το 1993, χρησιμοποιούνται εμφυτεύματα από κράμα Νικελίου - Τιτανίου για την αντιμετώπιση της στένωσης και την ανακούφιση κακοηθών όγκων του οισοφάγου. Για τον ίδιο ακριβώς λόγο, έχουν πρόσφατα αναπτυχθεί εμφυτεύματα που τοποθετούνται στη χολή, αν και η εισαγωγή τους είναι τεχνικά πιο δύσκολη.



Εικόνα 46 Εμφυτεύματα NiTi, (α) για χρήση σε απόφραξη αρτηριών, (β) αντιθρομβωτικό φίλτρο και (γ) αρτηρίας λαιμού με εμφύτευμα σε τομή.

19.8.4 Ουρολογία.

Η χρήση του κράματος αναφέρεται για πρώτη φορά το 1989 για την αντιμετώπιση προβλημάτων του προστάτη, όπως η καλοήθης υπερπλασία. Παρά τη βιοσυμβατότητα του υλικού, κλινικές έρευνες μακράς διάρκειας, έδειξαν ότι τα μοσχεύματα στην περιοχή του ουροποιητικού συστήματος δεν γίνονται πάντα αποδεκτά από το σώμα.

19.8.5 Ορθοπεδική.

Η πρώτη εμφάνιση του Νικελίου - Τιτανίου στην Ορθοπεδική συμβαίνει το 1978, με την χρήση εκτεινόμενων ράβδων για τη θεραπεία της σκολίωσης. Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά και χωρίς καμία επιπλοκή. Σήμερα, το κράμα NiTi χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό (κυρίως στη μορφή ελασμάτων ή σφινκτήρων) σε περιπτώσεις συντριπτικών καταγμάτων στα άνω και κάτω άκρα, στη γναθοχειρουργική, σε κατάγματα μικρών οστών, σε οστεοτομές του μεταταρσίου, στην αυχενική χειρουργική κ.α. Οι πιο πρόσφατες έρευνες, στρέφονται προς την κατεύθυνση της εκμετάλλευσης του Φαινομένου Μνήμης Σχήματος του NiTi, για χρήση του ως ενεργοποιητή σε μηχανισμούς διατατικής οστεογένεσης, αντικαθιστώντας δύσχρηστες και επίπονες στην εφαρμογή τους, τεχνικές (π.χ συσκευή Pizarov). Στα πλαίσια ενός τέτοιου προγράμματος εξάλλου, εκπονήθηκε και χρηματοδοτήθηκε η παρούσα εργασία.

19.8.6 Άλλες εφαρμογές

Μερικές επιπλέον εφαρμογές των κραμάτων μνήμης σχήματος, είναι οι συνδετήρες ενδοκρανιακού ανευρύσματος, το φίλτρο της μεγάλης καρδιακής φλέβας, οι τεχνητοί συσταλτικοί μύες για τεχνητή καρδιά, οι αγγειακές ενδοπροθέσεις, τα σύρματα καθοδήγησης των καθετήρων, αλλά και ορθοπεδικοί συνδετήρες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 20°

20 ΚΕΡΑΜΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥΣ:

20.1 Εισαγωγή

Σήμερα, ο όρος κεραμικό περιλαμβάνει ένα πολύ μεγάλο πλήθος υλικών. Εκτός από τα παραδοσιακά κεραμικά κατασκευασμένα από αργιλική πρώτη ύλη, διάφορα πετρώματα και ορυκτά, οξειδία, νιτρίδια, καρβίδια και ανθρακούχα υλικά, χαρακτηρίζονται ως κεραμικά υλικά. Ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, είναι εντυπωσιακή η εξάπλωση υλικών, με εξαιρετικές ιδιότητες τα οποία βρίσκουν εφαρμογή στην τεχνολογία των κατεργασιών, στην βιοϊατρική, στην αεροναυπηγική αντικαθιστώντας σταδιακά την αποκλειστική χρήση των μεταλλικών υλικών και για τα οποία έχει επικρατήσει η ονομασία «προηγμένα κεραμικά».

Τα κεραμικά υλικά είναι προϊόν ομοιοπολικών, ετεροπολικών ή συνηθέστερα μικτών δεσμών. Χαρακτηριστικοί αντιπρόσωποι ομοιοπολικού δεσμού είναι το καρβίδιο του πυριτίου SiC, το διαμάντι (C), ενώ χαρακτηριστικές ετεροπολικές ενώσεις είναι η αλουμίνα Al₂O₃ και η ζirkονία ZrO₂.

Τα προηγμένα κεραμικά έχουν κυρίως κρυσταλλική δομή και αναπτύσσουν πολύ ισχυρές ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων, γεγονός που τους προσδίδει εξαιρετική σταθερότητα. Τα παραδοσιακά κεραμικά εμφανίζουν μικτή δομή, δηλαδή παρατηρείται εσωτερικά κρυσταλλικός ιστός ο οποίος περιβάλλεται από άμορφο υλικό, το οποίο παίζει το ρόλο του συνδετικού. Η δομή των κεραμικών παρουσιάζει συχνά ατέλειες όπως διαταραχές, μικρορωγμές ή πορώδες. Ιδιαίτερα συνηθισμένο φαινόμενο είναι το αυξημένο ποσοστό του πορώδους της τάξης του 20%. Οι ατέλειες επηρεάζουν την αντοχή του κεραμικού και είναι οι κύριοι λόγοι που μπορεί να οδηγήσουν σε αστοχία. Οι σύγχρονες παρασκευαστικές τεχνικές σκοπεύουν στην μείωση των ατελειών δίνοντας κεραμικά υψηλής μηχανικής αντοχής, συγκρίσιμης μ' αυτήν των μετάλλων.

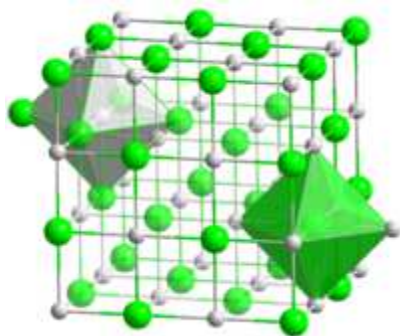
20.2 Νιτρίδιο του τιτανίου

Το νιτρίδιο του τιτανίου (TiN) (γνωστό και ως "Tinite" ή "TiNite" ή "TiN») είναι ένα εξαιρετικά σκληρό κεραμικό υλικό, που χρησιμοποιείται συχνά ως επίστρωση σε κράματα τιτανίου, χάλυβα, καρβίδια και εξαρτήματα αλουμινίου για την βελτίωση των ιδιοτήτων της επιφάνειας του υποστρώματος.

Εφαρμόζεται σαν ένα λεπτό στρώμα, χρησιμοποιείται για να σκληρύνει και να προστατεύσει κοπτικά, για διακοσμητικούς σκοπούς (λόγω της χρυσόμορφης εμφάνισής του), και ως ένα μη-τοξικό εξωτερικό περίβλημα για ιατρικά εμφυτεύματα. Στις περισσότερες εφαρμογές εφαρμόζεται μία επικάλυψη μικρότερη των 5 μικρόμετρων (0.00020 in). Το TiN οξειδώνεται στους 800 °C σε κανονική ατμόσφαιρα. Είναι χημικώς σταθερό σε θερμοκρασία δωματίου και διαβρώνεται από θερμά συμπυκνώματα οξέων.

20.2.1 Δομή

Παρουσιάζει μια κρυσταλλική δομή του τύπου NaCl με ένα περίπου 1:1 στοιχειομετρία. Ωστόσο κράματα TiN_x όπου το x κυμαίνεται από 0,6 σε 1,2 είναι θερμοδυναμικά σταθερά.



Σχήμα 58 Κρυσταλλική δομή κράματος TiN

20.2.2 Φυσικομηχανικές ιδιότητες

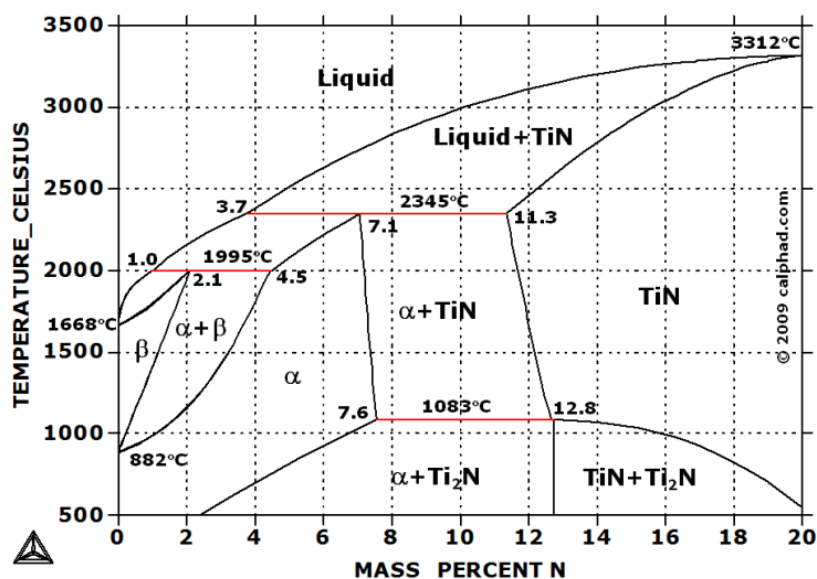
Το TiN αντανακλά στις υπέρυθρες ακτίνες (IR), σε ένα φάσμα παρόμοιο με αυτό του στοιχειακού χρυσού (Au), το οποίο του δίνει ένα κιτρινωπό χρώμα .

Μια λεπτή μεμβράνη από νιτρίδιο του τιτανίου ψύχθηκε κοντά στο απόλυτο μηδέν μετατρέποντάς το στην πρώτο γνωστό υπερμονωτή , με αντίσταση που ξαφνικά αυξήθηκε κατά ένα συντελεστή 100.000 .

Πίνακας 22 Φυσικομηχανικές ιδιότητες

Μοριακή μάζα	61,874 g / mol
Πυκνότητα	5.22 g/cm ³
Μέτρο ελαστικότητας	251 GPa
Θερμική αγωγιμότητα	19.2 W / (m · ° C)
Συντελεστή θερμικής διαστολής	9,35 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Θερμοκρασία μετάβασης στην υπεραγωγιμότητα ν	5,6 K
Μαγνητική επιδεικτικότητα	38 × 10 ⁻⁶ emu / mol
Διαλυτότητα στο νερό	αδιάλυτο
Σημείο τήξεως	2.930 ° C (5.310 ° F? 3,200 K)
Vickers σκληρότητα	18-21 GPa

20.2.3 Η επίδραση της προσθήκης αζώτου – διάγραμμα φάσης



Σχήμα 59 Διάγραμμα φάσεων TiN

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα φάσης το άζωτο σταθεροποιεί την α φάση (αTi) προς υψηλότερη θερμοκρασία και ως εκ τούτου αναφέρεται ως άλφα σταθεροποιητής. Άλλοι άλφα σταθεροποιητές είναι από αλουμίνιο, οξυγόνο, άνθρακα, γάλλιο, γερμάνιο, λανθάνιο, δημήτριο.

Οι σε ισορροπία στερεές φάσεις του συστήματος τιτανίου-άζωτου είναι:

- η πυκνή εξαγωνική (HCP) φάση (αTi), στερεό διάλυμα με βάση το τιτάνιο κάτω από 882°C , με ένα ευρύ φάσμα συνθέσεων
- η χωροκεντρωμένη κυβική (BCC) στερεό διάλυμα με βάση το τιτάνιο (βTi), με πάνω από τους 882°C , και με ένα ευρύ φάσμα συνθέσεων
- η τετραγωνική φάση Ti_2N (που αναφέρεται επίσης ως η φάση ϵ)? και
- η κυβική φάση (FCC) TiN πρόσωπο με επίκεντρο (που αναφέρεται επίσης ως η φάση δ), με ένα ευρύ φάσμα, επίσης, συνθέσεων.

Σύμφωνα με τη SSOL4 θερμοδυναμική βάση δεδομένων, το πλούσιο σε τιτάνιο τμήμα του Ti-N δυαδικό σύστημα έχει

- μία περιτηκτοειδής ισορροπία: (αTi) + TiN + Ti_2N στους 1083°C και
- δύο περιτηκτικές ισορροπίες: Υγρό + (αTi) + (βTi) στους 1995°C και Liquid + (αTi) + TiN στους 2345°C .

20.2.4 Παρασκευή

Οι πιο κοινές μέθοδοι δημιουργίας λεπτού υμένα (φίλμ) TiN είναι η φυσική εναπόθεση ατμών (PVD) και χημική εναπόθεση ατμών (CVD). Και στις δύο μεθόδους, καθαρό τιτάνιο εξαχνώνεται και αντιδρά με άζωτο σε περιβάλλον κενού υψηλής ενέργειας. Φίλμ TiN μπορεί επίσης να παραχθεί σε κατεργαζόμενα τεμάχια Ti με ανόπτηση σε ατμόσφαιρα άζωτου. Η PVD προτιμάται για τα μέρη από χάλυβα, επειδή οι θερμοκρασίες εναπόθεσης υπερβαίνουν τη θερμοκρασία ωστενιτοποίησης του χάλυβα. Στρώματα TiN επίσης επιμεταλλώνεται σε μια ποικιλία από υλικά υψηλότερου σημείου τήξης όπως ανοξείδωτο χάλυβα, τιτάνιο και κράματα τιτανίου. Το υψηλό μέτρο του Young που εμφανίζει (έχουν έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία τιμές μεταξύ 450 και 590 GPa) σημαίνει ότι οι παχιές επιστρώσεις τείνουν να ξεφλουδίζονται, κάτι που τους καθιστά πολύ λιγότερο ανθεκτικές από τις αντίστοιχες λεπτές.

Επιστρώσεις νιτρίδιου του τιτανίου μπορεί επίσης να εναποτίθενται με θερμικό ψεκασμό ενώ οι TiN σκόνες που παράγονται από την εναζώτωση του τιτανίου με άζωτο ή αμμωνία στους 1200°C .

Κεραμικά αντικείμενα μπορούν να κατασκευαστούν, με τη μέθοδο της κονομεταλλουργίας, από κόνη μεταλλικού τιτανίου, τοποθετούμενη στο επιθυμητό σχήμα, συμπιέζοντας τη στη σωστή πυκνότητα, με ανάφλεξη σε ατμόσφαιρα καθαρού άζωτου. Η θερμότητα που απελευθερώνεται από την χημική αντίδραση μεταξύ του μετάλλου και του αερίου είναι επαρκής για την πυροσυσσωμάτωση του σε ένα σκληρό έτοιμο προϊόν.

20.2.5 Χρήσεις

20.2.5.1 Ως επίστρωση

Μία γνωστή χρήση για την επίστρωση TiN είναι για τη διατήρηση αιχμηρής άκρης και αντοχής στη διάβρωση σε κοπτικών εργαλείων, όπως τρυπάνια και φρέζες, συχνά βελτιώνοντας τη διάρκεια ζωής τους κατά έναν παράγοντα τρία ή και περισσότερο.



Εικόνα 47 Χρήσεις TiN

Λόγω του μεταλλικού χρυσού χρώματος του TiN , χρησιμοποιείται για κοσμήματα και τελειώματα για διακοσμητικούς σκοπούς στην αυτοκινητοβιομηχανία. Το TiN είναι επίσης χρησιμοποιείται ευρέως ως επικάλυψη της επιφανειακής στρώσης , συνήθως με νικέλιο (Ni) ή χρώμιο (Cr) ως υποστρώματα, σε είδη υγιεινής των καταναλωτών και σε πόμολα πορτών .

Ως επίστρωση χρησιμοποιείται στην αεροναυπηγική και στρατιωτικές εφαρμογές ενώ για την προστασία των ολισθαινουσών επιφανειών ολίσθησης στις αναρτήσεις σε ποδήλατα και μοτοσυκλέτες.

20.2.5.2 Στην ιατρική

Το TiN είναι μη τοξικό και έχει χρησιμοποιηθεί σε ιατρικές συσκευές, όπως λεπίδες, νυστέρια και ορθοπεδικά πριόνια .Επιστρώσεις TiN έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε εμφυτεύματα (και ειδικά στην αρθροπλαστική ισχίου) .

Λόγω της υψηλής του βιοσταθερότητας , λεπτά στρώματα TiN μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε βιοηλεκτρονικές εφαρμογές, όπως σε ευφυή εμφυτεύματα ή βιοαισθητήρες που πρέπει να αντέχουν τη σοβαρή διάβρωση που προκαλείται από τα υγρά του σώματος.

Ηλεκτρόδια TiN έχουν ήδη εφαρμοστεί σε ερευνητικά προγράμματα προσθετικής στον αμφιβληστροειδή, καθώς και στον τομέα της βιοϊατρικής .

20.2.5.3 Στην μικροηλεκτρονική

Λεπτές ταινίες χρησιμοποιούνται επίσης στον τομέα της μικροηλεκτρονικής, όπου χρησιμεύουν ως φράγμα στην αγωγιμότητα μεταξύ της ενεργού συσκευής και στις μεταλλικές επαφές που χρησιμοποιούνται για να λειτουργήσει. Ενώ το φιλμ μπλοκάρει τη διάχυση του μετάλλου μέσα στο πυρίτιο , είναι αρκετά αγώγιμο (30-70 $\mu\Omega$ cm) για να επιτρέψει μια καλή ηλεκτρική σύνδεση .

Στα πρόσφατα σχεδιασμένα chip στην τεχνολογία 45 nm και μικρότερα χρησιμοποιείται πέρα ως ένα μεταλλικό υλικό για βελτίωση της απόδοσης των τρανζίστορ. Σε συνδυασμό με διηλεκτρικά πύλης (π.χ. HfSiO) που έχουν υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά σε σχέση με το SiO₂ το μήκος πύλης μπορεί να μειωθεί με επακόλουθη τη χαμηλότερη χαμηλή διαρροή , περισσότερο ρεύμα στο κύκλωμα και το ίδιο ή καλύτερο όριο τάσης .

20.2.5.4 Στοιχείο κραμάτωσης στην παραγωγή χάλυβα

Το νιτρίδιο του τιτανίου παράγεται επίσης σκόπιμα μέσα σε μερικές χάλυβες με προσθήκη τιτανίου στο κράμα. TiN σχηματίζεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, λόγω της πολύ χαμηλής ενθαλπίας του σχηματισμού του , και ακόμη υγροποιούμενου απευθείας από το τήγμα σε δευτερογενή παραγωγή χάλυβα. Δημιουργεί διακριτά κυβικά σωματίδια, μεγέθους μικρομέτρων, στα όρια των κόκκων.

Το νιτρίδιο του τιτανίου έχει τη χαμηλότερη διαλυτότητα κάθε αζωτούχου μετάλλου ή καρβιδίου σε ωστενίτη, ένα χρήσιμο χαρακτηριστικό για τους χαμηλά κεκραμένους χάλυβες .

20.2.5.5 Εμπορικές παραλλαγές

Υπάρχουν αρκετές εμπορικά χρησιμοποιούνται παραλλαγές του TiN που έχουν αναπτυχθεί την τελευταία δεκαετία , όπως το ανθρακούχο νιτρίδιο του τιτανίου (TiCN) , το αργιλιούχο νιτρίδιο του τιτανίου (TiAlN ή AlTiN) , τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεμονωμένα ή σε εναλλασσόμενα στρώματα με TiN . Αυτές οι επικαλύψεις προσφέρουν παρόμοια ή και ανώτερη συμπεριφορά στην αντοχή στη διάβρωση και τη σκληρότητα , και επιπλέον χρώματα που κυμαίνονται από ανοιχτό γκρι έως σχεδόν μαύρο , σε ένα σκοτεινό ιριδίζουσα κυανοϊώδες ανάλογα με την ακριβή διαδικασία της παρασκευής. Αυτές οι επιστρώσεις είναι δημοφιλής σε αθλητικά είδη, ιδίως τα μαχαίρια και τα πιστόλια, όπου χρησιμοποιούνται τόσο για αισθητικούς όσο και για λειτουργικούς λόγους.

20.2.5.5.1 Ανθρακούχο νιτρίδιο του τιτανίου (TiCN)

Δεν αποτελεί ένα ενιαίο υλικό δεδομένου ότι δεν υπάρχει μόριο TiCN αλλά είναι μια σύνθετη δομή που αποτελείται από TiN και TiC ομόλογα σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα

Μπορεί να αντέξει αυξημένες θερμοκρασίες μέχρι 400° C (750° F) στον αέρα.Είναι σκληρότερο του TiN αλλά δεν είναι τόσο ανθεκτικό. Είναι σκληρότερο από καρβίδιο και χρώμιο, στην κλίμακα Rockwell C. Υπερισχύει του TiN σε εφαρμογές που επιζητείται αντοχή στη φθορά τριβής.

Μπορεί να εφαρμοστεί σε περισσότερα μέταλλα για να παρέχει ενισχυμένα χαρακτηριστικά επιφανείας , και μπορεί επίσης να εφαρμοστεί σε ορισμένα κεραμικά και πλαστικά

Είναι μη τοξικό και χρησιμοποιείται για ιατρικές χειρουργικές συσκευές και εξοπλισμό επεξεργασίας τροφίμων. Εργαλεία με την συγκεκριμένη επιμετάλλωση διαρκούν αντέχουν συνήθως 3 έως 10 φορές περισσότερο.

20.3 Αργιλιούχο νιτρίδιο του τιτανίου ή τιτανιούχο αλουμινονιτρίδιο (TiAlN ή TiAlN)

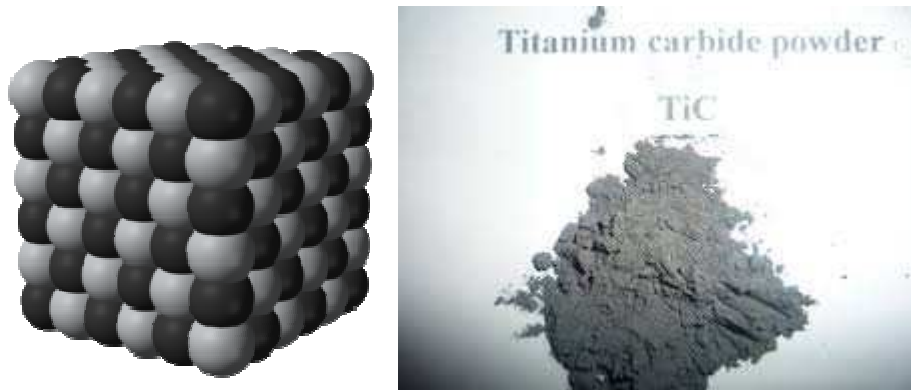
Το TiAlN προσφέρει υψηλότερη αντοχή σε θερμοκρασία από το TiN , καθώς και ελαφρώς υψηλότερη σκληρότητα και ιδιαίτερα υψηλότερη σκληρότητα σε υψηλές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιείται κυρίως σε περιβάλλοντα υψηλής θερμοκρασίας πάνω από τα όρια της χρήσης TiN .

Μπορεί να αντέξει αυξημένες θερμοκρασίες έως 800 ° C (1450 ° F) στον αέρα. Σχηματίζει ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα του Al₂O₃ που είναι σκληρό και ανθεκτικό στην οξείδωση .Δεν είναι ένα ενιαίο υλικό, είναι μια σύνθετη δομή που αποτελείται από TiIN και AlN σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα .

20.4 Καρβίδιο του τιτανίου TiC

20.4.1 Φυσικοχημικές ιδιότητες

Το καρβίδιο του τιτανίου, TiC, είναι ένα εξαιρετικά σκληρό (σκληρότητα 9-9.5 στη κλίμακα Mohs) πυρίμαχο κεραμικό υλικό, παρόμοιο με το καρβίδιο του βολφραμίου. Έχει την εμφάνιση της μαύρης πυρίτιδας με κυβική ομοιομετρικά κεντρωμένη δομή του κρυστάλλου.

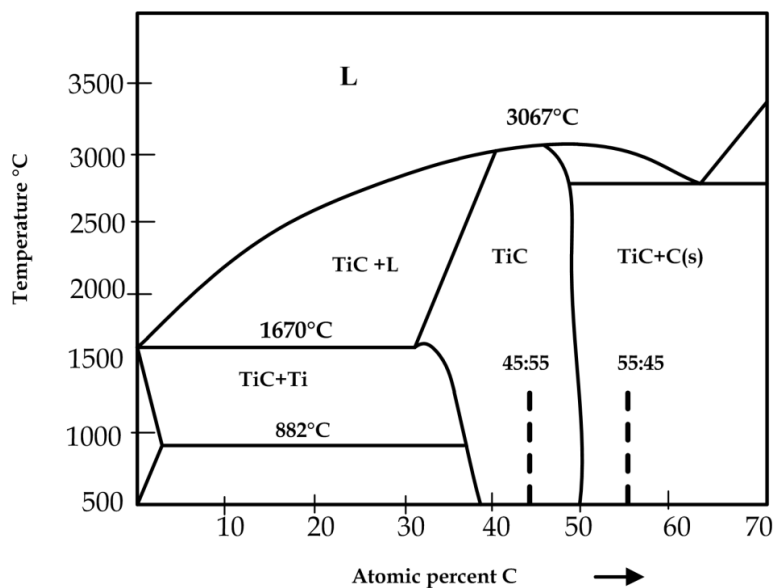


Εικόνα 48 σκόνη TiC και κρυσταλλική δομή

Πίνακας 23 Φυσικοχημικές ιδιότητες TiC

Μοριακός τύπος	TiC
Μοριακή μάζα	59.89 g / mol
Εμφάνιση	μαύρη σκόνη
Πυκνότητα	4.93 g/cm ³
Σημείο τήξεως	3.160 ° C (5.720 ° F? 3,430 K)
Σημείο βρασμού	4.820 ° C (8.710 ° F? 5.090 K)

20.4.2 Διάγραμμα φάσης TiC



Σχήμα 60 Διάγραμμα φάσης TiC

Το TiC μπορεί είναι σταθερό σε μία ευρεία περιοχή σύνθεσης, ως ενδιάμεση φάση. Για να αποφευχθεί ο σχηματισμός δευτερευουσών φάσεων όπως Ti (α), Ti (β) ή C, θα πρέπει να επιλέγεται μια σύνθεση με Ti-45%.

20.4.3 Χρήσεις

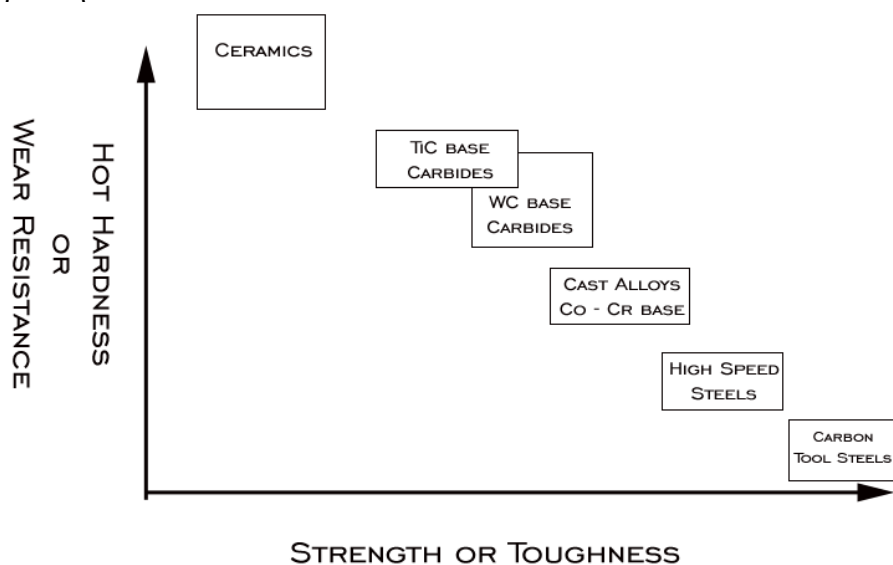
Χρησιμοποιείται κυρίως στο πλαίσιο της προετοιμασίας συνθέσεων cermets, οι οποίες χρησιμοποιούνται συχνά σε υλικά κοπής χάλυβα μηχανήματα με υψηλή ταχύτητα .

Τα cermets, αποτελούνται από σχεδόν 100% σκληρή φάση όπως Al₂O₃. σε μορφή ιδιαίτερα λεπτόκοκκων σωματιδίων με μικρές προσθήκες, πχ TiC, για βελτιστοποίηση ιδιοτήτων. (τυπικά 70% Al₂O₃ και 30% TiC).



Εικόνα 49 Προϊόντα TiC

Το μεγάλο τους πλεονέκτημα είναι η αντοχή τους στη φθορά και η υψηλή τους σκληρότητα καθώς και η χημική τους αδράνεια σε σχέση με τα υλικά κατεργάσιμων τεμαχίων. Όμως έχουν και ένα μεγάλο μειονέκτημα : πολύ μικρή αντοχή και δυσθραυστότητα και έτσι είναι επιρρεπή σε καταστροφική θραύση.



Χρησιμοποιείται , επίσης, ως επιφανειακή επίστρωση σε κάποια ρολόγια όπως Tag Heuer και Citizen . Η αντίσταση στη φθορά , διάβρωση και οξείδωση ενός Καρβίδιου βολφραμίου (WC) με κοβάλτιο ως συνδετικό μπορεί να αυξηθεί με την προσθήκη 6-30 % καρβιδίου του τιτανίου ως προς το καρβίδιο του βολφραμίου . Αυτό σχηματίζει ένα στερεό διάλυμα που είναι περισσότερο εύθραυστα και ευαίσθητο σε θραύση από το αρχικό υλικό .

Επίσης, μπορούν να κατασκευαστούν κοπτικά εργαλεία χωρίς βολφράμιο από cermet καρβιδίου του τιτανίου και νικελίου- κοβαλτίου με ενισχυμένη ταχύτητα κοπής, ακρίβεια και την ομαλότητα της κατεργαζόμενης επιφάνειας . Αυτό το υλικό που μερικές φορές αναφέρεται ως υψηλής τεχνολογίας κεραμικό, χρησιμοποιείται ως ασπίδα θερμότητας για την ατμοσφαιρική επανείσοδο των

διαστημοπλοίων. Μπορεί επίσης, γυαλισμένο, να χρησιμοποιηθεί σε ρολόγια που δεν χαράσσονται. Η ορυκτολογική μορφή είναι πολύ σπάνια και ονομάζεται khamrabaevite - (Ti , V , Fe) C.

20.4.4 Σύμπλεγμα τιτανίου – άνθρακα

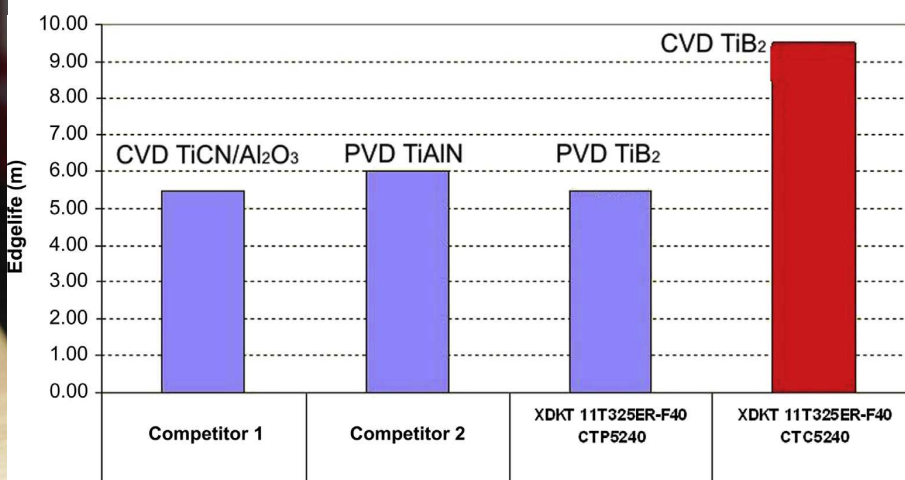
Ένα εκπληκτικά σταθερό σύμπλεγμα με τον τύπο $Ti_8C^{+}_{12}$, εντοπίστηκε το 1992

Τα 20 άτομα εικάζεται ότι διατάσσονται στις κορυφές του δωδεκάεδρου , με τα άτομα του τιτανίου στις γωνίες του κύβου Ωστόσο, ο ισχυρισμός αυτός αμφισβητείται σύντομα από τον Linus Pauling ο οποίος πρότεινε μία εναλλακτική διεύθετηση - με τα άτομα Ti ακόμα στις γωνίες του κύβου , αλλά με τα άτομα άνθρακα ωθημένα προς τα μέσα , έτσι ώστε να είναι σχεδόν στο ίδιο επίπεδο με τις επιφάνειες του εν λόγω κύβου .

20.5 Το βόριο στα κεραμικά τιτανίου

Για ορισμένες ειδικές εφαρμογές, όπως το φρεζάρισμα του τιτανίου ή όταν απαιτείται υψηλότερη αντοχή, τα συστήματα επίστρωσης αποκλίνουν από την κοινή αρχιτεκτονική των TiN-MT-TiCN- Al_2O_3 . Σε περίπτωση που χρειάζονται πολύ σκληρές και ανθεκτικές στη φθορά επιστρώσεις, μπορούν να χρησιμοποιηθούν επιστρώσεις που περιέχουν βόριο όπως TiBN, TiCNB ή TiB_2 με χημική εναπόθεση ατμών (CVD).

Ειδικά οι επικαλύψεις TiB_2 είναι πολύ ενδιαφέρουσες λόγω της υψηλής σκληρότητας τους περίπου 40 GPa και τις παραμένουσες θλιπτικές τάσεις που είναι ασυνήθιστο για επικαλύψεις CVD εργαλεία κοπής από καρβίδια.



Σχήμα 61 Επίδραση επικάλυψης TiB_2 στη διάρκεια ζωής του άκρου σε κοπτικό σε κατεργασία $TiAl6V4$

Επιπλέον εμφανίζουν επίσης μια πολύ λεπτή δομή και λεία επιφάνεια που είναι ιδιότητες που βρίσκονται συνήθως σε επικαλύψεις με χρήση PVD (Physical Vapor Deposition) ,σε υψηλό κενό.

20.5.1 Διβορίδιο του τιτανίου (TiB_2)

Το διβορίδιο του τιτανίου (TiB_2 χημικός τύπος) είναι ένα εξαιρετικά σκληρή ένωση που αποτελείται από τιτάνιο και βόριο η οποία έχει εξαιρετική αντοχή στη μηχανική διάβρωση. Το TiB_2 μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υλικό καθόδου σε σύντηξη αλουμινίου και μπορεί να διαμορφωθεί με μηχανουργική κατεργασία ηλεκτρικής εκκένωσης. EDM (electron discharge machine).

Φυσικές ιδιότητες

Το TiB_2 είναι πολύ παρόμοιο με καρβίδιο τιτανίου, ένα σημαντικό υλικό βάσης για κεραμομεταλλουργικές συνθέσεις (cermets) και πολλές από τις ιδιότητές του (π.χ. σκληρότητα, θερμική αγωγιμότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα και αντίσταση στην οξείδωση) είναι ανώτερες από εκείνες του TiC :

Εξαιρετική σκληρότητα (25-35 GPa Vickers σε θερμοκρασία δωματίου, πάνω από τρεις φορές σκληρότερο από πλήρως σκληρημένο δομικό χάλυβα), η οποία διατηρείται μέχρι υψηλές θερμοκρασίες

Υψηλό σημείο τήξεως (3225 ° C),

Υψηλή θερμική αγωγιμότητα (60-120 W / (m K)),

Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (~ 105 S / cm)

Πίνακας 24 Φυσικοχημικές ιδιότητες TiB_2

Μοριακός τύπος	TiB_2
Μοριακή μάζα	69.489 g/mol
Εμφάνιση	μη λαμπερό μεταλλικό γκρι
Πυκνότητα	4.52 g/cm ³
Σημείο τήξεως	3,230 °C (5,850 °F; 3,500 K)

20.5.2 χημικές ιδιότητες

Όσον αφορά την χημική σταθερότητα, το TiB_2 είναι πιο σταθερό σε επαφή με καθαρό σίδηρο από καρβίδιο του βολφραμίου ή νιτρίδιο πυριτίου. Είναι ανθεκτικό σε οξείδωση στον αέρα σε θερμοκρασίες μέχρι 1100 ° C, [2], και σε στο υδροχλωρικό και το υδροφθορικό οξύ, αλλά αντιδρά με αλκάλια, νιτρικό οξύ και θειικό οξύ.

20.5.3 παραγωγή

Πούδρα.(κόνυ) διβοριδίου του τιτανίου, μπορεί να παρασκευαστεί με μία ποικιλία μεθόδων υψηλής θερμοκρασίας, όπως οι άμεσες αντιδράσεις τιτανίου ή οξειδίων / υδρίδιων του, με στοιχειακό βόριο πάνω από τους 1000 ° C,.

Πούδρα για νανοκεραμικά (5-100 nm) συντέθηκε χρησιμοποιώντας τις ακόλουθες τεχνικές:

- Αντίδραση φάσης διαλύματος $NaBH_4$ και $TiCl_4$, ακολουθούμενη από ανόπτηση του άμορφου πρόδρομου υλικού που λαμβάνεται στους 900-1100 ° C.
- Μηχανική κραματοποίηση ενός μίγματος κόνεων στοιχειακού Ti και B
- Αυτο-πολλαπλασιαστικό διαδικασία σύνθεσης υψηλής θερμοκρασίας που περιλαμβάνει προσθήκη διαφόρων ποσοτήτων $NaCl$.
- Αντίδραση μεταλλικού νατρίου με άμορφη σκόνη βορίου και $TiCl_4$ σε βενζόλιο στους 400 ° C:
$$TiCl_4 + 2 B + Na \rightarrow 4 TiB_2 + 4 NaCl$$

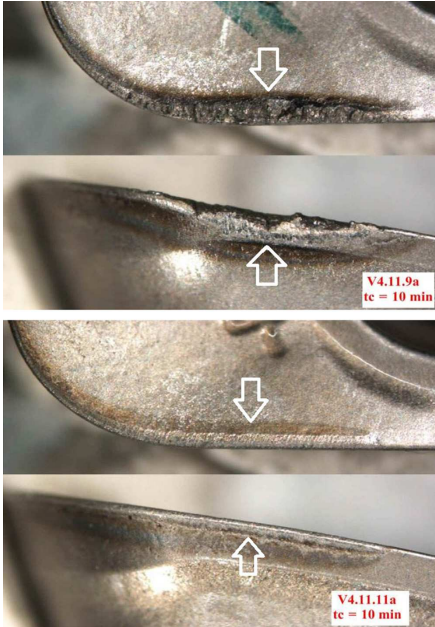
Η σύνθεση του TiB_2 έχει πολύ υψηλό κόστος διότι έχει υψηλό σημείο τήξεως (περίπου 2970 ° C), και, χάρη σε ένα στρώμα διοξειδίου του τιτανίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια των σωματιδίων της σκόνης, είναι πολύ ανθεκτικό σε πυροσυσσωμάτωση. Προσθήκη 10% περίπου νιτρίδιο του πυριτίου διευκολύνει την πυροσυσσωμάτωση, [7], αν και έχει επέλθει επίσης πυροσυσσωμάτωση χωρίς την πιο πάνω προσθήκη

Λεπτά υμένα του TiB_2 μπορούν να παραχθούν με διάφορες τεχνικές. Η ηλεκτρόλυση στρωμάτων TiB_2 έχουν δύο βασικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με φυσική ή χημική εναπόθεση ατμού ατμών: ο βαθμός

δημιουργίας της εναπόθεσης είναι 200 φορές υψηλότερες (έως 5 $\mu\text{m} / \text{s}$) και τα προβλήματα κάλυψης προϊόντων σύνθετης μορφής έχουν μειωθεί δραματικά.

20.5.4 Πιθανές εφαρμογές

Οι τρέχουσα χρήση του TiB_2 φαίνεται να περιορίζονται σε εξειδικευμένες εφαρμογές σε τομείς όπως η θωράκιση, εργαλεία κοπής, χωνευτήρια, απορροφητές νετρονίων και ανθεκτικές στη φθορά επιστρώσεις.



Εικόνα 50 Μοτίβο φθοράς σε κοπτικό όπως εμφανίζονται μετά από 10 λεπτά εφαρμογής
(α) TiB_2 PVD (β) CVD TiB_2

Χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία αλουμινίου για να βελτιώσει τη κοκκομετρία κατά τη χύτευση κραμάτων αλουμινίου, λόγω της διαβρεξιμότητάς του, της καλής ηλεκτρικής αγωγιμότητάς του και της χαμηλής διαλυτότητάς του σε λειωμένο αλουμίνιο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ.21°

21 ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΙΑΤΡΙΚΗ

21.1 Εισαγωγή

Μεταξύ των μεταλλικών υλικών, το τιτάνιο και τα κράματά του θεωρούνται τα καταλληλότερα υλικά στις ιατρικές εφαρμογές επειδή ικανοποιούν τις χαρακτηριστικές απαιτήσεις καλύτερα από οποιαδήποτε άλλο υλικό. Από την μεριά των βιοϊατρικών εφαρμογών, οι ιδιότητες που απαιτούνται είναι βιοσυμβατότητα, αντοχή στη διάβρωση, καλή μηχανική συμπεριφορά, δυνατότητα επεξεργασίας και διαθεσιμότητα.. Η χρήση του ως υλικό μοσχευμάτων άρχισε το 1960.

21.2 Η αντίσταση στη διάβρωση ως συγκριτικό πλεονέκτημα

Η αντίσταση διάβρωσης είναι μια από τις κύριες ιδιότητες ενός μεταλλικού υλικού που εφαρμόζεται στο περιβάλλον του ανθρώπινου σώματος και η επιτυχία ενός μοσχεύματος εξαρτάται από την προσεκτική εξέταση αυτού του φαινομένου. Η απόδοση ενός μοσχεύματος συσχετίζεται άμεσα με τη δυνατότητά του στη λειτουργία του ενάντια στα διαβρωτικά υγρά του σώματος. Γενικά, αυτά τα ρευστά αποτελούνται από μια σειρά οξέων και από ένα ορισμένο ποσό NaCl. Σε κανονικές συνθήκες, το pH τους είναι 7, εντούτοις, μπορεί να αλλάξει λόγω της αντίδρασης του ανοσοποιητικού συστήματος, όπως στην περίπτωση μιας μόλυνσης ή ερεθισμού. Σε περίπτωση διάβρωσης, οποιοδήποτε τμήμα του μοσχεύματος μπορεί να χάσει την ακεραιότητά του και αυτό μπορεί να οδηγήσει στην αστοχία του. Επιπλέον, η απελευθέρωση των προϊόντων διάβρωσης μπορεί να οδηγήσει σε ανεπιθύμητες βιολογικές αντιδράσεις. Βεβαίως, αυτό θα εξαρτηθεί από τη φύση των χημικών αντιδράσεων στην επιφάνεια των μοσχευμάτων λαμβάνοντας υπόψη ότι η διάβρωση είναι ουσιαστικά μια χημική διαδικασία.

21.3 Η επίδραση των μηχανικών ιδιοτήτων στη χρήση σαν βιολικό

21.3.1 Κράματα τύπου α+β στην ιατρική

Παρά το γεγονός ότι το τιτάνιο παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στη διάβρωση και είναι συμβατό με τον ανθρώπινο ιστό, σε σύγκριση με τους ανοξειδωτους χάλυβες και με κράματα βασισμένα σε Cr-Co, οι μηχανικές ιδιότητες και η συμπεριφορά του σε καταστάσεις τριβής περιορίζουν τη χρήση του σαν βιολικό σε κάποιες περιπτώσεις. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα όταν απαιτείται υψηλή μηχανική αντοχή, όπως στη αντικατάσταση σκληρού ιστού ή όταν υπάρχει συνεχείς τριβή κατά την χρήση. Για να ξεπεραστούν τέτοιοι περιορισμοί, το τιτάνιο αντικαταστάθηκε από κράματα τιτανίου και συγκεκριμένα με την κλασική βαθμίδα 5 του τιτανίου, η οποία είναι το κράμα Ti-6Al-4V. Αν και αυτός ο τύπος κράματος θεωρείται καλό υλικό για την εμφύτευση μερών σε χειρουργικές επεμβάσεις, παροπλίστηκε, αφού από μελέτες διαπιστώθηκε ότι το βανάδιο μπορεί να αντιδράσει με τον ιστό του ανθρώπινου σώματος. Επιπλέον, το αλουμίνιο μπορεί να συσχετιστεί με την εμφάνιση νευρολογικών αναταραχών και την ασθένεια του Αλτσχάμερ. Για να ξεπεραστεί η πιθανή τοξικότητα του βαναδίου, ένα νέο κράμα τύπου α+β με απουσία του βαναδίου αναπτύχθηκε το 1980. Το βανάδιο, ένα στοιχείο β-σταθεροποίησης, αντικαταστάθηκε από το νιόβιο και το σίδηρο, και έτσι οδηγήσαμε στη χρήση των κραμάτων Ti-6Al-7Nb και Ti-5Al-2.5Fe τύπου α + β. Ενώ και τα δύο κράματα παρουσιάζουν μηχανικές και μεταλλουργικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του Ti-6Al-4V, υπάρχει το μειονέκτημα ότι όλα αυτά τα κράματα περιέχουν αλουμίνιο.

21.3.2 Ελαστική συμπεριφορά κραμάτων $\alpha+\beta$ και ορθοπεδικές εφαρμογές

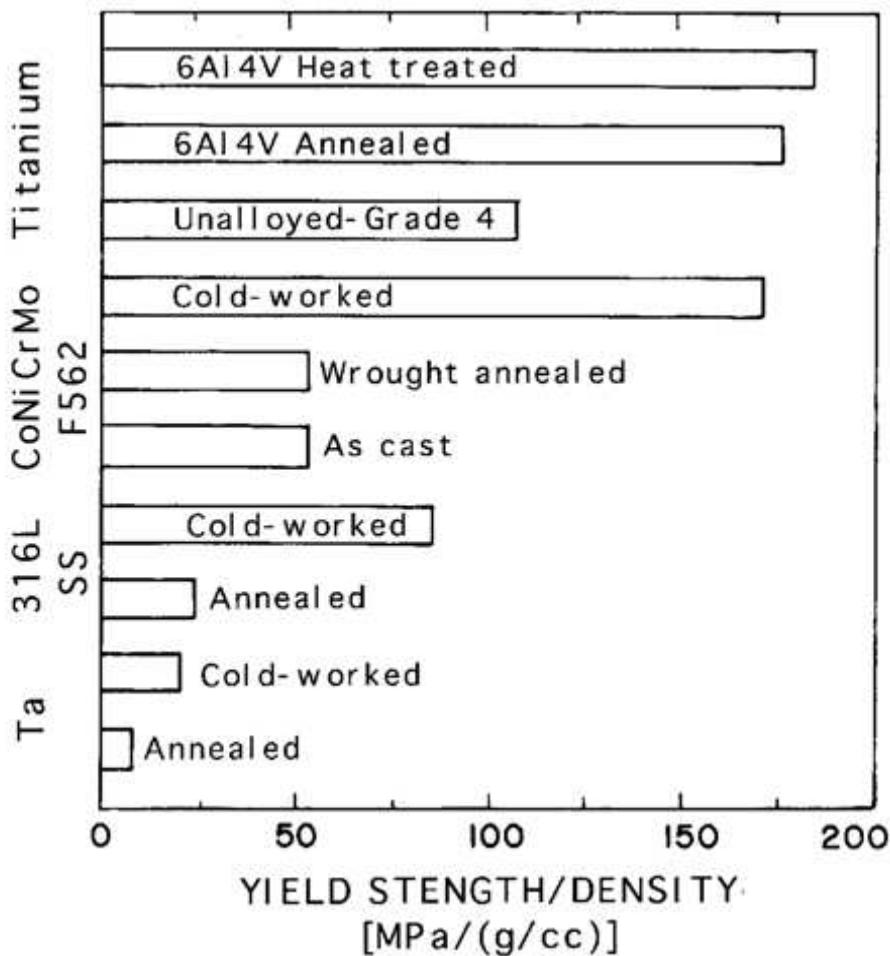
Τα τελευταία χρόνια, διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι η ελαστική συμπεριφορά των κραμάτων τύπου $\alpha + \beta$, τα καθιστά λιγότερο κατάλληλα για τις ορθοπεδικές εφαρμογές. Διάφορες μελέτες αναφέρουν ότι η ανεπαρκής μεταφορά φορτίων από το μόσχευμα του κράματος στο γειτονικό κόκαλο μπορεί να οδηγήσει στην αποσάθρωσή του. Επίσης, διάφορες αναλύσεις μοσχευμάτων ισχίων έδειξαν ότι η χρήση των βιοϋλικών με ελαστική συμπεριφορά παρόμοια με αυτή του φλοιού των οστών, κατανέμει την πίεση γύρω από το εμφυτευμένο οστό. Ενώ ο ελαστικός συντελεστής του φλοιού των οστών είναι 18 GPa ο συντελεστής του κράματος Ti-6Al-4V είναι 110 GPa. Σε αυτή την περίπτωση, ο υψηλός ελαστικός συντελεστής του υλικού του μοσχεύματος μπορεί να οδηγήσει στην αναρρόφηση του οστού και σε πιθανή αποτυχημένη διαδικασία εμφύτευσης. Η ελαστική συμπεριφορά είναι ένας κακός συνδυασμός μεταξύ του μοσχεύματος και του υπόλοιπου οστού και ονομάζεται «φαινόμενο θωράκισης πίεσης».

21.3.3 Κράματα τύπου β στην ιατρική

Έτσι το τιτάνιο και κάποια συγκεκριμένα κράματα τιτανίου τύπου $\alpha + \beta$ δεν ικανοποιούν απόλυτα τις απαιτήσεις των ιατρικών εφαρμογών, ειδικά σχετικά με τη μηχανική συμπεριφορά και την τοξικότητα τους προς το ανθρώπινο σώμα. Έτσι μια νέα κατηγορία κραμάτων έχει ερευνηθεί για τις βιοϊατρικές εφαρμογές την τελευταία δεκαετία, τα κράματα τύπου β . Μετά από τις κατάλληλες θερμικές επεξεργασίες αυτός ο τύπος κραμάτων έδειξε ότι τα κράματα αυτά εμφανίζουν χαμηλό ελαστικό συντελεστή, πολύ καλή αντίσταση στη διάβρωση, κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες μετά από τις κατάλληλες θερμικές επεξεργασίες και καλή βιοσυμβατότητα, δεδομένου ότι μπορούν να αποκτηθούν με την προσθήκη των βιοσυμβατών στοιχείων ανάμιξης όπως Nb, Ta και Zr στο τιτάνιο.

21.4 Τα κράματα τιτανίου σε σχέση με τα άλλα κράματα

Το μέτρο ελαστικότητας αυτών των κραμάτων του τιτανίου, όπως προαναφέρθηκε, είναι περίπου 110 GPa. Παρατηρώντας τον παρακάτω πίνακα με τις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων, διαπιστώνεται ότι η υψηλότερη περιεκτικότητα σε ακαθαρσίες του cp-Ti οδηγεί σε υψηλότερη αντοχή και μειωμένη ελατότητα. Η αντοχή του υλικού κυμαίνεται από τιμές πολύ χαμηλότερες από αυτή του ανοξειδωτού χάλυβα 316 ή των κραμάτων CoCr μέχρι τιμές σχεδόν ίσες με αυτές του σκληρυμένου ανοξειδωτού χάλυβα 316 ή του χυτού κράματος CoCrMo. Συγκρινόμενα βάσει της ειδικής αντοχής, δηλαδή της αντοχής ως προς την πυκνότητα, τα κράματα τιτανίου υπερέχουν έναντι των άλλων υλικών που χρησιμοποιούνται στα εμφυτεύματα, όπως προκύπτει και από το σχήμα που ακολουθεί. Υστερούν, ωστόσο, σε διατμητική αντοχή, με αποτέλεσμα να μην προτιμώνται σε μερικά είδη εφαρμογών, όπως είναι οι βίδες για τα οστά και οι πλάκες. Ένα ακόμη μειονέκτημα είναι η τάση να φθείρονται και να παραμορφώνονται όταν κατά την ολίσθηση έρχονται σε επαφή με το αυτό ή άλλο μέταλλο



Σχήμα 62 Ειδική αντοχή κραμάτων που χρησιμοποιούνται στην ιατρική

21.5 Εφαρμογές

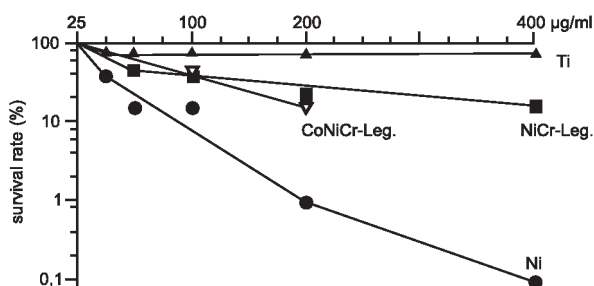
21.5.1 Εμφυτεύματα

Την αντίσταση στη διάβρωση του τιτανίου προσδίδει ο σχηματισμός ενός στερεού στρώματος οξειδίου βάθους 10 nm. Σε συνθήκες in vivo το οξείδιο TiO_2 είναι το μόνο σταθερό προϊόν αντίδρασης. Ωστόσο, οι μικροκινήσεις μεταξύ οστικού τσιμέντου- πρόσθεσης και οστικού τσιμέντου- οστού είναι αναπόφευκτες και, κατά συνέπεια, οξείδια του τιτανίου και μόρια κράματος τιτανίου απελευθερώνονται στην ενδοπρόσθεση. Κάποιες φορές, αυτά τα υπολείμματα από τη φθορά συγκεντρώνονται ως περιπροσθετικό υγρό και δίνει το ερέθισμα για έντονη κυτταρική απόκριση γύρω από το εμφύτευμα.

Αυτή η κυστική συλλογή μεγεθύνεται και συγκεντρώνεται χρωματισμένο «μαύρο» υγρό που περιέχει μόρια από τη φθορά του τιτανίου και ιστοκύτταρα. Η ιστολογική εξέταση του χρωματισμένου μαλακού ιστού δείχνει θρομβωτικά νεκρωτικά κατάλοιπα και κολλαγονούχο ινώδη ιστό που περιλαμβάνει ιστοκύτταρα και ξένα σώματα. Η μετάλλωση, δηλαδή αυτή η μαύρη χρώση των περιπροσθετικών ιστών, εντοπίζεται σε περιπτώσεις εμφυτευμάτων, όπως για παράδειγμα τα εμφυτεύματα γόνατος.

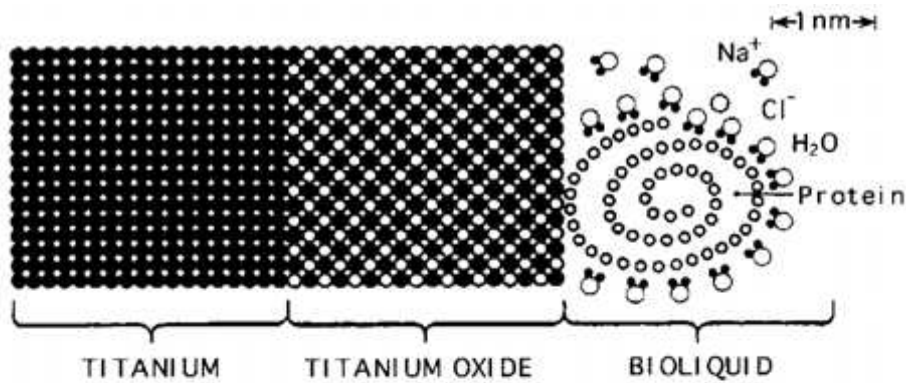
Η επιφάνεια ενός εμφυτεύματος τιτανίου αποτελείται από μία λεπτή στρώση οξειδίου και το βιολογικό υγρό μορίων νερού, διαλυμένων ιόντων και βιομορίων, κυρίως πρωτεϊνών με περιβάλλον υδατικό κέλυφος, όπως αποδίδεται στο σχήμα που ακολουθεί. Η μικροαρχιτεκτονική, δηλαδή η μικρογεωμετρία, η τραχύτητα και άλλες παράμετροι, της επιφάνειας και οι χημικές συστάσεις είναι σημαντικές για δύο λόγους:

- Η φύση της επιφάνειας σε ατομικό, μοριακό ή υψηλότερο επίπεδο σε σχέση με τις διαστάσεις των βιολογικών μονάδων μπορεί να προκαλέσει διαφορετικές επιφάνειες επαφής με βιομόρια και κύτταρα. Οι διαφορετικές επιφάνειες επαφής, διαδοχικά, μπορούν να προκαλέσουν διαταραχές και τύπους πρόσδεσης των βιολογικών μονάδων, που είναι δυνατόν να επηρεάσουν τη διαμόρφωση και τη λειτουργία.

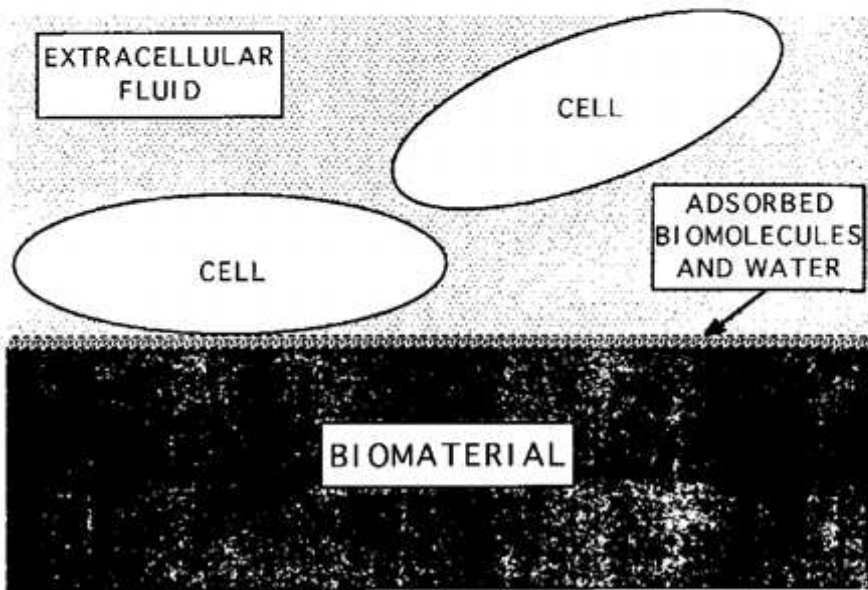


Σχήμα 63 : Βιοσυμβατότητα Καμπύλες επιβίωσης κυττάρων L132 σε καλλιέργεια παρουσία διαφόρων μετάλλων

- Η χημική σύσταση της επιφάνειας μπορεί να δημιουργήσει διαφορετικούς τύπους πρόσδεσης με τα βιομόρια, τα οποία στη συνέχεια επηρεάζουν τις ιδιότητες και τη λειτουργία. Τα μέταλλα υφίστανται χημικές αντιδράσεις στην επιφάνεια που εξαρτώνται από το περιβάλλον, γεγονός που επιφέρει δυσκολίες κατανόησης της ακριβούς φύσης των αλληλοεπιδράσεων με βιομόρια και κύτταρα. Οι διαφορετικές επιφάνειες επαφής, διαδοχικά, μπορούν να προκαλέσουν διαταραχές και τύπους πρόσδεσης των βιολογικών μονάδων, που είναι δυνατόν να επηρεάσουν τη διαμόρφωση και τη λειτουργία.



a



b.

Σχήμα 64 α) Διεπιφάνεια μεταξύ ενός εμφυτεύματος τιτανίου και βιοϋγρού και β) αλληλεπίδραση στην κυτταρική επιφάνεια

Η αλληλεπίδραση μεταξύ επιφάνειας και ιστού είναι δυναμική και εξελίσσεται με τον χρόνο, αρχής γενομένης λίγα δευτερόλεπτα μετά την εμφύτευση. Για τα ελάχιστα πρώτα δευτερόλεπτα μετά την εμφύτευση, υπάρχει μόνο νερό, διαλυμένα ιόντα και ελεύθερα βιομόρια σε εγγύτητα με την επιφάνεια, αλλά όχι κύτταρα. Η σύσταση του βιοϋγρού στη συνέχεια αλλάζει συνεχώς, καθώς εξελίσσονται οι διεργασίες της φλεγμονής και της επούλωσης, και πιθανώς προκαλούνται αλλαγές στη σύσταση του απορροφημένου στρώματος βιομορίων στην επιφάνεια του εμφυτεύματος μέχρις ότου επέλθει ημισορροπία. Τελικά, τα κύτταρα και οι ιστοί προσεγγίζουν την επιφάνεια και, ανάλογα με τη φύση του προσροφώμενου στρώματος, αποκρίνονται με εξειδικευμένο τρόπο και το τροποποιούν περαιτέρω. Ο τύπος των πλησιέστερων στην επιφάνεια κυττάρων και οι δραστηριότητές τους μεταβάλλονται με τον χρόνο. Επί παραδείγματι, ανάλογα με τον τύπο της αρχικής αντίδρασης, το τελικό αποτέλεσμα μπορεί να είναι είτε ο σχηματισμός ινώδους περιβλήματος είτε η ιστική ενσωμάτωση.

21.5.1.1 Οστεοενσωμάτωση

Ως οστεοενσωμάτωση ορίζεται η απευθείας επαφή χωρίς παρεμβαίνοντα μαλακό ιστό μεταξύ ενός ανακατασκευασμένου οστού και του εμφυτεύματος. Η τραχύτητα της επιφάνειας των κραμάτων τιτανίου έχει σημαντική επίδραση στην πρόσδεση οστού και εμφυτεύματος και στην ισχύ της διεπιφάνειας. Αυξανόμενης της μέσης τραχύτητας από 0,5 σε 5,9 μm , η διεπιφανειακή διατμητική αντοχή αυξάνεται από 0,48 σε 3,50 MPa. Υψηλά επίπεδα πρόσδεσης οστεοβλαστών αποκτώνται σε αδρές επιφάνειες, όπου εντοπίζονται περισσότερα διαφοροποιημένα κύτταρα σε σχέση με τις λείες επιφάνειες. Γενικά, στην τραχύτερες επιφάνειες παρατηρούνται μικρότεροι αριθμοί κυττάρων, μειωμένος αριθμός κυτταρικού πολλαπλασιασμού και αυξημένη παραγωγή μήτρας σε σχέση με τις λείες επιφάνειες. Ο σχηματισμός του οστού φαίνεται να σχετίζεται σημαντικά με την παρουσία του αυξητικού παράγοντα μετασχηματισμού β_1 στη μήτρα του οστού.

21.5.2 Αρθροπλαστική ισχίου

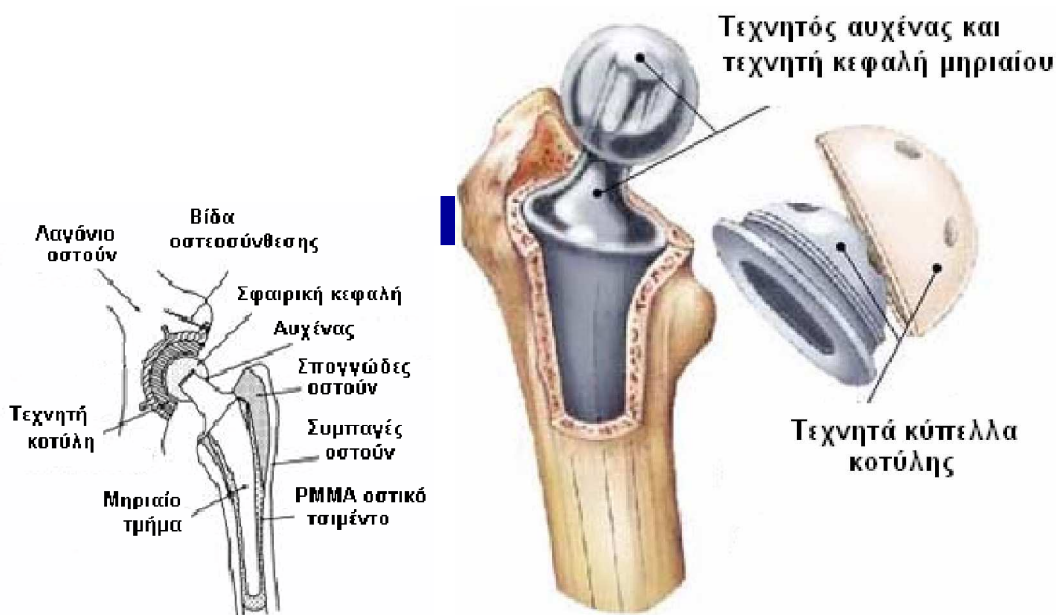
Τα περισσότερα από τα σύγχρονα κράματα θεωρούνται καλώς ανεκτά από τον οστίτη ιστό, με καλύτερο το τιτάνιο στην καθαρή του μορφή. Χάρη σε αυτή την ιδιότητά του, το καθαρό τιτάνιο συχνά χρησιμοποιείται και ως πορώδης επίστρωση για τις επιφάνειες των προσθέσεων ολικής αρθροπλαστικής ισχίου.

Το σχέδιο ενός μοσχεύματος για την αντικατάσταση μιας άρθρωσης πρέπει να βασιστεί στην κινηματική και τη δυναμική μεταφορά φορτίων που χαρακτηρίζουν την άρθρωση. Τα χαρακτηριστικά του υλικού κατασκευής του μοσχεύματος, η μορφή του και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για τη σταθεροποίηση του μοσχεύματος στον ασθενή καθορίζουν τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς του φορτίου. Αυτό είναι ένα από τα σημαντικότερα στοιχεία που καθορίζουν τη μακροπρόθεσμη επιβίωση του μοσχεύματος. Η διαδικασία της ενδοπροσθετικής για την πλήρη αντικατάσταση γοφού αποτελείται από ένα μηριαίο τμήμα και από ένα κοτυλιαίο μέρος. (σχήμα 53) Το μηριαίο στέλεχος διαιρείται στην κεφαλή, το λαιμό και τον άξονα. Το τμήμα αυτό αποτελείται από κράμα τιτανίου ή κράμα κοβαλτίου - χρωμίου και τοποθετείται σε ένα διευρυμένο μυελώδες κανάλι με συγκόλληση ή με εφαρμογή πίεσης. Η κεφαλή του μηριαίου στελέχους αποτελείται από κράμα κοβάλτιο - χρωμίου, αλουμινίου ή ζirkονίου. Αν και οι κεφαλές κραμάτων τιτανίου λειτουργούν καλά υπό τους όρους λειτουργίας μιας άρθρωσης, έχουν περιέλθει σε αχρηστία λόγω της χαμηλής τους αντοχής στη φθορά λόγω τριβής με τρίτους οργανισμούς, παραδείγματος χάριν, τα κόκαλα. Το κοτυλιαίο συστατικό αποτελείται γενικά από υψηλού μοριακού βάρους πολυαιθυλένιο.

Πίνακας 25 Σύγκριση στις ιδιότητες των μετάλλων για εμφυτεύματα αρθροπλαστικής ισχίου

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ	ΑΝΟΞΕΙΔΩΤΟΣ ΧΑΛΥΒΑΣ	ΚΟΒΑΛΤΙΟ-ΧΡΩΜΙΟ	ΤΙΤΑΝΙΟ
ΑΚΑΜΨΙΑ	Υψηλή	Μέτρια	Χαμηλή
ΑΝΤΟΧΗ	Μέτρια	Μέτρια	Υψηλή
ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΔΙΑΒΡΩΣΗ	Χαμηλή	Μέτρια	Υψηλή
ΒΙΟΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ	Χαμηλή	Μέτρια	Υψηλή

Η προσθετική επέμβαση για την αντικατάσταση της άρθρωσης του γονάτου αποτελείται από μηριαία, κνημιαία ή / και επιγονατιδικά τμήματα (σχήμα 33 (a)).



Σχήμα 65 Αρθροπλαστική ισχύου

Πίνακας 26 Συμπεριφορά στην οξείδωση και Χρόνος επαναπαθητικοποίησης μεταλλικών βιολογικών σε διάλυμα 0.9% NaCl (pH=7.4).

	Breakdown potential [2] (V)	Repassivation time [4] (msec)			
		t_c		$t_{0.05}$	
		-0.5 V	+0.5 V	-0.5 V	+0.5 V
FeCrNiMo (316L)	0.2-0.3	>72000	35	>> 72000	> 6000
CoCr (as cast)	+0.42	44.4	36	>> 6000	> 6000
CoNiCr (as wrought)	+0.42	35.5	41	>6000	5300
Ti-6Al-4V	+2.0	37	41	43.4	45.8
cp-Ti	+2.4	43	44.4	47.4	49
cp-Ta	+2.25	41	40	43	45
cp-Nb	+2.5	47.6	43.1	47	85

21.5.3 Αποκατάσταση καταγμάτων

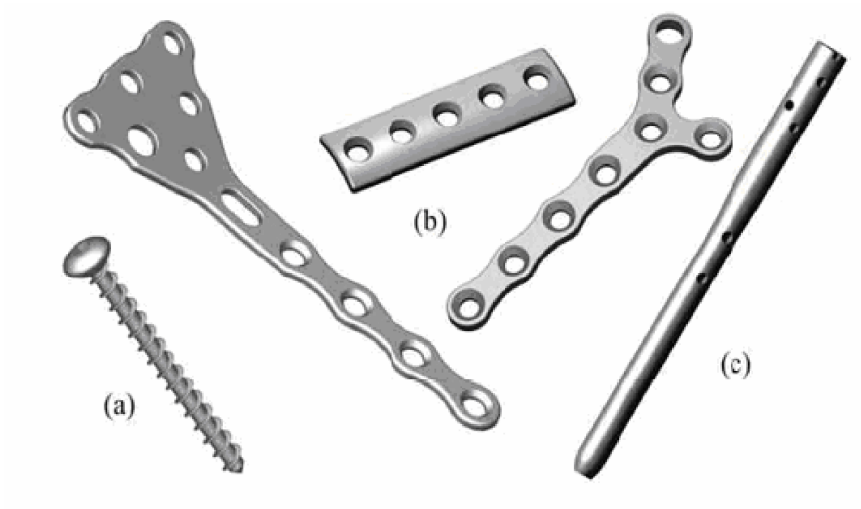
Στις χειρουργικές θεραπείες και πιο συγκεκριμένα σε αυτές που απαιτούν εσωτερική σταθεροποίηση του κατάγματος χρησιμοποιούνται για την συγκράτηση του κατάγματος σύρματα, βίδες, πλάκες ή / και ενδομυελικές συσκευές.

Τα χειρουργικά σύρματα χρησιμοποιούνται για να προσαρτήσουν τα μεγάλα θραύσματα του κόκαλου. Χρησιμοποιούνται επίσης για να παρέχουν πρόσθετη σταθερότητα σε: μεγάλα σε μήκος - λοξά ή σε μορφή σπирάλ κατάγματα, σε μακριά κοκάλια που έχουν σταθεροποιηθεί ήδη με άλλα μέσα. Επίσης χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο για να συγκρατούν τα θραύσματα των κοκάλων ενωμένα προσωρινά ή μόνιμα και για να καθοδηγούν τις μεγάλες βίδες κατά τη διάρκεια της εισαγωγής τους.

Οι βίδες είναι οι ευρύτερα χρησιμοποιημένες συσκευές για τη σταθεροποίηση ενός κατάγματος (Εικόνα 47 (a)). Οι πλάκες είναι διαθέσιμες σε μια ευρεία ποικιλία μορφών και προορίζονται για την διευκόλυνση στη σταθεροποίηση των θραυσμάτων των οστών (Εικόνα 47 (b)). Λαμβάνοντας υπόψη τις ίδιες διαστάσεις, μια πλάκα φτιαγμένη από κράμα τιτανίου θα είναι λιγότερο άκαμπτη από μια πλάκα

από κράμα ανοξείδωτου χάλυβα, δεδομένου ότι ο ελαστικός συντελεστής κάθε κράματος είναι 11 0 και 200 GPa, αντίστοιχα.

Οι ενδομυελικές συσκευές χρησιμοποιούνται ως εσωτερικοί δοκοί στήριξης για να σταθεροποιούν τα μεγάλα σε μήκος σπασίματα των οστών (Σχήμα 31 (c)).



Εικόνα 51 Συσκευές για τη σταθεροποίηση καταγμάτων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 22°

22 ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΚΑΙ ΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΤΟΥ ΣΤΗΝ ΟΔΟΝΤΙΑΤΡΙΚΗ

22.1 Τα κράματα τιτανίου στην οδοντιατρική

Το τιτάνιο έγινε γνωστό σαν οδοντιατρική σαν υλικό κατασκευής των οστεοενσωματούμενων οδοντικών εμφυτευμάτων. Οι άριστες βιολογικές του ιδιότητες και τα καλά φυσικά και μηχανικά του χαρακτηριστικά οδήγησαν στη χρησιμοποίηση του υλικού αυτού σε πάμπολλες χρήσεις στην οδοντοιατρική όπως για τον κατασκευή των διευρυντήρων και ρινών στην ενδοδοντία, ορθοδοντικών συρμάτων στον ορθοδοντική, ενδορριζικών αξόνων στην οδοοντιατρική χειρουργική πλακών οστεοσύνθεσης στη γναθοχειρουργική, μεμβρανών κατευθυνόμενης ιστικής αναγέννησης στην περιοδοντολογία και ακόμα και σαν αποτριπτικό υλικό στη σύνθεση των σύγχρονων οδοντόπαστων, στην προληπτική οδοντιατρική.

Σε όλες τις προαναφερθείσες περιπτώσεις το τιτάνιο χρησιμοποιήθηκε καθαρό ή με τη μορφή ενώσεων, είτε σαν μηχανικά κατεργασμένο υλικό, είτε σαν σκόνη. Η μεγάλη προσδοκία όμως αφορούσε στην εκτεταμένη χρησιμοποίηση του τιτανίου στην προσθετική (ακίνητη και κινητή). Προσπάθειες οι οποίες έγιναν για να χρησιμοποιηθεί το τιτάνιο σαν μηχανικά κατεργασμένο υλικό για τον κατασκευή στεφανών και γεφυρών ή ακόμα και για υπερκατασκευές επί εμφυτευμάτων, δημιουργούσαν άλλα προβλήματα και υψηλότατο κόστος, τα οποία περιόρισαν αισθητά τη χρήση του.

Πίνακας 27 Χρήση κραμάτων τιτανίου στην οδοντιατρική στην ορθοδοντική, Προσθετική, εμφυτεύσεις

Alloy	Type of Phase	Used in		
		Orthodontics	Prosthetics	Implantology
cpTi1	α		×	
cpTi2	α	×	×	
cpTi3	α		×	
cpTi4	α	×		×
TiMo11Zr6Sn4	β	×		
TiAl6V4	$\alpha+\beta$	×		×

Πίνακας 28 Απώλεια μάζας εμπορικά καθαρού τιτανίου και άλλων χρησιμοποιούμενων κραμάτων στην οδοντιατρική

Material	Loss of mass ($\mu\text{g cm}^{-2}$)
cp-Ti (Ti 99.5)	2
cp-Ti (Ti 99.5)	1.53
cp-Ti (Ti 99.5)	1-2
Co 61 Cr 25 Mo 7 W 5 Si Mn	0.65
Ni 61 Cr 26 Mo 11 Si 1,5	0.3
Ni 68 Cr 17.4 Mn 5.5 Mo 4.5 Si Cu Be 0.5	850
Au 68 Ag 12 Pd 6 Cu 6 Zn 3 Pt 1	1
Au 85.6 Pt 12.7 In Ga Zn	8.27
Cu 79.3 Al 7.8 Ni 4.3 Fe Zn	1528.32

22.2 Αντίσταση στη φθορίωση

Είναι γνωστό ότι η αντίσταση του τιτανίου έναντι του φθορίου μπορεί να μην επαρκεί για τεχνικές εφαρμογές, υπό ορισμένες περιστάσεις. Από την άλλη πλευρά, αναγνωρίζεται ομόφωνα σε όλο τον κόσμο η ανασταλτική επίδραση του φθορίου στη τερηδόνα στην οδοντιατρική. In-vitro δοκιμές προσομοίωσης χρήσης προϊόντων περιέχουν φθόριο (οδοντόπαστες και τζελ) δείχνουν αντιφατικά αποτελέσματα όσον αφορά αντίσταση στη διάβρωση κραμάτων τιτανίου για τα ίδια προϊόντα. Ως εκ τούτου, είναι αμφίβολο ότι οι δοκιμές αυτές είναι κατάλληλες για την αποσαφήνιση συνθηκών και των διαδικασιών στη στοματική κοιλότητα.

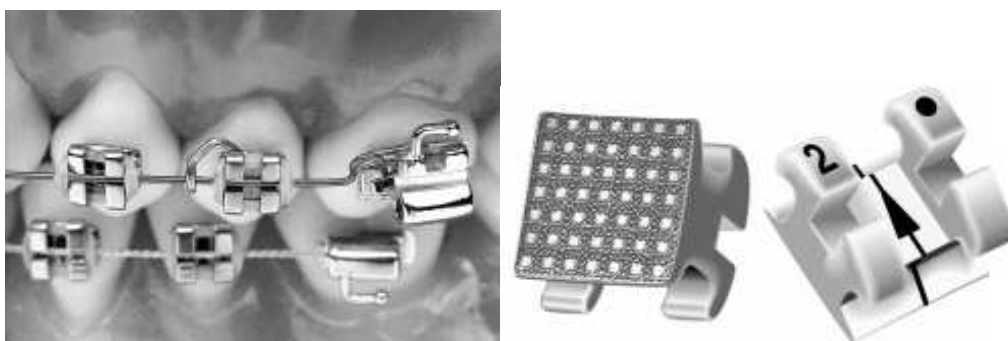
Επιπλέον, δεν υπάρχουν κλινικά ευρήματα γύρω από τη διάβρωση ότι η αποδέσμευση ιόντων τιτανίου λόγω φθοριδίων επάγει οποιαδήποτε ορατή μεταβολή του τιτανίου στην στοματική κοιλότητα. Ωστόσο, όσον αφορά ακολουθημένες θεραπείες κατά της τερηδόνας σε συνδυασμό με τις αποκαταστάσεις του τιτανίου, θα πρέπει ο οδοντίατρος να προστατεύει τις αποκαταστάσεις τιτανίου από την επαφή με ιόντα φθορίου. ακολουθείται κατά την τοπική εφαρμογή των πηκτωμάτων φθορίου ή υγρών.

22.3 Ορθοδοντική

Η ορθοδοντική ασχολείται με τη διόρθωση της σύγκλισης των δοντιών με μηχανικά ή λειτουργικά βοηθήματα και εργαλεία. Σήμερα χρησιμοποιείται καθαρό τιτάριο, για στερέωση λειτουργικών στοιχείων λόγω του χαμηλότερου βάρους και της αυξημένης αντοχής στη διάβρωση.



Εικόνα 52 α) Αφαιρούμενη ορθοδοντική συσκευή, β) βίδα διαστολής τιτανίου - (cp Ti1).



Εικόνα 53 Βάσεις και λεπτομέρειες αυτών (cpTi1

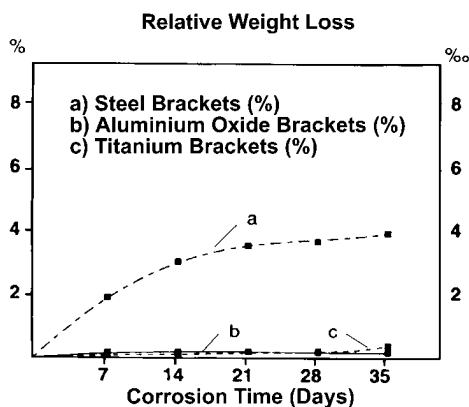
Για συρμάτινα στοιχεία τα κράματα τιτανίου είναι επίσης ιδιαίτερης σημασίας, διότι παρουσιάζουν ένα χαμηλότερο συντελεστή ελαστικότητας από τον ανοξείδωτο χάλυβα και υψηλότερη αντοχή από το καθαρό τιτάριο. Για τα β κράματα, μπορεί να επιτευχθεί με ψυχρή παραμόρφωση αντοχή εφελκυσμού

έως 1300 MPa. Λόγω της καλύτερης λειτουργικότητας των β κραμάτων, ακόμα και λεπτές διαμέτροι σύρματος μπορούν να παραχθούν. Εναλλακτικά, μπορεί να επιλεγεί καθαρό τιτάνιο βαθμού 4, για κατεργασία εν ψυχρώ που παρουσιάζουν παρόμοιες μηχανικές ιδιότητες. Επίσης, χρησιμοποιούνται σύρματα από κράματα με μνήμη σχήματος NiTi, λόγω της ψευδο-ελαστικής συμπεριφορά τους.

22.4 Προσθετική

Οδοντοπροσθετική είναι η ανοικοδόμηση της μάσησης, αισθητικής και φωνητικής λειτουργίας με την αντικατάσταση των ελλειπόντων δοντιών ή τμημάτων αυτών με προσθήκες. Τιτάνιο έχει χρησιμοποιηθεί για χυτά μέρη, καθώς και για τις στεφάνες και γέφυρες επενδεδυμένα με κεραμικά και οδοντοστοιχίες. Το τιτάνιο έχει χρησιμοποιηθεί στις χυτές οδοντικές προσθέσεις από το 1970. Υπάρχει εξοπλισμός διαθέσιμος για τη χύτευση του τιτανίου σε μονά και σε πολλαπλά καλούπια για την κατασκευή γεφυρών ή κορωνών, κατασκευές για την στήριξη μοσχευμάτων και μερική ή πλήρης βάση για τεχνητή οδοντοστοιχία.

Η πιο συχνά εφαρμοζόμενη επεξεργασία του τιτανίου είναι αυτή της χύτευσης ακριβείας.



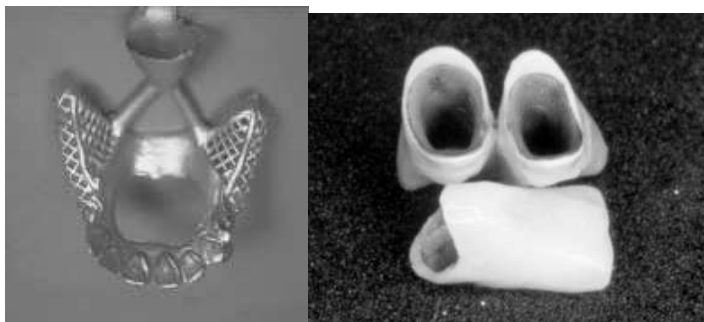
Σχήμα 66: Σχετική απώλεια βάρους σε μασέλες από α) χάλυβα β) αλουμίνιο γ) τιτάνιο

Για υπερδομές σε μασέλες τα χυτά τιτανίου είναι ισοδύναμα με τα χαλύβδινα εμφυτεύματα για τις ηλεκτροχημικές του ιδιότητες και μειώνει τον πιθανό κίνδυνο ηλεκτροχημικών φαινομένων και τις επιπτώσεις της διάβρωσης.

Επιπλέον, το τιτάνιο, διαθέτει εξαιρετικά οικονομικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τα κράματα χρυσού. Ως εκ τούτου, χαρακτηρίζεται ως το ιδανικό υλικό για τις συνδυασμένες, σταθερές και αφαιρούμενες αποκαταστάσεις.

Για τον ασθενή, το οικονομικό όφελος για μια τετραπλή γέφυρα (επενδεδυμένη με κεραμικά) είναι 225 ΕΥΡΩ; από το χαμηλότερο κόστος υλικών και μόνο, σε σύγκριση με μια αποκατάσταση με χρυσό. Σε σύγκριση με άλλα πορσελάνινα κράματα, αυτά του τιτανίου έχουν ένα εξαιρετικά χαμηλό συντελεστή θερμικής διαστολής. Απαιτείται ως εκ τούτου η χρήση προσαρμοσμένων κεραμικών για επικάλυψη. Το τιτάνιο είναι γνωστή για την οξείδωση σε υψηλές θερμοκρασίες

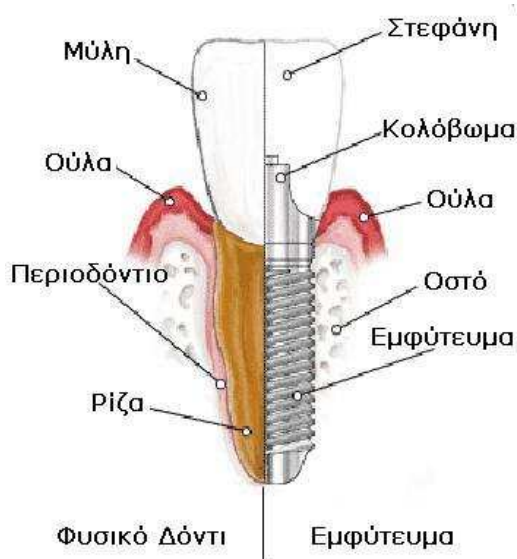
και την αύξηση του μεγέθους των κόκκων και εκτράχυνση της μικροδομής σε κοντά και πάνω θερμοκρασία β -μετάπτωσης στους 882 C. Ως εκ τούτου, η θερμοκρασία ψησίματος για τη σύντηξη πορσελάνης προς τιτάνιο περιορίζεται σε ένα μέγιστο των 800 C.



Εικόνα 54: ΑΡΙΣΤΕΡΑ χυτά τμήματα από , cpTi1 ΔΕΞΙΑ κορώνες ,από cpTi1 , επενδεδυμένες με TRICERAM

22.5 Οδοντικά εμφυτεύματα

Τα οδοντικά εμφυτεύματα είναι υποκατάστατα της ρίζας των δοντιών τα οποία εμφυτεύονται στο οστό των γνάθων και επιτελούν τη βιολογική λειτουργία ενός φυσικού δοντιού. Τα οδοντικά εμφυτεύματα είναι κατασκευασμένα από τιτάνιο. Το τιτάνιο είναι ένα μέταλλο ελαφρύ, με μεγάλη αναλογία αντοχής/βάρους, μικρό συντελεστή ελαστικότητας, εύκολο στην κατεργασία και στη διαμόρφωση. Όμως η κυριότερη ιδιότητα του τιτανίου είναι η άριστη βιοσυμβατότητα που εμφανίζει. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, το τιτάνιο αποτελεί το μέταλλο εκλογής για την κατασκευή οδοντικών -και όχι μόνο- εμφυτευμάτων εδώ και πάρα πολλές δεκαετίες. Τα οδοντικά εμφυτεύματα έχουν κυλινδρικό ή ριζομορφο σχήμα και κυκλοφορούν σε άλλοτε άλλο μήκος και εύρος, ώστε η διαδικασία της εμφύτευσης να μπορεί να εξατομικευθεί ανάλογα με τις ανατομικές και λειτουργικές απαιτήσεις κάθε περίπτωσης.



Σχήμα 67 Οδοντικό εμφύτευμα

22.6 Παραγωγικές διαδικασίες

22.6.1 Η χύτευση του τιτανίου στην οδοντιατρική

Έχουν αναπτυχθεί μεθοδολογίες για την τήξη οδοντικής πορσελάνης στο τιτάνιο για την κατασκευή κορώνων και γεφυρών, αλλά η επιλογή της οδοντικής πορσελάνης περιορίζεται από δύο κρίσιμους παράγοντες: η θερμοκρασία τήξης πορσελάνης πρέπει να είναι κάτω από 800°C για να αποφευχθεί η μετάβαση στην φάση α β, και ο συντελεστής της θερμικής διάχυσης της πορσελάνης πρέπει να ταιριάζει

με αυτόν του μετάλλου. Οι υψηλές θερμοκρασίες τήξης μπορούν επίσης να οδηγήσουν στον υπέρμετρο σχηματισμό οξειδίων ενώ μια πρόσφατη μελέτη έδειξε ότι η πορσελάνη που κήκε κάτω από την αδρανή ατμόσφαιρα οδηγεί σε βελτιωμένες συνδέσεις.

Επιπλέον, είναι δύσκολο να διατηρηθεί η συνοχή στις οδοντικές χυτεύσεις τιτανίου λόγω της εγγενούς φτωχής ικανότητας χύτευσης και λίγα εργαστήρια είναι σε θέση να την παρέχουν. Αν και το τιτάνιο είναι οικονομικό, βιοσυμβατό και διαθέσιμο, οι τεχνολογίες που είναι απαραίτητες για τη χύτευση, την κατεργασία, την ένωση και την επένδυση για αυτό το μέταλλο είναι σχετικά νέες και ακριβότερες από εκείνες που χρησιμοποιούνται για τα συμβατικά οδοντικά μέταλλα. Για αυτούς τους λόγους, η χρήση του τιτανίου για τις οδοντικές χυτεύσεις δεν έχει επικρατήσει στις εργαστηριακές και σε κλινικές πρακτικές.

Οι τεχνικές οι οποίες εφαρμόζονταν για τη χύτευση των κλασικών προσθετικών κραμάτων αποδείχθηκαν ανεπαρκής για το τιτάνιο, γεγονός που ανάγκασε τον έρευνα και τους κατασκευαστές να περάσουν σε νέες τεχνολογίες, να αναπτύξουν νέα υλικά και να εφαρμόσουν νέες τεχνικές για να ξεπεράσουν τα προβλήματα που ανέκυψαν. Έτσι αναπτύχθηκαν νέες συσκευές χύτευσης, νέα πυροχώματα, νέες τεχνικές τοποθέτησης αγωγών χύτευσης, νέες πορσελάνες και νέες τεχνικές ελέγχου της ποιότητας των χυτών.

22.6.2 Προβλήματα στη χύτευση

Οι ιδιαίτερες δυσκολίες τις οποίες παρουσιάζει το τιτάνιο κατά τη χύτευσή του, οφείλονται στον υψηλή θερμοκρασία τήξης του και στη μεγάλη χημική του συγγένεια με ένα σύνολο στοιχείων, κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οι θερμοκρασίες τήξης των παραδοσιακών κραμάτων χύτευσης τα οποία χρησιμοποιούνται, κυμαίνονται από τους 1100° C περίπου για τα κράματα πολυτίμων μετάλλων έως τους 1400° C περίπου για τα κράματα βασικών μετάλλων.

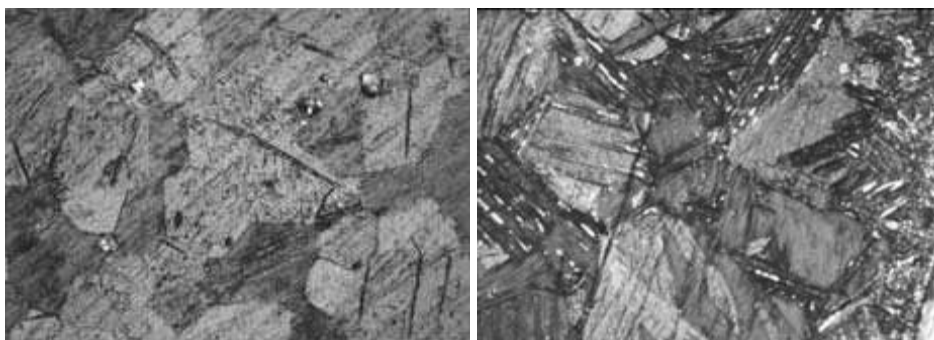
Το εμπορικά καθαρό τιτάνιο (CpTi) το οποίο χρησιμοποιείται για την κατασκευή χυτών οδοντιατρικών εργασιών, τήκεται στους 1700 °C περίπου. Η πραγματική θερμοκρασία του τήγματος κατά τη χύτευση είναι υψηλότερη κατά 100°C τουλάχιστον, ώστε να εξασφαλιστεί η πλήρης και ομοιομερής τήξη του μετάλλου και να αποφευχθεί ο κίνδυνος πρόωρης στερεοποίησης του κατά τη διάρκεια της χύτευσης..

Οι συσκευές χύτευσης για τα παραδοσιακά οδοντιατρικά κράματα οι οποίες πετύχαιναν τον τήξη του κράματος είτε με ηλεκτρικά επαγωγικά ρεύματα, είτε μέσω θερμαντικής φλόγας, δεν είχαν τη δυνατότητα να πετύχουν τις θερμοκρασίες αυτές. Για τον τήξη λοιπόν του τιτανίου, η απαιτούμενη υψηλή θερμοκρασία επετεύχθη με τη χρήση βολταϊκού τόξου.

22.6.3 Επιφανειακή οξείδωση

Το τιτάνιο παρουσιάζει μεγάλη χημική συγγένεια με το υδρογόνο, το άζωτο και κυρίως με το οξυγόνο με το οποίο ενώνεται εύκολα

Η μεγάλη χημική συγγένεια του τιτανίου, κυρίως με τα στοιχεία πυρίτιο, φώσφορο και οξυγόνο των πυροχωμάτων φωσφορικού τύπου, στην υψηλή θερμοκρασία τήξης του τιτανίου, έχει σαν αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας ανεπιθύμητης επιφανειακής ζώνης μόλυνσης, γνωστής και σαν α-case (Εικ. 1 και 2).



Εικόνα 55 επιφανειακή ζώνη μόλυνσης, α-case

Η ζώνη αυτή εκτείνεται σε βάθος 100-200μm από τον επιφάνεια του χυτού. Η παρουσία των προαναφερθέντων στοιχείων είτε με τη μορφή στερεών διαλυμάτων είτε με τη μορφή ενώσεων, προκαλεί αυξημένη ψαθυρότητα και σκληρότητα και μειωμένη αντοχή στη διάβρωση, ιδιότητες που κρίνονται αρνητικές για τον κατασκευή χυτών προσθετικών εργασιών.

Η ανάγκη της προστασίας του υλικού από την οξείδωση, οδήγησε στον κατασκευή νέων συσκευών χύτευσης, οι οποίες διαθέτουν έναν αεροστεγή θάλαμο μέσα στον οποίο γίνεται η τήξη, αφού αφαιρεθεί ο ατμοσφαιρικός αέρας και εισαχθεί ένα αδρανές αέριο.

22.6.4 Τήξη

Όπως ήδη επισημάνθηκε . μία από τις ιδιότητες του τιτανίου η οποία το διαφοροποιούσε από τα κλασικά οδοντιατρικά κράματα ήταν το πολύ υψηλό σημείο τήξης του. Αυτό πρακτικά σήμαινε ότι όλες οι διαθέσιμες συσκευές χύτευσης για τα παραδοσιακά οδοντιατρικά κράματα δεν μπορούσαν να ανταποκριθούν στη χύτευση του τιτανίου.

Η λύση δόθηκε με τη χρήση του βολταϊκού τόξου, αντί του φλόγιστρου ή των επαγωγικών ρευμάτων των συσκευών χύτευσης των παραδοσιακών οδοντιατρικών κραμάτων.

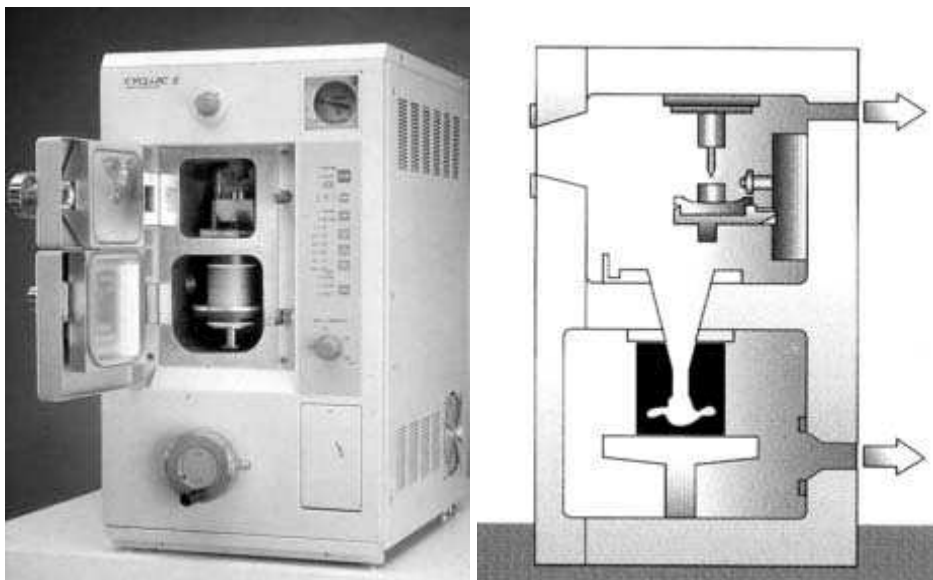
Η λειτουργία του βολταϊκού τόξου απαιτούσε την αντικατάσταση της παραδοσιακής μη αγωγίμης κεραμικής πυράντοχης υποδοχής με αγωγή, η οποία ταυτόχρονα να εξασφαλίζει την προστασία του χυτού τιτανίου από οποιαδήποτε μόλυνση. Σαν καταλληλότερο υλικό για την κατασκευή της υποδοχής θεωρήθηκε ο χαλκός. Το άλλο ηλεκτρόδιο αποτελείται από δύστηκτο βολφράμιο. Η τήξη επιτυγχάνεται από τη διέλευση του ισχυρού ηλεκτρικού ρεύματος του βολταϊκού τόξου μέσα από τη μάζα του τιτανίου.

22.6.5 Χρήση προστατευτικού αερίου

Ένα δεύτερο πρόβλημα αφορούσε στην ατμόσφαιρα μέσα στην οποία τήκεται το τιτάνιο. Όπως αναφέρθηκε ήδη, το τιτάνιο διαθέτει υψηλή χημική συγγένεια με το οξυγόνο και το άζωτο, στοιχεία τα οποία κυριαρχούν στο μίγμα του αέρα.

Η τήξη του τιτανίου λοιπόν είναι απαραίτητο να γίνει σε αδρανή ατμόσφαιρα. Σαν καταλληλότερο αέριο έχει επιλεγεί το αέριο αργόν. Για το σκοπό αυτό, οι συσκευές χύτευσης τιτανίου διαθέτουν ένα σύστημα τροφοδοσίας αερίου αργού, το οποίο ενεργοποιείται αυτόματα με τον έναρξη της διαδικασίας τήξης.

Συνήθως οι συσκευές αυτές αποτελούνται από δύο θαλάμους, το θάλαμο τήξης και το θάλαμο χύτευσης. Οι θάλαμοι επικοινωνούν μεταξύ τους με μία οπή στο κέντρο του χωρίσματος. Και οι δύο θάλαμοι είναι συνδεδεμένοι με σύστημα δημιουργίας κενού, ενώ ο θάλαμος τήξης είναι εφοδιασμένος και με τη διάταξη εισαγωγής του αδρανούς αερίου υπό πίεση .



Εικόνα 56 συσκευή χύτευσης τιτανίου δύο θαλάμων

Αρχικά, το σύστημα κενού αφαιρεί τον ατμοσφαιρικό αέρα και από τους δύο θαλάμους. Στο θάλαμο τήξης εισάγεται αδρανές αέριο και τίθεται σε λειτουργία το βολταϊκό τόξο.

Η προώθηση του τήγματος στις συσκευές του τύπου αυτού γίνεται με τη βαρύτητα.

Επιβάλλεται η άμεση πλήρωση του καλουπιού με το λειωμένο υλικό, γιατί οποιαδήποτε καθυστέρηση θα οδηγήσει σε πρόωρη στερεοποίηση του υλικού και απόφραξη της οδού τροφοδοσίας. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ατελών ή πορωδών χυτών.

Δυστυχώς φαίνεται μάλλον δύσκολη η αντιμετώπιση της προώθησης του αργού μαζί με το λειωμένο μέταλλο και επομένως η αποφυγή δημιουργίας πορωδούς στα χυτά .).

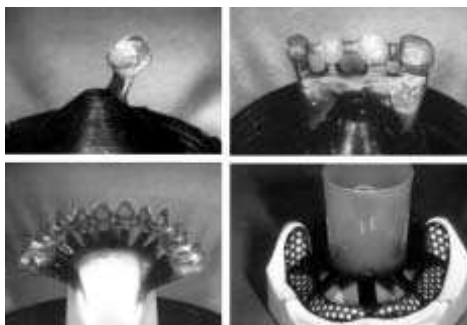


Εικόνα 57 Δημιουργία πορωδούς από το αργό

Ενώ η αδρανής ατμόσφαιρα αργού είναι επιβεβλημένη στο θάλαμο τήξης, η παρουσία του αερίου αυτού δεν είναι επιθυμητή μέσα στο καλούπι του χυτού.

22.6.6 Αγωγοί χύτευσης

Η γενική αρχή στους αγωγούς χύτευσης για το τιτάνιο είναι, ότι πρέπει να είναι ευρείς και κοντοί. Επίσης, θα πρέπει για κάθε μόριο τικ προσθετικής αποκατάστασης να υπάρχει και ο αντίστοιχος αγωγός χύτευσης (Εικ. 6).



Εικόνα 58 Αγωγοί χύτευσης

Οι αγωγοί χύτευσης πρέπει να κατασκευάζονται με διάμετρο διατομής 2-4mm τουλάχιστον και μήκος περίπου 2-5mm. Το πρόπλασμα πρέπει να τοποθετηθεί σε απόσταση 3-6mm από την ελεύθερη επιφάνεια του πυροχώματος για να είναι αποτελεσματικότερη η επίδραση του κενού του θαλάμου χύτευσης.

Μετά τη χύτευση και τον καθαρισμό των χυτών τιτανίου, είναι απαραίτητος ο ακτινογραφικός έλεγχος του μεταλλικού σκελετού.

Το τρίτο πρόβλημα στη χύτευση του τιτανίου, αποτελεί η περιορισμένη ποσότητα του μετάλλου (μέγιστο 40 γραμμάρια), η οποία είναι δυνατόν να τακεί με τις συσκευές αυτές. Δεδομένου μάλιστα ότι ένα σημαντικό ποσοστό του μετάλλου θα αναλωθεί στους αγωγούς χύτευσης και στον κώνο (έως και 25%), γίνεται κατανοητό ότι δεν είναι εύκολο με τις συσκευές αυτές να κατασκευαστούν εκτεταμένες προσθετικές αποκαταστάσεις. Σε τέτοιες περιπτώσεις, είτε πρέπει να υπολογισθεί ο όγκος της προς χύτευση εργασίας, είτε η εργασία να χυτευθεί κατά τμήματα και η ενοποίησή της να γίνει με τη συγκόλληση των επιμέρους χυτών.

22.6.7 Διαστολές - Ακρίβεια των χυτών

Μειονέκτημα της επένδυσης από μαγνησία, συγκριτικά με την επένδυση από φωσφορικό πυρόχωμα, είναι η μικρότερη διαστολή της η οποία επηρεάζει την ακρίβεια εφαρμογής των χυτών.

Τα πυροχώματα μαγνησίας δεν παρουσιάζουν διαστολή πήξης. Το σύνολο της διαστολής τους για τον αντιστροφή της συστολής τον οποία παρουσιάζει το λειωμένο τιτάνιο έως και τη στερεοποίηση του, προσφέρεται από τη θερμική διαστολή.

Η θερμική διαστολή του πυροχώματος ρυθμίζεται από τις αναλογίες υγρού - κόνεως των πυροχωμάτων, τις οποίες δίνουν λεπτομερώς οι κατασκευαστές.

Η προθέρμανση των καλουπιών από πυρόχωμα μαγνησίας γίνεται σε θερμοκρασία 800°C περίπου, ώστε να επιτελεθούν ορισμένες προκαθορισμένες αντιδράσεις οι οποίες επιτυγχάνουν τον επιθυμητή αντοχή και διαστολή του υλικού.

Η χύτευση γίνεται συνήθως σε θερμοκρασία καλουπιού κάτω των 650°C. Σε ορισμένες περιπτώσεις η χύτευση μπορεί να γίνει και σε πολύ ψυχρότερα καλούπια (350-450°C) ή ακόμη και σε καλούπια με θερμοκρασία περιβάλλοντος. Με τον τρόπο αυτό μειώνεται σημαντικά η αντίδραση του τιτανίου με το πυρόχωμα.

22.7 Συγκολλήσεις

Συγκολλήσεις τιτανίου σε πρόσθετα οδοντοιατρικής με laser

Η περιορισμένη ποσότητα του μετάλλου η οποία είναι δυνατόν να χυτευθεί από τις συσκευές χύτευσης του τιτανίου, και το αυξημένο πορώδες το οποίο παρουσιάζουν οι εκτεταμένες κυρίως χυτές

αποκαταστάσεις από τιτάνιο, επιβάλλουν συχνά τον τμηματική κατασκευή της αποκατάστασης και στη συνέχεια συγκόλληση των επί μέρους τμημάτων.

Λόγω της μεγάλης χημικής συγγένειας του τιτανίου με το οξυγόνο του ατμοσφαιρικού αέρα, η συγκόλλησή του με την κλασική μέθοδο του φλόγιστρου δεν είναι δυνατόν να εφαρμοσθεί. Η συγκόλληση του τιτανίου επιτυγχάνεται με ειδικές συσκευές, οι οποίες χρησιμοποιούν ακτίνες laser.



Εικόνα 59 Συγκόλληση με ακτίνες laser

Οι ακτίνες laser οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη συγκόλληση οδοντιατρικών κατασκευών, είναι ακτίνες υπέρυθρου φωτός με μήκος κύματος 1064nm. Οι ακτίνες εστιάζονται στο σημείο συγκόλλησης και προκαλούν αύξηση της θερμοκρασίας του μετάλλου τοπικά, η οποία κυμαίνεται μεταξύ των θερμοκρασιών τήξης και εξαέρωσης του μετάλλου. Η ενεργειακή πυκνότητα του φωτός laser είναι της τάξης των 800-1 000 KW/cm². Για να έχει κανείς μία σύγκριση του μεγέθους, αρκεί να λεχθεί ότι το ηλιακό φως φθάνει σε ενεργειακή πυκνότητα 0,5 KW/cm².

Η συγκόλληση με τις συσκευές αυτές επιτυγχάνεται με δύο τρόπους α) με αυτοσυγκόλληση ή σύντηξη και β) με τη βοήθεια κόλλησης.

22.7.1.1 Αυτοσυγκόλληση

Κατά τη μέθοδο της αυτοσυγκόλλησης, μέσω ενός οπτικού συστήματος το οποίο προστατεύεται από ειδικό φίλτρο, γίνεται η οπτική παρακολούθηση και η τοποθέτηση της περιοχής της συγκόλλησης στον πορεία της δέσμης των ακτίνων laser.

Οι συσκευές αυτές έχουν τη δυνατότητα να ελέγχουν τρεις παραμέτρους: την ισχύ των ακτίνων laser, τη διάμετρο της δέσμης και τη διάρκεια εκπομπής. Αυτές οι παράμετροι μαζί με τη δυνατότητα δημιουργίας μιας ασπίδας αερίου αργού το οποίο προστατεύει το μέταλλο από οξείδωση κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης, δίνουν τη δυνατότητα μεσολάβησης σύντομων διαστημάτων ψύξης μετά από κάθε εκπομπή laser, ώστε να αποφεύγεται η υπερθέρμανση της περιοχής της συγκόλλησης. Έτσι, η συγκόλληση είναι δυνατόν να εφαρμοσθεί σε πολύ περιορισμένη περιοχή του μετάλλου, με μεγάλη ακρίβεια χωρίς η θερμότητα να επεκταθεί στον υπόλοιπη μάζα του υλικού.

Κατά τη διαδικασία της αυτοσυγκόλλησης επιλέγεται η χρήση αρκετά υψηλής ενέργειας, ώστε να επιτευχθεί θερμοκρασία στον επιφάνεια του μετάλλου, η οποία φθάνει μέχρι τη θερμοκρασία εξαέρωσης. Με τον τρόπο αυτό δημιουργούνται τριχοειδή, τα οποία γεμίζουν από πλάσμα, το οποίο επιτρέπει στη δέσμη των ακτίνων να διεισδύσουν στο επιθυμητό βάθος σύντηξης.

22.7.1.2 Με κόλληση

Κατά τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται κόλληση υπό μορφή σύρματος . Ο σχισμοειδής χώρος της συγκόλλησης διαμορφώνεται σε σχήμα "V" και το σύρμα συντήκεται με τις επιφάνειες του μετάλλου σταδιακά, από το βάθος της κοιλότητας προς την επιφάνεια.

Το σύρμα του συγκολλητικού κράματος πρέπει να τοποθετείται έτσι, ώστε μόνο ένα μικρό μέρος του να δέχεται την ακτίνα laser, προκειμένου το μεγαλύτερο μέρος της φωτεινής δέσμης να φθάνει στην επιφάνεια συγκόλλησης του μετάλλου. Κατ' αυτόν τον τρόπο το άκρο του σύρματος τήκεται και ρέει υπό μορφή σταγόνων στις θερμές μεταλλικές επιφάνειες.

Οι μεταλλικές επιφάνειες, οι οποίες πρόκειται να συγκολληθούν πρέπει να έχουν υποστεί αμμοβόληση και να είναι απαλλαγμένες από ξένες ουσίες. Οι λείες και στιλπνές επιφάνειες αντανακλούν το φως του laser και μειώνουν την απόδοση της συσκευής, απορροφούν ενέργεια , σχηματίζουν ανεπιθύμητες ενώσεις και υποβαθμίζουν την αντοχή της συγκόλλησης.

22.8 Διαμόρφωση με κοπή

Για μερικά χρόνια τώρα , κορώνες τιτανίου και γέφυρες κατασκευάζονται με την κοπή από ένα κομμάτι μετάλλου ως εναλλακτική λύση στην χύτευση. Χρησιμοποιούνται μηχανές 4 και 5 αξόνων με ειδικά οδοντιατρικά συστήματα CAD/CAM . Ένας οπτικός σαρωτής λαμβάνει δεδομένα από το κύριο μοντέλο, το ίδιο το σχέδιο επιτυγχάνεται από το λογισμικό CAD , προσαρμοσμένο στις ειδικές απαιτήσεις της οδοντικής τεχνολογίας. Τα σχήματα και δείχνουν τμήματα που κατασκευάζονται με την τεχνική αυτή . Η διαδικασία ξεκινά από ράβδους ή πλάκες ανάλογα με το σύστημα που χρησιμοποιείται. Η απαιτούμενη επένδυση για ένα οδοντικό σύστημα CAD/CAM είναι περίπου 150000 € .Αυτό είναι ένα πολύ μεγάλο βάρος στους οικονομικούς πόρους ενός οδοντοτεχνικού εργαστήριου. Επιπλέον , τα όσα μπορούν να γίνουν στις οδοντιατρικές αποκαταστάσεις είναι περιορισμένα προς το παρόν και δεν μπορούν να συγκριθούν με τις δυνατότητες που παρέχει η οδοντιατρική τεχνολογία χύτευσης . Αυτοί είναι οι πιθανοί λόγοι για την επί του παρόντος περιορισμένη χρήση αυτής της τεχνολογίας .



ΜΕΡΟΣ ΤΡΙΤΟ

ΤΟ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ ΚΑΙ ΟΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 23^ο

23 ΔΙΟΞΕΙΔΙΟ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

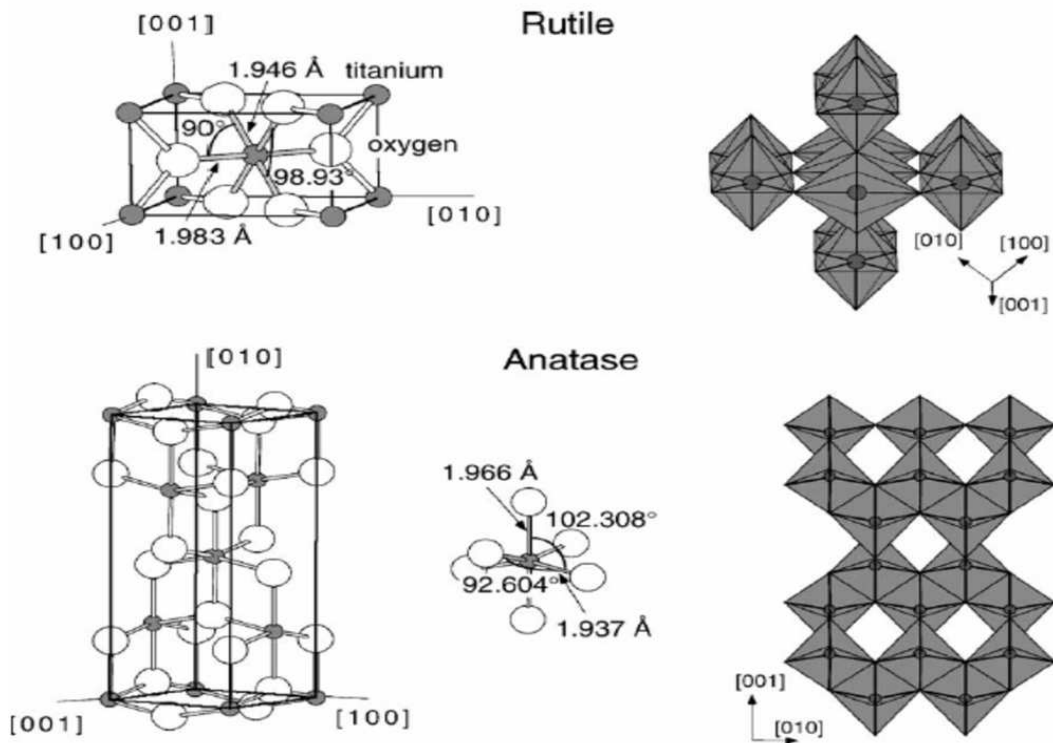
23.1 Προέλευση

Διοξείδιο του τιτανίου λαμβάνεται από μία σειρά μεταλλευμάτων που περιέχουν ιλμενίτη, ρουτίλιο, ανάταση και λευκόξενο. Μόνο ο ανάτασης και ρουτίλιο έχουν καλές χρωστικές ιδιότητες . Ωστόσο , το ρουτίλιο είναι θερμικά σταθερότερο από ό, τι ο ανάτασης . Τα περισσότερα πηγμένα διοξειδίου του τιτανίου , παράγονται είτε από ρουτίλιο είτε από ανάταση.

23.2 Δομή:

Το TiO_2 είναι ένας ημιαγωγός n τύπου εξαιτίας της ύπαρξης κενών θέσεων οξυγόνου στο πλέγμα του και εσωτερικών ιόντων τιτανίου (σε πιέσεις οξυγόνου κοντά στην ατμόσφαιρα επικρατούν οι κενές θέσεις οξυγόνου). Οι δυο κοινές κρυσταλλογραφικές δομές του TiO_2 είναι το ρουτίλιο (rutile) και ο ανάτασης (anatase), των οποίων οι κρύσταλλοι είναι τετραγωνικοί. Υπάρχει και η δομή του μπρουκίτη (brookite) με ορθορομβικούς κρυστάλλους, που όμως δεν είναι σταθερή σε θερμοκρασία δωματίου.

Οι κρύσταλλοι του TiO_2 αποτελούνται από οκταεδρικές ομάδες ανιόντων οξυγόνου γύρω από το κατιόν του τιτανίου, αλλά ο τρόπος με τον οποίο συνδέονται οι ομάδες μεταξύ τους είναι διαφορετικός στην κάθε μορφή.. Αυτές οι διαφορές στη δομή προκαλούν διαφορές στις πυκνότητες μάζας και στις ηλεκτρονικές δομές.



Σχήμα 68: Η δομή των κρυσταλλικών μορφών, ρουτιλίου και ανατάση, του TiO_2 . Οι τετραγωνικές μονάδες της δομής του ρουτιλίου έχουν διαστάσεις, $a=b=4.587 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$, και της δομής του ανατάση $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$. Και στις δυο δομές, ελαφρά διεστραμμένα οκτάεδρα είναι οι βασικές δομικές μονάδες. Τα μήκη των δεσμών και οι γωνίες των οκταεδρικά συντεταγμένων

Η δομή του ανατάση και του ρουτιλίου μπορεί να αποδοθεί από αλυσιδωτά TiO_6 οκτάεδρα. Οι δυο κρυσταλλικές δομές διαφέρουν τόσο στην παραμόρφωση όσο και στον τρόπο συναρμολόγησης των οκτάεδρων. Όπως φαίνεται από το σχήμα κάθε ιόν Ti^{4+} περιβάλλεται από ένα οκτάεδρο από έξι O^{2-} . Οι αποστάσεις Ti-Ti είναι μεγαλύτερες από του ρουτιλίου. Στη δομή του ρουτιλίου κάθε οκτάεδρο είναι σε επαφή με δέκα γειτονικά οκτάεδρα ενώ στον ανατάση με οκτώ. Αυτές οι διαφορές στην κρυσταλλική δομή προκαλούν διαφοροποιήσεις στην πυκνότητα της μάζας καθώς και στην ενεργειακή κατάσταση των δυο μορφών του TiO_2

23.3 Εισαγωγή στις χρήσεις και τις εφαρμογές του διοξειδίου του τιτανίου

Το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) έχει ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών.

Οι περισσότερες από τις πρακτικές εφαρμογές του TiO_2 προϋποθέτουν εναπόθεση του με διάφορους τρόπους σε διαφορετικά υλικά

Ορισμένες ιδιότητες, όπως ο υψηλός δείκτης οπτικής διάθλασης και διαφάνειας στο ορατό φάσμα και η υπερυδροφιλικότητα επιτρέπουν σειρά πρακτικών εφαρμογών.

Όταν χρησιμοποιείται σε ένα μείγμα με τσιμέντο, το TiO_2 μπορεί να αποσυνθέσει οργανικές και ανόργανες ακαθαρσίες που περιλαμβάνουν όχι μόνο το πετρέλαιο, τα σωματίδια, αιθάλης, αλλά και μικροοργανισμούς και ατμοσφαιρικούς ρύπους, καθώς και τις πιο κοινές και επιβλαβείς πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs).

Η παρασκευή φωτοκαταλυτικών πολυμερών είναι χρήσιμη για ένα ευρύ φάσμα σε εφαρμογές σε οικιακές συσκευές, την αυτοκινητοβιομηχανία, ηχομόνωση δρόμων και τέντες για εξωτερικούς χώρους. Διάφορες μέθοδοι χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία αυτών των υλικών.

Στα αυτοκαθαριζόμενα κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα επικαλυμμένα με ένα λεπτό διαφανές στρώμα του TiO_2 , η οργανική ύλη μπορεί να αποσυντίθεται, μαζί με τη μυρωδιά καπνού και τους παθογόνους μικροοργανισμούς. Τέτοια αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν για αθλητικά, στρατιωτικές στολές και μοκέτες.

Το πεδίο της φωτοκαταλυτικής δράσης στο χαρτί είναι πρωτοποριακό. Αξίζει να σημειωθεί ότι η παρουσία του TiO_2 βελτιώνει επίσης την αδιαφάνεια και τη λευκότητα του χαρτιού.

Μέταλλα όπως ο ανοξειδωτός χάλυβας, κράματα αλουμινίου, κλπ. μπορούν να ενεργοποιηθούν και διαμέσω του TiO_2 να παρουσιάζουν φωτοκαταλυτική δράση, επιφάνεια υπερυδροφιλικότητας και αντιβακτηριδιακή δραστηριότητα.

Η φωτοκατάλυση είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές και οικονομικά αποδοτικές τεχνολογίες καθαρισμού του αέρα και οι επιστήμονες εκτιμούν ότι θα μπορούσε να είναι η κύρια μέθοδος καθαρισμού του αέρα στο εγγύς μέλλον. Αυτή η μέθοδος έχει προσελκύσει την προσοχή της βιομηχανίας παραγωγής συσκευών κλιματισμού, με κύριο στόχο της τον καθαρισμό του αέρα στους εσωτερικούς χώρους των σπιτιών, νοσοκομείων, κτιρίων, αγροκτήματων, κ.λπ..

Από την απαρχή της εμπορικής παραγωγής στις αρχές του εικοστού αιώνα, χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία σε χρώματα, επιχρίσματα, αντιηλιακά, αλοιφές και οδοντόπαστα. Το TiO_2 θεωρείται προϊόν συνυφασμένο με την «ποιότητα της ζωής» με τη ζήτηση να επηρεάζεται από το ακαθάριστο εγχώριο προϊόν στις διάφορες περιοχές του κόσμου.

Τα πηγάδια του διοξειδίου του τιτανίου χρησιμοποιούνται για να προσδίδουν λευκότητα, φωτεινότητα και την αδιαφάνεια σε ένα ευρύ φάσμα των εφαρμογών. Έχει αξία ως πηγάδι χάρις στις λευκαντικές ιδιότητες του και την ικανότητα για αδιαφάνεια (που συνήθως αναφέρονται ως δυνατότητα κάλυψης).

Με την έλευση της νανοτεχνολογίας, τα νανოსύνθετα διοξειδίου του τιτανίου ($\text{NS} - \text{TiO}_2$) έχουν βρει επίσης μεγάλες εφαρμογές.

Στα επόμενα κεφάλαια θα γίνει εκτενέστερη αναφορά στις ιδιότητες του διοξειδίου του τιτανίου, καθώς και στις αντίστοιχες σημερινές εφαρμογές αλλά και τις έρευνες για μελλοντικές χρήσεις..

23.4 Το διοξείδιο του τιτανίου: διάκριση ως πιγμέντο ή νανουλικό

23.4.1 Πιγμέντα

Τα πιγμέντα TiO_2 παράγονται για να βελτιστοποιήσουν τη σκέδαση του ορατού φωτός και κατά συνέπεια την αδιαφάνεια. Αυτό απαιτεί ένα μέγεθος σωματιδίων περίπου το μισό του μήκους κύματος του φωτός δηλαδή το μισό των 400 - 700nm.

Τα πιγμέντα TiO_2 κατασκευάζονται έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί ο αριθμός των πρωτογενών σωματιδίων σε αυτό το εύρος μεγέθους (περίπου 200-350 nm). Ωστόσο, όπως αναμένεται, θα υπάρχει μία κατανομή των πρωτογενών σωματιδίων σε μεγέθη γύρω από την μέση τιμή και είναι πιθανό ότι ένα μικρό κλάσμα σωματιδίων θα είναι < 100 nm, και ως εκ τούτου καλύπτονται από τον ορισμό των νανოსωματιδίων κατά ISO (ISO / TC 229 σύστημα ονοματολογίας για τα νανοςωματίδια). Στην πράξη, όλα αυτά τα σωματίδια τείνουν να συσσωματώνονται στη κλίμακα μεγέθους των μικρομέτρων (μm).

Επίσης, απορροφά την υπεριώδη ακτινοβολία. Όταν πιγμέντο TiO_2 ενσωματώνεται σε ένα πολυμερές, ελαχιστοποιεί την αποδόμηση του συστήματος (ευθραυστότητα, το ξεθώριασμα και ρωγμές). Η κατεργασία της επιφάνειας του TiO_2 μπορεί να βελτιώσει περαιτέρω αυτή την ιδιότητα. Όταν χρησιμοποιείται σε βαφή ή ως επίστρωση, εξασφαλίζει την μακροζωία του χρώματος και τη συνέχιση της προστασίας του υποστρώματος.

Σε εξωτερικές εφαρμογές χρώματα που παρέχουν πιγμέντα TiO_2 οδηγούν σε σημαντική εξοικονόμηση ενέργειας σε ζεστές και τροπικές περιοχές με την ανάκλαση του φωτός , μειώνοντας έτσι την ανάγκη για κλιματισμό .

Το TiO_2 ως νανοϋλικό φαίνεται διαφανές , ενώ εξακολουθεί να παρέχει απορρόφηση στο υπεριώδες φως .

23.4.2 Νανουλικά

Τα (πολύ λεπτά) νανοϋλικά TiO_2 είναι διαφανή και πιο αποτελεσματικά ως UV απορροφητές ή φωτοκαταλύτες. Η απορρόφηση της UV ακτινοβολίας και η διαφάνεια επιτρέπουν την αποτελεσματική χρήση ως προστατευτικό συστατικό για αντιηλιακά .

Λόγω του μικρότερου μεγέθους των πρωτογενών σωματιδίων και του μεγαλύτερου εμβαδού ελεύθερης επιφανείας, το TiO_2 ως νανοϋλικό επιτρέπει την κατασκευή διαφόρων καταλυτών.

Τα νανουλικά TiO_2 είναι σχεδιασμένα για να έχουν την πρωτογενή σωματίδια μικρότερα από 100 nm προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι ιδιότητες που απορρέουν από αυτή τη κλίμακα μεγέθους.

Τα νανουλικά TiO_2 δεν χρησιμοποιούνται ως χρωστικά , δεδομένου ότι σε αυτά τα μεγέθη δεν προσδίδουν χρώμα ή αδιαφάνεια σε ένα προϊόν .

Τα πρωτογενή σωματίδια είναι ισχυρά συνδεδεμένα με χημικούς δεσμούς και σχηματίζουν συσσωματώματα τα οποία συσσωματώνονται περαιτέρω μέσω δεσμών δυνάμεων van der Waals για να σχηματίσουν σωματίδια στη κλίμακα μεγέθους των μικρομέτρων (μm).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 24^ο

24 ΠΙΓΜΕΝΤΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

24.1 Τα πιγμέντα ως χρωστική

Τα πιγμέντα διοξείδιο του τιτανίου είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη λευκή χρωστική λόγω της φωτεινότητας του και πολύ υψηλού δείκτη διάθλασης, τον οποίο ξεπερνούν λίγα άλλα υλικά. Περίπου 4,6 εκατομμύρια τόνοι πιγμάτων TiO_2 χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο σε όλο τον κόσμο, και ο αριθμός αυτός αναμένεται να αυξηθεί.

Όταν επιστρωθεί ως μια λεπτή μεμβράνη, ο δείκτης διάθλασης και το χρώμα του δημιουργούν μια εξαιρετική αντανάκλαστική επίστρωση για φίλτρα Bragg.

Το TiO_2 είναι επίσης ένα αποτελεσματικός αδιαφανοποιητής σε μορφή πύγματος, και χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία για την παροχή λευκότητας και αδιαφάνειας σε προϊόντα, όπως χρώματα, επιχρίσματα, πλαστικά, χαρτιά, μελάνια, τα τρόφιμα, τα φάρμακα (δηλαδή χάπια και δισκία) καθώς και στις περισσότερες οδοντόκρεμες. Στα χρώματα, η αδιαφάνεια βελτιώνεται με τη βέλτιστη διαστασιολόγηση των σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου.

Τα πύγματα χρησιμοποιούνται σε sparkly χρώματα, πλαστικά, φινιρίσματα και τα καλλυντικά περλέ. Σε αυτά, οι τεχνητές χρωστικές ουσίες περιέχουν σωματίδια που έχουν δύο ή περισσότερα στρώματα από διάφορα οξείδια - συχνά διοξείδιο του τιτανίου, οξείδιο του σιδήρου ή αλουμίνα - προκειμένου να έχουν λαμπερή, ιριδίζουσα ή περλέ εφέ.

Είναι, επίσης, δυνατή μια περιορισμένη αλλαγή χρώματος σε ορισμένες διαμορφώσεις ανάλογα με τον τρόπο και την γωνία με την οποία φωτίζεται το προϊόν και το πάχος του στρώματος οξειδίου στο σωματίδιο πιγμέντου. Ένα ή περισσότερα χρώματα εμφανίζονται με ανάκλαση, ενώ οι άλλες αποχρώσεις εμφανίζονται λόγω της παρεμβολής των διαφανών στρωμάτων διοξειδίου του τιτανίου.

Σε ορισμένα προϊόντα, η στρώση του διοξειδίου του τιτανίου δημιουργείται σε συνδυασμό με οξείδιο σιδήρου με πύρωση των αλάτων τιτανίου (θειικά, χλωρικά) περίπου στους 800°C ή με χρήση άλλων βιομηχανικών μεθόδων αποθήσεως, όπως η χημική εναπόθεση ατμών σε υποστρώματα.

Η ιριδίζουσα επίδραση σε αυτά τα σωματίδια οξειδίου του τιτανίου (το οποίο είναι εν μέρει μόνο φυσικά), σε αντίθεση με το αδιαφανές αποτέλεσμα που επιτυγχάνεται με τη συνηθισμένα πιγμέντα οξειδίου του τιτανίου που λαμβάνεται από ορυκτά, προκύπτει διότι λαμβάνουμε μόνο ένα στενό εύρος διαμέτρων σωματιδίων και οφείλεται αποκλειστικά στην σκέδαση.

Το διοξείδιο του τιτανίου έχει αποδειχθεί στατιστικά ότι αυξάνει τη λευκότητα του αποκορυφωμένου γάλακτος.

Σκόνη διοξειδίου του τιτανίου χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει τις λευκές γραμμές κάποιων γήπεδα τένις

24.2 Τα πιγμέντα διοξειδίου του τιτανίου στα καλλυντικά και προϊόντα φροντίδας του δέρματος

Στα καλλυντικά και τα προϊόντα φροντίδας του δέρματος, το διοξείδιο του τιτανίου χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία, αντηλιακό και ένα πυκνωτικό. Το διοξείδιο του τιτανίου παράγεται σε διάφορα μεγέθη σωματιδίων διασπείρεται μαζί με νερό ή έλαιο και παράγεται σε συγκεκριμένες συστάσεις (βαθμούς) για τη βιομηχανία καλλυντικών.

Το διοξείδιο του τιτανίου βρίσκεται σχεδόν σε κάθε αντηλιακό με ένα φυσικό αναστολέα, λόγω του υψηλού δείκτη διάθλασης, τις ικανότητες απορρόφησης της υπεριώδους ακτινοβολίας και την αντοχή του σε αποχρωματισμό κάτω από ισχυρό υπεριώδες φως. Αυτό το πλεονέκτημα αυξάνει τη σταθερότητα

και την ικανότητα να προστατεύει το δέρμα από την υπεριώδη ακτινοβολία του ήλιου. Χρησιμοποιούνται κυρίως νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου στις λοσιόν αντηλιακών , διότι διασκορπίζουν το ορατό φως λιγότερο από τα πιγμέντα του διοξειδίου του τιτανίου , ενώ εξακολουθούν να παρέχουν προστασία UV

Αντηλιακά σχεδιασμένο για βρέφη ή άτομα με ευαίσθητο δέρμα έχουν συχνά ως βάση το διοξείδιο του τιτανίου ή / και οξείδιο του ψευδαργύρου, καθώς προέρχονται από ορυκτά και θεωρείται ότι προκαλούν λιγότερο ερεθισμό του δέρματος από ό, τι άλλες ουσίες παρασκευασμένες χημικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 25°

25 ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΣΤΗ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ- ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ (NS - TiO₂)

25.1 Η έννοια της νανοτεχνολογίας

Η νανοτεχνολογία αναφέρεται στην επιστήμη και τεχνολογία που αναπτύσσονται σε κλίμακα ατόμων και μορίων. Ο όρος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και χρήση λειτουργικών δομών μεγέθους νανομέτρων, της τάξεως δηλαδή του 10⁻⁹ m. Το πεδίο της νανοτεχνολογίας μόλις πρόσφατα άρχισε να αναπτύσσεται ουσιαστικά και δεν είναι λίγες οι αναφορές στις ρηξικέλευθες δυνατότητες της νανοτεχνολογίας, δηλαδή στις δυνατότητες να έχει επιπτώσεις στις μεθόδους βιομηχανικής παραγωγής. Οι ιδιότητες των νέων υλικών που έχουν παραχθεί προσφέρουν στη νανοτεχνολογία τη δυνατότητα να δώσει λύσεις σε πολλά από τα υπάρχοντα προβλήματα σε διαφορετικούς τομείς.

Η πρόοδος που έχει σημειωθεί στη νανοτεχνολογία είναι πολύ μεγάλη, κι αυτό γιατί εκτός από το μικρό χρονικό διάστημα που υφίσταται το αντικείμενο μελέτης υπάρχει και μεγάλος παγκόσμιος ανταγωνισμός. Έχουν επενδυθεί πολλά κονδύλια σε προγράμματα με νανοεπιστήμες, από τα μέσα της δεκαετίας του '90. Πλέον υπάρχει ένα σημαντικό υπόβαθρο και στέρεες βάσεις γνώσεων που επιτρέπουν στις βιομηχανίες να τις εκμεταλλευτούν για την ανάπτυξη νέων προϊόντων και διεργασιών. Υπολείπεται να αφομοιωθούν αυτές και από το σύνολο της κοινωνίας, ώστε να αποκομίσουν όλοι τα οφέλη της νέας τεχνολογίας .

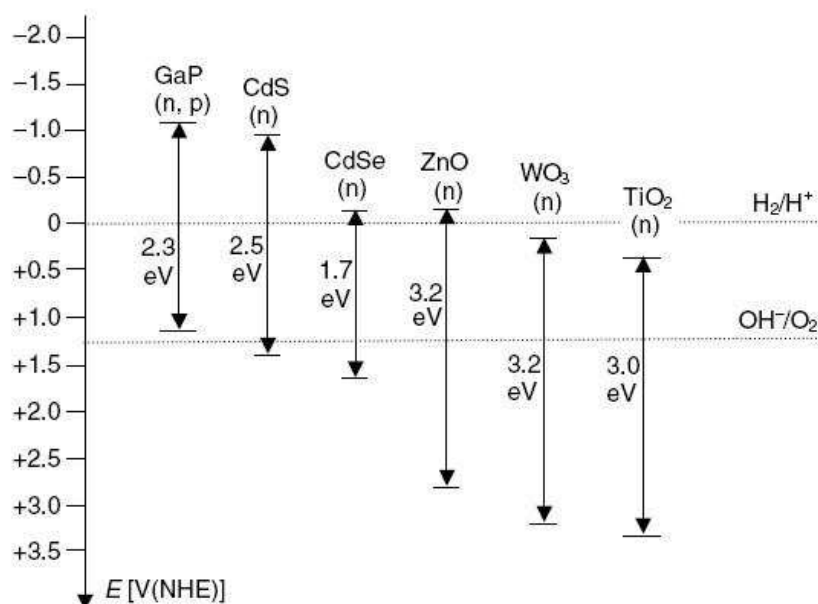
25.2 Χρήσεις νανοσύνθετων διοξειδίου του τιτανίου (NS - TiO₂) .

Στον παρακάτω πίνακα δίδεται συνοπτικά μια εικόνα τομέων όπου χρησιμοποιούνται τα νανοσύνθετα του διοξειδίου του τιτανίου (NS - TiO₂) . που παρουσιάζονται σε επόμενο κεφάλαιο.

Πίνακας 29 Παράδειγμα εφαρμογής νανοσύνθετων του διοξειδίου του τιτανίου

Φωτοβολταϊκά κύτταρα	ευαίσθητοποιημένα ηλιακά κύτταρα
παραγωγή υδρογόνου	Φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού Η παραγωγή υδρογόνου από φυσικό θαλασσινό νερό Ξεχωριστή έκλυση H ₂ και O ₂ από το νερό κάτω από ακτινοβολία ορατού φωτός
Αποθήκευση υδρογόνου	Αναστρέψιμη αποθήκευση H ₂ σε συστοιχίες νανοσωλήνων TiO ₂
αισθητήρες	Τηλεπισκόπηση υγρασίας, σε πτητικές οργανικές ενώσεις, αμμωνία , οξυγόνο Παρακολούθηση χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), Αισθητήρας σε κινητήρα για τον έλεγχο με σπινθήρα ανάφλεξης
Μπαταρίες	Μπαταρία ιόντων λιθίου επαναφορτιζόμενη μπαταρία Polyaniline/TiO ₂ σύνθετου

Καρκίνος πρόληψη και θεραπεία	Ελεγχόμενης απελευθέρωσης φαρμάκου Δοχείο με τεμοζολομίδη (TMZ) Φωτοκαταλυτική Θεραπεία του καρκίνου -Cell
Αυτοκαθαρισμός	αντιβακτηριακή και δραστηριότητα αυτοκαθαρισμού Υλικά για κατοικίες και κτίρια γραφείων Οδικές κατασκευών, των οχημάτων , τα νοσοκομεία , τον καθαρισμό του αέρα Αυτοκαθαριζόμενο γυαλί ,
Κατάλυση	Μεθανόλη οξείδωση του μονοξειδίου του αζώτου από νανοσύνθετα TiO_2 -Au επεξεργασία υγρών λυμάτων

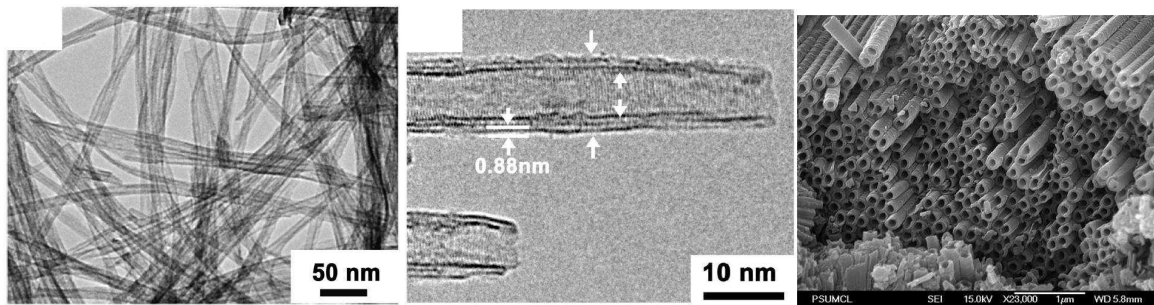


Σχήμα 69 Θέση και πλάτος της ζώνης ενέργειας TiO_2 και διάφορων άλλων χρησιμοποιούμενων ημιαγωγών σε σχέση με την ηλεκτροχημική κλίμακα (NHE: πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου)

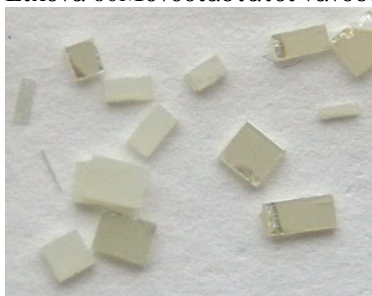
25.3 Μέθοδοι παραγωγής νανοσωλήνων τιτανίου

Τα νανοϋλικά κυρίως τα τελευταία χρόνια έχουν τραβήξει την προσοχή όλων των ερευνητών, λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων που τα χαρακτηρίζουν αλλά και των ποικίλων εφαρμογών που παρουσιάζουν. Οι μονοδιάστατες νανοδομές όπως είναι οι νανοκουκίδες, οι νανοσωλήνες, οι νανοϊνες, οι νανοκορδέλες και τα νανοςύρματα, αναμένεται να παίξουν σημαντικό ρόλο στην κατασκευή λειτουργικών νανosuσκευών. Οι νανοσωλήνες του τιτανίου (Titanium Nano Tubes- TNT) είναι από τις νεότερες κατασκευές στο φάσμα των νανοδομών. Από τα χαρακτηριστικά της παραγωγής του είναι ότι συντίθεται από μια χαμηλής θερμοκρασίας χημική μέθοδο για να δημιουργηθεί ο ανοιχτός μορφολογικά νανοσωλήνας που έχει 8-10 και 5-7nm εξωτερική και αντίστοιχη εσωτερική διάμετρο. Το μέγεθος της δομής καθώς και οι ημιαγωγίμες ιδιότητες του υλικού καθιστούν τους νανοσωλήνες τιτανίου από τους πιο ενδιαφέροντες και υποσχόμενους σε μελλοντικές εφαρμογές. Στην εικόνα παρακάτω απεικονίζεται TNT όπως φαίνεται από μικροσκόπιο. Στις μέρες μας παρουσιάζεται έντονο ενδιαφέρον στις νανοδομές

από TiO_2 , οι οποίες έχουν πολλές εφαρμογές όπως σε αισθητήρες αερίων, σε βιοσυμβατά υλικά, φωτοβολταϊκά, και φωτοκαταλυτικά υλικά.



Εικόνα 60 Μονοδιάστατοι νανοσωλήνες TiO_2



Εικόνα 61 Συνθετικοί μονοκρύσταλλοι από TiO_2

25.3.1 Πρώτες ύλες

Οι TNT συντίθενται κατά τη χημική αντίδραση ενός αλκαλικού διαλύματος. Ως πηγή τιτανίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορα υλικά και να παραχθεί τελικώς μια δομή νανοσωλήνα όπως:

anatase TiO_2 , lepidocrocite $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_4$ ($x \sim 0.7$, $_$: vacancy), $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$, $(\text{OH})_2/\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2/\text{Na}_x\text{H}_{2-x}\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{H}_2\text{O})$, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ (H_2O).

Αξίζει να σημειωθεί ότι από την ανακύλιση μέχρι το στάδιο παραγωγής που έχουμε φτάσει σήμερα, το οποίο εξελίσσεται ακόμη, έχει περάσει μια σειρά ετών.

25.3.2 Μέθοδοι σύνθεσης

Γενικά, υπάρχουν τρεις μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή νανοσωλήνων TiO_2 :

25.3.2.1 Σύνθεση με μήτρα

Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιεί τις μορφολογικές ιδιότητες γνωστών και χαρακτηρισμένων υλικών, τα οποία αποτελούν τη μήτρα, για τη σύνθεση υλικών με παρόμοια μορφολογία με αντιδράσεις εναπόθεσης ή διάλυσης. Η προετοιμασία νανοσωλήνων TiO_2 με αυτή τη μέθοδο περιλαμβάνει την ελεγχόμενη sol-gel υδρόλυση διαλυμάτων που περιέχουν μείγματα τιτανίου, παρουσία υποστρώματος, ενώ ακολουθεί πολυμερισμός του TiO_2 στα αυτοσυγκροτούμενα μόρια του υποστρώματος ή εναπόθεση του TiO_2 στην επιφάνεια του συσσωματώματος της μήτρας. Στη συνέχεια πραγματοποιείται επιλεκτική αφαίρεση του υποστρώματος και θερμική κατεργασία του δείγματος. Μετά την θέρμανση στους 500°C , η κρυσταλλική δομή των νανοσωλήνων TiO_2 που παρήχθησαν είναι αυτή του ανατάση. Οι σωλήνες έχουν διαφορετική μέση εσωτερική διάμετρο ανάλογα με το είδος του υποστρώματος και η ειδική τους επιφάνεια δεν είναι πολύ μεγάλη.

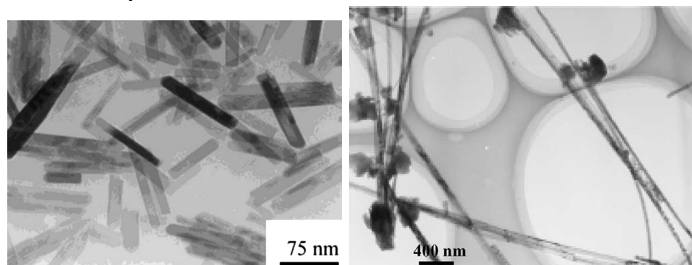
Το σύνηθες υλικό που χρησιμοποιείται ως μήτρα για την προετοιμασία TiO_2 νανοσωλήνων είναι η πορώδης αλουμίνα (Al_2O_3) η οποία παράγεται από την ανοδίωση φύλλων αλουμινίου. Η εσωτερική επιφάνεια των κυλινδρικών πόρων της ανοδιωμένης αλουμίνας χρησιμοποιείται για την εναπόθεση λεπτών φιλμ TiO_2 από διάφορα πρόδρομα υλικά. Μετά από επιλεκτική αφαίρεση της αλουμίνας, η εξωτερική διάμετρος των TiO_2 κοίλων ινών ανταποκρίνεται στη διάμετρο των πόρων της αλουμίνας. Η εσωτερική διάμετρος των νανοσωλήνων TiO_2 εξαρτάται από τις παραμέτρους της σύνθεσης και το πάχος του τοιχώματος.

Μειονέκτημα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος των υλικών αφού στις περισσότερες περιπτώσεις το υπόστρωμα καταστρέφεται μετά τη σύνθεση. Επίσης είναι σημαντικό να υπάρχει μεγάλη καθαρότητα στην επιφάνεια ώστε να διασφαλιστεί η καλή εφαρμογή μεταξύ υποστρώματος και επικάλυψης

25.3.2.2 Υδροθερμική μέθοδος

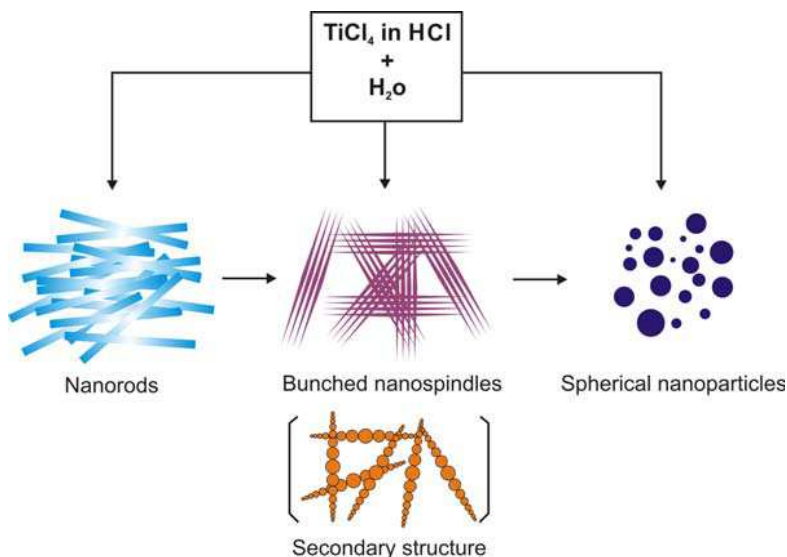
Η υδροθερμική μέθοδος είναι ένας απλός τρόπος παρασκευής νανοσωλήνων, ωστόσο η μέθοδος αυτή δεν μπορεί να εξασφαλίσει την πλήρη ευθυγράμμιση τους. Επιπλέον, η μέθοδος αυτή παράγει μόνο πρωτονιωμένους νανοσωλήνες τιτανίου ($\text{H}_2\text{mTiO}_{2n+m}$) και όχι TiO_2 .

Με έλεγχο των συνθηκών παρασκευής δίνεται η δυνατότητα σχηματισμού νανοσωλήνων με εσωτερική διάμετρο από 20 έως 250 nm και πάχος τοιχώματος από 5 έως 35 nm ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει μέχρι τα εκατοντάδες μικρά. Η μία άκρη του σωλήνα είναι πάντα ανοιχτή ενώ η άλλη που βρίσκεται σε επαφή με το φύλλο τιτανίου είναι πάντα κλειστή. Αμέσως μετά την ανοδίωση οι νανοσωλήνες έχουν άμορφη κρυσταλλική δομή. Μετά τη θερμική τους κατεργασία σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 400°C , αναπτύσσεται μικτή κρυσταλλική φάση ανατάση-ρουτιλίου. Σε αντίθεση με τεχνικές σύνθεσης με μήτρα οι νανοσωλήνες TiO_2 που παρασκευάζονται με ανοδίωση δεν διαχωρίζονται μεταξύ τους με συστηματικό τρόπο και έτσι δεν έχουν καλά αναπτυγμένες εσοχές μεταξύ των σωλήνων



Εικόνα 62. ΑΡΙΣΤΕΡΑ νανοσωλήνες παρασκευασμένοι με την υδροθερμική μέθοδο ΔΕΞΙΑ νανοσύρματα

Τα μειονεκτήματα που προκύπτουν από τη μέθοδο αυτή, περιορίζουν τις περαιτέρω ηλεκτρικές εφαρμογές σε νανοσυσκευές. Το 1999 αναφέρθηκε ότι πορώδης νανοδομές TiO_2 θα μπορούσαν να κατασκευαστούν με ηλεκτροχημική ανοδίωση ενός φύλλου Ti από έναν όξινο ηλεκτρολύτη που περιέχει ένα μικρό ποσό υδροφθορικού οξέος (HF). Από τότε, πολλές ερευνητικές ομάδες έχουν δώσει ιδιαίτερη προσοχή σε αυτόν τον τομέα, γιατί η ανοδίωση βοηθάει στην εύκολη παρασκευή αλλά και άποψη κατακόρυφη ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων.



Σχήμα 70 Εικονογραφική αναπαράσταση των μορφολογικών μετασχηματισμών υπό ελεγχόμενες συνθήκες κατά την υδροθερμική σύνθεση

25.3.3 Ηλεκτροχημική σύνθεση (ανοδίωση ενός φύλλου Ti, ATO)

Μέχρι στιγμής, υπάρχουν τρεις γενιές νανοσωλήνων διοξειδίου του τιτανίου και έχουν παραχθεί με την μέθοδο της ανοδίωσης (ATO). Στην πρώτη γενιά, οι νανοσωλήνες TiO₂ είχαν κατασκευαστεί σε υδατικά διαλύματα υδροφθορικού οξέος. Κάποια άλλα ανόργανα οξέα και ενώσεις φθορίου, όπως τα H₃PO₄ / NaF, NH₄F/(NH₄)₂SO₄, και Na₂SO₄/NaF, έχουν χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατα του δηλητηριώδους HF. Λόγω του ταχύτατου ρυθμού χημικής διάλυσης, το μήκος των νανοσωλήνων που λαμβάνονται περιοριζόταν στα 500 nm. Οι χαμηλές αποδώσεις των σωλήνων δεν θα μπορούσαν να ικανοποιήσουν τις απαιτήσεις για σύγχρονες εφαρμογές. Προσαρμόζοντας το pH των διάφορων ηλεκτρολυτών, κατασκευάστηκε η δεύτερη γενιά νανοσωλήνων (ATO) με αποτέλεσμα να παρατηρηθεί μια σχετική αύξηση του μήκους των σωλήνων της τάξης των μερικών μικρομέτρων. Για την εύκολη παρασκευή δεκάδων ακόμα και εκατοντάδων τρίτης γενιάς νανοσωλήνων μήκους μερικών μικρομέτρων, χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρολύτες πολύ μικρής περιεκτικότητας σε νερό, όπως για παράδειγμα η παχύρρευστη γλυκερίνη ή ηλεκτρολύτες αιθυλενογλυκόλης. Ωστόσο, οι νανοσωλήνες αυτοί αναπτύσσονταν μέσα σε ένα υπόστρωμα TiO₂ που έχει δημιουργηθεί πάνω στην επιφάνεια του Τιτανίου. Πρόσφατα, πολλές ομάδες προσπάθησαν να παρασκευάσουν καλά οργανωμένους νανοσωλήνες TiO₂ αλλά ελεύθερης διάταξης. Πρώτος ο Jan M. Macak και οι συνεργάτες του κατασκεύασαν νανοσωλήνες μέσα σε ένα στρώμα TiO₂ με επιλεκτική διάλυση του υποστρώματος Ti, ασκώντας μια ροή συνεχούς τάσης όπου στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία ως φωτοκαταλυτικά μικροαντιδραστήρια. Αυτή η μέθοδος δεν ήταν μόνο μια επίπονη διαδικασία, η οποία λάμβανε περισσότερες από 10 ώρες, αλλά γίνονταν χρήση ενός τοξικού διαλύματος μεθανόλης με βρώμιο. Στη συνέχεια, ο Wang et al. βελτιστοποίησε το διάλυμα αυτό χρησιμοποιώντας καθαρή μεθανόλη για να αποφυλλώσει το στρώμα μεταξύ της μεμβράνης και του φύλλου Ti.

Ο Paulose et al. περιέγραψε μια διαδικασία στην οποία συμπεριέλαβε μία πολύ σημαντική μέθοδο ξήρανσης με την οποία, τα διάφορα υμένα στην επιφάνεια των νανοσωλήνων να μπορούν να μετατραπούν σε μεμβράνες. Αυτή η μέθοδος εφαρμόστηκε για τον έλεγχο της διάχυσης της κόκκινης φαινόλης. Πιο πρόσφατα, ο Park et al. ανέφερε την προετοιμασία της μεμβράνης αυτής, βυθίζοντας ένα φύλλο Ti σε ένα υδατικό διάλυμα για περίπου μια ώρα.

Ωστόσο, τα στρώματα αυτά που αναπτύσσονταν πάνω στην επιφάνεια του πάντα καλύπτονταν από συστάδες νανοσωλήνων ή νανοσυρμάτων TiO₂. Σε διάφορους άλλους τρόπους κατεργασίας, όπως η

κατεργασία με υπερήχους ή η άλεση Al_2O_3 , χρειάζονται αρκετές επαναλήψεις για να διασφαλιστεί η πλήρης απομάκρυνση της επιφανειακής στιβάδας στα νανοσύρματα. Αυτές οι διαδικασίες μπορεί να οδηγήσουν στο ράγισμα της μεμβράνης. Έτσι, για να καταλήξουν με μεμβράνες όπου αποτελούνταν από μία καθαρή επιφάνεια νανοσωλήνων σε επιθυμητά μήκη, ο Meng et al, εισήγαγε μια απλή και ασφαλή μέθοδο για την επίτευξη μεγάλης κλίμακας, αυτο-οργανώμενων, ελεύθερης διάταξης και ελεγχόμενου μήκους μεμβρανών νανοσωλήνων ΑΤΟ, με τη χρήση υποστρώματος. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, πολλές διεργασίες ανοδίωσης πραγματοποιήθηκαν σε διάλυμα 0,3% κ.β. $\text{NH}_4\text{F}/2 \text{ v\% H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ σε 50V. Μεγάλης κλίμακας μεμβράνες από νανοσωλήνες ΑΤΟ ελήφθησαν με τη χρήση πλάκας ηλεκτροδίων γραφίτη αντί ενός σύρματος ηλεκτρόδιου από Pt υπο σταθερή τάση. Χρησιμοποιώντας 30 nm πάχος στρώσης ως διαμορφωμένο υπόστρωμα τιτανίου που λαμβάνεται μετά την αφαίρεση του στρώματος ΑΤΟ, έδωσε στις μεμβράνες TiO_2 μια καθαρή επιφάνεια. Με αυτή τη μέθοδο ανακύκλωσης, θα μπορούσαμε να πάρουμε το επιθυμητό μήκος, ως συνάρτηση του χρόνου ανοδίωσης, των μεμβρανών νανοσωλήνων οξειδίου του τιτανίου με καθαρές επιφάνειες

25.3.4 Μέγεθος νανοσωλήνων

Η ρύθμιση του μεγέθους των TNTs είναι από τις βασικότερες ιδιότητες και έχει προσελκύσει την προσοχή επιστημόνων. Με την υδροθερμική μέθοδο μπορούμε να παρασκευάσουμε TNTs διαφόρου μήκους και πάχους λόγω των επικροτούμενων συνθηκών κατά την διαδικασία, κι επιπλέον η δυνατότητα χρήσης του καθαρού τιτανίου σαν πρώτη ύλη μειώνει το κόστος παραγωγής .

25.3.4.1 Συγκριτικά πλεονεκτήματα

Κατά την τελευταία δεκαετία οι μονοδιάστατες ημιαγωγικές νανοδομές οξειδίων (TiO_2 , ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , V_2O_5), όπως οι νανοσωλήνες, οι νανοζώνες, τα νανοκαλώδια και οι νανοράβδοι, έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον κυρίως λόγω των μοναδικών φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους που οφείλονται στη μονοδιάστατη δομή τους στη νανοκλίμακα. Οι τιτανιούχοι νανοσωλήνες, νανοζώνες, νανοκαλώδια και νανοράβδοι ενδιαφέρουν όχι μόνο επειδή έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών αλλά και επειδή η παραγωγή τους είναι συχνά ευκολότερη από εκείνη των νανουλικών άνθρακα. Τα νανοκρυσταλλικά υλικά τιτανίας με μονοδιάστατη μορφολογία συγκρινόμενα με τα νανοσωματίδια ενίοτε διαθέτουν σημαντικά πλεονεκτήματα:

- Υψηλότερο λόγο επιφάνειας/όγκου
- Μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια που αυξάνει την απόδοση σε ετερογενείς διαδικασίες
- Καλύτερη κρυσταλλική δομή που μπορεί να μειώσει την επανασύνδεση των φωτοπαραγόμενων φορέων
- Ελεγχόμενο πορώδες και ανοιχτή μορφολογία που καθιστά δυνατή την ιοντοανταλλαγή και
- Η 1D διάσταση μπορεί να λειτουργήσει ως κανάλι για τη μεταφορά ηλεκτρονίων.

Συμπερασματικά οι νανοσωλήνες τιτανίας συνδυάζουν τις ιδιότητες των συμβατικών TiO_2 νανουλικών με τις ιδιότητες των πολυστρωματικών τιτανιτών.

25.4 Τιτανίτες

25.4.1 Σύνθεση

Η αλκαλική υδροθερμική κατεργασία προτάθηκε από τον Kasuga το 1998 . Η διαδικασία περιλάμβανε την προσθήκη μιας πρόδρομης ποσότητας TiO_2 με αλκαλικό διάλυμα και την σφράγιση τους σε αυτόκλειστο από ανοξειδωτο χάλυβα με επένδυση από τεφλόν, ενώ θερμαίνονταν σε υψηλές θερμοκρασίες για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Στην αρχική αυτή έρευνα , σκόνη TiO_2 κρυσταλλικής δομής ανατάση, αναμείχθηκε με NaOH σε συγκεντρώσεις 2,5 , 5, 10 και 20 M. Στη συνέχεια τα μείγματα θερμάνθηκαν σε θερμοκρασίες 20, 60 και 110 C° για 20 ώρες. Οι προκύπτουσες σκόνες εκπλύθηκαν με διάλυμα HCl 0.1 M και απιονισμένο νερό πριν ξηρανθούν. Το αποτέλεσμα ήταν σκόνες με βελονοειδή μορφή και σταθερές διαστάσεις, με διάμετρο περίπου 8 nm και μήκος περίπου 100 nm.

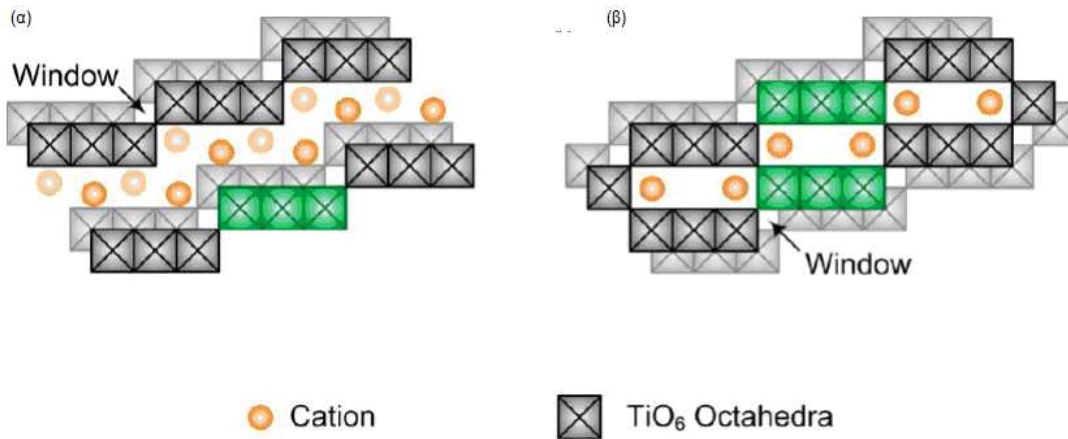
Το 1999 ο Kasuga et al. επιβεβαίωσε την ικανότητα αναπαραγωγής της μεθόδου όταν χρησιμοποίησε σκόνη TiO_2 δομής ανατάση- ρουτιλίου , σαν αρχικό υλικό και πήρε παρόμοια αποτελέσματα με αυτά της αρχικής μελέτης.

25.4.2 Κρυσταλλική δομή

Ο ακριβής προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής των νανοσωλήνων τιτανίας δεν έχει ακόμα ολοκληρωθεί λόγω εγγενών δυσκολιών που τίθενται από τις νανοδομές όπως το μικρό κρυσταλλικό τους μέγεθος και το τύλιγμα των νανοδομών γύρω από ένα συγκεκριμένο κρυσταλλογραφικό άξονα, με αποτέλεσμα τη διεύρυνση των σημείων περίθλασης (diffraction spots). Το μικρό βάρος των ατόμων υδρογόνου επίσης δημιουργεί δυσκολίες στον εντοπισμό της ακριβούς τους θέσης και του πληθυσμού τους μέσα στον κρύσταλλο . Αρκετές πιθανές κρυσταλλικές δομές έχουν προταθεί μεταξύ αυτών : μονοκλινής τριτιτανίτες $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ή τετρατιτανίτες $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_7$ ορθορομβικοί τιτανίτες $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$ ή $(\text{H}_{4x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$, μονοκλινές TiO-B καθώς επίσης και τετραγωνικός ανατάσης . Πρόσφατα πιο εξελιγμένες κρυσταλλογραφικές μετρήσεις έδειξαν ότι η τρισδιάστατη δομή υλικών TiO_2 με μορφή νανοσωλήνων που έχουν παραχθεί με την υδροθερμική μέθοδο μπορούν να ερμηνευθούν ως μια διάταξη από TiO_6 οκτάεδρα σε κυματοειδή στρώματα. Η ακριβής διευθέτηση των οκτάεδρων μπορεί να εξαρτάται από τη μορφολογία των νανοδομών και την ενθυλάκωση νερού ή ιόντων νατρίου. Μια γενική προσέγγιση ως προς τη χημική σύνθεση των νανοσωλήνων κατά την υδροθερμική κατεργασία έχει ως εξής: με πρόδρομο υλικό το TiO_2 και την εν θερμώ κατεργασία με NaOH σχηματίζονται νανοσωλήνες της μορφής $\text{Na}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$. Μετά την έκπλυση με HCl οι νανοσωλήνες έχουν τύπο $\text{H}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$. Με θέρμανση ως τους 400 °C εμφανίζεται η δομή TiO-B ενώ με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας επανέρχεται η δομή του ανατάση.

Η ακριβής κρυσταλλική δομή των νανοσωλήνων τιτανίας είναι ακόμα αντικείμενο συστηματικών ερευνών. Θα μπορούσε όμως να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι όλες οι προτεινόμενες δομές έχουν αρκετά κοινά χαρακτηριστικά, όπως :

- μια καλά καθορισμένη δομή του τοιχώματος σε επίπεδα με σχετικά μεγάλη απόσταση μεταξύ τους περίπου 0.7-0.8 nm
- ένα άτομο υδρογόνου τοποθετημένο ανάμεσα στις κοιλότητες των επιπέδων το οποίο μπορεί να ανταλλάξει με αλκαλικά ιόντα μετάλλων και
- τα επίπεδα στα τοιχώματα των νανοσωλήνων αποτελούνται TiO_6 οκτάεδρα που μοιράζονται τις ακμές και γωνίες τους σχηματίζοντας zig-zag κυματοειδής δομές (Εικόνα).



Σχήμα 71 Σχηματική αναπαράσταση της δομής ενός (α) τριτιτανίτη και (β) εξατιτανίτη

25.4.3 Φυσικοχημικές Ιδιότητες

Οι μονοδιάστατες δομές TiO_2 απεκάλυψαν ενδιαφέρουσες φυσικές και ηλεκτρικές ιδιότητες που οφείλονται στον κβαντικό περιορισμό των ηλεκτρονίων.

Το ενεργειακό χάσμα αυτών των μονοκρυσταλλικών νανοδομών μεγαλώνει σε σύγκριση με αυτό των νανοσωματιδίων TiO_2 . Σε αντιδιαστολή όμως τα υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένη φωτοαντιδραστικότητα λόγω της καλύτερης μεταφοράς φορτίου στους κρυσταλλίτες, και της μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειάς τους.

Τα μονοδιάστατα οξειδία του τιτανίου έχουν υψηλή ειδική επιφάνεια που διευκολύνει τις αντιδράσεις/αλληλεπιδράσεις που γίνονται στην επιφάνειά τους. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως καταλυτικοί φορείς και να δράσουν ευεργετικά στην προσρόφηση ρύπων και προϊόντων φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης.

Στη δομή των μονοδιάστατων μονοκρυσταλλικών νανοδομών με βάση το TiO_2 θετικά ιόντα καταλαμβάνουν τις κοιλότητες μεταξύ των στρωμάτων των TiO_6 οκταέδρων. Κατά τη διάρκεια της ιοντοανταλλαγής η ακαμψία του τιτανιούχου πλέγματος δεν επηρεάζεται. Τα ιόντα αλλάζουν στο τιτανιούχο πλέγμα μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων του αρνητικά φορτισμένου πλέγματος υποδοχής και των θετικά φορτισμένων κατιόντων. Έχει αποδειχθεί ότι όταν τιτανίτες υπόκεινται σε πλύση με αραιωμένο οξύ, τα ιόντα νατρίου αντικαθίστανται από υδρογόνα με συνέπεια την μείωση των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των τιτανιούχων φύλλων.

Οι τιτανιούχοι νανοσωλήνες είναι ημιαγώγιμα υλικά με μεγάλο ενεργειακό χάσμα, περίπου 3,87eV το οποίο είναι πολύ κοντά σε αυτό των δισδιάστατων τιτανιούχων νανοφύλλων (3,84eV) αλλά πολύ

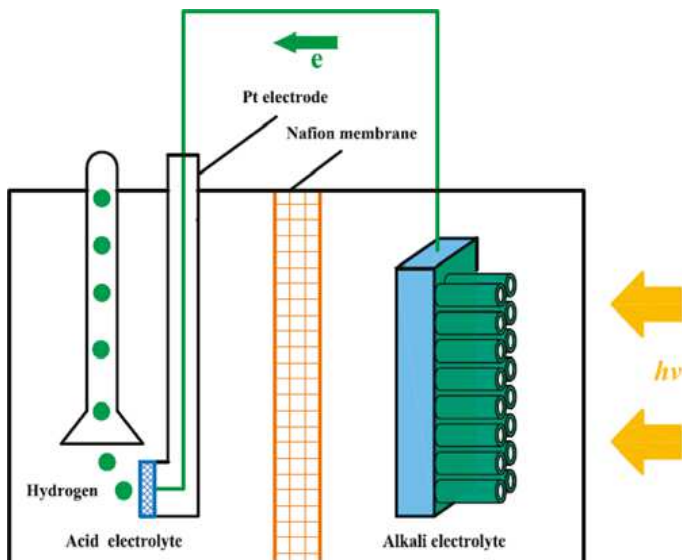
υψηλότερο από αυτό των σωματιδίων TiO_2 (3,2eV). Η αλλαγή στην εσωτερική διάμετρο των TiO_2 νανοσωλήνων στο πεδίο 2,5-5 nm δεν αλλάζει το πλάτος των ζωνών απορρόφησης και εκπομπής. Επιπλέον οι Thorne et al. ανακάλυψαν ότι οι TiO_2 νανοσωλήνες έχουν μεγάλη πρωτονιακή αγωγιμότητα με τυπική τιμή $5,5 \times 10^{-6} \text{ /Scm}$ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μετρήσεις της αγωγιμότητας αυτής έδειξαν ότι η μεταφορά πρωτονίων συμβαίνει σε θερμοκρασίες κάτω των 150 °C. Με αύξηση της θερμοκρασίας, η σταδιακή κατάρρευση των νανοσωλήνων και ο σχηματισμός των TiO_2 κρυσταλλικών φάσεων έχει σαν αποτέλεσμα να χάνεται η πρωτονιακή αγωγιμότητα.

25.5 Εφαρμογές

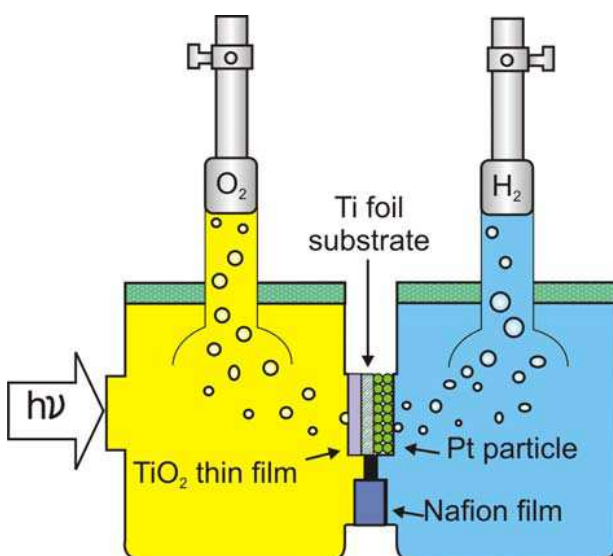
25.5.1 Παραγωγή υδρογόνου

Η παραγωγή υδρογόνου από το νερό και την ακτινοβολία του ήλιου είναι μια καθαρή και ανανεώσιμη πηγή ενέργειας που θα καλύψει τεράστιες ανάγκες στο μέλλον ενώ η ανησυχία για την περιβαλλοντική ρύπανση που προκαλείται από τη χρήση ορυκτών καυσίμων ολοένα και αυξάνεται. Εντατικές προσπάθειες έχουν γίνει για την επίτευξη αυτού του στόχου τα τελευταία 30 χρόνια. Η τεχνική του βασίζεται στη χρήση ενός φωτοευαίσθητου υλικού το οποίο θα αξιοποιήσει τη δύναμη του ήλιου για να χωρίσει το νερό σε οξυγόνο και αέριο υδρογόνο. Ημιαγώγιμα υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια μπορούν να απορροφήσουν την ηλιακή ακτινοβολία και να παράξουν φορτία τα οποία έχουν αρκετή ενέργεια για την παραγωγή υδρογόνου.

Ένα παράδειγμα διάταξης παραγωγής υδρογόνου χωρίς εφαρμογή εξωτερικής τάσης, που χρησιμοποιεί νανοσωλήνες TiO_2 ως ηλεκτρόδιο, φαίνεται στο επόμενο σχήμα.. Πρόκειται για ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί δύο «δωματίων» που διαχωρίζονται με μεμβράνη Nafion (επιτρέπει τη μεταφορά πρωτονίων). Το «δωμάτιο» της ανόδου γεμίζεται με βασικό ηλεκτρολύτη ενώ της καθόδου με όξινο. Οι νανοσωλήνες TiO_2 χρησιμοποιούνται ως φωτοάνοδος και ένα ηλεκτρόδιο πλατίνας ως κάθοδος. Η άνοδος και η κάθοδος συνδέονται με σύρμα χαλκού. Όταν η ηλιακή ακτινοβολία προσπίπτει στην φωτοάνοδο, φωτόνια απορροφούνται από τον ημιαγωγό δημιουργώντας ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών. Οι οπές οξειδώνουν τη φωτοδιασπασίμη ουσία (π.χ νερό), απελευθερώνοντας ιόντα υδρογόνου τα οποία διαχέονται στην υγρή φάση. Τα ηλεκτρόνια ανάγουν τα ιόντα υδρογόνου παράγοντας μόρια υδρογόνου. Το αέριο υδρογόνο που παράγεται στο ηλεκτρόδιο της πλατίνας συλλέγεται σε ανεστραμμένη προχοΐδα.



Σχήμα 72 Σχηματική αναπαράσταση φωτοηλεκτροχημικού κελιού



Σχήμα 73 γυάλινος περιέκτης Η-τύπου, για τη χωριστή έκλυση H₂ και O₂ χρησιμοποιώντας ένα λεπτό φίλμ TiO₂

Οι τιτανιούχοι νανοσωλήνες που χρησιμοποιούνται ως φωτοάνοδοι παρουσιάζουν πολλά πλεονεκτήματα για την παραγωγή μοριακού υδρογόνου. Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι:

- Λόγω της διάχυσης του φωτός μέσα σε μια πορώδη δομή, τα προσπίπτοντα φωτόνια απορροφώνται πιο αποτελεσματικά από ότι σε επίπεδα ηλεκτρόδια.
- Η σωληνοειδής νανοαρχιτεκτονική έχει σαν αποτέλεσμα μια μεγάλη ωφέλιμη ειδική επιφάνεια σε άμεση γειτνίαση με τον ηλεκτρολύτη, που διευκολύνει τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις.
- Τα δομικά μεγέθη των τιτανιούχων νανοσωλήνων επιτρέπουν τη σημαντική μείωση της επανασύνδεσης των σωματιδίων και την ενίσχυση της κβαντικής απόδοσης

25.5.2 Αποθήκευση υδρογόνου

Το υδρογόνο θεωρείται ευρέως ως μια στρατηγική πηγή ενέργειας, ιδίως αν οι πρόκειται να αναπτυχθούν στο μέλλον νέες πηγές ενέργειας για να μειώσουν την εξάρτηση από το πετρέλαιο . Σε

σύγκριση με τα ορυκτά καύσιμα , προσφορές το υδρογόνο προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα , ιδίως την υψηλότερη ενεργειακή πυκνότητα (35.7 kW h / kg) και την απουσία των ατόμων άνθρακα , το οποίο συνεπάγεται μηδενικές εκπομπές CO₂ στα προϊόντα της αντίδρασης οξείδωσης ωστόσο , η επιτυχής εφαρμογή του υδρογόνου στη βιομηχανία αυξάνει τις προκλήσεις της αποθήκευσης και μεταφοράς υδρογόνου.

25.5.2.1 πρόσφατες προσεγγίσεις

Οι πρόσφατες προσεγγίσεις για την αποθήκευση του υδρογόνου έχουν εξετάσει προσρόφιση του υδρογόνου σε στερεά μεγάλης επιφάνειας , αποθήκευση υδρογόνου με μεταλλικά υδρίδια, και παρεμβολή του μοριακού υδρογόνου σε ένυδρες ενώσεις εγκλεισμού.

Η πρόσφατη ανακάλυψη υδρίτη εγκλείσματος υδρογόνου(32 + x) H₂ · 136H₂O ανοίγει τη δυνατότητα να ενσωματώσει το μοριακό υδρογόνο μέσα στο πλέγμα των μορίων του νερού , έτσι ώστε να μπορεί να αποφευχθεί η διάσπαση του υδρογόνου και να μπορεί επιτευχθεί η υψηλή πρόσληψη υδρογόνου. Σε μια τέτοια ένυδρη ένωση εγκλεισμού , το μόριο του υδρογόνου σταθεροποιείται από διάφορες ομάδες OH μέσω δεσμών υδρογόνου. Είναι απαραίτητο να εφαρμόζεται μια εξαιρετικά υψηλή πίεση στο υδρογόνο για την προώθηση της αυτο-οργάνωσης του νερού και να εισαγάγει τα μόρια υδρογόνου στη δομή του συμπλόκου εγκλεισμού.

Είναι λοιπόν επιθυμητή η χρήση μιας προσχηματισμένης δομής «υποδοχής» για να φιλοξενήσει το υδρογόνο .

Τέτοιες δομές υποδοχής πρέπει να έχει πολλές ομάδες OH και κοιλότητες κατάλληλης γεωμετρίας, όπου η διάμετρος των πόρων είναι μεγαλύτερη από ό, τι η διάμετρος ενός μορίου ελεύθερου υδρογόνου (d₁ = 0,4059 nm) . Ένας πιθανός υποψήφιος για τέτοιες δομές « υποδοχής » είναι πολυεπίπεδοι νανοσωλήνες TiO₂ που έχουν πολυεπίπεδα τοιχώματα. Η διάμεση απόσταση μεταξύ των στρωμάτων (d₂ = 0,72 nm) που περιέχουν ομάδες ιόντων OH θα μπορούσε να φιλοξενήσει μόρια υδρογόνου . Το μέγεθος των ενδιάμεσων πόρων και κοιλότητες που σχηματίζεται ανάμεσα σε δύο επίπεδα (100) είναι περίπου . 0.72 nm. Αυτή είναι μεγαλύτερη από το δυναμική διάμετρο των μορίων υδρογόνου(0,41 nm) και μεγαλύτερη από την πυρηνική απόσταση στο μόριο υδρογόνου (0.07 nm) .Οι OH ομάδες στο πλέγμα των νανοσωλήνων θα μπορούσαν να σταθεροποιήσουν τα μόρια υδρογόνου μέσω ασθενών δυνάμεων van der Waals με αποτέλεσμα το σχηματισμό TiO₂.xH₂

Η ικανότητα των νανοσωλήνων TiO₂ να συσσωρεύουν αναστρέψιμα μοριακό υδρογόνο σε μεγάλες συγκεντρώσεις πάνω από ένα ευρύ φάσμα σε θερμοκρασίες κυμαινόμενες -195 έως 200 ° C , ανοίγει το δρόμο στη δυνατότητα για την αποθήκευση του υδρογόνου και των σχετικών εφαρμογών

Ο Walsh . μελέτησε την αναστρέψιμη αποθήκευση του μοριακού υδρογόνου με ρόφηση σε πολυεπίπεδα νανοσωλήνων TiO₂ που παρασκευάστηκαν με υδροθερμική διαδικασία . Σε αυτή την έρευνα , η ρόφηση του υδρογόνου μεταξύ των στρωμάτων TiO₂ μελετήθηκε σε θερμοκρασίες μεταξύ - 195 - 200 ° C και σε πιέσεις από 0 έως 6 bar . Υδρογόνο θα μπορούσε να παρεμβάλλονται μεταξύ των στρωμάτων στα τοιχώματα των νανοσωλήνων σχηματίζουν ενώσεις υποδοχής TiO₂.xH₂ , όπου x<= 1,5 μειούμενο σε υψηλότερες θερμοκρασίες .

Το ποσοστό της πρόσληψης υδρογόνου αυξήθηκε με τη θερμοκρασία και ο απαιτούμενος χρόνος για τη ρόφηση υδρογόνου σε νανοσωλήνες TiO₂ ήταν αρκετές ώρες στους 100 ° C

Νανοδομημένα υλικά τιτανίου με κάθετα προσανατολισμένες δέσμες TiO₂ έχουν αναφερθεί με μια απλή διαδικασία ανοδίωσης Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου για την παρασκευή NS- TiO₂ με ανοδίωση είναι η ικανότητά κλιμάκωσης μεγέθους . Με κατάλληλους παλμούς, η συστοιχία νανοσωλήνων μπορεί να εξαχθεί από το Ti υπόστρωμα ή ένα λεπτό επιμεταλλωμένο στρώμα Ti μπορεί να ανοδιωθεί πλήρως στις σχηματίζοντας μια παχύ διάταξη TiO₂ νανοσωλήνων .

Μελέτες αναφορικά με την αποθήκευση υδρογόνου, έχουν πραγματοποιείται σε συστοιχίες νανοσωλήνων TiO_2 με διαφορετικές διαμέτρους (30 , 50και 100 nm) με την φόρτιση και την αποφόρτιση του υδρογόνου με ποτενσιομετρικό έλεγχο.

Ο Lin. διαπίστωσε ότι οι νανοσωλήνες TiO_2 μπορούν να αποθηκεύσουν έως περίπου το 2 % κ.β. σε H_2 σε θερμοκρασία δωματίου και πίεση 6 MPa.

. Ωστόσο, μόνο περίπου το 75 % αυτής της αποθηκευμένης ποσότητας υδρογόνου θα μπορούσε να απελευθερωθεί , όταν η πίεση του υδρογόνου μειώνεται σε συνθήκες περιβάλλοντος. Περίπου το 13 % ήταν ασθενώς χημικά ενωμένο και θα μπορούσε να απελευθερωθεί στους 70 ° C όπως επίσης και περίπου 12% που συνδεόταν με τα ιόντα του αζώτου και θα μπορούσε να απελευθερωθεί μόνο σε θερμοκρασίες άνω των 120 ° C σαν μόρια H_2O Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι σε θερμοκρασία δωματίου και σε πίεση ~ 900 psi (6 MPa) , η ατομική αναλογία H/TiO_2 ήταν ~ 1,6 , που αντιστοιχεί σε ~ 2,0 % κ.β. H_2 για νανοσωλήνες TiO_2 ,σε σύγκριση με μια πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση υδρογόνου ~ 0,8 % κ.β. για σκέτο TiO_2 . Η ομάδα διαπίστωσε επίσης ότι όταν η πίεση μειώθηκε , μόνον~ 75 % του αποθηκευμένου υδρογόνου θα μπορούσε να απελευθερωθεί . Το άλλο 25 % του υδρογόνου διατηρήθηκε στη δομή λόγω της χημικής προσρόφησης.

Από τις ανωτέρω μελέτες , μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι , σε αντίθεση με τους νανοσωλήνες άνθρακα ή κράματα υδριδίων μετάλλων , τα NS - TiO_2 υλικά , ειδικά οι τιτανο νανοσωλήνες, μπορούν επίσης να λειτουργούν σε προσιτό εύρος πίεσης και θερμοκρασίας.

Επιπλέον, η απλή ταλάντευση πίεσης και θερμοκρασίας μπορεί να χρησιμοποιείται για την προσρόφηση και εκρόφηση υδρογόνου από τους στερεάς κατάστασης, νανοσωλήνες τιτανιτών . Μια τέτοια επιλεκτική χρήση των νανοσωλήνων τιτανιτών για απορρόφηση υδρογόνου μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί στο σχεδιασμό των μεμβρανών για το διαχωρισμό του υδρογόνου από τα άλλα αέρια. Αυτό θα μπορούσε να βρει εφαρμογή σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες.

25.5.3 Αισθητήρες

Υπάρχει μια γενική άποψη και στους δύο χώρους, την επιστημονική κοινότητα και τους μηχανικούς που προτρέπει για την ανάπτυξη φθηνών , αξιόπιστων αισθητήρων για τον έλεγχο και μέτρηση των συστημάτων , καθώς και την αυτοματοποίηση των υπηρεσιών και την χρήση στη μικροηλεκτρονική με εύλογη απόδοση, αξιοπιστία και χαμηλής τιμής.

Σε πολλές πτυχές της ζωής σήμερα, η χρήση του αισθητήρων αερίου γίνεται όλο και πιο σημαντική . Αυτές οι συσκευές δεν είναι κατάλληλες για να κάνουν μετρήσεις υψηλής ακρίβειας των συγκεντρώσεων των αερίων, αλλά είχαν σχεδιαστεί για την ανίχνευση της παρουσίας των αερίων στόχων και να δώσουν μια προειδοποίηση αν διαπιστωθεί υπέρβαση των τιμών κατωφλίου .

Οξειδία ημιαγωγών n -τύπου, όπως οξειδίο του κασσιτέρου (SnO_2), οξειδίο του ινδίου (In_2O_3) ή το οξειδίο του ψευδαργύρου (ZnO) έχουν ερευνηθεί εκτενώς ως υλικά ανίχνευσης αερίων .Αυτοί οι αισθητήρες μεταλλικών οξειδίων ανιχνεύουν μικρές ποσότητες ενός αερίου που υπάρχει στον αέρα από μια αλλαγή στην ηλεκτρική αντίσταση .

25.5.3.1 Αισθητήρες καυσαερίων

Κατά τα πρώτα χρόνια της ανάπτυξης αισθητήρων οξυγόνου των καυσαερίων των αυτοκινήτων , ημιαγωγοί από οξειδία όπως του TiO_2 θεωρήθηκαν ως μια καλή εναλλακτική λύση για τη ζιρκονία . Πολλές μελέτες διεξήχθησαν σχετικές με χρήση τιτανίας ιδιαίτερα από την Ford Motors. Επιπλέον, υμένες νανοκρυστάλλων TiO_2 έχουν μελετηθεί ευρέως ως αισθητήρες αερίων και υγρών φάσεων από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες .

Ο Francioso δοκίμασε ένα πήγμα NS-TiO₂ για εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία . Οι πειραματικές δοκιμές διεξήχθησαν για τον έλεγχο των καυσαερίων μετά την καύση σε κινητήρες ανάφλεξης με σπινθήρα .

Τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά και οι χρόνοι απόκρισης ήταν γρήγοροι και διαφοροποιούνταν σε φτωχά και πλούσια μείγματα . Η σύγκριση με τους εμπορικούς αισθητήρες λάμδα έδειξαν ένα καλό χρόνο απόκρισης και μια καλή σχέση με το NS - TiO₂.

Επιπλέον , ο αισθητήρας NS- TiO₂ έχει καλύτερη θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τον αισθητήρα Bosch Lambda και δεν παρουσιάζει το πρόβλημα της αργής ενεργοποίησης.

25.5.3.2 Αισθητήρες αερίων

Το υδρογόνο είναι ένα σημαντικό χημικό σε πολλές βιομηχανικές διεργασίες . Ωστόσο, εύκολα διαρρέει από τα συστήματα . Είναι επικίνδυνο, διότι το υδρογόνο είναι ένα εκρηκτικό αέριο . Ως εκ τούτου , μεγάλη προσπάθεια γίνεται στη διερεύνηση αισθητήρων του υδρογόνου και βελτίωση της επιλεκτικότητά τους.

Η επιλεκτικότητα του αερίου είναι ένα πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό που μετρά την ικανότητα ενός αισθητήρα να προσδιορίσει με ακρίβεια ένα συγκεκριμένο αέριο. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι αναγκαίο για να αναπτυχθούν ολοκληρωμένα συγκροτήματα αισθητήρα αερίου .

Ο Wang , δημιούργησε ένα νέο εξαιρετικά επιλεκτικό αισθητήρα H₂ με βάση μεμβράνες διπλής στοιβάδας TiO₂/PtO-Pt. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στους 180-200 ° C, ο παρασκευασθείς από νανοδομημένες αισθητήρας παρουσίασε καλή ευαισθησία στο H₂ σε αέρα χωρίς παρουσία άλλων αναγωγικών αερίων (π.χ. CO , NH₃ και CH₄) .

Η ομάδα διαπίστωσε ότι ο αισθητήρας θα μπορούσε να δώσει μια απόκριση σε 1 % H₂ στον αέρα , ενώ τα όρια για την ανίχνευση H₂ σε άζωτο ήταν λιγότερο από 1000 ppm.

Ο Taurino διεξήγαγε μελέτη σχετικά με την ανίχνευση αερίων από NS - TiO₂ λεπτών υμενίων που παράγονται από συσσωμάτωση των οξειδίων του συμπλέγματος με υπερηχητική δέσμη . Η ομάδα ανέφερε την επιτυχή εφαρμογή της τεχνικής στην παρασκευή νανοκρυσταλλικών λεπτών υμενίων του TiO₂ με μια παλμική πηγή μικροπλάσματος . Οι αισθητήρες έδειξε μια καλή αντίδραση στις αιθανόλη, μεθανόλη και προπανόλη . Πρόσφατα , ο Taurino και οι συνεργάτες του επιτυχαν πολύ ενδιαφέροντα αποτελέσματα ανίχνευσης αερίων , χρησιμοποιώντας ένα λεπτό στρώμα νανοσωματίδιων TiO₂ σε μήτρα υποβοηθούμενη από παλμική εξάτμιση με λέιζερ (matrix assisted pulsed laser evaporation MAPLE) . Ηλεκτρικές δοκιμές που εκτελέστηκαν σε μια ελεγχόμενη ατμόσφαιρα παρουσία ατμών αιθανόλης και ακετόνης έδειξαν ότι ο αισθητήρας επιδύκνυε υψηλή τιμή απόκρισης ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (20-200 ppm σε ξηρό αέρα) . Μια υψηλότερη απόκριση και μεγαλύτερη ευαισθησία επιτεύχθηκε για την αιθανόλη σε σχέση με ακετόνη σε χαμηλό επίπεδο αέρα. Οι αισθητήρες αερίου τύπου MAPLE TiO₂ θεωρούνται πολλά υποσχόμενοι.

NS- TiO₂ υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση αμμωνίας. Ο Σου πρότεινε ένα λεπτό φιλμ με επίπεδη δομή κατασκευασμένα από TiO₂ για την παρακολούθηση της αμμωνίας. Αποτίθεται ένα λεπτό ευαίσθητο Φιλμ TiO₂ με την χρήση ενός DC μάγνητρου σε ένα καθαρισμένο υπόστρωμα πυριτίου, που είναι εξοπλισμένο με χωνευμένα ηλεκτρόδια σχήματος χτενιού.

Ένας στατικός μηχανισμός βαθμονόμησης έχει χρησιμοποιηθεί για να αναλύει την ικανότητα των παρασκευασμένων αισθητήρων . Τα αποτελέσματά τους αποκάλυψαν, αρχικά το χρησιμοποιούμενο φιλμ δεν ήταν ευαίσθητο στην αμμωνία. ωστόσο , μετά από ανόπτηση στους 873 K, με καλή κρυσταλλικότητα βρέθηκε ότι εμφάνιζε καλές ιδιότητες αισθητήρα . Η εκλεκτικότητα για την αμμωνία ήταν υψηλότερη στη θερμοκρασία λειτουργίας των 250 ° C.

Ο Χiao ανέφερε αισθητήρα H_2O_2 βάση το φωσφορισμό νανοσύνθετου TiO_2/SiO_2 σε θερμοκρασία δωματίου. Ένα νανοσύνθετο TiO_2/SiO_2 παρασκευάστηκε με την μέθοδο sol-gel. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι αυτό το νανοσύνθετο θα μπορούσε να παράγει πολύ υψηλές εκπομπές φωσφορισμού, ευρείας ζώνης, σε μήκη κυμάτων 450-650 nm, με μέγιστο στο μήκος κύματος 403 nm σε θερμοκρασία δωματίου. Ο λευκός φωσφορισμός του TiO_2/SiO_2 θα μπορούσε να αποσβεστεί από το H_2O_2 .

Μονοδιάστατα νανοσύρματα ως αισθητήρες υγρασίας έχουν συντεθεί μέσω μια εύκολης υδροθερμικής διαδικασίας. Τα ληφθέντα από TiO_2 (B) νανοσύρματα βρέθηκαν να εμφανίζουν καλές ικανότητες αίσθησης της υγρασίας.

25.5.3.3 Προσδιορισμός χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Το Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), είναι ένα σημαντικός δείκτης για την αξιολόγηση της οργανικής ρύπανσης σε υδατικά συστήματα.

Για ένα τυπικό προσδιορισμό COD σήμερα, οι οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στο δείγμα νερού οξειδώνονται πλήρως από μια προστιθέμενη ποσότητα ισχυρού οξειδωτικού, συνήθως $K_2Cr_2O_7$ ή $KMnO_4$. Ο δείκτης υπολογίζεται με προσδιορισμό της ποσότητας του οξειδωτικού που καταναλώνεται και το εκφράζει σε ισοδύναμο του απαιτούμενου οξυγόνου. Για να επιτευχθεί η πλήρης οξείδωση των οργανικών ρύπων, είναι απαραίτητο να υπάρχει περίσσεια οξειδωτικών και άλατα βαρέων μετάλλων που ενεργούν ως καταλύτης.

Αυτή η λειτουργία αυξάνει τόσο το κόστος όσο και τον κίνδυνο του ρύπανσης του νερού. Ταυτόχρονα, η συμβατική μέθοδος προσδιορισμού COD απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα ανάλυσης, η οποία εμποδίζει την εφαρμογή.

Οι φωτοκαταλυτικοί NS - TiO_2 αισθητήρες έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό COD στο νερό. Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι το η φωτοκατάλυση των NS- TiO_2 συναρτάται γραμμικά με την ποσότητα COD στην περιοχή από 0,5 έως 235 mg / L. Η μέθοδος έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως την απλότητα της προετοιμασίας, το χαμηλό κόστος διαδικασίας παρασκευής για τον αισθητήρα, γρήγορο χρόνο απόκρισης, αποδεκτή διάρκεια ζωής και τη δυνατότητα για την αυτοματοποιημένη παρακολούθηση. Ωστόσο, εξακολουθούν να υπάρχουν αρκετοί παράγοντες που περιορίζουν την μέθοδο από μια ευρεία εφαρμογή στην αξιολόγηση δειγμάτων νερού. Για παράδειγμα, ένα στενό εύρος γραμμικότητας επηρεασμό από τις αναγωγικές ή οξειδωτικές ουσίες που είναι παρούσες στο δείγμα, όπως O_2 , το χλωριούχα και θειούχα

25.5.3.4 Αισθητήρες οξυγόνου

Η χρήση του TiO_2 λεπτής μεμβράνης για ανίχνευση οξυγόνου έχει διερευνηθεί εκτενώς. Αισθητήρες οξυγόνου με βάση νανοσύνθετα υλικά περιλαμβάνουν $CeO_2 - ZrO_2 - TiO_2$, $TiO_2 - x$, $SnO_2 - TiO_2$, $Cr_2O_3 - TiO_2$, $V_2O_5 - TiO_2$, Cr - νανοσύνθετα NS - TiO_2 , ενισχυμένα με Nb και Pt. Ο Elyassi ανέφερε την ανάπτυξη ενός αισθητήρα οξυγόνου για εφαρμογές στην αυτοκινητοβιομηχανία χρησιμοποιώντας ένα τριαδικό μικτό οξείδιο $CeO_2 - ZrO_2 - TiO_2$. Η ομάδα βρήκε ότι σε αντίθεση με τους συμβατικούς αισθητήρες, όπου η αναπτυσσόμενες τάσεις κυμαίνονται μεταξύ 1000 και 100 mV, ο υπόψη αισθητήρας εμφάνισε μια στενότερη διακύμανση στην τάση που κυμαίνεται από 300 - -250 mV

25.5.4 Μπαταρίες

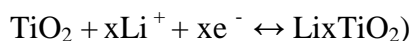
Μία από τις σημαντικές προκλήσεις του 21ου αιώνα είναι αναμφισβήτητα η αποθήκευση ενέργειας. Είναι απαραίτητο να αναζητήσουν νέα υλικά για να ικανοποιήσουν τις την αυξανόμενες απαιτήσεις για τη μετατροπή και αποθήκευση ενέργειας σε όλο τον κόσμο . όπως νανουλικά TiO_2

Στην ενότητα αυτή , περιγράφεται η πιθανή εφαρμογή του NS - TiO_2 υλικών σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, όπως μπαταρίες λιθίου. Οι μπαταρίες ιόντων λιθίου , που αναφέρονται ως μπαταρίες Li^+ -ion, είναι ένας τύπος επαναφορτιζόμενης μπαταρίας που χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικά είδη ευρείας κατανάλωσης και είναι σήμερα ένα από τα δημοφιλή είδη μπαταριών για φορητές ηλεκτρονικές συσκευές.

Χαρακτηρίζονται από μία από τις καλύτερες αναλογίες της ενέργειας προς βάρος , δεν παρουσιάζουν φαινόμενο μνήμης και μια αργή απώλεια φόρτισης , όταν δεν είναι σε χρήση . Παρόλο που προορίζονταν αρχικά για καταναλωτικά ηλεκτρονικά προϊόντα, αυξάνεται η χρήση τους στην αεροδιαστημική και αμυντική βιομηχανία, λόγω της υψηλής ενεργειακής πυκνότητας τους

Τα NS - TiO_2 έχουν προσελκύσει την προσοχή για χρήση σε μπαταρίες Li^+ -ion ως ένα πιθανό αρνητικό ηλεκτρόδιο, λόγω της ανοικτής , μεσοπορώδους δομή τους ,την αποτελεσματική μεταφορά των ιόντων λιθίου που οδηγεί σε μια υψηλή τιμή της ικανότητας φόρτισης / αποφόρτισης , με καλά κινητικά χαρακτηριστικά, καλή αντοχή και ασφάλεια. Αυτά τα νέα ηλεκτρόδια νανοσύνθετων NS - TiO_2 μπορούν να υποκαταστήσουν τα χρησιμοποιούμενα στις εμπορικές μπαταρίες αρνητικά ηλεκτρόδια άνθρακα χωρίς ανησυχίες για την ασφάλεια. Οι τιτανίτες παρουσιάζουν επίσης ενδιαφέρον ως άνοδοι σε υβριδικά supercapacitors , όπου συνδυάζονται με ένα θετικό ηλεκτρόδιο άνθρακος και έναν μη υδατικό ηλεκτρολύτη .

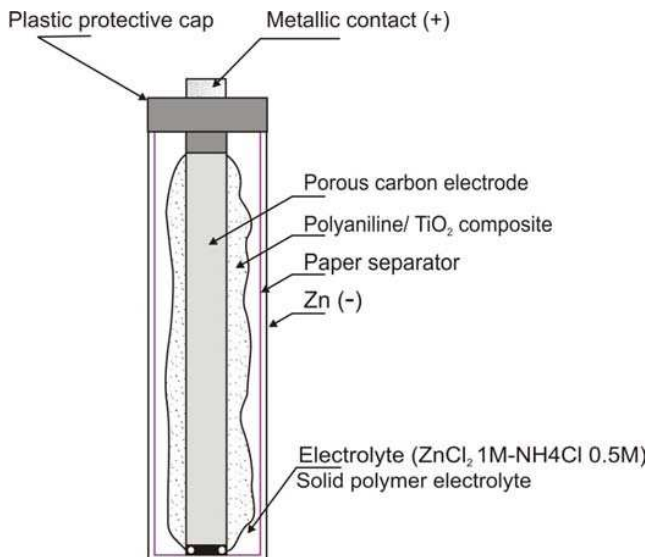
Η αντίδραση του ηλεκτροδίου στα νανοδομημένα ηλεκτρόδια περιλαμβάνει παρεμβολή ιόντων λιθίου συμφώνως προς την ακόλουθη αντίδραση:



όπου x είναι ο συντελεστής εισαγωγής λιθίου.

Πρόσφατες μελέτες σχετικά με τη χρήση του NS- TiO_2 (ανατάση) ως άνοδου με καθόδο LiCoO_2 σε μια μπαταρία λιθίου , κατέδειξαν συγκεκριμένη ικανότητα στα 169 mAh g^{-1} . Η εισαγωγή Li περιορίζεται σε μια μέγιστη τιμή x 0,5 στην προηγούμενη εξίσωση. Αυτό μπορεί να συγκριθεί με $\text{Li}_{0.91}\text{TiO}_2$ (B) που αντιστοιχεί σε χωρητικότητα 305 mAh g^{-1} σε ένα δυναμικό 1.6V έναντι Li^+ (1 M) / Li για TiO_2 νανοσύρματα (20-40 nm σε διάμετρο)

Η σημερινή τάση στον τομέα της έρευνας είναι η μετάβαση από δομές τιτανιτών νανοσωλήνα σε αυτές των νανοϊνών.

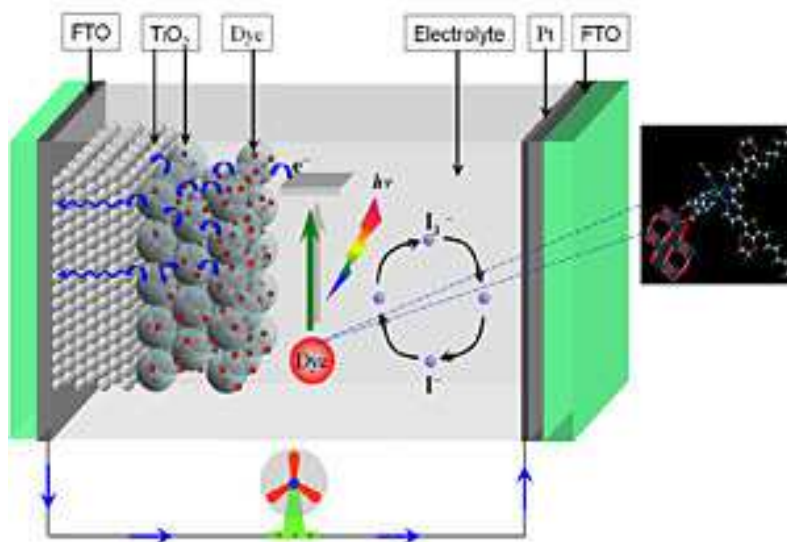


Σχήμα 74 . μπαταρία ψευδαργύρου που χρησιμοποιεί νανοσύνθετο polyaniline/TiO₂ ως κάθοδο.

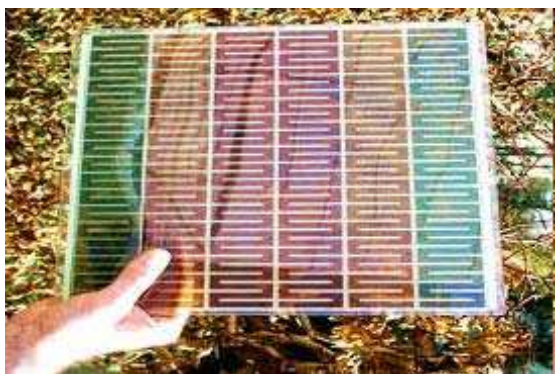
Νανοσύνθετο πολυανιλινίου /TiO₂ σύνθετο έχει χρησιμοποιηθεί ως υλικό καθόδου σε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες με ψευδάργυρο ως άνοδο, αιθυλεστέρα ως διαχωριστή και θειικό πολυβινύλιο με καρβοξυ μεθυλο κυτταρίνη ως στερεό ηλεκτρολύτη. Η τάση ανοικτού κυκλώματος αυτής της του επαναφορτιζόμενης μπαταρίας είναι 1,4 V τάση, από 250 mA έως 1,0 A , για 50 κύκλους επαναφόρτισης . Η πυκνότητα ισχύος είναι 350 A h / kg και η απόδοση ισχύος είναι 70 % . Τα πλεονεκτήματα αυτού του είδους επαναφορτιζόμενης μπαταρίας είναι τουλάχιστον 50κύκλοι επαναφορτισης , 25 % λιγότερο βάρος και το χαμηλό κόστος παραγωγής.

25.5.5 Φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSCCs)

Τα τελευταία χρόνια, οι φωτοευαισθητοποιημένες ηλιακές κυψελίδες (DSCCs) έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον και η ενίσχυση της αποτελεσματικότητάς τους αποτελεί αντικείμενο συστηματικών ερευνών.



Σχήμα 75 αναπαράσταση του μηχανισμού λειτουργίας μιας DSSC κυψελίδας



Εικόνα 63 Φωτοεναισθητοποιημένη ηλιακή κυψελίδα

Καθώς το φωτοηλεκτρόδιο ακτινοβολείται, η χρωστική απορροφά την ακτινοβολία και μεταβαίνει σε διεγερμένη κατάσταση, αφού ηλεκτρόνια μεταβαίνουν σε ανώτερες ενεργειακά καταστάσεις. Τα ηλεκτρόνια αυτά εγχείονται στη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού, αφήνοντας τη χρωστική στην οξειδωμένη της κατάσταση, και κινούμενα μέσω του ημιαγωγού με ένα μηχανισμό «μεταπήδησης» συλλέγονται στο φωτοηλεκτρόδιο. Η αναγέννηση της χρωστικής γίνεται από το οξειδοαναγωγικό ζεύγος του ηλεκτρολύτη που συνήθως είναι το \bar{I}/I_3^- . Πιο συγκεκριμένα, το \bar{I} οξειδώνεται, προσφέροντας e^- στη χρωστική, επαναφέροντας τη κατά αυτό τον τρόπο στη βασική της κατάσταση και το I_3^- ανάγεται με τα e^- που συλλέγονται στο αντίθετο ηλεκτρόδιο παράγοντας I^- .

Τα πιθανά πλεονεκτήματα των τιτανιούχων νανοσωλήνων σε σχέση με τα νανοσωματίδια TiO_2 είναι :

Η καλύτερη προσρόφηση των θετικά φορτισμένων χρωστικών από το υδατικό διάλυμα στη θετικά φορτισμένη επιφάνεια των τιτανιούχων νανοσωλήνων, επιτρέπει την εναπόθεση μιας συμπαγούς μονοστοιβάδας χρωστικής με χωρητικότητα πάνω από 1000 μόρια ανά νανοσωλήνα. Τέτοια πυκνότητα φόρτωσης της χρωστικής επιτρέπει τη μείωση του πάχους του στρώματος απορρόφησης φωτός του ηλεκτροδίου, από τις τυπικές τιμές των μερικών μικρών σε πολύ χαμηλότερες τιμές μειώνοντας την απόσταση διάχυσης των ηλεκτρονίων, κάτι που βελτιώνει τη συλλογή φορτίου.

Το δεύτερο πλεονέκτημα των τιτανιούχων νανοσωλήνων για αυτή την εφαρμογή, είναι ότι επειδή έχουν επιμήκη μορφολογία, επιτρέπουν την άμεση δίοδο για τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το σημείο της έγχυσης στο σημείο συλλογής. Έτσι παρέχουν βελτιωμένη κίνηση ηλεκτρονίων και υψηλότερη αποτελεσματικότητα στη συλλογή φορτίου .

25.5.6 Καρκίνος πρόληψη και θεραπεία

Επιστήμονες στην Αμερική έχουν αναπτύξει μία μέθοδο εξουδετέρωσης για να τα καρκινικά κύτταρα-στόχους του εγκεφάλου με χρήση ανόργανων νανοσωματίδιων διοξειδίου του τιτανίου, συνδεδεμένων με τα αντισώματα.

Χιλιάδες άνθρωποι πεθαίνουν από κακοήθεις όγκους του εγκεφάλου κάθε χρόνο, και οι όγκοι είναι συχνά ανθεκτικά στις συμβατικές θεραπείες. Αυτά τα σύνθετα νανοσωματίδια τελικά μπορεί να παρέχουν μια εναλλακτική μορφή θεραπείας που στοχεύει μόνο τα καρκινικά κύτταρα και δεν επηρεάζει τους υγιείς ζωντανούς ιστούς.

Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης δημοσιεύθηκαν στο περιοδικό Nano Letters.

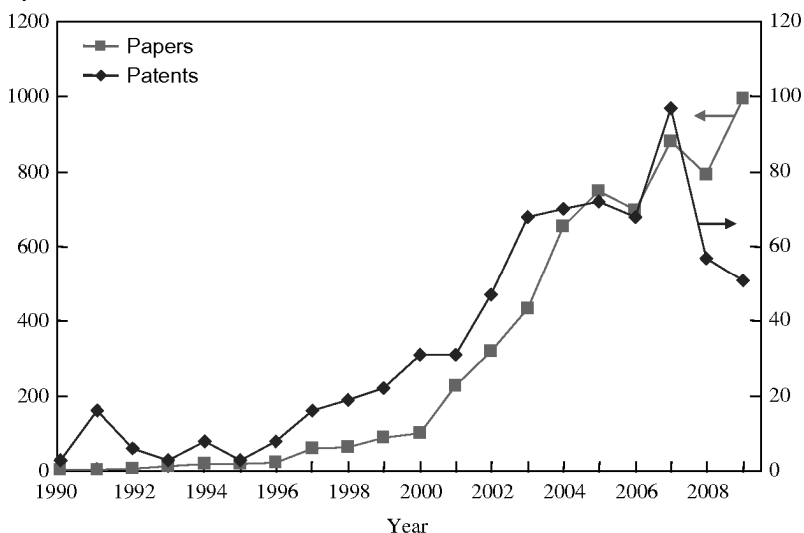
Αυτή η νέα θεραπεία βασίζεται σε μια διττή προσέγγιση. Το διοξείδιο του τιτανίου είναι ένα ευέλικτο φωτοαντιδραστικό νανοϋλικό που μπορεί να συνδέεται με βιομόρια. Όταν συνδέεται με ένα αντίσωμα, νανοσωματίδια αναγνωρίζουν και δεσμεύονται ειδικά στα καρκινικά κύτταρα. Εστιάζεται ορατό φως στην προσβεβλημένη περιοχή, και το διοξείδιο του τιτανίου, αντιδρά στο φως, δημιουργώντας ελεύθερες ρίζες οξυγόνου που αλληλεπιδρούν με τα μιτοχόνδρια των κυττάρων του καρκίνου. Τα μιτοχόνδρια λειτουργούν ως κυτταρικά ενεργειακά εργοστάσια για τα κύτταρα, και όταν τις ελεύθερες ρίζες παρεμβαίνουν βιοχημικά, τα μιτοχόνδρια λαμβάνουν ένα σήμα για να ξεκινήσουν τον κυτταρικό θάνατο.

Δεδομένου ότι το αντίσωμα στοχεύει μόνο τα καρκινικά κύτταρα- δεν επηρεάζονται τα υγιή κύτταρα., σε αντίθεση με άλλες αντικαρκινικές θεραπείες όπως η χημειοθεραπεία και ακτινοθεραπεία

26 ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

26.1 Εισαγωγή

Το ενδιαφέρον της επιστημονικής και βιομηχανικής σε όλο τον κόσμο αναφορικά με τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του TiO_2 έχει αυξηθεί σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες. Μια σαφή ένδειξη αυτού του ενδιαφέροντος είναι ότι ο αριθμός των εργασιών και τα διπλώματα ευρεσιτεχνίας που δημοσιεύθηκαν. Τις δύο τελευταίες δεκαετίες αυξήθηκε εκθετικά όπως φαίνεται στο διάγραμμα του ακόλουθου σχήματος, ο ετήσιος αριθμός των δημοσιεύσεων και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας κατά τη διάρκεια των τελευταίων δύο δεκαετιών.



Σχήμα 76 ετήσιος αριθμός των δημοσιεύσεων και διπλωμάτων ευρεσιτεχνίας αναφορικά με το TiO_2 Διοξείδιο του τιτανίου παρασκευασμένο είτε ως σκόνη όσο και σαν υμένας (φίλμ)ι ταινίες χρησιμοποιείται για πολλές πρακτικές εφαρμογές φωτοκατάλυσης. Η προσοχή έχει επικεντρωθεί κυρίως σχετικά με τις κρυσταλλικές δομές του ανάταση και ρουτίλιου, αν και ορισμένες δημοσιεύσεις που αναφέρονται στην φωτοδραστηριότητα της δομής του βρουκίτη, μπορούν να βρεθούν στην βιβλιογραφία. Ένα σοβαρό πρόβλημα είναι ότι πολλές φορές ενυπάρχουν περισσότερες τις μίας δομές .

26.2 Φωτοδιέγερση-φωτοκατάλυση

26.2.1 Προϋποθέσεις επιλογής ημιαγωγού

Μεγάλη σημασία για την απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος έχει η επιλογή του ημιαγωγού. Για ένα αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα απαιτείται η πλήρωση των παρακάτω προϋποθέσεων για τον ημιαγωγό :

26.2.1.1 Απόδοση

(α) Υψηλή απόδοση στην ενεργειακή μετατροπή (καλή συμφωνία μεταξύ ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και του ηλιακού φάσματος).

Πολλοί ημιαγωγοί όπως ZnO , CdS , Fe_2O_3 , WO_3 και το TiO_2 καθώς και διάφοροι συνδυασμοί τους έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτες για την αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων.

Οι ημιαγωγοί θειούχων μετάλλων όπως το CdS και το $CdSe$ έχουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα από το TiO_2 , με αποτέλεσμα να απορροφούν στο ορατό. Όμως η φωτοδιάβρωση και η τοξικότητά τους, που

αποτελούν εξίσου σημαντικά κριτήρια επιλογής του φωτοκαταλύτη, κάνουν τη χρήση αυτών των ημιαγωγών προβληματική. Είναι μάλιστα απαραίτητο σε αυτές τις περιπτώσεις να γίνει προσθήκη σουλφιδίων ή αλάτων θειώδους οξέος στο διάλυμα με το οποίο έρχεται σε επαφή ο ημιαγωγός. Η προσθήκη όμως αυτή έχει και το αναμενόμενο σχετικό κόστος ή και τη δημιουργία νέων ρύπων. Επίσης και ο αιματίτης (Fe_2O_3) απορροφά στο ορατό ($\lambda_g=560 \text{ nm}$) αλλά έχει πολύ μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση από το TiO_2 .

(β) Ημιαγωγός με υψηλή φωτοσταθερότητα, αναγεννησιμος και μη τοξικός.

Ο φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι ανθεκτικός α) στη φωτοδιάβρωση, β) σταθερός, γ) μη τοξικός στις διάφορες συνθήκες αντίδρασης (μεταβολή θερμοκρασίας, επαφή με άλλες φάσεις) και δ) να είναι το ίδιο φωτοενεργός όταν επαναχρησιμοποιείται στο φωτοκαταλυτικό σύστημα μετά από αναγέννηση του. Το TiO_2 είναι ένας φωτοκαταλύτης που πληρεί τα παραπάνω κριτήρια.

26.2.1.2 Αποδοτικότητα:

Σε έρευνα των Yu et al, μετρήθηκε η αποδοτικότητα του TiO_2 με το εξής πείραμα για την χρήση του TiO_2 στην αποικοδόμηση της φαινόλης. Στα πειράματα που εκτελέστηκαν χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος καταλύτης TiO_2 στον αντιδραστήρα για πάνω από 120 ώρες. Στο τέλος κάθε πειράματος και μετά από αναγέννηση του, ο καταλύτης επαναχρησιμοποιείτο σε διαδοχικούς κύκλους φωτοκατάλυσης. Παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε σημαντική μείωση της αποδοτικότητας του καταλύτη.

26.2.1.3 Σταθερότητα:

Σε άλλη ερευνητική μελέτη [9], μελετήθηκε η σταθερότητα του TiO_2 και του ZnO μετρώντας, μετά το τέλος των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, τα πιθανά διαλυμένα ιόντα Zn^{+2} και Ti^{+4} στο νερό. Μετά από την πλήρη αποικοδόμηση της φαινόλης, βρέθηκε στο διάλυμα σημαντική ποσότητα ιόντων Zn^{+2} που προερχόταν από τη φωτοδιάβρωση του ZnO , ενώ στην περίπτωση του TiO_2 δε βρέθηκαν ίχνη ιόντων Ti^{+4} .

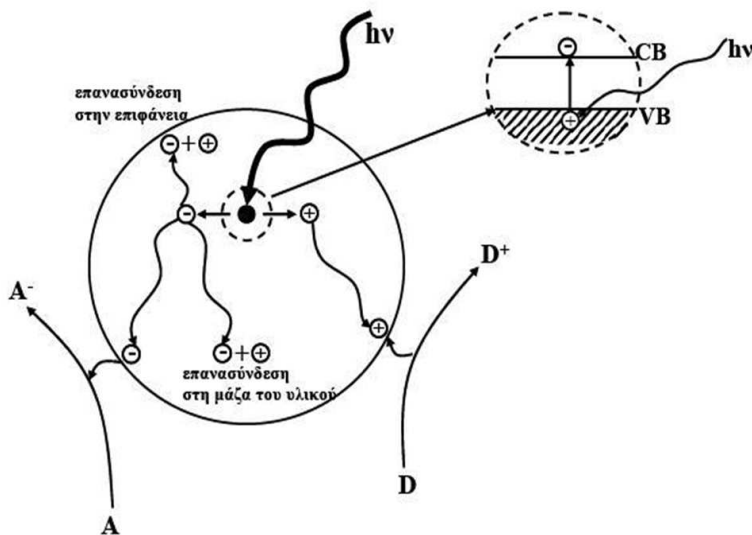
Πίνακας 30 Ενεργειακά χάσματα φωτοκαταλυτών

ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)
Si	1,1	SiC	3
WSe ₂	1,2	TiO ₂ (ρουτήλιο)	3,02
GaAs	1,4	Fe ₂ O ₃	3,1
CdSe	1,7	TiO ₂ (ανατάσης)	3,23
α-Fe ₂ O ₃	2,2	ZnO	3,2
CdS	2,4	SrTiO ₃	3,4
V ₂ O ₅	2,7	SnO ₂	3,5
WO ₃	2,8	ZnS	3,7

26.2.2 Φωτοδιέγερση Διοξειδίου του Τιτανίου (TiO₂)

Οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα μήκος κύματος λ_g το οποίο αποτελεί και το άκρο ενός φάσματος απορροφήσεως του ημιαγωγού. Αυτό συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με την εξίσωση: $\lambda_g(\text{nm})=hc/E_g=1240/E_g \text{ (eV)}$ όπου E_g : το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού σε eV. Το φως κατά την έξοδο του από τον ημιαγωγό ακολουθεί τον εκθετικό νόμο: $I=I_0 \exp(-ad)$

όπου d : είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός και α ο συντελεστής απορρόφησης για δεδομένο μήκος κύματος. Έτσι στο TiO_2 , το α έχει την τιμή $2,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320 nm, το οποίο μας δείχνει ότι το φως με μήκος κύματος 320 nm χάνει το 90% της έντασής του αφού διανύσει 3900 Å στον ημιαγωγό. Όταν ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 , δηλαδή $h\nu \geq E_g$, απορροφάται από τον ημιαγωγό, τότε έχουμε τη δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου (e^-) – οπής (h^+). Οι πιθανές φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μετά το διαχωρισμό τους απεικονίζονται στο ακόλουθο σχήμα.



Σχήμα 77 πιθανές φωτοχημικές αντιδράσεις

Ένα μέρος αυτών των ζευγών είναι πιθανόν να επανασυνδεθεί στην επιφάνεια του TiO_2 (έκλυση θερμότητας στην επιφάνεια του TiO_2). Ομοίως ηλεκτρόνια και οπές που σχηματίζονται στη μάζα του ημιαγωγού υφίστανται επανασύνδεση (έκλυση θερμότητας στη μάζα του TiO_2). Οι οπές που δε θα επανασυνδεθούν θα αντιδράσουν με προσροφημένα μόρια στη διεπιφάνεια του TiO_2 προκαλώντας την οξείδωσή τους ($D \rightarrow D^+$). Αντίστοιχα, τα ηλεκτρόνια θα προκαλέσουν την αναγωγή προσροφημένων μορίων ($A \rightarrow A^-$). Ανάλογα με τον ημιαγωγό και τη φωτοσταθερότητα του οι ηλεκτρονιακές οπές (h^+) σε μερικές περιπτώσεις μπορούν να οξειδώσουν και τον ίδιο τον ημιαγωγό. Αυτό ονομάζεται φωτοδιάβρωση.

Η ελάττωση της δραστηριότητας του ημιαγωγού που παρατηρείται πολλές φορές, λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίου – οπής, οφείλεται και στη συσσώρευση μερικών ηλεκτρονίων διαμέσου παγίδων ηλεκτρονίων και οπών:

Οι παγίδες αυτές μπορεί να είναι μόρια προσροφημένα στη επιφάνεια του ημιαγωγού στα οποία ευνοείται η επανασύνδεση ή προσμίξεις ή ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού.

Από τα παραπάνω διακρίνουμε μερικά μειονεκτήματα του TiO_2 που είναι η μη απορρόφηση του στο ορατό (σημαντικό μειονέκτημα στη φωτοκατάλυση) και η επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής κατά τη φωτοδιέγερση του στο υπεριώδες. Η μετατόπιση της φασματικής απορρόφησης του TiO_2 στο ορατό είναι λοιπόν ένας σημαντικός στόχος για την επιδίωξη του οποίου γίνεται εκτεταμένη έρευνα διεθνώς.

26.2.3 Άμεση και έμμεση τροποποίηση του Διοξειδίου του Τιτανίου

Ενδιαφέρον στη φωτοκατάλυση αποτελεί η χρήση ημιαγωγού σε ένα αυτοκαταλυτικό σύστημα που να έχει τη δυνατότητα να απορροφά στο ορατό και να αποικοδομεί ανόργανες και οργανικές ενώσεις. Η

φωτοκαταλυτική ικανότητα ενός ημιαγωγού συνυπολογίζεται από την σταθερότητα του ημιαγωγού, την απόδοση του στη φωτοκαταλυτική διαδικασία, την εκλεκτικότητα στους ρύπους και την φασματική περιοχή φωτοδιέγερσης του. Το TiO_2 αποτελεί ένα φωτοχημικά σταθερό ημιαγωγό με μικρή εκλεκτικότητα (αποικοδόμηση πλήθους ενώσεων) και σημαντική φωτοκαταλυτική απόδοση. Όμως λόγω του μεγάλου ενεργειακού του χάσματος ($E_g \approx 3.2 \text{ eV}$) είναι φωτοενεργός μόνο στη περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας που αποτελεί μόνο το 7.82% της συνολικής ηλιακής ακτινοβολίας. Για αυτόν ακριβώς τον λόγο βασικός στόχος των ερευνητών μέχρι και σήμερα είναι η χρήση αυτοκαταλυτικών συστημάτων που να απορροφούν στο ορατό.

Μέχρι τώρα έχουν καταγραφεί ερευνητικά αρκετές προσπάθειες χρήσης τέτοιων συστημάτων. Η σχετική έρευνα επικεντρώνεται σε δυο μηχανισμούς:

(α) Άμεση τροποποίηση του ημιαγωγού. Μετατόπιση δηλαδή της φασματικής περιοχής που απορροφά το TiO_2 προς το ορατό με πρόσμιξη διαφόρων μετάλλων ή αμετάλλων μέσα στο πλέγμα του TiO_2 .

(β) Έμμεση τροποποίηση του ημιαγωγού μέσω φωτοευαισθητοποίησης με χρήση άλλων ημιαγωγών ή οργανικών ενώσεων που να απορροφούν στο ορατό. Κλασικό παράδειγμα τέτοιων φωτοκαταλυτικών συστημάτων είναι η χρήση οργανικών χρωστικών ως φωτοευαισθητοποιητές του TiO_2 ή επαφή δυο ημιαγωγών όπου ο άλλος ημιαγωγός πλην του TiO_2 να απορροφά στο ορατό.

26.2.4 Άμεση χρήση ορατής ακτινοβολίας από διοξείδιο του τιτανίου

Η πρόσμιξη του TiO_2 με διάφορα μέταλλα μετάπτωσης (Fe, Cr, V, Co κ.ά.) είναι μια μέθοδος τροποποίησης της φασματικής απορρόφησης του TiO_2 στο ορατό. Στην περίπτωση αυτή τα άλατα των προσμίξεων προστίθενται κατά την παρασκευή συνήθως του TiO_2 , στη πρόδρομη ένωση του TiO_2 μέσω χημικών μεθόδων, ώστε να επιτευχθεί υποκατάσταση των ιόντων Ti από τα μέταλλα στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 . Τα κριτήρια επιλογής των μετάλλων μετάπτωσης που χρησιμοποιούνται σε αυτή τη μέθοδο είναι η ιοντική τους ακτίνα και η απορρόφηση τους στο

ορατό. Για να μπορέσουν να ενταχθούν στο κρυσταλλικό πλέγμα του TiO_2 στις πλεγματικές θέσεις του Ti πρέπει να έχουν παρόμοιες ιοντικές ακτίνες με αυτή του Ti. Καταλαμβάνοντας κρυσταλλικές θέσεις του Ti στο πλέγμα, μέταλλα με μεγαλύτερο ή μικρότερο σθένος από το Ti, θεωρητικά είναι δυνατόν να συμπεριφερθούν σαν δότες ηλεκτρονίων κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 ή δέκτες ηλεκτρονίων κοντά στη ζώνη σθένους του TiO_2 αντίστοιχα μειώνοντας το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με αποτέλεσμα τη φωτοδιέγερση του στο ορατό.

Ιδιαίτερα για τον εμπλουτισμό του TiO_2 με Fe^{+3} έχουν αναφερθεί σημαντικές μελέτες για το πώς μεταβάλλει το φάσμα απορρόφησης του ημιαγωγού.

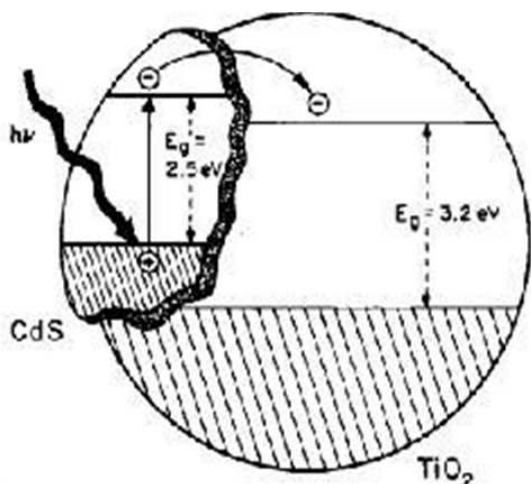
Σημαντική επίσης μέθοδος ενίσχυσης της φωτοκαταλυτικής ικανότητας του TiO_2 που έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια είναι ο εμπλουτισμός του TiO_2 με αμέταλλα και κυρίως με S, C, N και F. Στόχος του εμπλουτισμού του TiO_2 με αμέταλλα παραμένει η μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και η απορρόφηση του στο ορατό. Ο εμπλουτισμός του TiO_2 με N, S, C και F φαίνεται πως τροποποιεί τις οπτικές ιδιότητες αλλά και την αγωγιμότητα του ημιαγωγού διότι δημιουργούνται νέες επιφανειακές στάθμες που βρίσκονται κοντά στη ζώνη αγωγιμότητας ή ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Πρόσφατα αποτελέσματα ερευνών έδειξαν υψηλή φωτοκαταλυτική απόδοση του εμπλουτισμένου TiO_2 με N, C, S και F που οφείλεται στη μείωση του E_g του TiO_2 . Σε ηλεκτρονική μελέτη του Bisquert et.al. διαπιστώθηκε ότι με τον εμπλουτισμό του TiO_2 με N (άζωτο) δημιουργήθηκαν νέες επιφανειακές στάθμες κοντά στη ζώνη σθένους του ημιαγωγού από το ανιόν του N. Τα πρώτα συμπεράσματα δείχνουν ότι τα αμέταλλα εισέρχονται στο πλέγμα του TiO_2 υποκαθιστώντας άτομα του O,

αλληλεπιδρώντας με τα 2p τροχιακά του οξυγόνου με αποτέλεσμα τη μείωση του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και την απορρόφηση του TiO_2 στο ορατό.

26.2.5 Έμμεση χρήση ορατής ακτινοβολίας από διοξείδιο του τιτανίου

Ένας άλλος τρόπος χρήσης της ορατής περιοχής του φάσματος είναι φέρνοντας δύο ημιαγωγούς σε επαφή σε ένα κατάλληλο ενεργειακό χάσμα που να ευνοεί τη μεταφορά ηλεκτρονίου από τον ένα ημιαγωγό στον άλλο (π.χ CdS/TiO_2).

Σχήμα



Σχήμα 78 Μεταφορά ηλεκτρονίου από τον ένα ημιαγωγό στον άλλο

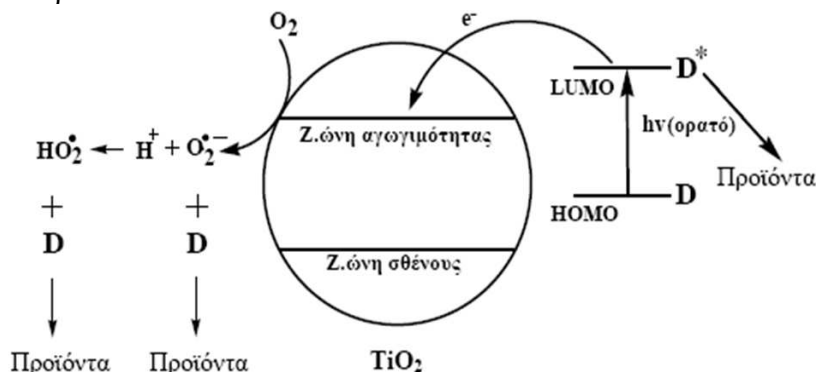
Το φωτοκαταλυτικό σύστημα CdS/TiO_2 έχει μελετηθεί στη βιβλιογραφία και έχει αποδειχθεί ότι αυξάνει την απόδοση της αντίδρασης αποικοδόμησης της χρωστικής βιολετί του μεθυλίου (methylviolet) σε σχέση με τη χρήση μόνο του TiO_2 . Όπως φαίνεται στο σχήμα 2.6 το ενεργειακό χάσμα του CdS ($E_g=2.5$ eV) είναι κατά πολύ μικρότερο από αυτό του TiO_2 . Αυτό σημαίνει ότι το CdS απορροφά στο ορατό. Όταν λοιπόν το φωτοκαταλυτικό σύστημα των δυο ημιαγωγών φωτοβοληθεί με ακτινοβολία $E_g(\text{TiO}_2) > h\nu > E_g(\text{CdS})$, τότε ηλεκτρόνια θα διεγερθούν από τη ζώνη σθένους του CdS στη ζώνη αγωγιμότητας ενώ την ίδια στιγμή θα δημιουργηθούν οπές στη ζώνη σθένους του από τη διέγερση των ηλεκτρονίων. Στο ενεργειακό μοντέλο που έχει αναπτυχθεί, οι παραγόμενες οπές παραμένουν στη ζώνη σθένους του CdS , ενώ τα διεγερμένα ηλεκτρόνια μεταπηδούν από τη ζώνη αγωγιμότητας του CdS στη μικρότερης ενέργειας ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Η μεταφορά ηλεκτρονίων από το CdS στο TiO_2 ευνοεί το διαχωρισμό ηλεκτρονίου – οπής με αποτέλεσμα τη μείωση της πιθανότητας επανασύνδεσης και την αύξηση της απόδοσης του φωτοκαταλυτικού συστήματος. Όμως η παραμένουσα στο CdS οπή προκαλεί οξείδωση του υλικού αυτού για αυτό η χρήση του καθίσταται προβληματική.

26.2.5.1 Η φωτοευαισθητοποίηση του TiO_2 , μέσω οργανικών χρωστικών ενώσεων

Είναι μια κλασική μέθοδος εκμετάλλευσης της ορατής ακτινοβολίας. Ως γνωστό οι χρωστικές απορροφούν στο ορατό (μέσω των χρωμοφώρων τους χαρακτηριστικών ομάδων).

Απορροφώντας η χρωστική ορατή ακτινοβολία, μεταβαίνει από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη κατάσταση. Εάν η θεμελιώδης και η διεγερμένη κατάσταση της χρωστικής βρίσκονται πιο πάνω ενεργειακά από τη ζώνη σθένους και τη ζώνη αγωγιμότητας του ημιαγωγού αντίστοιχα ,τότε το

ηλεκτρόνιο μεταπηδά στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 οπότε και ακολουθεί μια σειρά διαδοχικών φωτοχημικών αντιδράσεων. Ο μηχανισμός αυτός είναι γνωστός ως φωτοευαισθητοποίηση του TiO_2 μέσω χρωστικών στο ορατό. Η πλήρης κατανόηση της φωτοευαισθητοποίησης του TiO_2 μέσω οργανικών χρωστικών ενώσεων απαιτεί τη γνώση της φύσης και των ιδιοτήτων των διεγερμένων ηλεκτρονιακών καταστάσεων.



Σχήμα 79 Φωτοευαισθητοποίηση TiO_2 μέσω χρωστικών ενώσεων.

26.3 Ετερογενής φωτοκατάλυση

Μιλώντας για φωτοκατάλυση καταλαβαίνουμε ότι πρόκειται για μια διεργασία επιτάχυνσης χημικών αντιδράσεων υπό την επίδραση του φωτός, παρουσία καταλύτη. Η διεργασία αυτή διαφοροποιείται από την κλασική κατάλυση στον τρόπο με τον οποίο ενεργοποιείται ο καταλύτης και οδηγεί στην αύξηση του ρυθμού της κάθε χημικής αντίδρασης. Στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, ο καταλύτης ενεργοποιείται με φωτόνια ενώ στην περίπτωση των απλών καταλυτικών διεργασιών, η ενεργοποίηση του καταλύτη είναι θερμική, με αύξηση δηλαδή της θερμοκρασίας.

Οι φωτοκαταλυτικές αντιδράσεις διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες σε ομογενείς και ετερογενείς καταλυτικές αντιδράσεις σύμφωνα πάντα με τη φύση του καταλύτη και του καταλυόμενου συστήματος. Στην δική μας περίπτωση θα εξετάσουμε την ετερογενή φωτοκατάλυση καθώς ο φωτοκαταλύτης βρίσκεται σε διαφορετική φάση από τις φωτοκαταλυόμενες ουσίες. Συγκεκριμένα για το διοξείδιο του τιτανίου, ο καταλύτης είναι σε στερεά φάση ενώ οι καταλυόμενες ουσίες είναι στο περιβάλλον στην υγρή ή αέρια φάση. Οι αντιδράσεις, στην ετερογενή φωτοκατάλυση, πραγματοποιούνται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στη διεπιφάνεια μεταξύ του καταλύτη και των αντιδρώντων, ενώ τα στάδια και ο μηχανισμός των αντιδράσεων διαφέρουν ανάλογα με το είδος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας στο φωτοκαταλυτικό σύστημα.

26.3.1 Μηχανισμοί ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Η φωτοαποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων στην επιφάνεια του TiO_2 πραγματοποιείται μέσω δυο διαφορετικών μηχανισμών που εξαρτώνται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας φωτεινής ακτινοβολίας (ορατό ή υπεριώδες) στο φωτοκαταλυτικό σύστημα. Όταν το δείγμα φωτοβολείται με υπεριώδη ακτινοβολία, τότε η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω της φωτοδιέγερσης του TiO_2 και ονομάζεται άμεση φωτοκατάλυση (direct photooxidation). Στην περίπτωση που η φωτοκαταλυτική διαδικασία λαμβάνει χώρα μέσω ορατής ακτινοβολίας τότε ονομάζεται ευαισθητοποιημένη φωτοκατάλυση (photosensitization).

26.3.1.1 Άμεση φωτοκατάλυση μέσω Διοξειδίου του Τιτανίου

Οι ημιαγωγοί εμφανίζουν μια κενή ενεργειακή περιοχή που εκτείνεται από το υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο της γεμάτης ηλεκτρόνια ζώνης σθένους (VB), στο χαμηλότερο ενεργειακό επίπεδο της άδειας ζώνης αγωγιμότητας (CB) που ονομάζεται ενεργειακό χάσμα. Απορρόφηση λοιπόν ενός φωτονίου με ενέργεια ($h\nu$) ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 προκαλεί διέγερση ενός ηλεκτρονίου (e^-) από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 . Παράλληλα, λόγω της φωτοδιέγερσης του ηλεκτρονίου, στη ζώνη σθένους δημιουργείται ένα ισοδύναμο θετικό φορτίο που ονομάζεται οπή.

Μια πιθανή ενεργειακή μετάπτωση του παραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου – οπής είναι η “μετανάστευσή” του στην επιφάνεια του TiO_2 . Στην επιφάνεια, το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου – οπής μπορεί, είτε να επανασυνδεθεί εκλύοντας θερμότητα, είτε να συμμετάσχει σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με τα προσροφημένα μόρια του ρύπου. Ο χρόνος ζωής μέχρι την επανασύνδεση, ενός φωτοπαραγόμενου ζεύγους είναι της τάξεως μερικών νανοδευτερολέπτων. Παρόλα αυτά, ο χρόνος είναι αρκετός ώστε να πραγματοποιηθούν οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις είτε στην υγρή είτε στην αέρια φάση.

Η φωτοπαραγόμενη οπή μπορεί να οξειδώσει μόρια H_2O σε ρίζες υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$), οι οποίες προκαλούν μια σειρά αλυσιδωτών αντιδράσεων που οδηγούν στην οξείδωση των οργανικών ρύπων, ή μπορεί να αντιδράσει με ένα δότη ηλεκτρονίων με τον οποίο έρχεται σε επαφή ο καταλύτης. Παρόμοια, το διεγερμένο ηλεκτρόνιο μπορεί να ενωθεί με ένα δέκτη ηλεκτρονίων όπως το O_2 , δίνοντας υπεροξειδικές ρίζες (O_2^-), ή να αντιδράσει απ’ ευθείας με μια αναγόμενη ουσία, π.χ. με ένα ιόν μετάλλου με δυναμικό οξειδοαναγωγής περισσότερο θετικό από αυτό της

ζώνης αγωγιμότητας του TiO_2 . Με αυτόν τον τρόπο το ιόν μετάλλου μπορεί να αναχθεί στη μικρότερη οξειδωτική του κατάσταση και να εναποτεθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Το στάδιο της ηλεκτρονιακής μεταφοράς από το TiO_2 σε άλλα μόρια είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση που αυτά τα μόρια είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη.

26.3.1.2 Φωτοευαισθητοποίηση μέσω ορατού φωτός

Ο μηχανισμός της ευαισθητοποιημένης φωτοκατάλυσης ($\lambda > 400 \text{ nm}$) είναι διαφορετικός από το μηχανισμό της άμεσης φωτοκατάλυσης. Ο μηχανισμός που έχει προταθεί για την πλήρη κατανόηση των αντιδράσεων στη φωτοευαισθητοποίηση αφορά τη φωτοδιέγερση του προσροφημένου ρύπου, με ορατή ακτινοβολία, στην απλή ή τριπλή κατάσταση. Απαραίτητη προϋπόθεση για τη διέγερση του ρύπου με ορατό φως είναι η δυνατότητα απορρόφησης του

ρύπου στο ορατό μέσω των χαρακτηριστικών χρωμοφώρων ομάδων του. Για το λόγο αυτό, ο μηχανισμός της φωτοευαισθητοποίησης βρίσκει μεγάλη εφαρμογή στη φωτοαποικοδόμηση χρωστικών, που έχουν την ικανότητα να απορροφούν στο ορατό. Εάν στη φωτοδιεγερμένη ουσία, η διεγερμένη κατάσταση της είναι υψηλότερη ενεργειακά από την ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , τότε ηλεκτρόνια από τη διεγερμένη κατάσταση του ρύπου μεταπηδούν στη ζώνη αγωγιμότητας, οπότε η διεγερμένη ουσία οξειδώνεται στην αντίστοιχη κατιονική ρίζα. Η κατιονική ρίζα

υφίσταται αποικοδόμηση μέσω μιας σειράς αντιδράσεων που οδηγούν στα τελικά προϊόντα της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

Τέλος όταν τα φωτοκαταλυτικά πειράματα πραγματοποιούνται με τη χρήση ηλιακού ή εξομοιωμένου ηλιακού φωτός (λαμπτήρας Xe), τότε όπως έχει προταθεί μπορεί να λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα και οι δυο μηχανισμοί φωτοκατάλυσης (εξαρτάται από την απορρόφηση ή μη του ρύπου στο ορατό). Φαίνεται ότι στην περίπτωση αυτή οι δυο μηχανισμοί δρουν συνεργικά αυξάνοντας την συνολική απόδοση της φωτοκαταλυτικής διαδικασίας.

26.4 Υπερδρόφιλικότητα

Εκτός από την φωτοκαταλυτική δράση, μπορούμε να θεωρήσουμε την υπερδρόφιλικότητα ως το άλλο κύριο χαρακτηριστικό των υλικών που βασίζονται στο διοξείδιο του τιτανίου. Αυτή η ιδιότητα ανακαλύφθηκε κατά λάθος κατά τη διάρκεια πειραμάτων που διεξήχθησαν στα εργαστήρια του Toto, Inc, το 1995.

26.4.1 Ο μηχανισμός της υπερδρόφιλικότητας

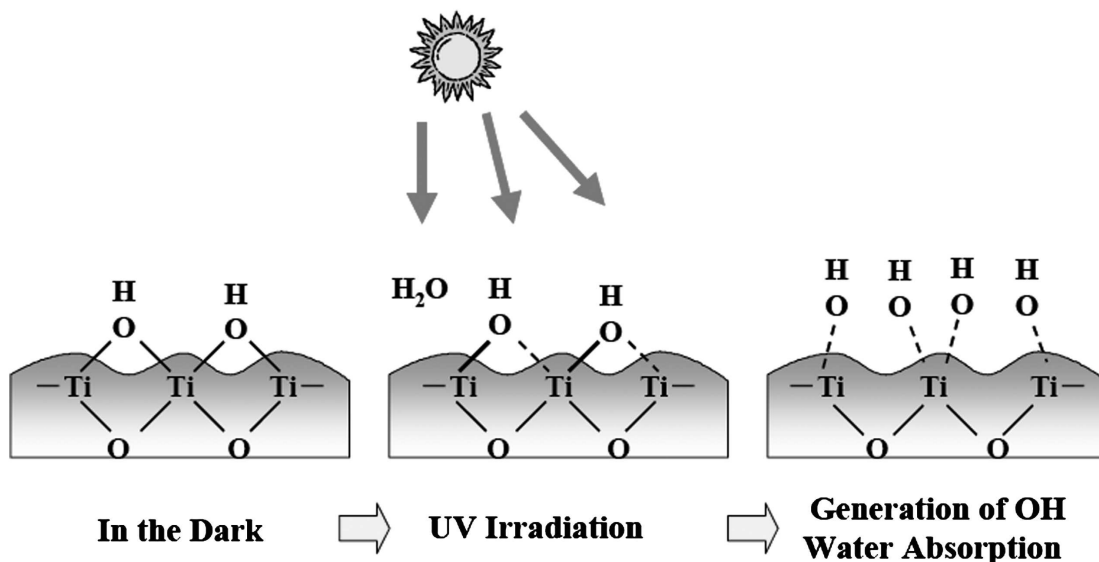
Όταν η σταγόνα του νερού πέσει πάνω σε επιφάνεια ενεργοποιημένη με TiO_2 –έχει μια γωνία επαφής αρκετές δεκάδες μοίρες. Κατά την ακτινοβολία με υπεριώδη ακτινοβολία (ακόμη όμως και με αυτή που είναι παρούσα στο ηλιακό φως) το νερό αρχίζει να επιδεικνύει μείωση της γωνίας επαφής, και αρχίζει να απλώνεται επίπεδα αντί να σχηματίζει σταγόνες. Μετά από μια ορισμένη ώρα η γωνία επαφής του νερού φτάνει περίπου στις 0 μοίρες, πράγμα που σημαίνει ότι η επιφάνεια έγινε υπερδρόφιλη. Εάν το υλικό στη συνέχεια διατηρείται στο σκοτάδι, μια πολύ χαμηλή γωνία επαφής διατηρείται για ορισμένο χρονικό διάστημα. Όταν η επιφάνεια αποτελείται από TiO_2 συζευγμένο με SiO_2 ή Si που περιέχουν ενώσεις με σιλοξανίου διατηρούν την υπερδρόφιλη συμπεριφορά για αρκετές ημέρες. Μετά από ένα δεδομένο χρόνο, όμως, η γωνία ξεκινά να αυξάνεται και η επιφάνεια γίνεται υδρόφοβη και πάλι. Απλή έκθεση σε υπεριώδες φως, όμως, μπορεί να προσδώσει και πάλι τις υδρόφιλες ιδιότητες στην επιφάνεια. Οι ιδιότητες είναι μόνιμες και διατηρούνται υπό την προϋπόθεση ότι το φιλμ είναι σταθερό και δεν ξεφλουδίζει.

Το Σχήμα 3.1 δείχνει σχηματικά τα βήματα για την απόδοση υπερδρόφιλου χαρακτήρα σε μια επιφάνεια κατόπιν ακτινοβολίας με φως, παράγονται επιφανειακές ομάδες $-\text{OH}$ που με υψηλή συγγένεια με το νερό, έτσι ώστε τα μόρια H_2O να μπορούν να καταλάβουν ένα λεπτό στρώμα του χώρου, που αποτελεί ένα ομοιόμορφο φιλμ αντί να διαμορφώνονται σταγόνες.

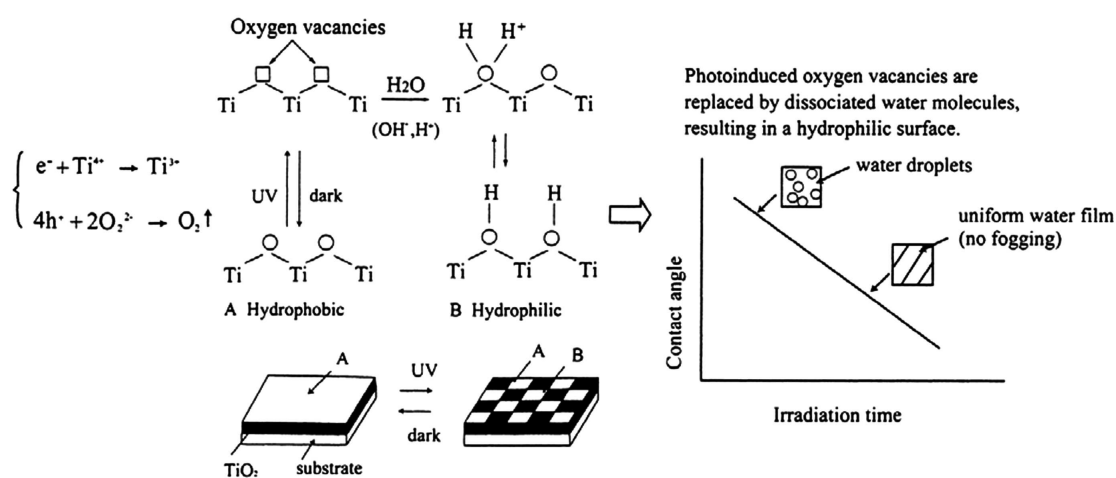
Από την άποψη του χημικού μηχανισμού, τα ηλεκτρόνια τείνουν να ανάγουν τα τετρασθενή κατιόντα Ti^{4+} σε τρισθενή Ti^{3+} και οι οπές οξειδώνουν τα O^{2-} ανιόντα. Αυτή η διαδικασία μπορεί να συνυπάρχει με τη φωτοκαταλυτική δράση, που δημιουργείται από τα ηλεκτρόνια, δίνοντας αφορμή για αντιδράσεις οξειδοαναγωγής με τη συμμετοχή των ρύπων και των κατιόντων του τιτανίου.

Ανάλογα με την μορφολογία του υμένα (φιλμ) το ένα φαινόμενο μπορεί να υπερισχύσει του άλλου.

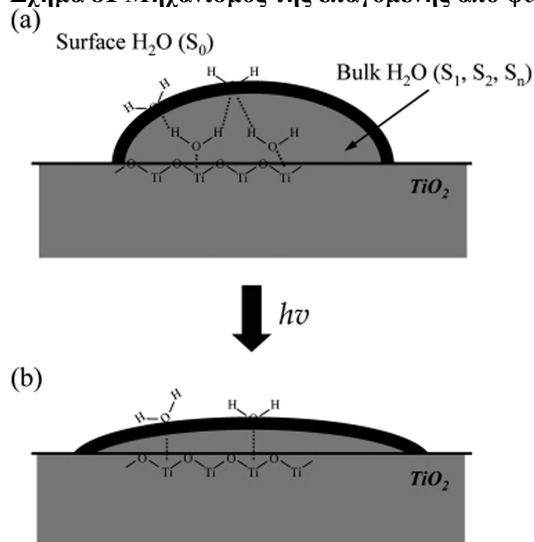
Το Σχήμα 80 δείχνει αυτό το μηχανισμό, σαφώς η υδρόφοβη συμπεριφορά εξαρτάται από τις κενές θέσεις που τελικά καταλαμβάνονται από μόρια H_2O . Όσον αφορά τα μόρια του νερού, όταν η επιφάνεια TiO_2 ακτινοβολείται με υπεριώδες φως υπό συνθήκες περιβάλλοντος, η κατανομή των δεσμών υδρογόνου στα μόρια H_2O μειώνεται, μαζί με την επιφανειακή τάση των σταγόνων H_2O . Επιπλέον, η μείωση του ποσού του H_2O προσροφημένου στην επιφάνεια TiO_2 συνεπάγεται μια μείωση της συνολικής εξωτερικής επιφάνειας των σταγόνων H_2O .



Σχήμα 80 Φυσικοχημικές αρχές της επαγόμενης από φως υπερυδροφιλικότητας.



Σχήμα 81 Μηχανισμός της επαγόμενης από φως υπερυδροφιλικότητας



Σχήμα 82 Σχηματικά διαγράμματα σταγόνων νερού σε επιφάνεια TiO₂ : (α) πριν και (β) μετά από ακτινοβολία με υπεριώδη.

26.4.2 Ο συνδυασμός φωτοκατάλυσης- υδροφιλικότητας

Είναι ενδιαφέρον ότι η υδροφιλικότητα της επιφάνειας TiO_2 παρεμποδίζει την προσκόλληση των λιπαρών ενώσεων, καθιστώντας τέτοιες επιφάνειες πολύ εύκολο να καθαριστούν, κάτι ιδιαίτερα επιθυμητό, για παράδειγμα σε κουζίνες.

Οι επιφάνειες μπορεί να έχουν περισσότερο φωτοκαταλυτικό χαρακτήρα και λιγότερο υπευδροφιλικό χαρακτήρα, ή αντίστροφα, ανάλογα με τη σύνθεση και την παραγωγική διαδικασία. Η παρουσία του SiO_2 ενισχύει σε μεγάλο βαθμό τις υδρόφιλες ιδιότητες των φιλμ TiO_2 και επιτρέπει την επί μακρού υδρόφιλη συμπεριφορά, ακόμη και μετά από πολλές ημέρες στα σκοτεινά.

Η αύξηση του SiO_2 έως και 40% δίνει μία βελτίωση στην υδροφιλικότητα. Είναι ενδιαφέρον ότι και ο αυτοκαθαρισμός έχει μια ανάλογη τάση. Αυτή η συνέργια μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: πολυάριθμες ομάδες-OH μπορεί να προσροφούνται λόγω της υδρόφοβης επιφάνειας, ως εκ τούτου, η φωτοκαταλυτική δράση ενισχύεται και οφείλεται στην ευκολότερη διαμόρφωση του ριζών υδροξυλίου. Αντιστρόφως, η επιφάνεια της μεμβράνης μπορεί να προσροφά οργανικούς ρύπους, που τείνουν να μετατρέψει την υδρόφιλη επιφάνεια σε υδρόφοβη.

Η φωτοκατάλυση, ωστόσο, μπορεί να αποσυνθέσει τις οργανικές ενώσεις στην επιφάνεια, δίδοντας πάλι μια υψηλή υδροφιλικότητα. Αυτός είναι ο μηχανισμός του πώς η φωτοκαταλυτική δράση βοηθά στη διατήρηση της υδροφιλικότητας στο φιλμ.

Οι βελτιωμένες επιδόσεις στα δυαδικά συστήματα SiO_2/TiO_2 αποδίδονται στο κατιόν του πυριτίου, το οποίο εξακολουθεί να είναι συνδεδεμένο με τον ίδιο αριθμό ατόμων οξυγόνου ακόμη και αν τα άτομα οξυγόνου έχουν τώρα μια νέα διάταξη, αυτό δημιουργεί μια ανισορροπία. Έτσι, οι θέσεις Lewis αναμένεται να σχηματιστούν λόγω της θετικής φόρτισης σε ένα δυαδικό TiO_2/SiO_2 μεταλλικό οξείδιο, βελτιώνοντας έτσι τόσο την προσρόφηση νερού όσο και την φωτοκαταλυτική δραστηριότητα.

26.4.3 Υδροφιλικότητα και αυτοκαθαρισμός

Η υδροφιλικότητα διαδραματίζει έναν πολύ σημαντικό ρόλο στη διατήρηση του χαρακτηριστικού του αυτοκαθαρισμού μιας επιφάνειας. Η ευπάθεια της εξωτερικής επιφάνειας σε ακαθαρσίες σχετίζονται στενά με τη γωνία επαφής της με το νερό. Για παράδειγμα, τα πλαστικά υλικά, είναι πιο πιθανό να είναι λερωμένα από φύλλα γυαλιού ή κεραμίδια.

Παρ' όλα αυτά, μία επιφάνεια που είναι μόνο υπερυδρόφιλη δεν μπορεί να εγγυηθεί πάντα ένα αποτέλεσμα αυτοκαθαρισμού. Η φωτοκαταλυτική δράση όντως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην αποσύνθεση του λερώματος και οι οργανικές ενώσεις να αποκτήσουν ένα αυτοκαθαριζόμενο αποτέλεσμα άμεσα, και στην αποσύνθεση του λερώματος έμμεσα.

Η υδροφιλία παίζει πρωταρχικό ρόλο στην αποφυγή του ανεπιθύμητου θολώματος συνήθως σε εσωτερικούς χώρους παράθυρα, υαλοπίνακες αυτοκινήτων, κλπ.

Για παράδειγμα, μια επικάλυψη TiO_2 εμποδίζει την συμπύκνωση του νερού και το σχηματισμό κρυστάλλων πάγου που παράγουν ένα αδιαφανές στρώμα που μειώνει τη διαφάνεια του γυαλιού ή την ορατότητα στους καθρέφτες αυτοκινήτων.



Εικόνα 64 :Νερό επάνω α) σε γυάλινη επιφάνεια και β) σε γυάλινη επιφάνεια, επικαλυμμένη με διοξείδιο του τιτανίου και ακτινοβολημένη με υπεριώδη ακτινοβολία.

Φίλμ απαρτιζόμενα από πολλά υλικά έχουν αναπτυχθεί για να προσδώσουν ιδιαίτερες ιδιότητες στο προκύπτον επίχρισμα ή για την προστασία του υποκείμενου υποστρώματος. Για παράδειγμα, μια πολυστρωματική δομή που αποτελείται από μία πολουρεθάνη (PU) ως προστατευτικό στρώμα σε ένα υπόστρωμα που καλύπτεται από δύο στρώματα φωτοκαταλυτικού TiO_2 και, τέλος, με ακινητοποιημένα σωματίδια TiO_2 (εναποτιθέμενα από ένα εναιώρημα που περιέχει PU ως συνδετικό υλικό) έχει χρησιμοποιηθεί με υποστρώματα όπως πολυαιθυλένιο υψηλής πυκνότητας (HDPE), πολυ(βινυλοχλωρίδιο), και βοριοπυριτικό γυαλί (BK7).

26.4.4 Αντιανακλαστικότητα

Σύνθετα φίλμ που περιέχουν TiO_2 χρησιμοποιούνται για να δημιουργηθούν αντιανακλαστικές επιφάνειες. Ειδικότερα, ορισμένα εξαιρετικά αποτελέσματα έχουν ληφθεί με σύζευξης TiO_2 και διοξείδιο του πυριτίου. Αυτή η ιδιότητα χρησιμοποιείται σχεδόν αποκλειστικά σε γυαλί ή επιστρώσεις πλακιδίων από πυρίτιο. Στην πρώτη περίπτωση, οι επιστρώσεις επιτρέπουν μια διαυγή εικόνα μέσω του υαλοπίνακα από αύξηση της μετάδοσης του φωτός και την αποφυγή αρνητικών επιπτώσεων στην οπτική από την αντανάκλαση του φωτεινών πηγών κτλ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 27°

27 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ΤΟΥ ΔΙΟΞΕΙΔΙΟΥ ΤΟΥ ΤΙΤΑΝΙΟΥ

27.1 Φωτοκατάλυση αερίων ρύπων

27.1.1 Φωτοκαταλυτική οξείδωση NO_x με TiO₂

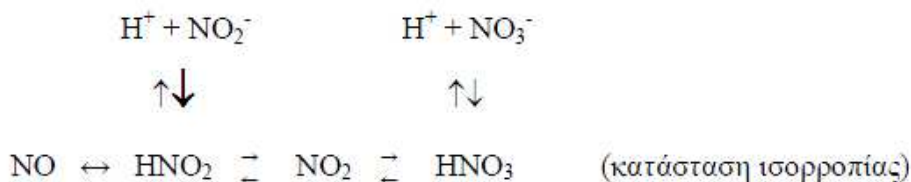
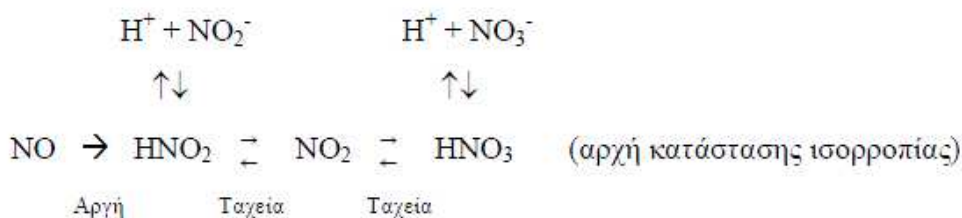
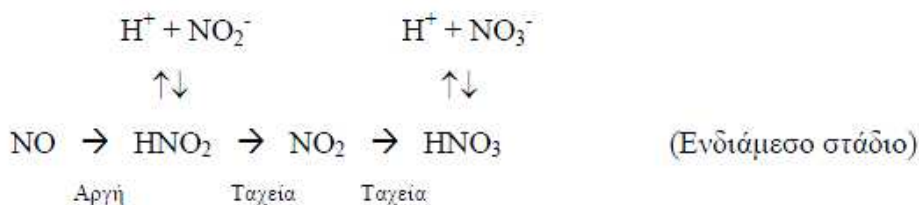
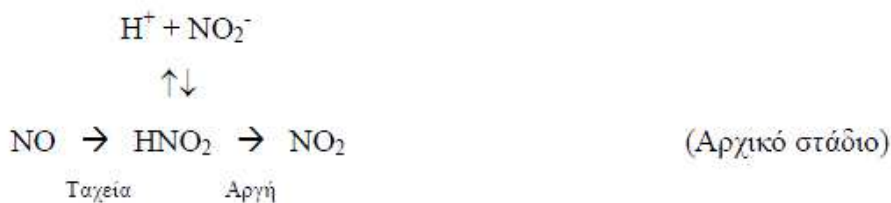
Ο μηχανισμός της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του μονοξειδίου του αζώτου περιλαμβάνει μια σειρά ταχείες και βραδείες αντιδράσεις ανάμεσα στις ρίζες υδροξυλίου (OH•) που σχηματίζονται στην επιφάνεια του καταλύτη από τις αντιδράσεις ανάμεσα στις φωτοεπαγώμενες οπές και στα προσροφημένα μόρια νερού, και στα προσροφημένα μόρια του ρύπου.

Σύμφωνα με τους Devahasdin et al όταν στο ετερογενές σύστημα προσπέσει υπεριώδης ακτινοβολία, οι σχηματιζόμενες ρίζες υδροξυλίου αντιδρούν ταχύτατα με τα προσροφημένα μόρια του NO προς σχηματισμό νιτρώδους οξέος (HNO₂). Στο αρχικό αυτό στάδιο το προσροφημένο νιτρώδες οξύ βρίσκεται σε ισορροπία με τα εν διαστάσει ιόντα του (H⁺ και NO₂⁻), ενώ ο σχηματισμός διοξειδίου του αζώτου (NO₂) είναι ιδιαίτερα περιορισμένος. Στη συνέχεια, στο ενδιάμεσο στάδιο το HNO₂ αντιδρά περαιτέρω με τις OH• προς σχηματισμό NO₂ και H₂O. Η τρίτη κατά σειρά αντίδραση είναι η οξείδωση του NO (το οποίο βρίσκεται σε ισορροπία με το NO₂ στην αέρια φάση) από τις OH• οπότε και σχηματίζεται νιτρικό οξύ (HNO₃). Κατά τη διάρκεια του μεταβατικού σταδίου, τα οξέα βρίσκονται σε ισορροπία με τα εν διαστάσει ιόντα τους NO₂⁻ και NO₃⁻ οι συγκεντρώσεις των οποίων στην επιφάνεια του καταλύτη μειώνονται και αυξάνονται αντίστοιχα με την πάροδο του χρόνου ακτινοβολίας. Στο τέλος του μεταβατικού σταδίου ωστόσο, το νιτρικό οξύ με τα εν διαστάσει ιόντα του (H⁺ και NO₃⁻) αποτελούν τα κύρια προϊόντα της αντίδρασης.

Καθώς η διάσταση του HNO₃ στα ιόντα του είναι ιδιαίτερα εκτεταμένη, η συγκέντρωση των υδρογόνου κατιόντων H⁺ αυξάνει σημαντικά ελαττώνοντας σημαντικά το pH του διαλύματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μετατοπιστεί αριστερά η ισορροπία $\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2$

- προς σχηματισμό HNO₂ και μείωση της συγκέντρωσης NO₂⁻. Το ασταθές HNO₂

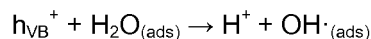
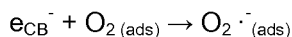
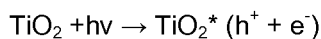
υφίσταται ωστόσο περαιτέρω οξείδωση ή αναγωγή. Εν τέλει, στην κατάσταση ισορροπίας το NO₂ και το HNO₃ έχουν έρθει σε ισορροπία και μόλις η επιφάνεια του καταλύτη κορεστεί με HNO₃, η αντίδραση μπορεί να πάει μόνο προς σχηματισμό NO₂. Στην κατάσταση ισορροπίας καθώς όλα τα είδη έχουν έρθει σε ισορροπία, συμπεριλαμβανόμενης και της προσρόφησης του NO, ο ρυθμός αποδόμησης του NO δεν αυξάνεται περαιτέρω.



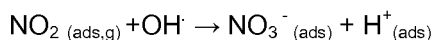
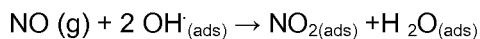
Σχήμα 83 Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης NO από τους Devahasdin et.al

Οι Hashimoto et al στη μελέτη τους, χρησιμοποιώντας ειδικές τεχνικές ανάλυσης της επιφάνειας του καταλύτη (ESR Electron Spin Resonance και IR InfraRed Spectroscopy), έδειξαν ότι εκτός από τις ρίζες υδροξυλίου, σημαντικό ρόλο στην οξείδωση του NO παίζουν και τα σχηματιζόμενα υπεροξειδικά ιόντα O_2^- , με τα οποία αντιδρά το NO παρουσία O_2 προς σχηματισμό NO_2 και NO_3^- .

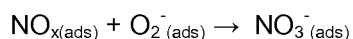
Φωτοκατάλυση



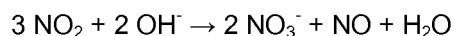
Οξειδωση μέσω ριζών ·OH



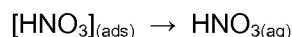
Οξειδωση μέσω ριζών O₂⁻



Αντίδραση με Ti-OH



Απομάκρυνση [HNO₃] από την επιφάνεια με νερό

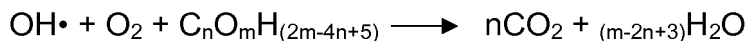


Σχήμα 84 Ρόλος στην φωτοκατάλυση των ιόντων O₂⁻

27.1.2 Φωτοκαταλυτική οξείδωση VOCs (βενζολίου, τολουολίου)

Η μελέτη του μηχανισμού της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης των οργανικών ενώσεων του βενζολίου και του τολουολίου αποκαλύπτει τη δράση των ριζών υδροξυλίου (OH•) και των ιόντων οξυγόνου (O₂⁻) ως κινητήρια δύναμη, η οποία μπορεί να οδηγήσει ακόμη και σε πλήρη οξείδωση των ενώσεων αυτών προς σχηματισμό CO₂ και H₂O. Σημαντικό ρόλο ωστόσο στην πορεία και απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας φαίνεται να παίζουν οι υδροξυλικές ομάδες στην επιφάνεια του καταλύτη. Ο ρόλος τους αποδεικνύεται ζωτικής σημασίας για τη μετέπειτα πορεία της αντίδρασης φωτοαποικοδόμησης καθώς από τη μια δρουν ως παγίδες για τις θετικές οπές προς σχηματισμό των OH•, επιτρέποντας έτσι στα ελεύθερα φωτοεπαγόμενα eCD - να αντιδράσουν με το O₂ προς σχηματισμό O₂^{-•}, ενώ από την άλλη επιδρούν και αυξάνουν την προσρόφηση των αντιδρώντων μορίων του ρύπου στην επιφάνεια του καταλύτη αποτελώντας ενεργές θέσεις προσρόφησης.

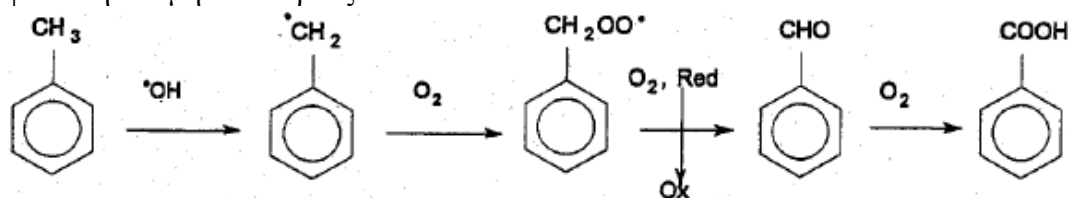
Σε γενικές γραμμές γίνεται αντιληπτό ότι η αποικοδόμηση των πτητικών υδρογονανθράκων δε γίνεται άμεσα αλλά απαιτεί αρκετά πολύπλοκα ενδιάμεσα στάδια, τα οποία και οδηγούν στον σχηματισμό μιας σειράς ενδιάμεσων προϊόντων [Zhao & Yang]. Περαιτέρω οξείδωση των ενδιάμεσων αυτών προϊόντων από τις οξειδοαναγωγικές ρίζες οδηγεί σε σχηματισμό CO₂ και H₂O ως τελικά προϊόντα της αντίδρασης, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις αναφέρεται και η εμφάνιση ενδιάμεσων προϊόντων στα τελικά προϊόντα της αντίδρασης, αποτέλεσμα το οποίο αποδίδεται κατά κύριο λόγο στη χαμηλότερη ταχύτητα οξείδωσης των ενδιάμεσων προϊόντων συγκριτικά με την ταχύτητα της δράσης ανάμεσα στον αρχικό ρύπο και τις οξειδοαναγωγικές ρίζες OH• και O₂^{-•}.



Μελετώντας τον μηχανισμό φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του τολουολίου, μια σειρά ερευνητικών εργασιών απέδειξε τον σημαντικό ρόλο των υδροξυλομάδων OH- στην πορεία του μηχανισμού φωτοκαταλυτικής οξείδωσής του. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό η φωτοκαταλυτική οξείδωση του τολουολίου μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα αλλά και βενζαλδεΐδης ως κύρια προϊόντα της αντίδρασης. Η διαφορετική πορεία της αντίδρασης φαίνεται να επηρεάζεται και να καθορίζεται από τον τρόπο με τον οποίο προσροφάται το τολουόλιο στην επιφάνεια του καταλύτη και συγκεκριμένα από τον τρόπο

που έρχεται σε επαφή με τις υδροξυλομάδες. Όπως υποστηρίζεται, πριν την έναρξη της ακτινοβολήσης τα μόρια του τολουολίου μπορούν να προσροφηθούν στην επιφάνεια του καταλύτη τόσο σε μεμονωμένα υδροξύλια OH όσο και σε OH με δεσμούς υδρογόνου. Η προσρόφηση και αντίδραση των μορίων τολουολίου ωστόσο με τα μεμονωμένα OH φαίνεται να οδηγεί στο σχηματισμό βενζαλδεΐδης ως κύριο προϊόν της αντίδρασης, αποτέλεσμα το οποίο και αποδίδεται στην αλληλεπίδραση των σχηματιζόμενων ριζών OH• με τη μεθυλομάδα του τολουολίου. Αντίθετα, η προσρόφηση και αντίδραση των μορίων του τολουολίου στα OH με δεσμό υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη οξείδωση του τολουολίου σε CO₂, καθώς σε αυτή την περίπτωση παρατηρείται αντίδραση των OH• με τον αρωματικό δακτύλιο της ένωσης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ίδιων μελετών, ο τρόπος με τον οποίο προσροφάται το τολουόλιο στην επιφάνεια του καταλύτη και κατ' επέκταση η εκλεκτικότητα της αντίδρασης ως προς το ένα ή το άλλο προϊόν εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα επιφανειακά χαρακτηριστικά του καταλύτη και τις συνθήκες που λαμβάνει χώρα η φωτοκατάλυση. Οι παράγοντες αυτοί φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά την ποσότητα των μεμονωμένων OH αλλά και των OH με δεσμό υδρογόνου στην επιφάνεια ενός καταλύτη και συνεπώς να καθορίζουν την προσρόφηση του ρύπου σε αυτή.

Εκτός του σχηματισμού βενζαλδεΐδης κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αντίδρασης του τολουολίου σε συστήματα διοξειδίου του τιτανίου, μελέτες αναφέρουν τον σχηματισμό και άλλων χημικών ενώσεων ως ενδιάμεσα προϊόντα της αντίδρασης με κυριότερα τη βενζυλική αλκοόλη, τη φαινόλη ακόμη και το βενζόλιο

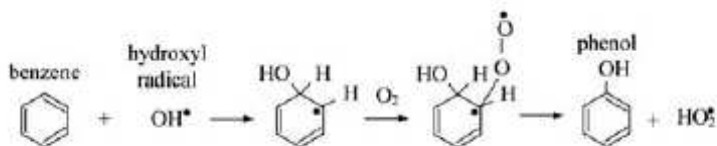


Σχήμα 85 Πορεία φωτοκαταλυτικής οξείδωσης τολουολίου όπως προτείνεται από τους Mendez-roman et al.

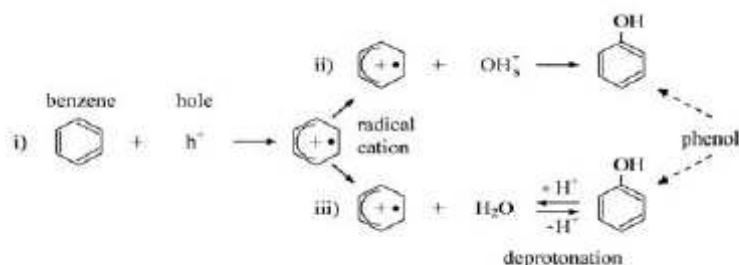
Ο μηχανισμός φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του βενζολίου αποτέλεσε και αυτός το επίκεντρο έρευνας στο πεδίο της φωτοκατάλυσης. Σύμφωνα με τον προτεινόμενο μηχανισμό κύριο ενδιάμεσο προϊόν της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης του βενζολίου αποτελεί η φαινόλη, η οποία συνοδεύεται από τον σχηματισμό υδροκινόνης και η 1-4 βενζοκινόνης. Άλλα ενδιάμεσα προϊόντα που έχουν κατά καιρούς ταυτοποιηθεί είναι η 2-εξανόλη, η 2-μεθυλοκροτοναλδεΐδη και η 4-υδροξυ-3-μεθυλ-2-βουτανόνη. Οι Kaneko και Okura μελετώντας τη φωτοαποικοδόμηση του βενζολίου υπογράμμισαν τον ρόλο του νερού στην πορεία της αντίδρασης. Όπως φάνηκε από τα αποτελέσματα της μελέτης τους η παρουσία των μορίων νερού έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό αλλά κυρίως την αναγέννηση των υδροξυλικών ομάδων στην επιφάνεια του καταλύτη. Τέλος οι Hennezel et al αναφέρουν ότι η παρουσία υδροξυλικών ομάδων φαίνεται να επιδρά θετικά στον σχηματισμό OH•, οι οποίες με τη σειρά τους φαίνεται να αντιδρούν με το βενζολικό δακτύλιο σχηματίζοντας ρίζες

κυκλοεξαδιενίου και στη συνέχεια υπεροξυδικές ρίζες παρουσία μοριακού οξυγόνου. Ο σχηματισμός των υπεροξυδικών ριζών έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενδιάμεσων προϊόντων όπως φαινόλης, υδροκινόνης και τελικά την οξείδωσή τους σε CO και CO₂. Στην περίπτωση ωστόσο απουσίας μορίων νερού από το σύστημα, μόλις οι υδροξυλικές ομάδες καταναλωθούν, αυξάνεται η πιθανότητα απευθείας αντίδρασης των θετικά φορτισμένων οπών με το βενζόλιο προς σχηματισμό κατιοντικών ριζών βενζολίου. Οι ρίζες αυτές αντιδρούν με μόρια του βενζολίου με αποτέλεσμα τον πολυμερισμό και κατά συνέπεια την σταδιακή απενεργοποίηση του καταλύτη.

Μια γενική περιγραφή των προτεινόμενων μηχανισμών οξείδωσης του βενζολίου σύμφωνα με τους Hennezel et al φαίνεται στα σχήματα 2.5 και 2.6.



Σχήμα 86i) Απευθείας δράση των h+ με το βενζόλιο προς σχηματισμό κατιοντικών ριζών βενζολίου και στη συνέχεια αντίδραση με τις ομάδες OH₂⁺ ή με τα iii) προσροφημένα μόρια νερού και πρωτονίωση προς σχηματισμό φαινόλης, που αποτελεί το κυριότερο ενδιάμεσο προϊόν



Σχήμα 87. Προσθήκη ρίζας υδροξυλίου στις σχηματιζόμενες ρίζες κυκλοεξαδιενίου και στη συνέχεια προσθήκη υπεροξειδικών ριζών προς σχηματισμό φαινόλης.

27.1.3 Συσκευές για το καθαρισμό του αέρα

Οι άνθρωποι εισπνέουμε 15-18 kg αέρα κάθε μέρα . Αν ζουμε σε μολυσμένες περιοχές, εισπνέουμε επίσης κατά μέσον όρο 15-100 mg ημερησίως δόση δηλητηριωδών ουσιών όπως το μονοξείδιο του άνθρακα , φορμαλδεΐδη, και πολλές άλλες επιβλαβείς ενώσεις που στις μεγάλες πόλεις υπερβαίνουν τις μέγιστες επιτρεπτές τιμές . Είναι , ως εκ τούτου , προφανής η ανάγκη καθαρισμού του αέρα σε εσωτερικούς χώρους. Η ετερογενής φωτοκατάλυση είναι μια από τις πιο αποτελεσματικές και οικονομικά αποδοτικές τεχνολογίες καθαρισμού του αέρα , και οι επιστήμονες προβλέπουν ότι θα είναι η κύρια μέθοδος καθαρισμού του αέρα στο εγγύς μέλλον . Η Φωτοκαταλυτική μέθοδος καθαρισμού του αέρα σε εσωτερικούς χώρους έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι άλλων μεθόδων. Σε αντίθεση με τον καθαρισμό του αέρα με προσρόφηση, η φωτοκαταλυτική οξείδωση οδηγεί σε πλήρη εξουδετέρωση των ατμοσφαιρικών ρύπων , σχηματίζοντας CO₂ και H₂O ως τελικά προϊόντα , και δεν απαιτείται η τακτική αναγέννηση του φωτοκαταλύτη .

27.2 Φωτοκαταλυτική οξείδωση υγρών αποβλήτων

Η Φωτοκαταλυτική οξείδωση είναι μια απλή και αποτελεσματική μέθοδος για τη μετατροπή ή / και την καταστροφή πολλών οργανικών και ανόργανων ενώσεων . Για τους λόγους αυτούς, είναι κατάλληλη για χρήση στο καθαρισμό του νερού .

Η διαδικασία δεν είναι πολύπλοκη: ακτινοβολία της επιφάνειας ημιαγωγών με το φως με συνέπεια να σπάνε οι μοριακοί δεσμοί των χημικών ουσιών , έτσι που στο τέλος να μένει μόνο το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό

Το διοξείδιο του τιτανίου, ένα πολύ ασφαλές, κοινό και φθινό υλικό, έχει αποδειχθεί ότι είναι ο πιο αποτελεσματική φωτοκαταλύτης για την διάσπαση ενός ευρέος φάσματος χημικών ουσιών , χωρίς να παράγει επιβλαβή παραπροϊόντα. Λόγω αυτών των χαρακτηριστικών η μέθοδος αυτή έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται και στην πράξη για την επίλυση προβλημάτων που προκύπτουν από την παρουσία των ρύπων στο νερό.

27.2.1 Εφαρμογή Αποικοδόμηση Φυτοφαρμάκων σε ηλιακό φωτοαντιδραστήρα

Η ηλιακή φωτοκατάλυση είναι σήμερα μία από τις πιο επιτυχημένες εφαρμογές της φωτοκαταλυτικής οξείδωσης.



Εικόνα 65 Οι εγκαταστάσεις της Plataforma Solarde Almeri'a στην Ισπανία που έχουν γίνει σημείο αναφοράς σε παγκόσμιο επίπεδο.

Ένα από τα σημαντικά ερευνητικά προγράμματα είναι το SOLARDETOX (ΕΚ-Γενική Διεύθυνση XII) για την ηλιακή φωτοκαταλυτική απολύμανση του νερού . Ο στόχος του προγράμματος ήταν να αναπτύξει μια απλή, αποτελεσματική και εμπορικά ανταγωνιστική τεχνολογία επεξεργασίας νερού, βασισμένη σε συνδυασμό εγκατάστασης συγκροτημάτων παραβολικών ηλιακών συλλεκτών (CPC) και φωτοκατάλυσης .Το αποτέλεσμα αυτού του προγράμματος είναι ο σχεδιασμός και η λειτουργία της πρώτης αντίστοιχης ευρωπαϊκής βιομηχανικής μονάδας επεξεργασίας και απολύμανσης νερού (στην Arganda del Rey στη Μαδρίτη της Ισπανίας) .

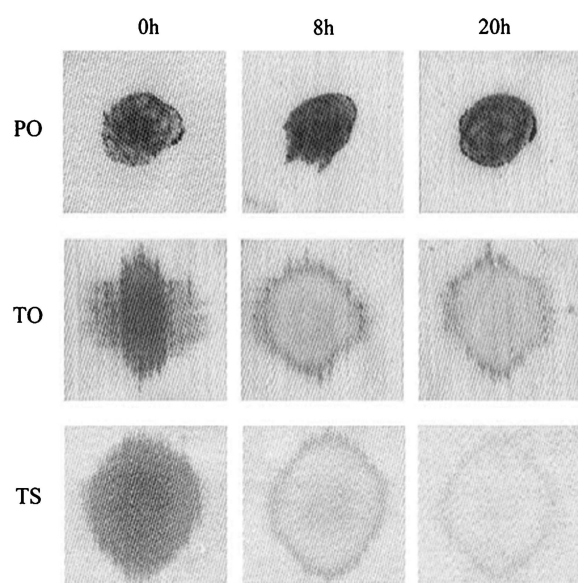
27.3 Αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα

Η νανοτεχνολογία έχει πραγματικές εμπορικές δυνατότητες για την κλωστοϋφαντουργία. Αυτό οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι οι συμβατικές μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για να προσδώσουν διαφορετικές ιδιότητες στα υφάσματα συχνά δεν οδηγούν σε μόνιμα αποτελέσματα και χάνουν τις ιδιότητες τους μετά από το πλύσιμο ή φορώντας τα. Η νανοτεχνολογία μπορεί να προσφέρει υψηλή αντοχή στα υφάσματα επειδή τα νανοσωματίδια έχουν μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας σε αναλογία προς όγκο και υψηλή επιφανειακή ενέργεια, παρουσιάζοντας έτσι την καλύτερη χημική συγγένεια για τα υφάσματα και οδηγώντας τα σε αυξημένη αντοχή της λειτουργίας τους. Επιπλέον η επένδυση των

νανοσωματιδίων σε υφάσματα δεν θα επηρεάσει την υφή και την ιδιότητα “ αναπνοής ” τους . Έτσι, το ενδιαφέρον για χρησιμοποίηση της νανοτεχνολογίας στην κλωστοϋφαντουργία αυξάνεται. Υπάρχουν βασικά δύο είδη αυτοκαθαρισμού επιφανειών που αφορούν στην νανοτεχνολογία.

Κατά κύριο λόγο το πρώτο είδος αυτοκαθαρισμού είναι εξαιρετικά αδιάβροχο, έχει μικροσκοπικές τραχιές επιφάνειες, τα νανοσωματίδια ρύπων με δυσκολία “κρατιούνται” πάνω στις επιφάνειες αυτές, έτσι οι ρύποι αυτοί απομακρύνονται με την βροχή ή με απλή έκπλυση με νερό. Το δεύτερο είδος δίνεται μέσω φωτοκαταλυτικών στρωμάτων όπου οφείλεται στο νανοκρυσταλλικό στρώμα

διοξειδίου του τιτανίου (TiO_2) και το ρυπαντικό οργανικό υλικό καταστρέφεται με ηλιακή ακτινοβολία. Η αυτοκαθαριζόμενη επιφάνεια έχει γωνία επαφής με το νερό μεγαλύτερη από 150° και χαμηλή γωνία κύλισης. Το νερό μέσα σ' αυτές τις επιφάνειες, αλλά και ο υγρός ρύπος που βασίζεται στο νερό όπως καφές, κρασί, μεταξύ άλλων, κυλά εύκολα και καθαρίζει εντελώς την επιφάνεια κατά την διαδικασία.



Εικόνα 66 αποικοδόμηση λεκέ από κόκκινο κρασί σε παρθένες ίνες κερατίνης (PO) και στις δύο TiO_2 -τροποποιημένες ίνες (TO και TS) κάτω από υπεριώδη ακτινοβολία.

Τα αυτοκαθαριζόμενα υφάσματα δεν αντιστέκονται μόνο στους λεκέδες από καφέ και κόκκινο κρασί αλλά είναι και απωθητικά στο νερό, την βρωμιά, την οσμή καθώς επίσης είναι και αντιβακτηριδιακά.

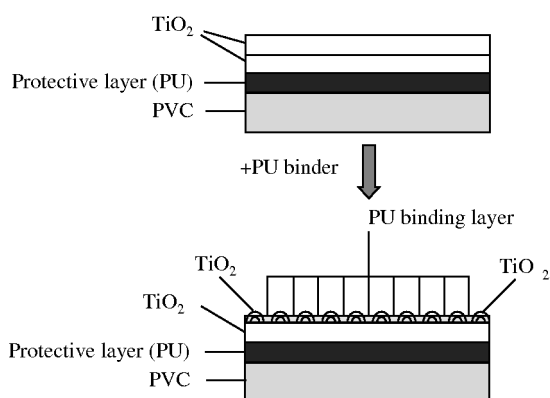
27.4 Πολυμερή με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες

Η παρασκευή των πολυμερών με φωτοκατάλυση είναι ένα ακόμα ελκυστικό πεδίο για τη χρήση του, στο οποίο ήδη ληφθεί ορισμένα αποτελέσματα έχουν, και σήμερα υπάρχουν μερικά εμπορικά διαθέσιμα υλικά στην αγορά. Η εφαρμογή των εν λόγω ελαφριών, μερικές φορές εύκαμπτων και φθηνών προϊόντων είναι πολύ μεγάλη και κυμαίνεται από οικιακές συσκευές, στην αυτοκίνητοβιομηχανία, πετάσματα ηχομόνωσης στους δρόμους, σκηνές για υπαίθριες εφαρμογές (π.χ., κιόσκια).

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία τέτοιων υλικών είναι αρκετές. Το πρώτο σημείο που πρέπει να τονιστεί είναι η τεράστια χημική διαφορά μεταξύ του διοξειδίου του τιτανίου και των πολυμερών υλικών. Το πρώτο είναι ένα ανόργανο ορυκτό, με μια κρυσταλλική δομή, ενώ τα πολυμερή αποτελούνται κυρίως από οργανικά μονομερή με μία σύνθετη οργάνωση που επίσης διαφέρουν το ένα από το άλλο.

Περιττό να πούμε ότι , η φυσικοχημική συγγένεια μεταξύ TiO_2 και (γενικά μιλώντας) των πλαστικών είναι συνήθως πολύ χαμηλή . Αυτός είναι ο λόγος που η χρήση TiO_2 στα πολυμερή υλικά είναι δύσκολο, ένας άλλος βασικός λόγος έγκειται στην αδυναμία θέρμανσης σε υψηλή θερμοκρασία για να σχηματιστεί κρυσταλλικό διοξείδιο του τιτανίου (αν το εναποτιθέμενο φιλμ είναι ένα άμορφο φιλμ) ή πυροσυσσώματωση σωματιδίων (εάν χρησιμοποιείται κονιοποιημένο TiO_2) προσδίδοντας έτσι μια καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα. Τα πολυμερή δεν μπορούν να αντιμετωπίσουν θερμοκρασίες άνω των 200 C ,

Η εισαγωγή κρυσταλλικών σωματιδίων TiO_2 κατά τη διάρκεια μιας σύνθεσης πολυμερών δεν είναι ο δόκιμος τρόπος απόκτησης φωτοκαταλυτικών ιδιοτήτων από το υλικό. Για διάφορους λόγους: θα πρέπει να χρησιμοποιούνται σημαντικά ποσοστά από ανόργανα υλικά , επηρεάζοντας έτσι δραστικά τα τελικά χαρακτηριστικά του πολυμερούς, ενώ από την άλλη πλευρά, τα σωματίδια του TiO_2 , ακόμη και αν περιβάλλονται από ένα λεπτό φιλμ πολυμερούς, δεν μπορούν να έλθουν σε επαφή με τους ρύπους που υπάρχουν στον αέρα ή το νερό και δεν συμβαίνει η οξειδοαναγωγική αντίδραση. Κάτι που επίσης δεν πρέπει να αγνοηθεί είναι η θερμική καταλυτική δραστηριότητα του TiO_2 , η οποία μπορεί να επηρεάσει ριζικά τα μονομερή , αν ο πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ορισμένες θερμοκρασίες. Είναι, ωστόσο, δυνατό να δημιουργηθεί μετά από ψεκάσμο ρητινών με σωματίδια διοξειδίου του τιτανίου σε θερμοκρασία δωματίου δημιουργώντας ένα φωτοκαταλυτικό εξωτερικό στρώμα..



Σχήμα 88 Εναπόθεση πολυστρωματικών φιλμ σε PVC (PU : πολυουρεθάνη).

Η ποιότητα του υμενίου επηρεάζεται έντονα από ορισμένες παραμέτρους, όπως ο αριθμός των κύκλων επικάλυψης. Αυξάνοντας τον αριθμό αυτό από 5 σε 10, η επιφάνεια αρχίζει να ραγίζει και βαθιοί πόροι εμφανίζονται με την αύξηση του πάχους του φιλμ. Αυτή η συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στην μεγάλη μεταβολή μάζας κατά την εξαέρωση του διαλύτη και της ακετυλακετόνης. Ομοίως, η αύξηση της περιεκτικότητας σε TiO_2 παράγει σοβαρές ρωγμές και πόρους στην επιφάνεια των μεμβρανών.

Η χαμηλή συνάφεια μεταξύ του πολυμερούς υποστρώματος και TiO_2 μπορεί να μετριαστεί εφαρμόζοντας χημικές επεξεργασίες για να επιτευχθεί η ενεργοποίηση της επιφάνειας διεπαφής με το πολυμέρ ή επιλέγοντας ένα πολυμερές με κατάλληλες χαρακτηριστικές ομάδες . Για παράδειγμα , σουλφονικές ομάδες μιας ταινίας Nafion αναφέρθηκε ότι ενίσχυσαν αγκύρωση του TiO_2 χάρη στην αμοιβαία ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση

Έτσι ,το προκύπτον λεπτό φωτοκαταλυτικό φιλμ παρουσίαζε σταθερή απόδοση κατά τη διάρκεια μακροπρόθεσμης λειτουργίας, χωρίς απόπλυση TiO_2 από την επιφάνεια του πολυμερούς, παρέχοντας αποδεκτά κινητική κατά τη διάρκεια της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης ενός αζωχρώματος . (azo dye)

Το TiO_2 μπορεί επίσης να δεσμεύονται σε αδρανείς λεπτές μεμβράνες πολυμερών υλικών χωρίς φορτισμένες ομάδες (όπως σουλφονικές , καρβοξυλικές ή φωσφονικές) που θα αλληλεπιδρούν ηλεκτροστατικά με το TiO_2 .

27.5 Φωτοκαταλυτικό Χαρτί

Μεταξύ των φυσικών ιδιοτήτων ενός χαρτιού, η εμφάνιση του είναι πολύ σημαντική, ιδιαίτερα στην εκτύπωση και στον τελικό αναγνώστη. Για το λόγο αυτό, έχουν υπάρξει πολλές προσπάθειες για την παραγωγή χαρτιού με υψηλά επίπεδα λευκότητας. Το φως μπορεί να μεταδοθεί, να σκεδαστεί, αντανακλάται ή απορροφάται και όλα αυτά τα φαινόμενα μπορεί να συμβούν ξεχωριστά ή σε συνδυασμό. Ένα φύλλο χαρτιού εμφανίζεται εντελώς λευκό αν αντανακλά απόλυτα το φως, και σκεδάζει σε όλα τα μήκη κύματος του ορατού φάσματος.

Το TiO_2 συνήθως χρησιμοποιείται σε προϊόντα χαρτιού για τη βελτίωση της αδιαφάνειας και της λευκότητας. Ωστόσο, το υψηλότερο κόστος του σε σύγκριση με πηλό και ανθρακικό ασβέστιο περιορίζει τις συμβατικές χρήσεις του σε χαρτιά εκτύπωσης υψηλής ποιότητας.

Το πεδίο έρευνας του φωτοκαταλυτικού χαρτιού, συμπεριλαμβανομένης της μελέτης των μηχανισμών και της ανάπτυξης τεχνολογιών, είναι στα πρώτα της στάδια.

Ένα βασικό σημείο της έρευνας είναι η διερεύνηση μεθόδων για να προσδέσει το TiO_2 σε υποστρώματα κυτταρίνης για την ελαχιστοποίηση της φωτοχημικής βλάβης στο χαρτί. Μία άλλη προσέγγιση βασίζεται στη χρήση (α) ζεόλιθου, για να δώσει μεγαλύτερες περιοχές επιφάνειας και κατά συνέπεια αυξημένη μεταλλικότητα και (β) μέταλλο-ιόντων για βελτιωμένη φωτοκαταλυτική απολύμανση.

27.6 Χρήση της φωτοκατάλυσης ως μέθοδος αποστείρωσης

Η Φωτοκατάλυση με διοξείδιο του τιτανίου έχει αναγνωριστεί διεθνώς ως μία από τις νέες μεθόδους αποστείρωσης, που μπορεί να θανατώσει σχεδόν όλα τα είδη βακτηρίων περιλαμβανομένων αυτών της γρίπης των πτηνών και του Σοβαρού Οξέος Αναπνευστικού Συνδρόμου (SARS). Έχει ευρέως χρησιμοποιηθεί σε εγκαταστάσεις υψηλών απαιτήσεων σε ότι αφορά αποστείρωση όπως νοσοκομεία, ιδρύματα, σχολεία, κλπ. Ο φωτοκαταλύτης το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2) έχει ισχυρή δράση θανάτωσης σχεδόν όλων των ειδών βακτηρίων με την φωτεινή ακτινοβολία, η οποία δράση μπορεί να διατηρηθεί για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα προκαλώντας πλήρη αποσύνθεση των βακτηρίων, του σώματος και των ενδοτοξινών τους. Παράλληλα, ο φωτοκαταλύτης μπορεί να εξαλείψει αλλεργιογόνους παράγοντες εσωτερικού χώρου μειώνοντας την εμφάνιση αναπνευστικών νόσων. Τα σχετικά προϊόντα είναι οικολογικά και έχουν σαν βάση 99% το νερό (και 1% Νανοσωματίδια από διοξείδιο του Τιτανίου και Νανοσωματίδια από Ασήμι (SILVER)). Τέτοια προϊόντα, διατίθενται στο εμπόριο, όπως αυτό με το εμπορικό όνομα TitaniumAG40banti-bacterial.. Σε μέρη χωρίς φως το τιτάνιο δεν έχει την δυνατότητα να σκοτώσει τα Βακτήρια δυνατότητα την οποία έχει το ασήμι, το οποίο όμως δεν έχει την δυνατότητα να εξαερώσει τα βακτήρια, έτσι όταν ξημερώσει η ανάψει φως τότε αυτόματα τίθεται σε λειτουργία η Φωτοκατάλυση μέσω του διοξειδίου του τιτανίου η οποία εξαερώνει τα βακτήρια που ήδη έχουν εξοντωθεί και ταυτόχρονα αναλαμβάνει την εξόντωση και εξαέρωση όλων των νέων βακτηρίων.

27.7 Το διοξείδιο του τιτανίου ως αποσμητικό

Το διοξείδιο του τιτανίου αποτελεί μια καινοτόμο τεχνολογία στο χώρο των αποσμητικών. Υπάρχουν δύο παραδοσιακές μέθοδοι αντιμετώπισης των οσμών. Η μία είναι να χρησιμοποιείται κάποια εντονότερη μυρωδιά, όπως το άρωμα, για να καλύπτει την οσμή, η άλλη είναι να χρησιμοποιείται μια φυσική μέθοδος για απορρόφηση της οσμής και προσωρινή απομάκρυνσή της. Μπορεί αποτελεσματικά να αποσυνθέσει τα υλικά και αέρια της οσμής προς παραγωγή νερού και διοξειδίου του άνθρακα. Ο

ίδιος ο φωτοκαταλύτης είναι μια ασφαλής χημική ουσία που δεν προκαλεί επιπλέον ρύπανση. Αντιδρά ως καταλύτης στην αντίδραση και η απόδοσή του διατηρείται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Καθώς ο φωτοκαταλύτης είναι αποτελεσματικός για τις περισσότερες οσμές, μπορεί ευρέως να χρησιμοποιηθεί από εφαρμογές στην καθημερινή ζωή μέχρι βιομηχανικές διαδικασίες για την εξάλειψη διαφόρων ειδών οσμών.

27.8 Φωτοκαταλυτικά αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά

Τα φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά ανοίγουν νέους δρόμους στις κατασκευές με πολλαπλά οφέλη, όπως η υψηλή ποιότητα, το καθαρό περιβάλλον και η υγιεινή διαβίωση.

Η βιομηχανία των δομικών υλικών είναι από τους λίγους παραγωγικούς τομείς που υιοθετούν τις νέες ανακαλύψεις και τάσεις της επιστήμης και της τεχνολογίας σε σύντομο χρονικό διάστημα. Παρά την οικονομική κρίση, η οποία επηρεάζει ιδιαίτερα αρνητικά το συγκεκριμένο χώρο, η βιομηχανία δομικών υλικών δεν σταματά να εξελίσσεται και να αναζητά νέα υλικά και μεθόδους, που θα βελτιώσουν τις ήδη υπάρχουσες κατασκευές.

Ο συνδυασμός των φωτοκαταλυτών με παραδοσιακά δομικά υλικά, όπως το τσιμέντο, η υδράσβεστος, ο χάλυβας, το γυαλί και τα χρώματα έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία των λεγόμενων φωτοκαταλυτικών αυτοκαθαριζόμενων δομικών υλικών. Τα οφέλη από αυτόν το συνδυασμό είναι πολλαπλά, καθώς πρόκειται για υλικά που μπορούν να συνεισφέρουν όχι μόνο στη βελτίωση της κατάσκευής αλλά και στην προστασία του περιβάλλοντος και της ιστορικής κληρονομιάς.

27.8.1 Μεθοδολογίες ανάπτυξης αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών

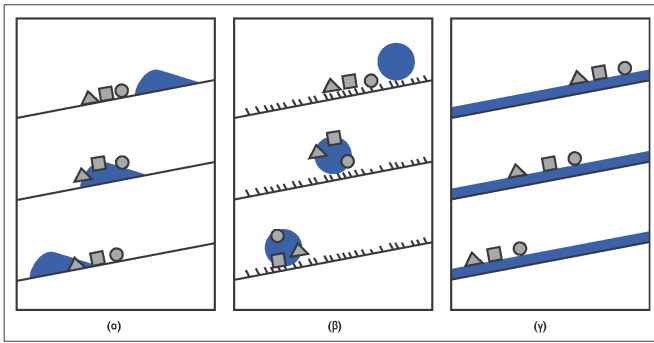
Είναι γνωστό ότι ο καθαρισμός των εξωτερικών επιφανειών των κτιρίων αποτελεί διεργασία απαραίτητη για την προστασία των εγκαταστάσεων και του προσωπικού, ωστόσο είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα και δαπαναρή τόσο από άποψη κατανάλωσης ενέργειας, όσο και από άποψη υλικών.

Σ' αυτόν τον τομέα τα αυτοκαθαριζόμενα δομικά υλικά έρχονται να προσφέρουν σημαντικά στη μείωση του κόστους και των εργατοωρών, καθώς αποτελούν υλικά τα οποία έχουν μηδενικές απαιτήσεις για τον καθαρισμό τους. Για την ανάπτυξη αυτοκαθαριζόμενων επιφανειών υπάρχουν δύο βασικοί τρόποι:

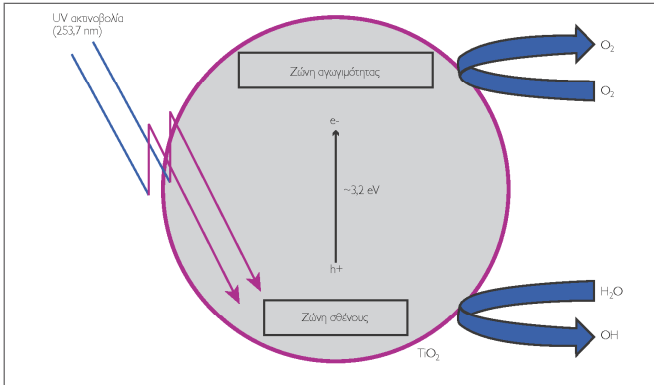
α) η ανάπτυξη υπερυδροφόβων και β) η ανάπτυξη υπερυδρόφιλων επιφανειών ή επικαλύψεων.

Και στις δύο περιπτώσεις ο καθαρισμός των επιφανειών επιτυγχάνεται μέσω της δράσης του νερού. Συγκεκριμένα, τα υπερυδροφόβα υλικά αυτοκαθαρίζονται διά μέσου της δημιουργίας σταγονιδίων που "ξεπλένουν" την επιφάνειά τους, ενώ τα υπερυδρόφιλα διά μέσου της δημιουργίας λεπτών φύλλων νερού που δεν επιτρέπουν τη συσσώρευση των ρύπων.

Επιπροσθέτως, τα υπερυδρόφιλα αυτοκαθαριζόμενα υλικά έχουν τη δυνατότητα να φωτοδιασπούν τους απορροφούμενους ρύπους (οργανικούς και ανόργανους) και τους ρύπους που συσσωρεύονται στην επιφάνειά τους μέσω της διεργασίας της φωτοκατάλυσης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι τα υπερυδρόφιλα υλικά ή αλλιώς τα φωτοκαταλυτικά αυτοκαθαριζόμενα υλικά συνεισφέρουν στην απολύμανση και στον καθαρισμό του περιβάλλοντος χώρου τους, είτε εσωτερικού είτε εξωτερικού.

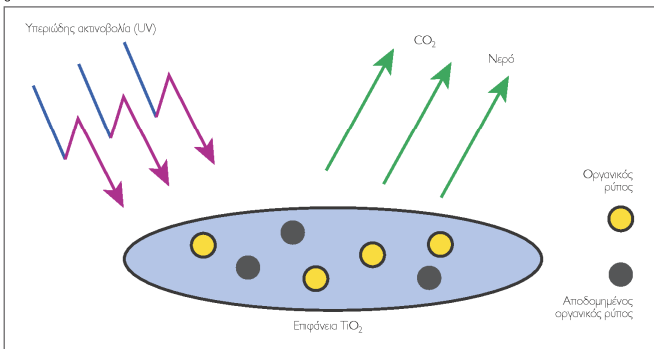


1



2

3



Σχήμα 89 Η δράση του νερού (γαλάζιο) ενάντια σε επιφανειακούς ρύπους (γκρίζα σχήματα) σε τρεις διακριτές περιπτώσεις:

1.α) επάνω σε μία απλή επιφάνεια, β) επάνω σε μία υπερυδροφоба επιφάνεια & γ) επάνω σε μία υπερυδροφιλή επιφάνεια. 2. Φωτοκατάλυση επάνω σε ένα μόριο οξειδίου του τιτανίου. 3 .Φωτοκαταλυτική διάσπαση οργανικών ρύπων επάνω σε επιφάνεια διοξειδίου του τιτανίου. Τα προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι νερό και διοξείδιο του άνθρακα.

Η υπερυδροφιλή συμπεριφορά έχει ως αποτέλεσμα την προσρόφηση του νερού με μηδενική γωνία επαφής ($\theta_s \sim 0^\circ$) και τη δημιουργία λεπτών υμενίων νερού επάνω στην επιφάνεια του φωτοκαταλύτη, τα οποία εμποδίζουν το σχηματισμό ή και τη συσσώρευση ρύπων. Παράλληλα, οι όποιοι ρύποι υπάρχουν στην επιφάνεια μπορούν εύκολα να απομακρυνθούν με ένα απλό ξέπλυμα με νερό, ακόμη και μέσω της βροχής.



Εικόνα 67: Χρήση αυτοκαθαριζόμενου χρώματος διαγράμμισης (εμπορική ονομασία nannoprotect road)

27.8.2 Εφαρμογές αυτοκαθαριζόμενων δομικών υλικών

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ενσωμάτωση φωτοκαταλυτών όπως του διοξειδίου του τιτανίου σε δομικά υλικά έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δομικών υλικών με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες αυτοκαθαρισμού. Αυτά τα υλικά έχουν τη δυνατότητα να απομακρύνουν τους ρύπους από την επιφάνειά τους, χωρίς να απαιτείται ιδιαίτερη προσπάθεια από το χρήστη, ενώ ταυτόχρονα λειτουργούν θετικά για την προστασία του περιβάλλοντος και την απολύμανση των χώρων χάρη στις φωτοδιασπαστικές τους ιδιότητες. Ειδικά για τους οργανικούς ρύπους, όπως είναι οι πτητικοί ή και οι αέριοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα προϊόντα της φωτοκατάλυσης είναι νερό και διοξείδιο του άνθρακα.

Όσον αφορά στους ανόργανους ρύπους, η μέχρι τώρα μελέτη έχει δείξει ότι αποδομούνται με τη φωτοκατάλυση και παράγονται ακίνδυνα, μη τοξικά προϊόντα, ενώ μπορεί να προκύψουν και άλλα οφέλη.

27.8.3 Μεθοδολογίες παραγωγής και κατηγοριοποίηση αυτοκαθαριζόμενων υλικών

Αν ως κριτήριο ταξινόμησης χρησιμοποιηθεί ο τρόπος ενσωμάτωσης του φωτοκαταλύτη, τότε τα φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες

- Σε υλικά, των οποίων η επιφάνεια έχει επικαλυφθεί με φωτοκαταλύτη.
- Σε υλικά, στα οποία ο φωτοκαταλύτης έχει αντικαταστήσει μέρος του δομικού υλικού.

Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα δομικά υλικά, στα οποία το διοξείδιο του τιτανίου (ή κάποιο άλλο φωτοκαταλυτικό υλικό) εναποτίθεται επάνω στην επιφάνειά τους, δημιουργώντας έτσι μια φωτοκαταλυτική επικάλυψη. Αυτό γίνεται δυνατό με τεχνικές εμβάπτισης (Dip Coating), περιστροφής (Spin Coating) και τεχνικές ημίτηξης (Sintering).

- Η τεχνική της εμβάπτισης περιλαμβάνει την εμβάπτιση της επιφάνειας με υγρό που περιέχει το υλικό της επικάλυψης με επακόλουθη ξήρανση.
- Η τεχνική της περιστροφής έχει περισσότερο εργαστηριακή εφαρμογή και αφορά στην περιστροφή της επιφάνειας με μεγάλη ταχύτητα, ώστε η επικάλυψη να πραγματοποιηθεί ομοιόμορφα λόγω εφαρμογής της φυγόκεντρης δύναμης της περιστροφής.

• Τέλος, η τεχνική της ημίτηξης πραγματοποιείται με την όπτηση της επιφάνειας σε θερμοκρασίες γύρω στους 800°C, έτσι ώστε τα σωματίδια του διοξειδίου του τιτανίου να επικολληθούν επάνω στην επιφάνεια λόγω ελεγχόμενης τήξης αυτών.

Σ' αυτήν την κατηγορία ανήκουν αυτοκαθαριζόμενα γυαλιά, πλακίδια, λαμπτήρες φωτισμού, πετάσματα και άλλα αντίστοιχα υλικά και προϊόντα.

Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα δομικά υλικά, στα οποία ο φωτοκαταλύτης αποτελεί αντικατάστατη της πρώτης ύλης και συνήθως αντικαθιστά έως ένα ποσοστό τα υπόλοιπα συστατικά. Το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να ενσωματωθεί σε μια σειρά από δομικές πρώτες ύλες, όπως τσιμέντο, ασβέστη, σκυρόδεμα, άσφαλτο και άλλα, συμπεριλαμβανομένων και των χρωμάτων. Προϊόντα όπως το φωτοκαταλυτικό τσιμέντο, το αυτοκαθαριζόμενο επίχρισμα, οι φωτοκαταλυτικές πλάκες πεζοδρομίου έχουν εμφανιστεί στην παγκόσμια αγορά και ήδη απορροφώνται από τις αγορές του εξωτερικού.

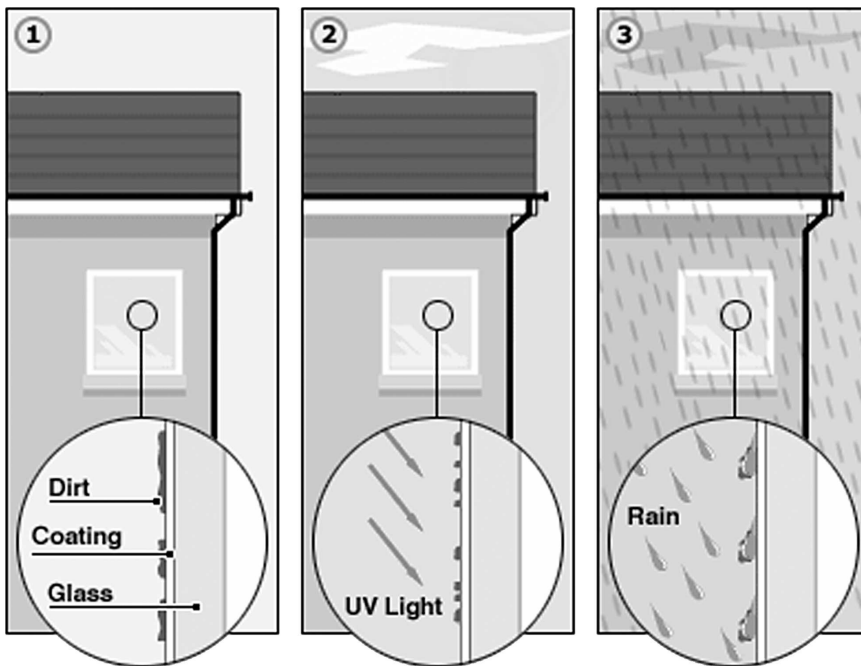
27.8.4 Αυτοκαθαριζόμενο γυαλί

Ειδικά στην περίπτωση του γυαλιού και γενικότερα των διάφανων επιφανειών, η επικάλυψη με φωτοκαταλύτη επιφέρει και πρόσθετα οφέλη.

Λόγω της υπερυδροφιλικής συμπεριφοράς το νερό δεν θολώνει την επιφάνεια του γυαλιού, ενώ, λόγω των ισχυρών διαμοριακών δεσμών υδρογόνου, το νερό παρουσιάζει αντίσταση σε αλλαγές φάσεις, περιορίζοντας έτσι σημαντικά την πιθανότητα σχηματισμού πάγου επάνω στην επιφάνεια.

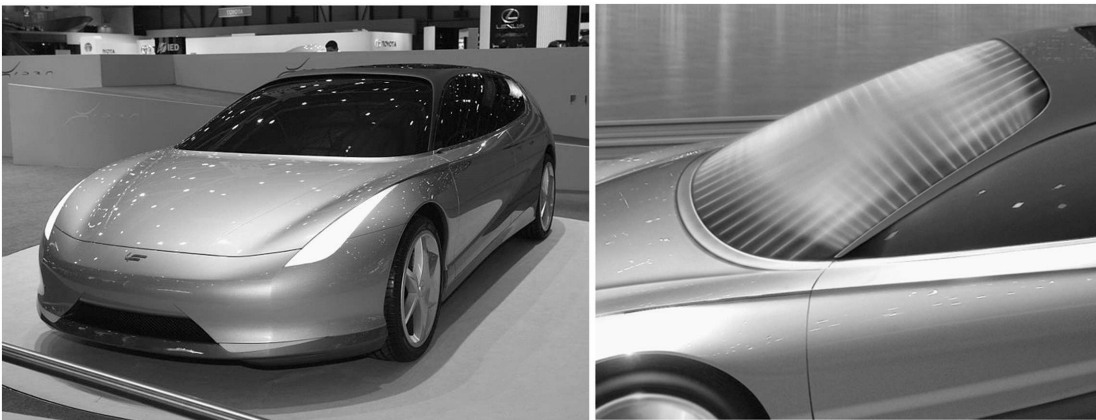


Εικόνα 68 Το γυαλί που εμφανίζεται στην αριστερή πλευρά εμποδίζεται από το να θολώσει ακόμη σε ένα κορεσμένο σε υδρατμούς περιβάλλον,



Σχήμα 90: Τα τρία στάδια δράσης σε αυτοκαθαριζόμενο γυαλί τη Pilkington ActivT:

(1) η επίστρωση ενεργοποιείται με ηλιακό φως (συνήθως απαιτούνται 5-7 ημέρες)? (2) το φως καταστρέφει οργανικούς και πολλούς ανόργανους ρύπους, μειώνοντας την ικανότητα προσκόλλησή τους στην γυαλί, χάρη στην φωτοκαταλυτική δράση (3) η βροχή ξεπλένει τους ρύπους σχηματίζοντας ένα ομοιόμορφο φίλμ νερού.



(α)

(β)

Εικόνα 69: Το Fioravanti Hidra είναι το πρώτο αυτοκίνητο που δεν θα έχει υαλοκαθαριστήρες

(α), χάρη στο παρμπρίζ του (β), που γίνεται δυνατό από μεμβράνη τεσσάρων στρωμάτων, η οποία εμποδίζει το σχηματισμό σταγονιδίων και την δημιουργία ομίχλης, εξασφαλίζοντας έτσι τέλεια ορατότητα για τον οδηγό.

27.8.5 Φωτοκαταλυτικές πλάκες πεζοδρομίου

Το σκυρόδεμα μπορεί απλά να τροποποιηθεί με ξηρή προσθήκη μιας ορισμένης ποσότητας ημιαγωγών . Το ποσοστό βάρους του TiO_2 κυμαίνεται από 0,1-50 % ανάλογα με το συνδετικό υλικό. Το προκύπτον υλικό χρησιμοποιείται συνήθως μόνο σε μια εξωτερική στρώση με πάχος περίπου . 1 cm, και όχι σε ολόκληρη τη δομή , Η περιβαλλοντική μείωση των NO_x μετρήθηκε σε πρότυπα εργαστηριακά πειράματα και in situ . Φωτοκαταλυτικές πλάκες ή κύβοι πεζοδρομίου έχουν πατενταριστεί από την Murata et al . (Mitsubishi Corporation) και την Cassar. (Italcementi SpA) Η πρώτη περιλαμβάνει την

εφαρμογή του TiO_2 σε ένα λειτουργικό επιφανειακό στρώμα ενός μπλοκ δύο στρωμάτων με ενισχυμένη απόδοση καθαρισμού NO_x .

Παραμέτροι όπως το πάχος , το πορώδες ή υφή του επιφανειακού στρώματος είναι καλύπτονται από το δίπλωμα ευρεσιτεχνίας . Το εμπορικό προϊόν της Mitsubishi , ονομάζεται Noxer , (συνειρμός στα αγγλικά NOxkiller) ' έχει σχεδιαστεί ειδικά για την φωτοοξείδωση των καυσαέριων των αυτοκινήτων και είναι διαθέσιμα σε διάφορα μεγέθη και χρώματα .

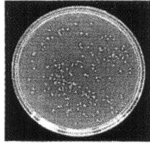
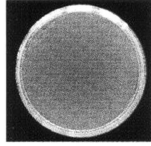
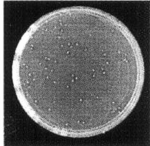
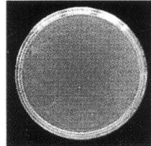

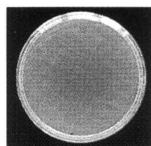


Εικόνα 70 Ποδηλατόδρομος στην περιοχή των Βριλησίων, κατασκευασμένος με φωτοκαταλυτικούς κυβόλιθους

27.8.6 Φωτοκαταλυτικά κεραμικά πλακίδια

Με διαφορές στη χημική σύσταση, αλλά παρόμοια στην χρήση σε σχέση με τα αυτοκαθαριζόμενα τσιμεντοειδή υλικά τα φωτοκαταλυτικά κεραμικά πλακίδια έχουν γίνει πλέον, ευρέως διαθέσιμα στο εμπόριο.

Η θερμική επεξεργασία είναι απαραίτητη για να κάνει τα σωματίδια TiO_2 συσσωματωθούν και να προσκολληθούν στην επιφάνεια των πλακιδίων. Τέλος, ένα λεπτό φιλμ σχηματίζεται με ένα πάχος που κυμαίνεται από κλάσματα μικρομέτρου έως μερικά μικρόμετρα.

	Ordinary tile	Photocatalytic anti-bacterial tiles
	1000 lux illumination	1000 lux illumination (1 hour.)
<i>E. coli</i>		
Methicillin-resistant <i>Staph. aureus</i> (MRSA)		
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		

Σχήμα 91 Βακτηριοκτόνος δράση σε φωτοκαταλυτικά πλακίδια

27.8.7 Περιβαλλοντικά οφέλη

Μια σειρά από εργασίες σε διεθνή περιοδικά και συνέδρια έχουν αποδείξει τις φωτοκαταλυτικές δυνατότητες αυτών των υλικών (με ιδιαίτερο βάρος στη χρήση διοξειδίου του τιτανίου) στη διάσπαση

των αέριων ρύπων που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα. Χαρακτηριστικά, η αντικατάσταση του δομικού υλικού με φωτοκαταλύτη σε ποσοστό 5% κ.β. μπορεί να οδηγήσει σε διάσπαση ρύπων έως και 60% για 24 ώρες έκθεσης σε υπεριώδη ακτινοβολία]. Για μεγαλύτερους χρόνους έκθεσης παρατηρείται ολική αποδόμηση. Αν και οι περισσότερες μελέτες αφορούν σε εργαστηριακά δείγματα και συνθήκες, από αντίστοιχες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε πραγματικές συνθήκες έχει εξακριβωθεί η υψηλή δυνατότητα των φωτοκαταλυτικών δομικών υλικών στη διάσπαση των ρύπων.

Είναι ενθαρρυντικό ότι πρόσφατα ξεκίνησε η χρήση αυτών των υλικών και σε έργα στον ελληνικό χώρο σε ευρύτερη κλίμακα. Αν σε μια πόλη όπως η Αθήνα, χρησιμοποιηθούν φωτοκαταλυτικά δομικά υλικά σε λιγότερο από το ¼ των κεντρικών κτιριακών εγκαταστάσεων ή και υποδομών γενικότερα, τότε εκτιμάται ότι η ατμόσφαιρα της πόλης θα απαλλαγεί από το νέφος και τους ρύπους, ενώ τα κτίρια θα διατηρήσουν την αισθητική τους, χωρίς να συσσωρεύονται στην επιφάνειά τους ρύποι (όπως μούχλα, στερεά υπολείμματα καυσαερίων, αιθάλη και άλλα).

27.8.8 Προστασία της ιστορικής κληρονομιάς

Όπως γίνεται κατανοητό, η μείωση της συγκέντρωσης των αέριων ρύπων αλλά και οι ιδιότητες αυτοκαθαρισμού των εν λόγω υλικών μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στην προστασία της ιστορικής κληρονομιάς και των μνημείων. Απομακρύνοντας τις βλαβερές ουσίες και τους ρύπους από το περιβάλλον των μνημείων, συμβάλλουν στην καλύτερη διατήρησή τους στις επιβαρυνμένες αστικές συνθήκες. Επιπροσθέτως, το διοξείδιο του τιτανίου μπορεί να συνδυαστεί με υλικά αποκατάστασης, όπως με την υδράσβεστο, τον ασβέστη και το λευκό τσιμέντο, ώστε να βρει εφαρμογή σε διεργασίες αποκατάστασης και επισκευής μνημείων και ιστορικών κτιρίων. Μάλιστα σε πρόσφατη εργασία αναφέρθηκε η περίπτωση συνδυασμού διοξειδίου του τιτανίου και υδράσβεστου, που κατέληξε στη δημιουργία δομικού υλικού με φωτοκαταλυτικές ιδιότητες αλλά και βελτιωμένες δυνατότητες αποκατάστασης και επισκευής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Christoph Leyens, Manfred Peters, 2003, “Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-30534-3
2. D. Sarkar¹, M. C. Chu^{1*}, S. J. Cho¹, Y. I. Kim¹ and B. Basu², Synthesis and Morphological Analysis of Titanium Carbide Nanopowder, ¹Korea Research Institute of Standards and Science, Republic of Korea
3. Vinicius A.R. Henriques, 2009, “Titanium production for aerospace applications”, Brazil
4. K. Otsuka, X. Ren, 2005, “Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys”, Progress in Materials Science, JAPAN
5. S. Banerjee, P. Mukhopadhyay, 2007, “Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys”, Elsevier, UK
6. Brian Cantor, Hazel Assender, Patrick Grand, 2001, “Series in Materials Science and Engineering: Aerospace materials”, IOP Publishing Ltd, UK
7. Vincenzo Augugliaro, Vittorio Loddo, Giovanni Palmisano, Leonardo Palmisano, Mario Pagliaro, 2010, Clean by Light Irradiation Practical Applications of Supported TiO₂, The Royal Society of Chemistry, UK
8. Alireza Khataee, G. Ali Mansoori, 2011, “Nanostructured, Titanium Dioxide Materials: properties, preparation and applications”, World Scientific Publishing Co Pte Ltd, Singapore
9. Yoshiki Oshida. 2007, “Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials” Elsevier Ltd, UK
10. G. Ermachenko, R. Ya. Lutfullin and R. R. Mulyukov, 2011 “Advanced technologies of processing titanium alloys and their applications in industry, Institute for Metals Superplasticity Problems, Russian Academy of Sciences, Khalturin str. 39, Ufa, 450001, Russia
11. N.M. Βαξεβανίδης, 2010 “Κατεργασίες Διαμορφώσεων”, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
12. Π. Ψυλλάκη, 2013, «ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ: ΕΝΟΤΗΤΑ Α: ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ», ΣΤΕΦ/ΤΕΙ ΠΕΙΡΑΙΑ ΥΛΙΚΩΝ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ
13. Αμ. Κορωνάιος, Γ.Ι. Πουλάκος, (2006), «τεχνικά υλικά, τόμος 1», ΕΜΠ, ΑΘΗΝΑ
14. Φασάκη Ιωάννα, 2009, «Ανάπτυξη συστήματος ανίχνευσης υδρογόνου με βάση λεπτά υμένα...» Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα
15. Ευάγγελος Καρέλας, Ιωάννης Τριαντάφυλλος, Γρηγόριος Φρέσκος, 2004 «Κινητήρες αεροσκαφών II», Ο.Ε.Δ.Β., Αθήνα
16. Στυλιανίδης Ορέστης, 2011, «συγκόλληση δια τριβής με ανάδευση διαφόρων κραμάτων εκτός κραμάτων αλουμινίου, ΕΜΠ, Αθήνα
17. Ξανθοπούλου Μαρία, 2008, «Το τιτάνιο, τα κράματα και οι ενώσεις του», Πτυχιακή Εργασία, Τ.Ε.Ι. Δυτικής Μακεδονίας, Κοζάνη
18. Γιαννακόπουλος Ιωάννης, 2010, «κατασκευή κεφαλών εμφυτευμάτων μηριαίου οστού από κράμα τιτανίου...», Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ Αθήνα
19. Αγοραστάκη Ειρήνη, 2005, «Περιβαλλοντικές εφαρμογές του διοξειδίου του τιτανίου στα υλικά ασφαλτόστρωσης των δρόμων, 2010, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης
20. Χόνδρος Βασίλειος, 2012, «Μελέτη ιδιοτήτων νανοσύνθετων πολύ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα) νιτριδίου τιτανίου, Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα
21. Κατσανάκη Αντιγόνη, 2012, «φωτοκαταλυτική δράση νανοδομημένων οξειδίων του τιτανίου σε πρότυπους αντιδραστήρες αερίων ρύπων, Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ, Αθήνα
22. Κ. Σπυρόπουλος, Χ. Παπαδοπούλου, Ε. Δημητροπούλου, (2005) «τεχνολογία και τεχνικές στη χύτευση του τιτανίου», περιοδικό «ΣΤΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ», Αθήνα

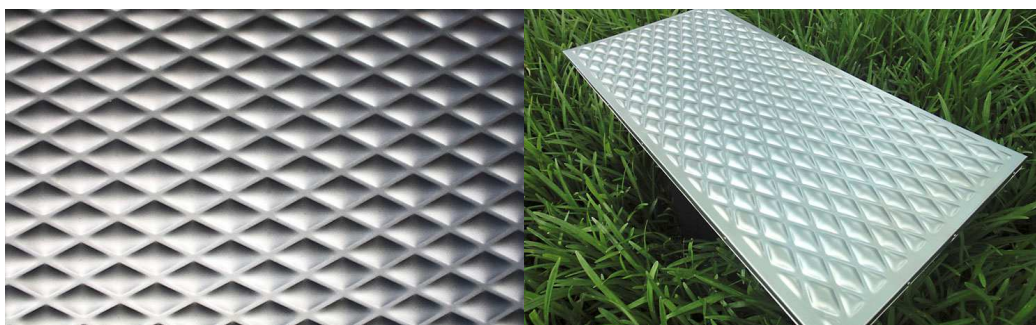
23. Γεωργιλέ Μαρία 2007, «βιολικά στα τεχνητά εμφυτεύματα και μετρήσεις ακριβείας εμφυτευμάτων, Διπλωματική εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών
24. Καγκελάρης Άγγελος, ,2012, «Πειραματική και αριθμητική ανάλυση περιφερειακού φρεζαρίσματος κραμάτων τιτανίου», Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ, Αθήνα
25. Τριάντου Κωστούλα , 2012, «Μελέτη απλών και σύνθετων επικαλύψεων ψυχρού ψεκασμού» ,Διδακτορική διατριβή ,ΕΜΠ, Αθήνα
26. Παππά Παναγιώτη, ,2009, «Ευφυή σύνθετα υλικά με ενσωματωμένα κράματα μνήμης σχήματος», Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
27. Κωνσταντακόπουλος Σταμάτης ,2007, «Κατεργασίες υψηλής ακρίβειας στα κεραμικά υλικά», ΕΜΠ, Αθήνα
28. TIMET, “Titanium, design and fabrication handbook for industrial applications”, TIMET, USA
29. TIMET, “corrosion resistance of Titanium”, TIMET, USA
30. AIRCRAFT MATERIALS, UK <http://www.aircraftmaterials.com/data/titanium/tital.html>
31. ASTM ORGANISATION <http://www.astm.org/Standards/B265.htm>
32. UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY, <http://minerals.er.usgs.gov/minerals/>
33. J.J. Vagi, R.E.Monroe , R.M.Evans, D.C.Martin “welding procedures for titanium and titanium alloys”, NASA, George C. Marshall Space Flight Center , Alabama, USA
34. C.T. Olofson, F.W. Boulger, J.A. Gurklis, 1965,“Machining and grinding of titanium and its alloys” ”, NASA, George C. Marshall Space Flight Center , Alabama, USA
35. Vinod K. Sarin, 2014,“Comprehensive hard materials: hardmetals ceramics, super hard materials,Elsevier LTD, UK
36. Wanhill R, Barter S, 2009 “Fatigue of beta processed and beta heat-treated titanium alloys” ,National Lucht- en Ruimtevaartlaboratorium National Aerospace Laboratory NLR, The Netherlands
37. Μ. Κατσιώτη , «φωτοκαταλυτικά αυτοκαθαριζόμενα υλικά», άρθρο, «ΚΤΙΡΙΟ» :www.ktiirio.gr
38. RMI TITANIUM COMPANY “titanium alloy guide, www.RMITitanium.com.
39. Tapany Udomphol , 2007,“ lecture 5: titanium and its alloys”, Suranaree University of Technology, Thailand
40. Hideki Fujii et al, 2003, “application fo titanium and its alloys for automobile parts”,NIPPON STEEL TECHNOLOGY REPORT No. 88, Japan
41. Thomas Ebel et al, 2011, “metal injection moulding of advanced titanium alloys”, Advances in powder metallurgy & particulate materials
42. Martin Jackson, 2007, “titanium -21st century, metal in transition”, MATERIALS WORLD, UK
43. Titanium engineers , technical data, <http://www.titaniumengineers.com/technical-data.html>
44. Savas Dilibal, 2008, “General applications of NiTi Shape Memory Alloys (SMAs), www.nickel-titanium.com
45. Adharapurapu, Raghavendra R.,2007, “Phase transformations in nickel-rich nickel-titanium alloys : influence of strain-rate, temperature,thermomechanical treatment and nickel composition on the shape memory and superelastic characteristics”,PhD thesis, <https://escholarship.org/uc/item/7dt6n9p8>, UC San Diego,USA
46. B. Zuchowski, R. Wittman, K. Leung, J. Favela, 2013 Structural Response and Service Life Prediction Concerns in the Design of Hypersonic Flight Vehicle Hot Structure, 54th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference
47. TITANIUM INFORMATION GROUP, <http://www.titaniuminfogroup.co.uk/>
48. KENNAMETAL, “titanium machining guide, <http://www.kennametal.com/en/industry-solutions/aerospace/machining-titanium.html>

49. ιστοσελίδα www.wikipedia.com

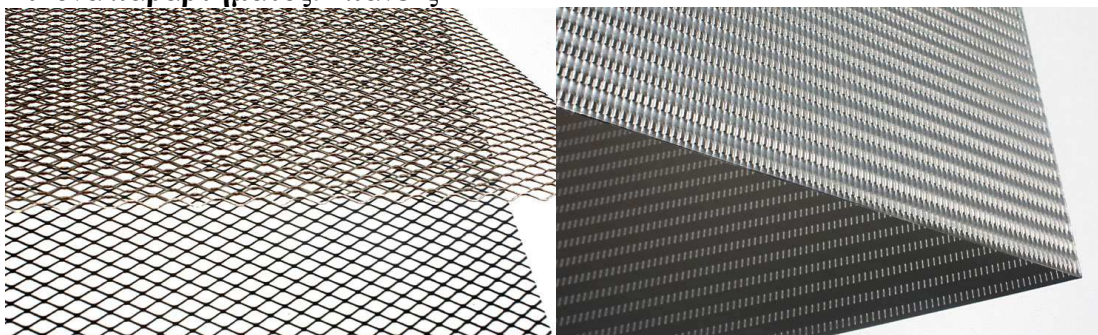
50. ιστοσελίδα www.azom.com

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

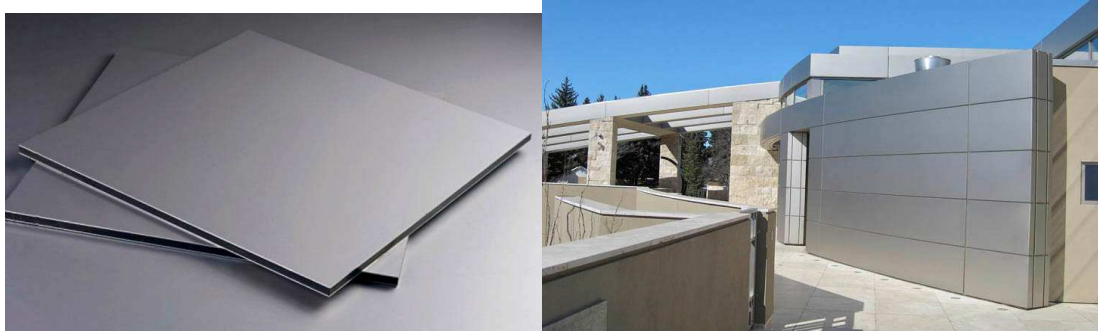
ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΣΤΗΝ ΑΡΧΙΤΕΚΤΟΝΙΚΗ



Εικόνα παραρτήματος: 1 πάνελς

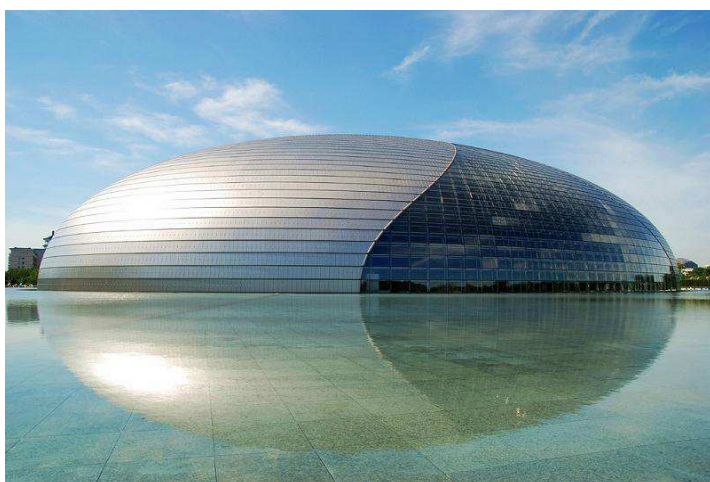


Εικόνα παραρτήματος: 2 περσίδες





Εικόνες παραρτήματος: 3 αρχιτεκτονικές συνθέσεις



Εικόνα παραρτήματος: 4 The egg Dome , Εγκατάσταση Ολυμπιακών Αγώνων , ΠΕΚΙΝΟ ΚΙΝΑΣ



Εικόνα παραρτήματος: 5Guggenheim Museum, ΜΠΙΛΜΠΑΟ ΙΣΠΑΝΙΑΣ



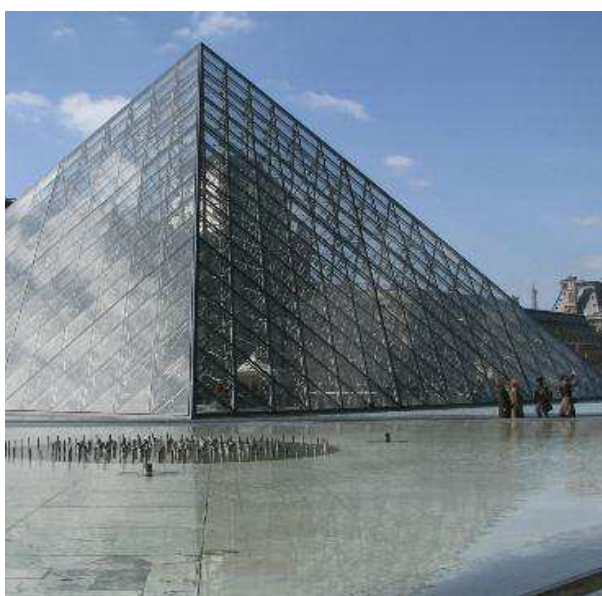
Εικόνα παραρτήματος: 6 Cerritos Public Library, ΚΑΛΙΦΟΡΝΙΑ ΗΠΑ



Εικόνα παραρτήματος: 7Monument to the Conquerors of Space, ΜΟΣΧΑ ΡΩΣΣΙΑ



Εικόνα παραρτήματος: 8 Η εκκλησία της Misericordia στη Ρώμη. Αποτελεί το πρώτο κτίριο που κατασκευάστηκε με φωτοκαταλυτικό τσιμέντο).



Εικόνα παραρτήματος: 9 ΑΡΙΣΤΕΡΑ Η πυραμίδα του Λούβρου αποτελεί μία από τις πιο γνωστές εφαρμογές εξωτερικής επικάλυψης με διοξείδιο του τιτανίου. ΔΕΞΙΑ ο πύργος Matsushita Denso, καλυμένος από αυτοκαθαριζόμενο γυαλί

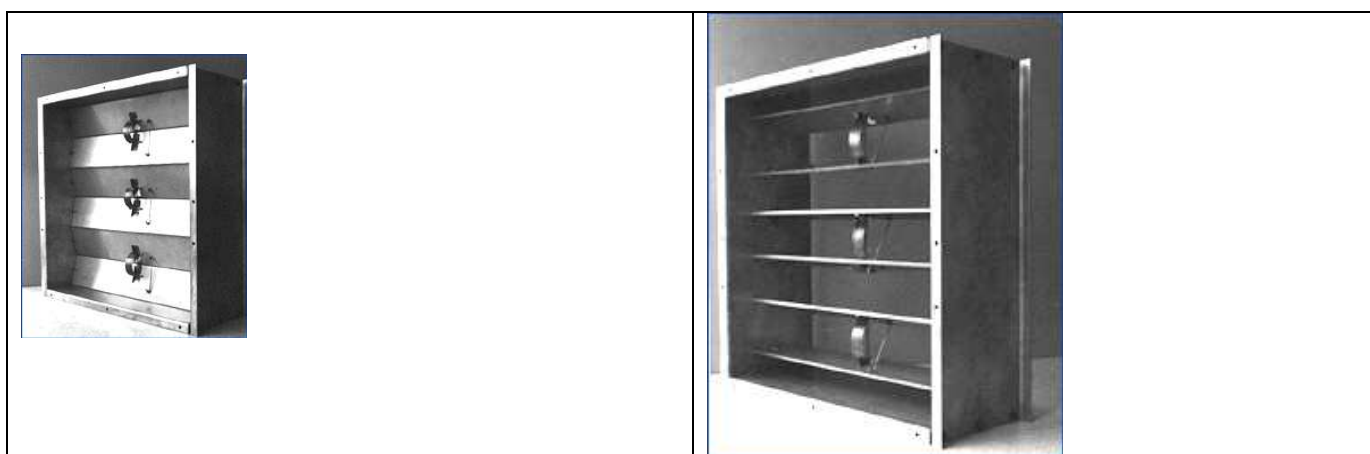
ΤΟ ΤΙΤΑΝΙΟ ΣΤΗ ΚΑΘΗΜΕΡΙΝΗ ΖΩΗ



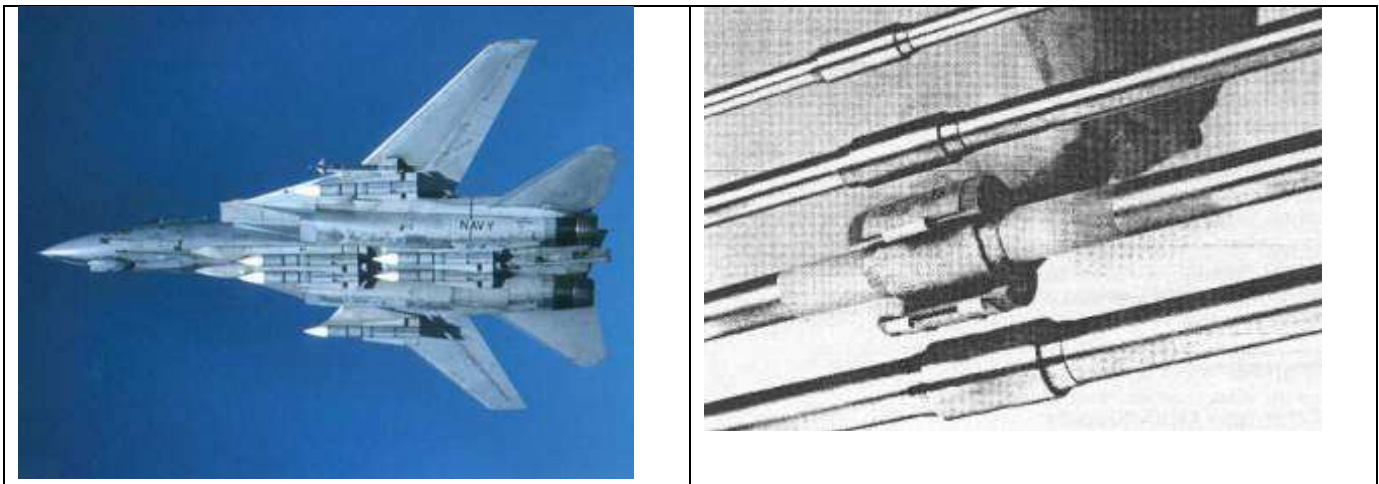


Εικόνες παραρτήματος: 10 το τιτάνιο στη καθημερινή ζωή

ΚΡΑΜΑΤΑ ΜΗΜΜΗΣ ΣΧΗΜΑΤΟΣ: ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ



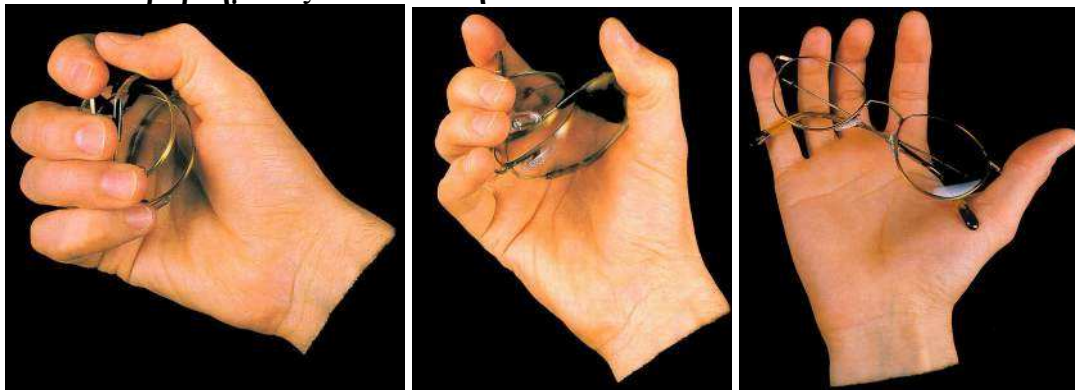
Εικόνα παραρτήματος: 11 Περσίδες παραθύρου που ανοίγουν με την αλλ'γή θερμοκρασίας



Εικόνα παραρτήματος: 12 Μαχητικό F-14, η πρώτη εφαρμογή στην αεροδιαστημική βιομηχανία : σύνδεση τμημάτων αντί για κόλληση σε περιοχή κοντά στις δεξαμενές καυσίμου



Εικόνα παραρτήματος: 13 Σύνδεση οστών



Εικόνες παραρτήματος: 14 Σκελετός γυαλιών