

Titanioa, Guggenheim museoa eraikitzeko erabili zenetik, ezagunagoa dugun materiala

Pablo Mínguez Gabiña

Elektrika eta Elektronika Saila
Zientzi Fakultatea
644 P.K., 48080 BILBO

1. SARRERA

Titanioa taula periodikoaren 22. elementua da. Haren dentsitatea 4.51 g/cm^3 da, haren urtze-tenperatura $1.660 \text{ }^\circ\text{C}$ eta haren atomo-konfigurazioa $[\text{Ar}]3d_24s_2$. Giro-tenperaturan hcp egitura hexagonal du eta haren sare-konstantea 2.95 \AA da.

Titanioa unibertsoan zehar oso kopuru handietan bananduta dago eta lurrazalean, izarretan eta meteoritoetan aurki dezakegu. Gure planetan titanioa oso ugaria da. Hala ere, haren erauzketa ez da batere merkea. Ilmenita (hematita (Fe_2O_3)) zeinean titanioak burdinaren kopuruaren erdia ordezkatu du), titanomagnetita (magnetita (Fe_3O_4)) zeinean titanioak burdinaren kopuruaren herena ordezkatu du) eta errutilo (TiO_2) mineraletan titanioa erauzteko iturriak lor ditzakegu. Lurrazalean dagoen titanioaren kontzentrazioa %0.6koa da eta kopuruari dagokionez, metal estrukturalen artean laugarrena da (aluminio, burdina eta magnesioaren atzetik). Kromoa baino hogeit bider ugariagoa da, nikela baino hogeita hamar bider ugariagoa, kobrea baino hirurogei bider ugariagoa, wolframioa baino ehun bider ugariagoa eta molibdenoa baino seiehun bider ugariagoa.

Elementu bezala, duela berrehun urte baino gehiago aurkitu zen, 1790 urtean W. Gregor-ek eta M. H. Klaproth-ek errutilo mineralean titanio topatu zutenean. 1940 urtean titanioarekiko eta titanioaren aleazioekiko interesa hasi zen, tenperatura altuko eta erresistentzia/pisu erlazio handiko materiala izanik, erabilpen aeronautikoak baitu. Lehenengoz ijertzitako produktu komertzialak 1950 urtean Amerikako Titaniozko Metalen Etxeak egin zituen. Orduetik hona metal honen ekoizpena urtero %8an hazi da. 1972 urtean merkatuan bazeuden hogeita hamar aleazio ijertzitako produktu eran. Hogeita hamar hauetatik merkatuan egiten ziren sal-

menten %90 zortzi aleaziok osatzen zuten. Zortzi aleazioak honako hauek ziren: Ti-5Al-2.5Sn, Ti-6Al-4V, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-6V-2Sn, Ti-13V-11Cr-3Al aleazioak eta purutasun desberdineko aleatu gabeko titanioaren hiru mota [1].

2. TITANIOAREN ERAUZKETA

Titanioaren eskaera handia dela eta, mineralaren horniketa egonkorra izatea oso garrantzitsua da eta titanioaren industriak alde honetatik ez dauka arazorik. Hala ere industria honek titanioa sortzeko oztopo garrantzitsu bat gainditu behar du, hots, mineraletik titaniozko tona bat sortzeko behar den energia altzairuzko tona bat sortzeko behar dena baino 16 bider handiagoa da. Hau gertatzen da titanioa lortzeko beharrezkoak diren erreakzioek energia kopuru handia behar dutelako. Hori dela eta, haren ekoizpena oso garestia da.

Titanioa ekoizteko metodoen artean ondoen ezagutzen dena Kroll prozesua da (1930eko hamarkadaren amaieran Dr. Wilhelm J. Kroll-ek asmatutako prozesua) [1]. Prozesuaren lehenengo pausoa da, tetrakloruroa (Ti Cl_4), karbonoaren eta errutilo edo ilmenitaren nahasketa baten bidez, prestatzea. Ondoren, Ti Cl_4 likidoa magnesio likidoa dagoen ontzi batean sartzen da, eta $2\text{Mg} + \text{Ti Cl}_4 \rightarrow 2\text{Mg Cl}_2 + \text{Ti}$ erreakzioa hasten da. Erreakzio honi Kroll erreakzioa deitzen zaio eta berotuta eta itxita dagoen ontzi batean gertatzen da atmosfera inertean. Erreakzioaren produktuak titanio purua eta Mg Cl_2 -a dira. Mg Cl_2 gehiena erreakzio-ganberatik ken daiteke likido egoeran eta gero elektrolitikoki birziklatzen da.

Purutasun handieneko titanioa, ioduro-prozesuaren bidez prestatzen dena, ikerkuntzarako erabiltzen da. Titanioak iodoarekin erreakzionatzen du atmosfera inertean, titaniozko ioduro sortzeko. Titaniozko ioduro hau berotutako titaniozko alanbre baten azalean deskonposatua izan daiteke, alanbre hau purutasun handiko titaniozko kristalen hazkuntzarako nukleoa izaki.

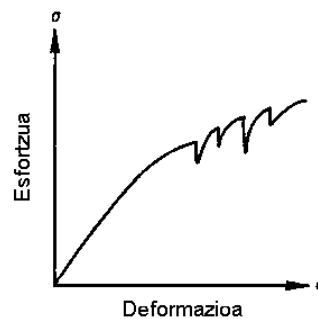
3. TITANIOAREN PROPIETATE FISIKOAK ETA MEKANIKOAK

Titaniozko aleazioen garapenarekin batera 1970eko hamarkadan neurtu ziren titanioaren lehenengo propietate fisiko eta mekanikoak [2]. Propietate hauen bidez titanioari buruzko informazio garrantzitsua lor dezakegu.

i) Propietate fisikoak. Erresistibitate elektrikoaren osakerarekiko eta tenperaturarekiko menpekotasunaren ikerketek, aleazioen gogortze-mekanismoari, faseen egonkortasunari eta egitura elektronikoari buruzko informazioa ematen digute. Suszeptibilitate magnetikoa neurtuz, egitura

elektronikoari buruzko informazioa ere lor dezakegu eta gainera, fase-diagramen ikerkuntzan eta zaharkitze esperimenteren interpretazioan lagun diezaguke. Tenperatura baxuko bero espezifikoaren bidez, superero-ankortasunaren trantsizio-tenperatura ezagut dezakegu.

ii) Propietate mekanikoak. Limite elastikoa, haustura-karga eta luzamendua, trakzio-saiakuntza baten bidez lor ditzakegu. 3.1 irudian trakzio-saiakuntza batean lortutako esfortzu-deformazio kurba ikus dezakegu. Disolbatuta dagoenean, haren haustura-karga $24.5 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ eta $56 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ artean dago, haren limite elastikoa $17.5 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ eta $49 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$ artean eta haren luzamendua %15 eta %25 artean, titanioaren purutasunaren arabera.



3.1. irudia. Trakzio-saiakuntza batean lortzen den esfortzu-deformazio kurba.

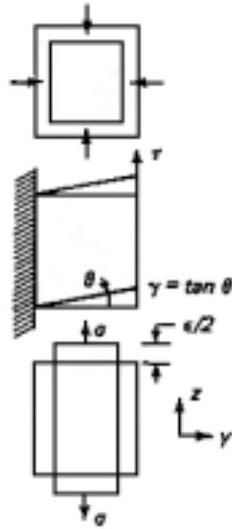
Young-en elastikotasun-modulua, E , esfortzu-deformazio kurbaren malda izanik, trakzio-saiakuntza batez ezagut dezakegu. Halaber Young-en elastikotasun-modulua, soinuak lagina zeharkatzean duen abiadura eza-gutuz gero, formula honen bidez lor dezakegu:

$$\text{Soinuaren abiadura} = (\text{Young-en elastikotasun-modulua} / \text{titanioaren dentsitatea})^{1/2} \quad (3.1)$$

Young-en elastikotasun-modulua, ν Poisson-en zatikia, K bolometri modulua eta G ebakidura-modulua anisotropiarik gabeko solido elastiko batean honela erlazionatuta daude (3.2. irudian parametro hauen definizioa agertzen da):

$$K = \frac{E}{3(1 + 2\nu)} \quad (3.2)$$

$$G = \frac{E}{1 + \nu} \quad (3.3)$$



$$K = \frac{\sigma_{hid.}}{\varepsilon_{bol.}} \quad G = \frac{\tau}{\gamma} \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \nu = \frac{-\varepsilon_y}{\varepsilon_z}$$

3.2. irudia. K , G eta ν parametroen definizioa.

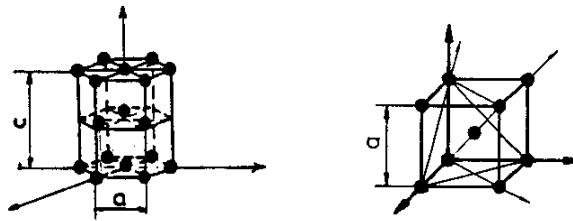
Gogortasunaren neurketa oso metodo erraza eta erabilgarria da ezau-garri mekanikoak ezagutzeko eta baita tenplatutako eta zaharkitutako aleazioetan faseak aztertzeke ere. Normalean Vickers gogortasuna neurtzen da. Metodo honetan leundutako laginaren azalean diamantezko piramide bat jartzen da denbora-tarte batez. Piramideak utzitako aztarna eta piramideak egindako karga, proportzionalak dira elkarrekiko eta horrela L/d^2 kopuruak ez dauka kargarekiko menpekotasunik (L piramideak egindako karga kilogramotan eta d piramidearen diagonalen batez bestekoa milimetrotan, izaki). Vickers gogortasuna erlazio honen bidez emanda dago:

$$H_V = 1.8544 \frac{L}{d^2} \quad (3.4)$$

Teoria batzuek gogortasunaren eta limite elastikoaren arteko erlazioak ematen dituzte. Hauen artean Hill-en teoria dago. Teoria honen arabera, $H_V \cong 3Y$ eta horrela, Vickers gogortasuna neurtuz, limite elastikoaren balioa lor dezakegu.

4. TITANIOZKO ALEAZIOEN SAILKAPENA

Titanio puruan 882.5 °C ko temperatura gainditzean, transformazio alotropiko bat gertatzen da, zeinean hcp (α) egituratik bcc (β) egiturara pasatzen den [2]. 4.1 irudian hcp eta bcc egiturak ikus ditzakegu.



4.1. irudia. hcp eta bcc egiturak.

Titanioan disolbatuta dauden elementu batzuek temperatura hau alda dezakete, temperatura jaisten badute, « α egonkortzaileak» deitzen zaie eta igotzen badute, « β egonkortzaileak». α egonkortzaileak metal sinpleak edo elementu interstizialak (kristal-sarearen elementuen artean sartzen diren beste elementu bazuk) izaten dira (adibidez, aluminioa eta eztainua) eta β egonkortzaileak, trantsizio-metalak edo metal nobleak (adibidez, vanadioa, niobioa eta molibdenoa). Aleazioetan α eta β faseko guneak ez dute elkar ukitzen eta $\alpha + \beta$ eremu batek bereizten ditu. Fase honen zabalera, solutuen kontzentrazioa handitzen den heinean handitzen da. Horrela, titaniozko aleazioen artean hiru mota bereizten dira, hots, α aleazioak, β aleazioak eta $\alpha + \beta$ aleazioak.

i) α aleazioak. α aleazioek beren osieran aluminioa eta eztainua dauzkate eta ezaugarri egokiak dituzte temperatura altuko erabilpenetarako. β aleazioek baino erresistentzia hobea dute nekearekiko eta harikorra hauskor trantsizio eza dela eta, oso egokiak dira erabilpen kriogenikoetarako. Gainera, erresistentzia, zailtasuna eta soldabilitate ona dute. Hala ere, ez dira onak forjaketarako eta tratamendu termiko baten bidez ezin dira gogortuak izan.

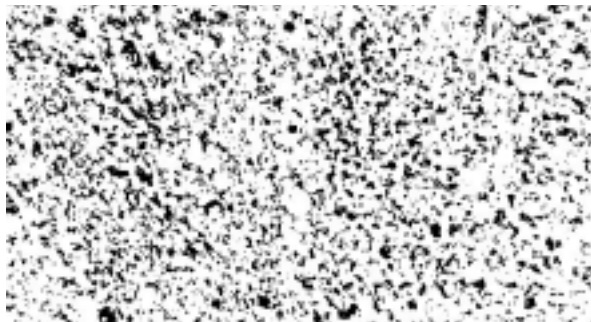
ii) $\alpha + \beta$ aleazioak. $\alpha + \beta$ aleazioek bere osieran α eta β faseen nahasketa dute. Aleazio hauen propietateak tratamendu termikoen bidez hobetuak izan daitezke. $\alpha + \beta$ aleaziorik ezagunena Ti-6Al-4V aleazioa da. Aleazio hau hainbat formulazioatan egiten da bere erabilpenaren arabera. Honela, oxigenoaren edukia %0.2a gaindi dezake, nitrogenoaren edukia %0.05eraino hel daiteke, aluminioaren edukia %6.75eraino eta vanadioaren edukia %4.5eraino. Zenbat eta handiagoa izan elementu hauen kopurua, orduan eta handiagoa izaten da laginaren erresistentzia.

Oxigeno, nitrogeno eta aluminioaren kopuru txikiek ostera, harikortasuna eta zailtasuna hobetzen dituzte.

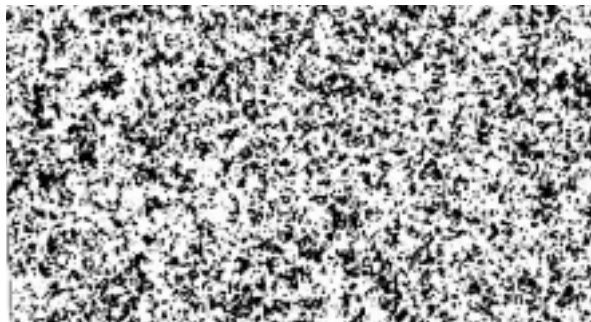
Hurrengo argazkietan ikus ditzakegu Ti 6Al-4V titaniozko aleazioek izan ditzaketen mikroegitura batzuk [4].



4.2. irudia. Titaniozko barra baten zehar-ebakiaren mikroegitura (X100).



4.3. irudia. Titaniozko barra baten zehar-ebakiaren mikroegitura (X100).



4.4. irudia. Titaniozko barra baten luzera-ebakiaren mikroegitura (X100).

iii) β aleazioak. β aleazioek bere osieran trantsizio-elementuak dauzkate, normalean vanadioa, niobioa eta molibdenoa. Forjaketarako onak dira eta haien propietate mekanikoak tratamendu termiko baten bidez hobeto ditzakegu.

5. TITANIOZKO ALEAZIOEN TRATAMENDU TERMIKOAK

Titaniozko aleazioei ematen zaien tratamendu termikoak hauek dira [3]:

- Azpierzaketa.
- Disolbagarritasuna eta hauspeatzea*.
- Tentsio-lasaitzea.

1. Azpierzaketa. Tratamendu termiko honetan lagina 654 eta 850 °C bitartean berotzen da, ordu erdi bat eta lau ordu bitartean, eta ondoren uretan, airean edo labean hozten da. Honela, aleazioek bere harikortasuna, bere erresilientzia (material batek duen talka baten bidez hausteko joera neurtzen duen propietatea), bere isurpenarekiko erresistentzia eta bere dimentsio- eta bero-egonkortasuna hobetzen dituzte.

2. Disolbagarritasuna eta hauspeatzea*. Tratamendu honek bialdi ditu: Lehenengo aldia tenperatura altuko disolbagarritasun-aldia da, zeinean aleazioa $\alpha + \beta$ generatu eramatean den, eta ondoren, uretan, airean edo labe batean tenplatu da. Hoztean, β fasea α fase bihurtu daiteke hozte-abiadura, disolbagarritasun-tenperatura, osatura eta materialaren zeharkako-ebaketaren arabera. Bigarren aldian, aleazioa 486 eta 654 °C bitartean jartzen da eta honela, α faseko partikula batzuk β fasean hauspeatzea lortzen da. Tratamendu honen bidez, $\alpha + \beta$ eta β aleazioen erresistentzia mekanikoa hobetzen da.

3. Tentsio-lasaitzea. Tratamendu termiko honetan lagina 486 eta 700 °C bitartean berotzen da, ordu erdi bat eta lau ordu bitartean, eta ondoren, uretan, airean edo labean hozten da. Honela titanioak piztatzeko duen joera jaisten da.

6. TITANIOAREN ERABILPENAK ETA EKOIZPENA

Titanioaren ezaugarri nagusiak hauek dira:

- i) Oso erresistentzia/pisu erlazio handia du, bere dentsitatearen baliotxikiari esker. Adibidez, titanioaren dentsitatea altzairuaren dentsitatearen erdia da.

* Hauspeatze = prezipitazio.

- ii) Korrosioarekiko oso erresistentzia altua du. Korrosioarekiko erresistentzia hau egonkor eta babeslea den oxido-geruza bat sortzean datza oxigenoarekiko duen afinitate kimikoari esker.

Gainera titanioak isurpen-bizitza, nekearekiko erresistentzia eta hausturarekiko zailtasunaren balio handiak ditu

Ezaugarri hauei esker titanioak oso erabilpen desberdin eta zabalak ditu. Gaur egun, hasieran gertatu zen bezala, titanioaren eskaerarik handiena industria aeroespazialak betetzen du. Honen arrazoia batez ere aipatutako lehen ezaugarri nagusian datza. Baina azken urteotan beste arlo batzuetan ere erabiltzen ari da. Aipatutako arloak honako hauek dira:

- i) Korrosioarekiko erresistentzia altuan oinarritzen diren erabilpenak, hots, industria kimikoan produktu kimikoak gordetzeko, itsas erabilpenetan itsasontziak egiteko, energi ekoizpenerako eta gordekatarako sistemetan.
- ii) Erabilpen biomedikoetan, kirurgi protesi moduan giza likidoek sorturiko korrosioarekiko erresistentzia ona baitu.
- iii) Erabilpen berriak, zeinetan erresistentzia espezifikoa garrantzitsua da, adibidez, automobilgintzan balbulak egiteko.
- iv) Kontsumorako erabilpenak. Esate baterako, bitxigintzan eta argazki-makinak, musika eta kirol-tresnak egiteko.
- v) Arkitektura. Japoniar arkitekto batzuek titanioa erabili dute eraikinak egiteko material moduan, adibidez, Kobeko Udal Akuarioaren sabaia egiteko, eta gugandik gertuago, alegia, Bilboko Guggenheim Museoko hormetan, titanioaren erabilpenaren beste adibide bat aurrki dezakegu.

Gaur egun, titanioa erauzteko meategirik garrantzitsuenak Estatu Batuetan, Errusian, Japonian, Erresuma Batuan eta Txinan daude, guztiek batera urteko 120 Tona baino gehiago ekoizten dituztelarik. Bestalde titanioaren prezioa 2.000 eta 10.000 pta/kg bitartean dago produktuaren kalitatearen arabera, nahiz eta ekoizpen prozesuen hobekuntzarekin prezio hauek jaisteko joera hartzen ari diren.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] *Metals Handbook. Volume 2. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.*
- [2] *Materials Properties Handbook. Titanium Alloys.*
- [3] *Soldadurari buruzko Europear Ikastaro Teknikoa. II Modulua.*
- [4] *Microstructural standards for $\alpha + \beta$ titanium alloy bars.* Technical Committee of European Titanium Producers.