Титан

- **Тита́н** — химический элемент с атомным номером 22[4]. Принадлежит к 4-й группепериодической таблицы химических элементов (по устаревшей короткой форме периодической системы принадлежит к побочной подгруппе IV группы, или к группе IVB), находится в четвёртом периоде таблицы. Атомная масса элемента 47,867(1) а. е. м.[1]. Обозначается символом Ti. Простое вещество **титан** — лёгкий прочный металл серебристо-белого цвета. Обладает высокой коррозионной стойкостью.

История титана

- Открытие TiO_2 (диоксида титана) сделали практически одновременно и независимо друг от друга англичанин У. Грегор и немецкий химик М. Г. Клапрот. У. Грегор, исследуя состав магнитного железистого песка (Крид, Корнуолл, Англия, 1791), выделил новую «землю» (оксид) неизвестного металла, которую назвал менакеновой. В 1795 г. немецкий химик Клапрот открыл в минерале рутиле новый элемент и назвал его титаном. Спустя два года Клапрот установил, что рутил и менакеновая земля — оксиды одного и того же элемента, за которым и осталось название «титан», предложенное Клапротом. Через 10 лет открытие титана состоялось в третий раз. Французский учёный Л. Воклен обнаружил титан в анатазе и доказал, что рутил и анатаз — идентичные оксиды титана.
- Первый образец металлического титана получил в 1825 году И. Я. Берцелиус. Из-за высокой химической активности титана и сложности его очистки чистый образец Ti получили голландцы А. ван Аркел и И. де Бур в 1925 году термическим разложением паров иодида титана TiI_4.
- Титан не находил промышленного применения, пока Г. Кролл (англ.) русск. в 1940 году не запатентовал простой магниетермический метод восстановления металлического титана из тетрахлорида; этот метод (процесс Кролла (англ.)русск.) до настоящего времени остаётся одним из основных в промышленном получении титана.

Физические свойства

- Титан — лёгкий серебристо-белый металл. При нормальном давлении существует в двух кристаллических модификациях: низкотемпературный α-Ti с гексагональной плотноупакованной решёткой (гексагональная сингония, пространственная группа *C6mmc*, параметры ячейки *a* = 0,2953 нм, *c* = 0,4729 нм, *Z* = 2) и высокотемпературный β-Ti с кубической объёмно-центрированной упаковкой (кубическая сингония, пространственная группа *Im3m*, параметры ячейки *a* = 0,3269 нм, *Z* = 2), температура перехода α↔β 883 °C, теплота перехода Δ*H*=3,8 кДж/моль[3] (87,4 кДж/кг[11]). Большинство металлов при растворении в титане стабилизируют β-фазу и снижают температуру перехода α↔β[3]. При давлении выше 9 ГПа и температуре выше 900 °C титан переходит в гексагональную фазу (ω-Ti)[11]. Плотность α-Ti и β-Ti соответственно равна 4,505 г/см³ (при 20 °C) и 4,32 г/см³ (при 900 °C)[3]. Атомная плотность α-титана 5,67 · 10^{22} ат/см³[12][13].
- Температура плавления титана при нормальном давлении равна 1670 ± 2 °C, или 1943 ± 2 K (принята в качестве одной из вторичных калибровочных точек температурной шкалы ITS-90 (англ.)русск.)[2]. Температура кипения 3287 °C[2]. При достаточно низкой температуре (-80°C)[2] , титан становится довольно хрупким. Молярная теплоёмкость при нормальных условиях C_p = 25,060 кДж/(моль·K), что соответствует удельной теплоёмкости 0,523 кДж/(кг·K)[2]. Теплота плавления 15 кДж/моль[1][2], теплота испарения 410 кДж/моль[11]. Характеристическая дебаевская температура 430 K[11]. Теплопроводность 21,9 Вт/(м·K) при 20 °C[11]. Температурный коэффициент линейного расширения 9,2·10^{-6} K^{-1} в интервале от −120 до +860 °C[11]. Молярная энтропия α-титана S^0 = 30,7 кДж/(моль·K)[2]. Для титана в газовой фазе энтальпия формирования ΔH0
f = 473,0 кДж/моль, энергия Гиббса ΔG0
f = 428,4 кДж/моль, молярная энтропия S^0 = 180,3 кДж/(моль·K), теплоёмкость при постоянном давлении C_p = 24,4 кДж/(моль·K)[2]
- Удельное электрическое сопротивление при 20 °C составляет 0,58 мкОм·м[11] (по другим данным 0,42 мкОм·м[3]), при 800 °C 1,80 мкОм·м[3]. Температурный коэффициент сопротивления 0,003 K^{-1} в диапазоне 0…20 °C[11].
- Пластичен, сваривается в инертной атмосфере. Прочностные характеристики мало зависят от температуры, однако сильно зависят от чистоты и предварительной обработки[9]. Для технического титана твёрдость по Виккерсу составляет 790—800 МПа, модуль нормальной упругости 103 ГПа, модуль сдвига 39,2 ГПа[11]. У высокочистого предварительно отожжённого в вакууме титана предел текучести 140—170 МПа, относительное удлинение 55—70%, твёрдость по Бринеллю716 МПа[3].
- Имеет высокую вязкость, при механической обработке склонен к налипанию на режущий инструмент, и поэтому требуется нанесение специальных покрытий на инструмент, различных смазок.
- При обычной температуре покрывается защитной пассивирующей плёнкой оксида TiO_2, благодаря этому коррозионностоек в большинстве сред (кроме щелочной).
- Температура перехода в сверхпроводящее состояние 0,387 K. При температурах выше 73 кельвин титан парамагнитен. Магнитная восприимчивость при 20 °C составляет 3,2·10^{-6}[3]. Постоянная Холла α-титана равна +1,82·10^{-13}[3].

Химические свойства

- Устойчив к коррозии благодаря оксидной плёнке, но при измельчении в порошок, а также в тонкой стружке или проволоке титан пирофорен[3]. Титановая пыль имеет свойство взрываться. Температура вспышки — 400 °C. Титановая стружка пожароопасна.
- Титан устойчив к разбавленным растворам многих кислот и щелочей (кроме HF, H_3PO_4 и концентрированной H_2SO_4). Титан устойчив к влажному хлору и водным растворам хлора[2].
- Легко реагирует даже со слабыми кислотами в присутствии комплексообразователей, например, с плавиковой кислотой HF он взаимодействует благодаря образованию комплексного аниона $[TiF_6]^{2-}$. Титан наиболее подвержен коррозии в органических средах, так как в присутствии воды на поверхности титанового изделия образуется плотная пассивная пленка из оксидов и гидрида титана. Наиболее заметное повышение коррозионной стойкости титана заметно при повышении содержания воды в агрессивной среде с 0,5 до 8,0 %, что подтверждается электрохимическими исследованиями электродных потенциалов титана в растворах кислот и щелочей в смешанных водно-органических средах[14].
- При нагревании на воздухе до 1200 °C Ti загорается ярким белым пламенем с образованием оксидных фаз переменного состава TiO_x. Из растворов солей титана осаждается гидроксид $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$, осторожным прокаливанием которого получают оксид TiO_2. Гидроксид $TiO(OH)_2 \cdot xH_2O$ и диоксид TiO_2 амфотерны.
- TiO_2 взаимодействует с серной кислотой при длительном кипячении. При сплавлении с содой Na_2CO_3 или поташом K_2CO_3 оксид TiO_2 образует титанаты:
- {\displaystyle {\mathsf {TiO_{2}+K_{2}CO_{3}\rightarrow K_{2}TiO_{3}+CO_{2}}}}При нагревании Ti взаимодействует с галогенами (например, с хлором — при 550 °C[2]). Тетрахлорид титана $TiCl_4$ при обычных условиях — бесцветная жидкость, сильно дымящая на воздухе, что объясняется гидролизом $TiCl_4$, содержащимися в воздухе парами воды и образованием мельчайших капелек HCl и взвеси гидроксида титана.
- Восстановлением $TiCl_4$ водородом, алюминием, кремнием, другими сильными восстановителями, получен трихлорид и дихлорид титана $TiCl_3$ и $TiCl_2$ — твёрдые вещества, обладающие сильными восстановительными свойствами. Ti взаимодействует с Br_2 и I_2.
- С азотом N_2 выше 400 °C титан образует нитрид Ti_xN_x = ($Ti_{25}N_{13}$ - TiN). Титан — единственный элемент, который горит в атмосфере азота[2].
- При взаимодействии титана с углеродом образуется карбид титана Ti_xC_x(x = $Ti_{20}C_9$ - TiC.
- При нагревании Ti поглощает H_2 с образованием соединения переменного состава Ti_xH_x(x = $Ti_{10}H_{13}$ - TiH_2. При нагревании эти гидриды разлагаются с выделением H_2.
- Титан образует сплавы и интерметаллические соединения со многими металлами.

Применение

- Использование металлического титана во многих отраслях промышленности обусловлено тем, что его прочность примерно равна прочности стали при том, что он на 45 % легче. Титан на 60 % тяжелее алюминия, но прочнее его примерно вдвое[2].
- Титан в виде сплавов является важнейшим конструкционным материалом в авиа- и ракетостроении, в кораблестроении.
- Металл применяется в химической промышленности (реакторы, трубопроводы, насосы, трубопроводная арматура), военной промышленности (бронежилеты, броня и противопожарные перегородки в авиации, корпуса подводных лодок), промышленных процессах (опреснительных установках, процессах целлюлозы и бумаги), автомобильной промышленности, сельскохозяйственной промышленности, пищевой промышленности, спортивных товарах, ювелирных изделиях, мобильных телефонах, лёгких сплавах и т. д.
- Титан является физиологически инертным[2], благодаря чему применяется в медицине (протезы, остеопротезы, зубные имплантаты), в стоматологических и эндодонтических инструментах, украшениях для пирсинга.
- Титановое литьё выполняют в вакуумных печах в графитовые формы. Также используется вакуумное литьё по выплавляемым моделям. Из-за технологических трудностей в художественном литье используется ограниченно. Первой в мировой практике монументальной литой скульптурой из титана является памятник Юрию Гагарину на площади его имени в Москве[15].
- Титан является легирующей добавкой во многих легированных сталях и большинстве спецсплавов[каких?].
- Нитинол (никель-титан) — сплав, обладающий памятью формы, применяемый в медицине и технике.
- Алюминиды титана являются очень стойкими к окислению и жаропрочными, что, в свою очередь, определило их использование в авиации и автомобилестроении в качестве конструкционных материалов.
- Титан является одним из наиболее распространённых геттерных материалов, используемых в высоковакуумных насосах.
- Существует множество титановых сплавов с различными металлами. Легирующие элементы разделяют на три группы, в зависимости от их влияния на температуру полиморфного превращения: на бета-стабилизаторы, альфа-стабилизаторы и нейтральные упрочнители. Первые понижают температуру превращения, вторые повышают, третьи не влияют на неё, но приводят к растворному упрочнению матрицы. Примеры альфа-стабилизаторов: алюминий, кислород, углерод, азот. Бета-стабилизаторы: молибден, ванадий, железо, хром, никель. Нейтральные упрочнители: цирконий, олово, кремний. Бета-стабилизаторы, в свою очередь, делятся на бета-изоморфные и бета-эвтектоидообразующие.
- Самым распространённым титановым сплавом является сплав Ti-6Al-4V (англ.)русск. (в российской классификации — ВТ6), содержащий около 6% алюминия и около 4% ванадия. По соотношению кристаллических фаз он классифицируется как (α+β)-сплав. На его производство идёт до 50% добываемого титана[3].
- Ферротитан (сплав титана с железом, содержащий 18—25% титана) используют в чёрной металлургии для раскисления стали и удаления растворённых в ней нежелательных примесей (сера, азот, кислород)[3].
- В 1980-х годах около 60-65 % добываемого в мире титана использовалось в строительстве летательных аппаратов и ракет, 15% — в химическом машиностроении, 10% — в энергетике, 8% — в строительстве судов и для опреснителей воды[3].

Марки титанов и сплавов

- Наиболее распространенными марками титана являются ВТ1-0, ВТ1-00, ВТ1-00св. Титан указанных марок называется техническим. Данные марки не содержат в своем составе легирующие элементы, только незначительное количество примесей. Содержание Ti в марке ВТ1-0 составляет приблизительно 99,24-99,7%, в ВТ1-00 - 99,58-99,9%, ВТ1-00св - 99,39-99,9%. ВТ1-0, ВТ1-00 поставляется в виде листов, плит, прутков и труб. Проволока чаще всего используется для различных сварочных целей и производится из марки ВТ1-00св.

В настоящее время известно довольно большое число серийных титановых сплавов, отличающихся по химическому составу, механическим и технологическим свойствам. Наиболее распространенные легирующие элементы в таких материалах: алюминий, ванадий, молибден, марганец, хром, кремний, олово, цирконий, железо.

Титановый сплав ВТ5 содержит 5% алюминия. Он отличается более высокими прочностными свойствами по сравнению с титаном, но его технологичность невелика. Сплав куется, прокатывается, штампуется и хорошо сваривается. Из марки ВТ5 получают титановые прутки (круги), проволоку и трубы, а также листы. Его применяют при изготовлении деталей, работающих при температуре до 400 °С.

Сплав титана ВТ5-1 помимо 5% алюминия содержит 2-3% олова. Олово улучшает его технологические свойства. Из марки ВТ5-1 изготавливают все виды полуфабрикатов, получаемых обработкой давлением: титановые плиты, а также листы, поковки, штамповки, профили, трубы и проволоку. Он предназначен для изготовления изделий, работающих в широком интервале температур: от криогенных (отрицательных) до + 450 °С.

Титановые сплавы ОТ4 и ОТ4-1 в качестве легирующих элементов содержат алюминий и марганец. Они обладают высокой технологической пластичностью (хорошо деформируются в горячем и холодном состоянии) и хорошо свариваются всеми видами сварки. Указанный материал идет, в основном, на изготовление титановых плит и листов, лент и полос, а также прутков и кругов, поковок, профилей и труб. Из титановых сплавов ОТ4 и ОТ4-1 изготовляют с применением сварки, штамповки и гибки детали, работающие до температуры 350 °С. Данные материалы имеют недостатки: 1) сравнительно невысокая прочность и жаропрочность; 2) большая склонность к водородной хрупкости. В сплаве ПТ3В марганец заменяется на ванадий.

Титановый сплав ВТ20 разрабатывали как более прочный листовой материал по сравнению с ВТ5-1. Упрочнение марки ВТ20 обусловлено ее легированием, помимо алюминия, цирконием и небольшими количествами молибдена и ванадия. Технологическая пластичность сплава ВТ20 невысока из-за большого содержания алюминия, однако, он отличается высокой жаропрочностью. Данный материал хорошо сваривается, прочность сварного соединения равна прочности основного металла. Сплав предназначен для изготовления изделий, работающих длительное время при температурах до 500 °С.

Титановый сплав ВТ3-1 относится к системе Ti - Al - Cr - Mo - Fe - Si. Он обычно подвергается изотермическому отжигу. Такой отжиг обеспечивает наиболее высокую термическую стабильность и максимальную пластичность. Марка ВТ3-1 относится к числу наиболее освоенных в производстве сплавов. Он предназначен для длительной работы при 400 - 450 ° С; это жаропрочный материал с довольно высокой длительной прочностью. Из него поставляют прутки (титановые круги), профили, плиты, поковки, штамповки.

Достоинства/Недостатки

- Достоинства:малая плотность (4500 кг/м^3) способствует уменьшению массы выпускаемых изделий;
- высокая механическая прочность. Стоит отметить, что при повышенных температурах (250-500 °С) титановые сплавы по прочности превосходят высокопрочные сплавы алюминия и магния;
- необычайно высокая коррозионная стойкость, обусловленная способностью Ti образовывать на поверхности тонкие (5-15 мкм) сплошные пленки оксида TiO_2, прочно связанные с массой металла;
- удельная прочность (отношение прочности и плотности) лучших титановых сплавов достигает 30-35 и более, что почти вдвое превышает удельную прочность легированных сталей.
- Недостатки:высокая стоимость производства, Ti значительно дороже железа, алюминия, меди, магния;
- активное взаимодействие при высоких температурах, особенно в жидком состоянии, со всеми газами, составляющими атмосферу, в результате чего Ti и его сплавы можно плавить лишь в вакууме или в среде инертных газов;
- трудности вовлечения в производство титановых отходов;
- плохие антифрикционные свойства, обусловленные налипанием Ti на многие материалы; титан в паре с титаном вообще не может работать на трение;
- высокая склонность Ti и многих его сплавов к водородной хрупкости и солевой коррозии;
- плохая обрабатываемость резанием, аналогичная обрабатываемости нержавеющих сталей аустенитного класса;
- большая химическая активность, склонность к росту зерна при высокой температуре и фазовые превращения при сварочном цикле вызывают трудности при сварке титана.

Применение

- Основная часть титана расходуется на нужды авиационной и ракетной техники и морского судостроения. Его, а также ферротитан используют как легирующую добавку к качественным сталям и как раскислитель. Технический титан идет на изготовление емкостей, химических реакторов, трубопроводов, арматуры, насосов, клапанов и других изделий, работающих в агрессивных средах. Из компактного титана изготавливают сетки и другие детали электровакуумных приборов, работающих при высоких температурах.

По использованию в качестве конструкционного материала Ti находится на 4-ом месте, уступая лишь Al, Fe и Mg. Алюминиды титана являются очень стойкими к окислению и жаропрочными, что в свою очередь определило их использование в авиации и автомобилестроении в качестве конструкционных материалов. Биологическая безвредность данного металла делает его превосходным материалом для пищевой промышленности и восстановительной хирургии.

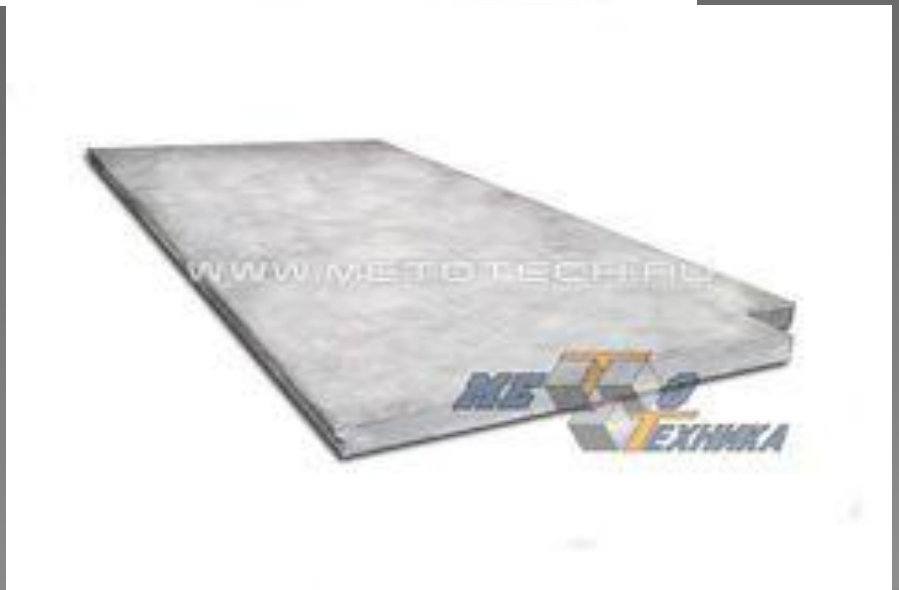
Титан и его сплавы нашли широкое применение в технике ввиду своей высокой механической прочности, которая сохраняется при высоких температурах, коррозионной стойкости, жаропрочности, удельной прочности, малой плотности и прочих полезных свойств. Высокая стоимость данного металла и материалов на его основе во многих случаях компенсируется их большей работоспособностью, а в некоторых случаях они являются единственным сырьем, из которого можно изготовить оборудование или конструкции, способные работать в данных конкретных условиях.

Титановые сплавы играют большую роль в авиационной технике, где стремятся получить наиболее легкую конструкцию в сочетании с необходимой прочностью. Ti легок по сравнению с другими металлами, но в то же время может работать при высоких температурах. Из материалов на основе Ti изготавливают обшивку, детали крепления, силовой набор, детали шасси, различные агрегаты. Также данные материалы применяются в конструкциях авиационных реактивных двигателей. Это позволяет уменьшить их массу на 10-25%. Из титановых сплавов производят диски и лопатки компрессоров, детали воздухозаборников и направляющих в двигателях, различный крепеж.

Еще одной областью применения является ракетостроение. Ввиду кратковременной работы двигателей и быстрого прохождения плотных слоев атмосферы в ракетостроении в значительной мере снимаются проблемы усталостной прочности, статической выносливости и отчасти ползучести.

Технический титан из-за недостаточно высокой тепловой прочности не пригоден для применения в авиации, но благодаря исключительно высокому сопротивлению коррозии в ряде случаев незаменим в химической промышленности и судостроении. Так его применяют при изготовлении компрессоров и насосов для перекачки таких агрессивных сред, как серная и соляная кислота и их соли, трубопроводов, запорной арматуры, автоклав, различного рода емкостей, фильтров и т. п. Только Ti обладает коррозионной стойкостью в таких средах, как влажный хлор, водные и кислые растворы хлора, поэтому из данного металла изготовляют оборудование для хлорной промышленности. Также из него делают теплообменники, работающие в коррозионно активных средах, например в азотной кислоте (не дымящей). В судостроении титан используется для изготовления гребных винтов, обшивки морских судов, подводных лодок, торпед и т.д. На данный материал не налипают ракушки, которые резко повышают сопротивление судна при его движении.

Титановые сплавы перспективны для использования во многих других применениях, но их распространение в технике сдерживается высокой стоимостью и недостаточной распространенностью данного металла.

Соединения титана также получили широкое применение в различных отраслях промышленности. Карбид (TiC) обладает высокой твердостью и применяется в производстве режущих инструментов и абразивных материалов. Белый диоксид (TiO_2) используется в красках (например, титановые белила), а также при производстве бумаги и пластика. Титанорганические соединения (например, тетрабутоксититан) применяются в качестве катализатора и отвердителя в химической и лакокрасочной промышленности. Неорганические соединения Ti применяются в химической электронной, стекловолоконной промышленности в качестве добавки. Диборид (TiB_2)- важный компонент сверхтвердых материалов для обработки металлов. Нитрид (TiN) применяется для покрытия инструментов.

Продукция из титана