

papirnoj presvlaci može biti izvedeno svim tehnikama tiska, a unaprijed se obavlja u tiskarskom odjelu, pa se u doradi papir samo razrezuje na predviđene izmjere presvlake. Tisak na platenim i kožnim presvlakama ili presvlakama od umjetnog materijala obavlja se u doradnom odjelu, i to uglavnom tehnikom otiskivanja folija, koja je danas učestalija, ali se može otiskivati i sljepim tiskom, preganjem, visokim tiskom ili kombinacijom tih tehnika. Tisak na koricama može se izrađivati također propusnim i tamponskim tiskom.

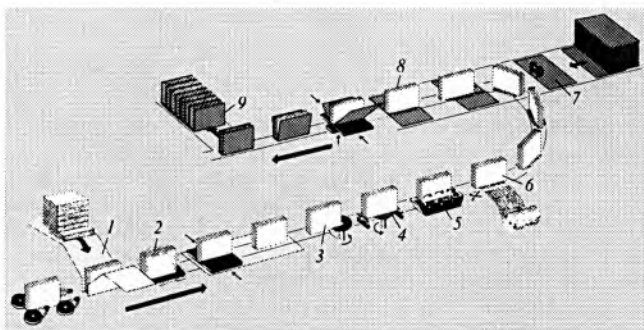
Knjižni blok treba pripremiti za uvezivanje u korice. Otisnuti knjižni arci, koji se u doradu dopremaju na paletama, najprije se brzorezalima obrezuju na potrebne izmjere, zatim se na savijači savijaju u knjižne slogove. Način savijanja određuje se unaprijed, jer se prema savijanju odabire i veličina stranice, tip tiska i izgled knjige. Broj savijanja određuje i broj stranica u knjižnom slogu, pa postoje slogovi od 4 do 32 stranice.

Nakon savijanja knjižni se slog preša radi lakšeg rukovanja, a zatim se sabire u strojevima za sabiranje, koji redom slažu slogove što čine jedan knjižni blok. Strojevi za sabiranje mogu imati od 4 do 32 ulagačka mjesta u koje se stavljaju knjižni slogovi. Više strojeva čini proizvodnu liniju u kojoj se operacije savijanja, prešanja i sabiranja upravljaju i kontroliraju računalom.

Dalje proizvodne faze ovise o tome hoće li knjiga biti meko ili tvrdo uvezana. Knjižni blok koji će se meko uvezati priprema se jednostavnije, pa je postupak jeftiniji i brži. Zato je taj tip uveza češći, to više što je materijal, posebice ljepilo, bolje kvalitete, pa je uvez čvršći.

Za meki uvez treba obraditi hrbat sabranoga knjižnoga bloka u stroju za meki uvez. Pritom se skida hrpteni pregib, tj. svi se listovi iz svakoga knjižnog sloga oslobađaju kako bi se mogli namazati ljepilom radi sljepljivanja s koricama. To se može obaviti na više načina, pa se hrpteni pregib strojno pili, brusi, gloda ili jednostavno reže. Za meki uvez rabe se taljiva dvokomponentna sintetska ljepila (v. *Ljepila*, TE 7, str. 588). Ona se razlikuju po sastavu da bi se uz zadovoljavajuću čvrstoću spoja mogle ljepiti različite vrste papira od kojih su izrađeni knjižni blokovi. Često se lijepi i kombinacijom taljivih i hladnih disperzijskih ljepila radi boljeg prodiranja ljepila u papir (hladna se ljepila dulje suše).

Sljepljeni se knjižni blok zatim spaja s koricama, koje prije sljepljivanja prolaze kroz valjke za izradbu žljebova da bi gotova knjiga što ljepše izgledala i da bi se korice lakše otvorale. Kad izađe iz stroja, knjiga se preša kako bi veza s koricama bila što bolja, te prolazi kroz rezalo u kojemu obrezivanjem dobiva konačni oblik. Meko uvezane knjige klasičnih korica obrezuju se trorezalom, a knjige kojima su korice presavijenih rubova obrezuju se samo na donjem i na gornjem dijelu. Pogoni za meki uvez imaju linije u kojima se sve operacije obavljaju automatizirano (sl. 34). Kapacitet je takvih strojeva 12 000 knjiga u jednom satu. Zahvaljujući računalnoj kontroli svakog dijela proizvodnog procesa pogreške su vrlo malene, a količina otpada zanemariva.



Sl. 34. Linija za meki uvez. 1 ulaganje sabranih knjižnih blokova, 2 poravnanje, 3 skidanje hrptenog pregiba, 4 uklanjanje papirne prašine, 5 nanošenje ljepila, 6 lijepljenje gaze na hrbat, 7 ulaganje i priprema jednodijelnih kartonskih korica, 8 sljepljivanje knjižnoga bloka i korica, 9 izlaganje sljepljenih knjiga

Za tvrdo uvez knjižni se blok nakon sabiranja šije koncem, žicom ili taljivim nitima. Šije se kroz hrbat svakoga knjižnog sloga, ali tako da se knjižni slogovi međusobno povežu. Naravno, i strojevima za šivenje upravlja se računalom pa reagiraju trenutno, ako npr. pukne konac ili je prošiv loš, što pridonosi kvaliteti proizvodnje i brzini rada. Nakon šivenja knjižni blok

ulazi u liniju za tvrdo uvez, koja može proizvesti do 5 000 knjiga na sat. U njoj se obavlja poravnanje hrpta knjižnoga bloka, nanošenje ljepila na hrbat i sušenje, lijepljenje podbase, obrezivanje knjižnoga bloka s tri strane, nanošenje boje, zaobljivanje knjižnoga bloka, lijepljenje označne i zaglavne vrpce, lijepljenje gaze, lijepljenje krep-papira. Nakon toga knjižni se blok uljepljuje u višedijelne tvrde korice i preša, uz naglašavanje pregiba na koricama. S obzirom na to da se sva lijepljenja uglavnom obavljaju hladnim ljepilom, gotove se knjige pažljivo odlažu na palete i ostavljaju da se ljepilo potpuno osuši. I tvrdo i meko uvezane knjige često se strojno omataju celofanom ili papirom.

Suvremena se grafička dorada, kao i ostale faze grafičke proizvodnje, razvija uz sve veću primjenu računala kojima se upravljaju, povezuju i kontroliraju doradni strojevi. Velike mogućnosti i brzo preusmjerenje proizvodnje, potpuna automatizacija rada te vrlo precizno ugađanje jamče iznimno dobro kontroliranu proizvodnju, što pridonosi velikoj kvaliteti i brzini rada uz vrlo malen otpad te relativno malen potrošak energije. Automatizacija pomoću računala i samougađanje stroja za različite izratke omogućuju proizvodnju malih serija iznimne kvalitete. Već danas u Hrvatskoj rade mnoge potpuno automatizirane doradne linije i cjeline, koje će uskoro dosegnuti i zadovoljavajući stupanj povezanosti pripremljenih i tiskarskih odjela s doradnim odjelima. Tome će pridonijeti i sve opsežnija uporaba suvremenih materijala i primjena pojednostavnjenih tehnologija, koje će omogućiti lakšu i učinkovitiju kontrolu proizvodnog procesa.

D. Babić

LIT.: W. Walenski, Einführung in den Offsetdruck. Eggen-Fachbuchreihe, Hannover 1975. – Tieddruck heute. VEB Fachbuchverlag, Leipzig 1976. – M. Kumar, Standardizacija izrade i eksploatacije tiskovne forme za plošni tisak. VGŠ, Zagreb 1978. – O. Korelić, Kemigrafija. VGŠ, Zagreb 1982. – V. Žiljak, Računarska tipografija. Školska knjiga, Zagreb 1987. – V. Žiljak, Stolno izdavaštvo. DRIP, Zagreb 1987. – D. B. Crouse, R. J. Schneider, Jr., Web Offset Press Operating. Graphic Arts Technical Foundation, Pittsburg 1989. – W. Walenski, Offsetdruck. Polygraph Verlag, Frankfurt a/M 1991. – T. Limburg, Der Digitale Gutenberg. GSS, Aachen 1994. – B. Wong, Y. Xie, D. Strong, R. Stone, A Study of Waterless Web Offset Print Characteristics. TAGA Proceedings, Rochester 1995. – R. Y. Chung, C. Frazier, C. Pitshigarnka, A Further Comparison of Conventional vs. Waterless Lithography. TAGA Proceedings, Rochester 1995. – A. P. Stanton, Reproduction Characteristics of Computer to Plate Imaging Systems. TAGA Proceedings, Rochester 1995.

D. Babić S. Bolanča M. Lovreček V. Žiljak

TITAN (Titanium, Ti), kemijski element s atomnim brojem 22 i relativnom atomnom masom 47,90. To je prvi element IV. A podskupine periodnog sustava elemenata. U prirodnoj izotopnoj smjesi ima 5 stabilnih izotopa: ^{46}Ti (8,0%), ^{47}Ti (7,3%), ^{48}Ti (73,8%), ^{49}Ti (5,5%) i ^{50}Ti (5,4%). Osim stabilnih, poznati su i nestabilni, radioaktivni izotopi titana, među kojima najdulja vremena poluraspada imaju izotopi ^{44}Ti (47,3 god.), ^{45}Ti (3,08 h) i ^{51}Ti (5,79 min). Elektronska je konfiguracija titana $[\text{Ar}]3d^24s^2$.

Titan je danas vrlo važan tehnički materijal, kovina koja sjedinjuje svojstva nehrđajućeg čelika i aluminijskih slitina, pa se mnogo upotrebljava u konstrukcijske svrhe. Posebna su svojstva titana osobito izražena u njegovim slitinama, a od spojeva vrlo je poznat titanov(IV) oksid, najvažniji bijeli pigment u industriji lakova i boja.

Titan je 1791. otkrio W. Gregor, anglikanski svećenik, koji je kao kemičar amater dobio na analizu crni pijesak s obale Cornwalla u Engleskoj. Četiri godine poslije i njemački je kemičar M. H. Klaproth u rudu rutilu otkrio novi element i nazvao ga titan po divovima iz grčke mitologije. Čisti titan (maseni udio 99,9%) prvi je dobio M. A. Hunter 1910. godine redukcijom titanova(IV) klorida natrijem pri 700–800 °C u čeličnoj posudi s inertnom atmosferom.

Prosječni je maseni udio titana u litosferi 0,57%, pa je titan deveti element prema zastupljenosti u Zemljinoj kori. Nalazi se uglavnom u vulkanskim stijenama i njihovim sedimentima, odakle se i dobiva. Spektralnom je analizom potvrđeno da ga ima u Suncu, ostalim zvijezdama i u meteoritima. U uzorcima stijena koje su s Mjeseca donijeli astronauti u misiji Apollo 11 maseni je udio titanova(IV) oksida bio 7–12%, dok je u uzorcima stijena sljedećih misija Apollo bio nešto manji.

U prirodi se najviše titana nalazi u mineralima ilmenitu (FeTiO_3) i rutilu (TiO_2). Oba su prisutna u pijescima vulkanskog podrijetla koji su ujedno i osnovne sirovine za dobivanje titana. Ilmenit se najviše dobiva u Kanadi, SAD, Australiji, Norveškoj, Maleziji i Finskoj, a procjenjuje se da ga na Zemlji ima više od milijardu tona. Rutil, kojeg ima manje, dobiva se u Australiji i Sjevera Leoneu. Osim u ilmenitu i rutilu, titan je u prirodi prisutan u više od 80 minerala od kojih su najvažniji: titanomagnetit (varijetet magnetita, Fe_3O_4 , s najviše 6% TiO_2), remsejit (lorencent) $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, lamprofilit $\text{Na}_2(\text{Sr}, \text{Ba})_2\text{Ti}_3(\text{SiO}_4)_4(\text{OH}, \text{F})_2$, titanit CaTiSiO_5 , benitoit $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$, varvikit (Mg, Fe) $_3\text{TiB}_2\text{O}_8$, osbornit TiN i perovskit CaTiO_3 . Titan se u malim količinama nalazi u ugljenu, u biljkama i u organizmima ljudi i životinja.

ELEMENTARNI TITAN

Svojstva. Kovinski titan ima dvije modifikacije: α -modifikaciju, koja je stabilna na nižoj temperaturi i kristalizira u heksagonskom sustavu, i β -modifikaciju u kubičnom sustavu s plošno centriranom jediničnom ćelijom. Temperatura je pretvorbe jedne modifikacije u drugu 882,5 °C.

Titan je srebrnastojasna kovina. U hladnom je stanju krhak i može se pretvoriti u prah, a ugrijan do crvenog žara vrlo je kovak i lako se izvlači u žicu. Titan nije dobar vodič topline i elektriciteta. Njegova je električna provodnost samo 3,6% provodnosti bakra. Međutim, ističe se rijetkom kombinacijom dobrih svojstava: čvrst je skoro kao čelik, a gustoća mu je 45% manja. S druge strane, čvrstoća mu je dvaput veća od čvrstoće aluminija, dok mu je gustoća samo 60% veća. Talište mu je oko 100 °C više od tališta željeza, a prema koroziji je otporan gotovo kao platina. Svojstva elementarnog titana (tabl. 1) ovise o njegovoj čistoći. Tragovi kisika, dušika i ugljika bitno povećavaju čvrstoću titana, ali mu smanjuju kovost i povećavaju krhkost. Zbog toga je pri zavarivanju titana potrebna inertna atmosfera argona ili helija, jer bi inače zavari bili krki i nekvalitetni. Titan se može mehanički obrađivati istim strojevima i postupcima kao i nehrđajući čelik. Vlačna se čvrstoća titana može povećati legiranjem s aluminijem, čime se ujedno i povećava temperatura pretvorbe α -modifikacije u β -modifikaciju.

Tablica 1
TITANOVA SVOJSTVA

Svojstvo	Vrijednost
Atomni polumjer: α -oblik (25 °C)	145 pm
β -oblik (900 °C)	143 pm
Ionski polumjer u koordinacijskim spojevima: Ti^{2+}	86 pm
Ti^{3+}	67,0 pm
Ti^{4+}	60,5 pm
Prva energija ionizacije	6,82 eV
Normirani elektrodni potencijal (25 °C): $E^\ominus(\text{Ti}^{2+} \text{Ti})$	-1,75 V
$E^\ominus(\text{TiO}_2 \text{Ti})$	-0,95 V
Elektronegativnost	1,5
Talište	1667...1677 °C
Vrelište	3277...3285 °C
Gustoća: α -oblik (25 °C)	4,506 g/cm ³
β -oblik (900 °C)	4,400 g/cm ³
Entalpija pretvorbe $\alpha \rightarrow \beta$	3,975 kJ/mol
Entalpija taljenja	18,8 kJ/mol
Entalpija isparivanja	425 kJ/mol
Entalpija stvaranja monoatomnog plina	469 kJ/mol
Toplinska provodnost (20...25 °C)	0,221 J/(cm s K)
(50 °C)	0,154 J/(cm s K)
Koeficijent linearnog toplinskog rastezanja (25 °C)	8,5 · 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Električna otpornost (20 °C)	42,0 $\mu\Omega$ cm
(800 °C)	180 $\mu\Omega$ cm
Magnetna susceptibilnost (25 °C)	1,92 · 10 ⁻³
Tvrdoća prema Brinellu: čisti titan	730
tehnički titan	1200...1850
Vlačna čvrstoća: čisti titan	265...333 N/mm ²
tehnički titan	520...588 N/mm ²
Granica rastezanja: čisti titan	137...166 N/mm ²
tehnički titan	500...540 N/mm ²

Na temperaturi 1200 °C titan je zapaljiv u zraku, u praškastom obliku i eksplozivan, a kao proizvod oksidacije nastaje oksid TiO_2 . Titan je jedna od rijetkih kovina koja gori i u dušiku, gdje već na 800 °C uz pojavu topline i svjetlosti stvara nitrid TiN . Iako je prema svom oksidacijskom potencijalu neplemenita kovina, titan je vrlo otporan prema koroziji koja bi nastala djelovanjem atmosfere ili morske vode zahvaljujući tankom zaštitnom oksidnom sloju na svojoj površini. U nezagrijanom stanju titan ne reagira s anorganskim kiselinama i s vrućim lužinama, ali se pri povišenoj temperaturi otapa u koncentriranoj fluoridnoj, solnoj, sumpornoj i fosfornoj kiselini. U 10%-tnoj solnoj i 5%-tnoj sumpornoj kiselini titan se ne otapa, a korozijsko je djelovanje sumporne kiseline najjače pri njezinom masenom udjelu od 80%. Titan reagira pri povišenoj temperaturi i s četiri organske kiseline: mravljom, oksalnom, trikloroocetnom i trifluoroocetnom. Jake ga alkalije ne nagrizaju, kao ni sumpor i klor. Na temperaturi 700 °C reagira s vodenom parom uz stvaranje oksida i plinovitog vodika. S vodikom se reverzibilno spaja u hidrid, a reakcijom s elementima daje karbid, nitrid i borid, tvrde spojeve visoka tališta. Titan reagira i s mnogim drugim kovinama i nekovinama, te stvara međuprostorne (intersticijske) ili međukovinske spojeve.

Dobivanje titana. Čisti je titan bio dugo vremena dostupan samo za laboratorijska istraživanja, jer se ne može dobiti uobičajenim metodama redukcije oksida ugljikom zbog nastajanja vrlo stabilnih titanovih karbida. Redukcijom titanova(IV) oksida, TiO_2 , vodikom pri 900 °C dobiva se Ti_2O_3 , a redukcijom uobičajenim metalnim reducensima (Na, Al, Ca, Mg) vrlo rijetko nastaje čisti titan; dobiva se ili onečišćeni proizvod ili titanovi oksidi nižeg oksidacijskog stupnja.

U laboratoriju se titan može dobiti redukcijom TiO_2 suviškom kalcijeva hidrida u molibdenskoj ladici pri temperaturi ~900 °C u vakuumu ili u atmosferi vodika:

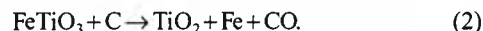


Veći se dio apsorbiranog vodika može ukloniti zagrijavanjem kovine u vakuumu pri 1000...1200 °C.

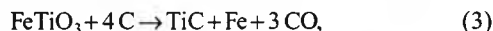
Industrijska proizvodnja titana. Kovinski se titan proizvodi prevođenjem oksida TiO_2 u tetraklorid TiCl_4 te njegovom redukcijom u kovinu.

Kao sirovine služe titanove rude ilmenit i rutil. Udio je titana u ilmenitu veći, pa se on češće upotrebljava. Ruda se, već prema mineraloškom sastavu, koncentrira uklanjanjem jalovine gravitacijskom, magnetnom ili elektrostatičkom koncentracijom, a ponekad i flotacijom. Kako je u ilmenitu maseni udio željeza dosta velik (30...40%), željezo se uklanja djelomičnom redukcijom rude ugljikom ili vodikom.

Djelomična redukcija ilmenita ugljikom provodi se u električnim pećima pri temperaturi 1300...1600 °C:

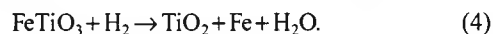


Željezo se u reakciji sa suviškom redukcijskog sredstva tali kao sirovo željezo, a TiO_2 zajedno s dijelom nereduciranih željeznih oksida stvara trosku kao drugu tekuću fazu u kojoj su nazočni Al_2O_3 , CaO , SiO_2 i dr. Obje se faze izlijevaju u vatrostalni lonac, gdje se raslojavaju, hlade i mehanički razdvajaju. U titanovoj je troski maseni udio TiO_2 ~85%, pa troska nakon usitnjavanja služi za proizvodnju titanova(IV) klorida, TiCl_4 . U zemljama s jeftinom električnom energijom redukcija se može provoditi pri višim temperaturama (1900...2000 °C), pri čemu se dobiva titanov karbid:

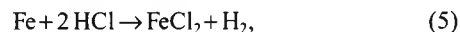


koji također služi za proizvodnju titanova(IV) klorida.

Djelomična redukcija ilmenita vodikom provodi se pri temperaturi 800...850 °C:

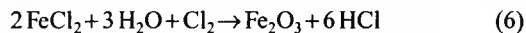


Dobiveno se željezo zatim otapa u solnoj kiselini pri 60 do 80 °C:



a nastali se vodik upotrebljava za početnu redukciju ilmenita (4). Nakon dekantiranja, filtriranja, ispiranja i sušenja neotopljenog

proizvoda preostaje TiO_2 , tzv. *sintetički rutil*, s masenim udjelom TiO_2 ~90...98%. Radi ekonomičnosti procesa kloridna se otopina uparuje i oksidira elementarnim klorom pri 600...650 °C:



kako bi se nastali klorovodik mogao ponovno upotrijebiti za otapanje željeza. Taj je postupak ekonomski povoljniji jer se dobiva vrlo čisti TiO_2 , a kemikalije se recikliraju.

Proizvodnja titanova(IV) klorida. Sljedeći je stupanj u proizvodnji elementarnog titana dobivanje titanova(IV) klorida reakcijom TiO_2 i klora uz dodatak ugljene prašine:



Reakcija se provodi u reaktorima s fluidiziranim slojem pri temperaturi 1000 °C. Tehnički titanov(IV) klorid sadrži primjese koje treba ukloniti. To su dušik i klor, kloridi aluminijski, kositri, silicija i željeza te sitne čestice željeznog(II) klorida, titanova(IV) oksida i ugljena. Mehaničke se primjese uklanjaju filtracijom kroz keramički filtar ili sloj aktivnog ugljena. Topljivi se sastojci uklanjaju frakcijskom destilacijom i dobiva se proizvod u kojemu maseni udio TiCl_4 iznosi 99,9%. To je sirovina za najvažniji industrijski postupak dobivanja metalnog titana prema W. Krolu.

Redukcija titanova(IV) klorida. Proizvodnja kovinskog titana, redukcijom titanova(IV) klorida obično se provodi magnezijem, a ponekad i natrijem.

Redukcija magnezijem poznata je kao *Krolov postupak*:



Magnezij se nalazi u reaktoru od nelegiranog ili nikalnog čelika u koji se uvodi argon. Pri 651 °C magnezij se tali, a kad se postigne 700 °C odozgo se polagano dodaje pročišćeni TiCl_4 . Reakcija je egzotermna i provodi se pri temperaturi 850...950 °C. Brzina dodavanja TiCl_4 u reaktor ključni je činilac za iskorištenje reakcije, temperaturu i tlak u reaktoru.

Reaktor se nakon reakcije hladi, a magnezij i magnezijev klorid uklanjaju se otapanjem u vodi i razrijeđenju solnoj kiselini. Alternativno se destilacijom u vakuumu (pri 10^{-3} bar i temperaturi 900...1000 °C) predestiliraju onečišćeni kloridi titana i magnezija te kovinski magnezij. Dobiveni je proizvod spužvasti, porozni titan.

Redukcija natrijem provodi se pri 800...880 °C. Pri toj je temperaturi tlak natrijevih para znatan, pa se proces djelomično odvija i u parnoj fazi u reaktorima od nehrđajućeg čelika:



U početku se u reaktor napunjen argonom istodobno stave rastaljeni natrij i TiCl_4 te se smjesa zagrijava električnom strujom na 650...700 °C. Kada započne egzotermna reakcija, grijanje se isključuje i temperatura se održava na 800...880 °C kontroliranim hlađenjem reaktora. Pri kraju reakcije dodaje se još natrija i temperatura se povisi na 950 °C. U dobivenom je proizvodu maseni udio titana 17%, a natrijeva klorida 83%. Proizvod se usitnjuje i ispire vodom, a mulj se suši, pri čemu se dobiva titanov prah veličine čestica 0,2...2,4 mm.

Redukcija titanova(IV) klorida natrijem ima određenih prednosti pred redukcijom magnezijem: intenzivnija je i bolje je iskorištenje reducensa, pa je jednostavnija konstrukcija reaktora i njegovo održavanje. Titan se kao konačni proizvod dobiva u obliku praha, a ne spužvast, što je ekonomski povoljnije za dalju proizvodnju slitina.

Nedostaci su redukcije natrijem: veći obujam reaktora za jednak proizvodni kapacitet, strože sigurnosne mjere zbog uporabe elementarnog natrija i manji maseni udio titana u prahu nego u spužvastom proizvodu.

Preradba sirovog titana. Pri preradbi sirovog titana treba dobiti neporozni kompaktni titan i spriječiti onečišćenja dušikom i kisikom iz zraka. Sirovi se titan u šaržama mase 120...140 kg prvo unosi u kalup i klipom sabija u oblik elektroda. U elekrolučnoj peći takve se elektrode tale u električnom luku u vakuumu ili u atmosferi argona. Rastaljeni se titan skuplja u bakrenom kalupu koji se intenzivno hladi, pa tako nastaju odljevci (ingoti). Često se pretaljuje i u više stupnjeva. Pretaljeni je kovinski titan

pogodan za većinu područja primjene, no nekovinske su primjese (dušik, kisik, ugljik i vodik) kemijski vezane s titanom i vakuumskim se taljenjem ne mogu ukloniti. One smanjuju kovkost titana, pa se vrlo čisti i kovki titan dobiva rafinacijom sirovoga pretaljenog titana.

Rafinacija sirovog titana. Sirovi se titan rafinira elektrolizom taline soli ili selektivnim nastajanjem i raspadom titanova(IV) jodida.

Elektroliza se provodi u talini ekvimolarne smjese natrijeva klorida i kalijeve klorida u kojoj su otopljeni titanov(II) klorid i titanov(III) klorid. Pri elektrolizi nerafinirani se titan anodno otapa, a rafinirani titan katodno izlučuje. Temperatura je elektrolita 700...850 °C, gustoća anodne struje 0,1...0,5 A/cm², gustoća katodne struje 0,2...1,0 A/cm², a iskorištenje 80...90%.

Najčistiji se titan dobiva rafiniranjem sirove kovine prema A. E. van Arkelu i J. H. de Boeru. U selektivnoj reakciji jodnih para s titanom pri 100...200 °C nastaje lakohlapljivi titanov(IV) jodid. On se pri 1300...1500 °C termički raspada na jod i čisti titan na električki užarenoj niti od čistog titana, gdje se ujedno izlučuje rafinirani titan.

Upotreba titana. Zahvaljujući svojim izvanrednim svojstvima, velikoj čvrstoći pri razmjerno maloj masi, otpornosti prema koroziji, visokom talištu i maloj toplinskoj rastezljivosti, titan se najčešće rabi u obliku svojih slitina. Kao tehnički materijal vrlo je cijenjen, ali skup. Glavno je područje primjene titana aeronautika i astronautika, gdje se upotrebljava u proizvodnji mnogih dijelova konstrukcije i pogonskog motora vojnih i civilnih zrakoplova, umjetnih Zemljinih satelita i orbitalnih stanica te svemirskih letjelica. Procjenjuje se da je u svaki nadzvučni zrakoplov ugrađeno 200...300 kg titana.

I u gradnji brodova i podmornica titan je vrlo važan konstrukcijski materijal, posebno za dijelove strojeva i opreme koji su u dodiru s morskom vodom. Važna je i primjena titana u proizvodnji osjetljivih dijelova kompresora i turbina, u vojnoj tehnici i proizvodnji oružja, u gradnji postrojenja za odsoljavanje morske vode, a prije svega u kemijskoj procesnoj industriji. Tu se titan ponajprije upotrebljava kao materijal za tornjeve, izmjenjivače topline, pumpe, autoklave i ventile u pogonima gdje se radi s klorom, jer je titan vrlo otporan prema vlažnom kloru i solnoj kiselini. Upotrebljava se i prilikom elektrolize alkalijskih klorida, elektrodijalize, u galvanotehnici, pri proizvodnji perklorata itd. Titan se upotrebljava u medicini kao materijal za proteze, igle, dijelove za spajanje kostiju i sl.

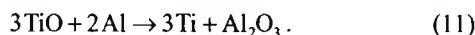
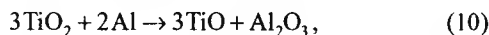
Titan se upotrebljava i u proizvodnji legiranih čelika jer reagira s ugljikom i stvara stabilne karbide. Dodatak od 0,10...0,25% titana znatno poboljšava čvrstoću, elastičnost, otpornost prema starenju i antikorozijska svojstva čelika, a povoljno djeluje vezujući kisik i dušik iz čelika. U raznim je pločicama za obradbu čelika maseni udio titanova karbida 10...40%. Titan se čeliku dodaje u obliku ferotitana, slitine titana i željeza, jer je jeftinija od čistog titana, veće je gustoće i nižeg tališta. Godišnja je svjetska proizvodnja titana veća od 150 000 tona.

TITANSKE SLITINE

Titan stvara slitine i međukovinske spojeve s mnogim elementima, u prvom redu s kovinama.

Ferotitan je najvažnija predslitina koja se upotrebljava za dobivanje legiranih čelika, a u kojoj je maseni udio titana 28...75%. Ferotitan s manje od 50% titana sadrži i 4,5...7,5% aluminijski i do 4% silicija, a ferotitan s 50...75% titana sadrži i manje udjele drugih elemenata. Gustoća je ferotitana 5,4...6,2 g/cm³, a talište ~1100 °C.

Ferotitan u kojem ima aluminijski proizvodni proces aluminotermijski, redukcijom titanovih oksida aluminijem do elementarnog titana:



Kao sirovine služe obogaćene titanove rude ili titanova troska koje sadrže i okside željeza i kojima se najčešće dodaje kalijev perklorat da bi se povećala egzotermnost reakcije. Pritom se oslobađa kisik pa je trošak aluminijski znatan. Ako sirovine

sadrže manje željeza, reducira se aluminotermijski u električnom luku uz dodatak taline otpadnog željeza.

Ferotitan se može proizvesti i izravnim legiranjem otpadnog titana i željeza u električnom luku. U dobivenom je ferotitanu ~70% titana, što je ekonomično jer je talište takve slitine razmjerno nisko.

Ostale titanske slitine razvrstavaju se prema sastavu na:

a) slitine α -modifikacije titana obično sadrže aluminij i male udjele drugih kovina. Dobro se zavaruju, otporne su prema smičnim naprezanjima, teško se hladno prešaju, a u zagrijanom su stanju kovke;

b) slitine smjese α -modifikacije i β -modifikacije titana također sadrže aluminij i do 10% drugih kovina. Takve slitine pokazuju dobru kovkost, osobito pri visokim temperaturama, veliku čvrstoću i sposobnost očvršćivanja pri termičkoj obradbi, ali se slabije zavaruju;

c) slitine β -modifikacije titana visokolegirane su slitine koje sadrže aluminij i 15...20% teških kovina. Kovke su, mogu se zavarivati u dobro termički obrađivati. Gustoća je slitina prve i druge skupine 4,37...4,56 g/cm³ pri 25 °C, dok je njihov koeficijent toplinskog rastezanja pri istoj temperaturi ~10⁻⁵K⁻¹. Gustoća slitina β -modifikacije titana može biti i do 4,85 g/cm³. Modul elastičnosti i modul smičnosti povećavaju se s porastom udjela legiranih elemenata, posebno aluminija.

Prema temeljnim svojstvima (čvrstoća i radna temperatura) razlikuje se također nekoliko skupina titanovih slitina.

Kovke su slitine razmjerno male čvrstoće i niske radne temperature (100...300 °C). U njima je maseni udio aluminija 0,2...1,4%, mangana 0,2...1,3%, a sadrže i cirkonij, molibden, mangan, kositar i druge kovine.

Konstruktivske su slitine veće čvrstoće, a radna im je temperatura 300...450 °C. Antikorozijske i vatrootporne slitine imaju radnu temperaturu 300...700 °C, a termomehanički obradive slitine velike su čvrstoće i njihova je radna temperatura 300...450 °C. Sve te slitine sadrže, osim titana, u prvom redu aluminij, molibden, krom, silicij, željezo, vanadij, cirkonij itd.

TITANOVI SPOJEVI

U spojevima titan može biti različitog oksidacijskog stupnja. Poznati su spojevi sa stupnjem oksidacije +2, +3 i +4.

Od titanovih spojeva oksidacijskog stupnja +2 poznati su oksid i neki dihalogenidi, i to samo u čvrstom stanju. Dihalogenidi su jaka redukcijska sredstva koja se u vodenim otopinama lako oksidiraju uz nastajanje vodika, a na zraku su samozapaljivi. *Titanov(II) klorid* (titanov diklorid) priprema se redukcijom titanova(IV) klorida elementarnim titanom pri temperaturi nešto višoj od tališta diklorida (1035 °C). Redukcijom pri nižoj temperaturi (600 °C) nastaje triklorid.

Od titanovih spojeva oksidacijskog stupnja +3 poznatiji su oksid, nitrid i trihalogenidi, a u vodenim otopinama postoji i ion Ti³⁺. Svi titanovi spojevi oksidacijskog stupnja +3 redukcijska su sredstva. Tako se trihalogenidi, osim trifluorida, lako oksidiraju na zraku, a zagrijavanjem se disproporcioniraju na dihalogenid i tetrahalogenid.

Titanov(III) fluorid zagrijavanjem se disproporcionira na elementarni titan i titanov(IV) fluorid. Otapanjem trihalogenida u vodi nastaje kompleksni ion Ti(H₂O)₆³⁺, a otopina je ljubičasta. Taj se ion može dobiti i redukcijom u vodi topljivih titanovih(IV) spojeva sa cinkom u kiselim otopinama. Vodene otopine s ionom Ti³⁺ jaka su redukcijska sredstva.

Titanov nitrid, TiN, žutosmeđi je kristalni prah strukture natrijeva klorida. Vrlo je velike tvrdoće (8...9 po Mohsovoj skali) i visokog tališta (2980 °C). Priprema se izravnim spajanjem elementarnog titana i dušika pri temperaturi 1000...1400 °C ili zagrijavanjem smjese titanova(IV) klorida i amonijaka. Djelovanjem pregrijane vodene pare titanov nitrid se raspada uz nastajanje titanova(IV) oksida, amonijaka i vodika. Primjenjuje se za otvrdnjavanje kovinskih površina i dijelova od titana.

Najstabilniji su i najvažniji titanovi spojevi oksidacijskog stupnja +4. Svi su ti spojevi pretežno kovalentne prirode. Ni u čvrstom stanju ni u vodenim otopinama ne sadrže ion Ti⁴⁺, nego se u otopinama nalazi titanilni ion, TiO²⁺. Poznata su sva četiri titanova tetrahalogenida opće formule TiX₄. To su čvrste tvari, osim tetraklo-

rida, koji je tekućina pri sobnoj temperaturi i tlaku. U vodenim otopinama svi hidroliziraju uz nastajanje titanilnog iona. Hidrolizom pri 100 °C uz suvišak vode stvara se titanov(IV) oksid.

Titanov(IV) klorid (titanov tetraklorid), TiCl₄, bezbojna je tekućina koja se na vlažnom zraku jako dimi zbog hidrolize svojih para s vodenom parom iz zraka. Nastaje spajanjem elementarnog titana i klora ili reakcijom titanova(IV) oksida s klorom u prisutnosti ugljika. U proizvodnji titana pojavljuje se kao međuprodukt. Sirovina je za pripremu sintetičkog rutila.

Titanov(IV) jodid (titanov tetrajodid), TiI₄, pri običnoj je temperaturi smeđocrvena do smeđeljubičasta kristalna tvar s talištem 150 °C i vrelištem 377 °C. Nastaje reakcijom jednih para s kovinskim titanom pri temperaturi ~200 °C. Primjenjuje se za jodidnu rafinaciju titana, jer se njegovim selektivnim stvaranjem i termičkim raspadom dobiva vrlo čisti titan bez primjesa.

Titanov(IV) oksid (titanov dioksid), TiO₂, pojavljuje se u tri kristalizirana oblika: kao rutil, bрукit i anataz. Amfoternog je karaktera, sporo se otapa zagrijavanjem u koncentriranoj sumpornoj kiselini. Razrjeđivanjem dobivene otopine vodom nastaje hidroliza, pri čemu se stvara titanilni ion. Zagrijavanjem pri 100 °C uz suvišak vode nastaje hidratizirani titanov(IV) oksid. Otopina titanilnog sulfata služi kao reagens za dokazivanje peroksida. Dodavanje vodikova peroksida otopini titanilnog iona nastaje crvenosmeđi peroksotitanilni ion, TiO₂²⁺, pa se tom reakcijom dokazuju i kvantitativno određuju i titan i vodikov peroksid. Čisti titanov(IV) oksid bijeli je prah, velikog je indeksa loma, odlično odbija infracrveno zračenje, a primjenjuje se u velikim količinama kao bijeli pigment za pripremu boja i lakova. Više o svojstvima, proizvodnji i upotrebi titanova(IV) oksida v. *Pigmenti*, TE 10, str. 266.

Titanov karbid, TiC, sivočelična kristalna tvar kovinskog sjaja ima strukturu natrijeva klorida. Dobar je vodič električne struje, vrlo je velike tvrdoće (8...9 po Mohsovoj skali) i visokog tališta (3157 °C). Dobiva se djelovanjem ugljika na titanov(IV) oksid pri temperaturi 1800 °C ili izravnim spajanjem elemenata pri 1800...2400 °C. Stabilan je na zraku do 800 °C, a iznad te temperature polagano se oksidira. Primjenjuje se za izradbu brzoreznih alata.

Kompleksni oksidi. Zagrijavanjem titanova(IV) oksida sa stehiometrijskom količinom kojeg drugog metalnog oksida pri visokoj temperaturi nastaju ortotitanati opće formule MⁿTiO₄, odnosno metatitanati opće formule MⁿTiO₃ (M=metal). Među njima je najvažniji barijev metatitanat, BaTiO₃, perovskitne strukture. Zbog veličine barijeva atoma primjećuje se odstupanje od idealne centralnosimetrične strukture kristalne rešetke i pojava feroelektričnih i piezoelektričnih svojstava. Stoga se barijev metatitanat rabi za izradbu piezoelektričnih senzora pomaka i generatora ultrazvuka. Zbog velike dielektrične konstante barijev metatitanat služi u elektrotehnici za izradbu kondenzatora.

Organometalni spojevi. Poznato je više organometalnih titanovih spojeva, a prvi je pripremljen 1952. godine. Posebno su važni alkilni titanovi spojevi zbog svog katalitičkog djelovanja pri polimerizaciji olefina. Miješanjem titanova(IV) klorida i trietilaluminija u heksanu, K. Ziegler je prvi (1955) načinio takav katalizator koji omogućuje polimerizaciju etilena pri sobnoj temperaturi i niskim tlakovima. Katalitičko djelovanje objašnjava se kompleksnim vezanjem monomera na titan. Nakon pregrađivanja nastalog kompleksa, monomerna se molekula veže između titana i postojećeg lanca, koji se time produljuje. Od ostalih organometalnih titanovih spojeva zanimljiv je titanov(II) tetraizopropoksid, koji djeluje kao katalizator pri redukciji atmosferskog dušika u amonijak pri sobnoj temperaturi i tlaku.

LIT.: A. D. McQuillan, M. K. McQuillan, Titanium. Butterworths, London 1956. - C. A. Hampel, Rare Metals Handbook. Reinhold, New York 1961. - P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Tom IX. Mason, Paris 1963. - G. Bauer, Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. Academic Press, New York 1965. - J. C. Bailar, Jr., H. J. Emeleus, R. Nyholm, A. F. Trotman-Dickenson (ured.), Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 3. Pergamon Press, Oxford 1973. - K. Rüdinger, R. Fichte, H. U. Wolf, Titan, Titan-Legierungen und Titan-Verbindungen, u: Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Band 23. Verlag Chemie, Weinheim 1983. - N. N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemistry of the Elements. Pergamon Press, Oxford 1986. - F. A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry. Interscience Publ., New York 1988. - I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija. Školska knjiga, Zagreb 1991.