التيتانيوم

د. ناصر بن عبدالله الرشيد

التيتانيوم (Titanium - Ti) عنصر كيميائي رمزه الذري (Ti) لونه أبيض فضي عندما يكون نقياً، وعدده الذري ٢٢ ، ووزنه النوعي ٤,٥٤ ، وكتلته الذرية ٤٧,٨٨ ، له تسعة نظائر ، خمسة منها مستقرة وكتلها الذرية ٤٦ ، ٤٧ ، ٤٨ ، ٤٩ ، ٥٠، وأربعة منها غير مستقرة، وكتلها الذرية ٤٣ ، ٤٤ ، ٤٥ ، ٥١ . ينصهر التيتانيوم عند درجة حرارة تتراوح ما بين ١٦٥٧ ـ ١٧٥٧أ م.ويغلي عند درجة حرارة ٣٢٨٧م.

تتباين صفات التيتانيوم الفيزيائية ، مثل التوصيل الحراري والكهربي والمرونة، فمثلاً التبريد يزيد من صلابة وقوة الفلز ، إلا أنه يقلل من معامل المرونة والتوصيل الكهربي ، وبشكل عام فإن الزيادة في نقاوة الفلز تؤثر بشكل عكسي على مقاومته الكهربائية ، وصلابته ، ومتانته.

الصفات الميكانيكية

تعتمد الصفات الميكانيكية للفلز على درجة نقاوته وعلى درجة الحرارة ، فالفلز لا يوجد بصورة نقية لإحتوائه على آثار من العناصر الأخرى نتيجة لميله الشديد للإنجذاب نحو بعض الغازات الموجودة في محيطه ، أما إرتفاع درجة الحرارة فإنها تقلل من متانته ، فمثلاً عندما ترتفع درجة حرارة الوسط المحيط به إلى ٢٠٠م فإن متانته تقل بحوالي ٥٠٪ ، بينما لا يتغير معامل إجهاد القطع (Fracture Strain) ، كما أن زيادة حجم الحبيبات يقلل من مقاومة الشد (Tensile Strength) ويزيد من قدرته على الإستطالة.

ومن الجدير بالذكر أنه كلما زاد محتوى الفلز من الأكسجين ، والنيتروجن ، والهيدروجين زادت قوته (Strength) وضعفت صلابته (Toughness) ، ويعد الأكسجين العنصر الوحيد الذي يضاف إلى الفلز لإكسابه زيادة في القوة ، بينما تختلط به العناصر الأخرى كملوثات أثناء الإنتاج.

يوجد للتيتانيوم أربع رتب هي تيتانيوم ١ ، وتيتانيوم ٢ ، وتيتانيوم٣ ، وتيتانيوم ٤ تتميز كل منها بخواص ميكانيكية تختلف كل منها عن الاخرى ، وبالتالي تختلف إستخدامات كل منها. يعتمد هذا التصنيف على محتوى التيتانيوم من الأكسجين ويوضح الجدول (١) خواص المتانة لرتب التيتانيوم النقي تجارياً.

مقاومة التآكل

تتمثل مقاومة التيتانيوم للتآكل في تكوين طبقة رقيقة وكثيفة وثابتة ولاصقة من الأكسيد ـ في الحال ـ عندما يتعرض للهواء ، ويشترط لذلك وجود الأكسجين في الوسط المحيط به ، وتكون مقاومته للتآكل ضعيفة في الوسط قوي الإختزال.

تتلف طبقة الأكسيد المقاومة للتآكل تماماً في البيئات الخالية من الماء ، مثل الكلور الجاف والأكسجين الجاف وحامض النيتروجين المركز وجميع الأوساط المختزلة ، كما أن وجود التيتانيوم في المحاليل المائية المتعادلة ـ وخاصة بوجود أيونات الكلور ـ تؤدي إلى حدوث إختراقات موضعية في الطبقة الواقية تعمل على تآكل التيتانيوم.

تتكون الطبقة الواقية حول سطح التيتانيوم النشط في درجة حرارة الغرفة ويصل سمك هذه الطبقة إلى ١,٧ نانومتر خلال أربع ساعات ، و٣,٥ نانومتر خلال أربعين يوماً ، وإلى حوالي ٢٥٠ نانومتر خلال أربع سنوات ، ويعتمد لون هذه الطبقة على سمكها ، وعلى درجة الحرارة التي تكونت عندها ، وعلى محتويات السبيكة.

وجوده في الطبيعة

يعد التيتانيوم نسبياً واسع الإنتشار ، حيث تقدر نسبة تركيزه في القشرة الأرضية بحوالي ٠,٦٪ ، ويأتي ترتيبه التاسع بين العناصر المتواجدة في القشرة الأرضية ، وذلك بعد الأكسجين والسيليكون والألنيوم والحديد والمغنيسيوم والكالسيوم والصوديوم والبوتاسيوم.

يوجد التيتانيوم بصورة أولية في الصخور النارية ، حيث يشكل المكونات الأساسية للصهارة (Magma) الحامضية ، ويوجد على عدة حالات ، الحالة الأولى منها التيتانيت (Tetanates) ، والتي من أهمها: الألمنايت (Ilmenite -$FeTiO_3$) ، والبيروفيسكايت (Perovskite - $CaTiO_3$) ، والحالة الثانية على هيئة أكاسيد التيتانيوم، كما أنه قد يوجد في حالة وسطية مثل

رقم الرتبة	أكسجين (٪)	نيتروجين (٪)	كربون (٪)	هيدروجين (٪)	مقاومة الشد (MPa)	٠,٢٪ مقاومة الخضوع (MPa)	١٪ مقاومة الخضوع (MPa)	انفصال الكسر (٪)
(Ti1)	٠,١٢	٠,٠٥	٠,٠٦	٠,٠١٣	٤١٠-٢٩٠	١٨٠	٢٠٠	٢٤
(Ti2)	٠,١٨	٠,٠٥	٠,٠٦	٠,٠١٣	٥٤٠-٣٩٠	٢٥٠	٢٧٠	٢٢
(Ti3)	٠,٢٥	٠,٠٥	٠,٠٦	٠,٠١٣	٥٩٠-٤٦٠	٣٢٠	٣٥٠	١٨
(Ti4)	٠,٣٥	٠,٠٥	٠,٠٦	٠,٠١٣	٧٤٠-٥٤٠	٣٩٠	٤١٠	١٦

● جدول (١) التركيب الكيميائي وخواص المقاومة لرتب التيتانيوم النقي تجارياً.

السيليكات ، ويشكل التيتانيوم فيها المكون الرئيسي كما في حالة معادن الزركون وسيليكات الألمنيوم ، وعلى ما يبدو أيضاً أن جميع الحالات السابقة يمكن أن توجد في الصخور المتحولة (Metamorphic) المحتوية على التيتانيوم.

من أهم خامات التيتانيوم: الأناتيز (TiO_2) ، والإلمنيت ($FeTiO_2$) والتي تحتوي على ٥٣٪ من ثاني أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ، الليوكوكسين الناتج من تعرض الإلمنيت للجو ، ذو المحتوى القليل من الحديد ، والبيروفسكايت ($CaTiO_2$) ، والروتايل (TiO_2) ، والسفين [$CaTi(SiO_4)O$] ، ويعد الإلمنيت والليوكوكسين والروتايل أكثر الخامات أهمية من الناحية الإقتصادية لسهولة معالجتها ، وتعد البرازيل من أشهر الأماكن التي يوجد فيها رواسب الأناتيز ، أما رواسب البيروفسكايت فتوجد ترسباته في ولاية كلورادو ، وقد يحقق أهمية إقتصادية كبيرة في المستقبل.

يعد الروتايل (TiO_2) من أهم الخامات لإستخلاص التيتانيوم ومركباته ، ومع أن تواجده في الطبيعة أقل من الإلمنيت إلا أن تركيز التيتانيوم فيه أعلى.

يتراوح لون الصخور الغنية بالروتايل من البني إلى الأسود ، وتحتوي على حوالي ٩٠-٩٧٪ من أكسيد التيتانيوم مع بعض الشوائب التي تصل إلى حوالي ١٠٪ من السيليكا ، وأكاسيد الحديد ، والفاناديوم ، والنيوبيوم (Niobium) ، والتانتالم (Tantalum) ، وآثار من مركبات القصدير والكروم والموليبدنم.

وبالرغم من الإنتشار الواسع لمعادن التيتانيوم إلا أن تعدين الخامات المحتوية على الروتايل تعتمد أساساً على أستراليا ، التي يأتي منها حوالي ٩٠٪ من الإنتاج العالمي ، ويليها سيراليون وجنوب أفريقيا. وتعد إستراليا أهم اقطار العالم إنتاجاً لخام الإلمنيت ، فهي تنتج ثلث الإنتاج العالمي تقريباً ، تليها النرويج ، ثم الولايات المتحدة ، ثم اوكرانيا ، بينما تأتي كندا وجنوب أفريقيا في مقدمة دول العالم إنتاجاً لخبث التيتانيوم من الإلمنيت.

يقدر الإحتياطي العالمي من الروتايل والإلمنيت (على شكل ثاني أكسيد التيتانيوم TiO_2) من ٤٢٣-٦٠٠×٦١٠ طن ، ويوجد أكبر إحتياطي للألمنيت في جنوب أفريقيا ، والهند ، والولايات المتحدة ، وكندا ، والنرويج ، وأستراليا ، وأوكرانيا ، وروسيا، وكازاخستان.

إنتاج التيتانيوم

ينتج التيتانيوم بشكل خاص عن طريق إختزال رابع كلوريد التيتانيوم($TiCl_4$) والذي يصنع من الروتايل الطبيعي ، أو من ما يسمى بالروتايل المصنع المحضر من الإلمنيت ، والمخلفات الغنية بثاني أكسيد التيتانيوم الناتجة من تعدين الإلمنيت.

تتم معالجة الإلمنيت بحامض الكبريت لإنتاج ثاني أكسيد التيتانيوم المستخدم في مصانع الأصباغ ، إلا أن هذه الطريقة غير ملائمة لتحضير المواد الأولية (Starting Materials)لإنتاج فلز التيتانيوم لإحتوائه على الشوائب. وفي الوقت الحاضر أخذ إنتاج ثاني أكسيد التيتانيوم (أبيض التيتانيوم TiO_2) من رابع كلوريد التيتانيوم يزداد ، بحيث أصبح حوالي ثلث الإنتاج العالمي من ثاني أكسيد التيتانيوم ينتج بإستخدام طريقة الكلوريد. ومن الجدير بالذكر أن أكثر من ٩٥٪ من معادن التيتانيوم المنتجة على مستوى العالم تستخدم في صناعة أصباغ ثاني أكسيد التيتانيوم ، و ٤٪ فقط تستخدم لإنتاج فلز التيتانيوم.

توجد عدة طرق لإستخلاص فلز التيتانيوم من رابع كلوريد التيتانيوم منها :

● كلورة ثاني أكسيد التيتانيوم

تعرف هذه الطريقة باسم طريقة الفرشة المسالة (Fluidized-bed process) ويستخدم فيها الروتايل بنسبة تركيز ٩٦٪ مخلوطاً مع ٢٠-٢٥٪ من فحم الكوك المستخرج من النفط ، ومادة مساعدة على التماسك مثل الأسفلت أو قطران الخشب ، وأحياناً تضاف محفزات مثل ثاني أكسيد المنجنيز (MnO_2) ، وقوالب من الفحم الحجري (Briquettes) ، ترص قوالب الفحم الحجري في أسفل برج الكلورة على طبقة من الكربون حيث تعمل كقطب كهربي (Electrode) ، وتتفاعل مع الكلور عند درجة حرارة تتراوح ما بين ٥٠٠ إلى ٨٥٠ م ، يسخن الكلور إلى ١٠٠٠م بواسطة فرشة الكربون المقاوم للحرارة ، وعندئذ يتفاعل حرارياً (Exothermically) مع الروتايل والكربون في قوالب الفحم الحجري .

تتم هذه الطريقة على مرحلتين ، ففي المرحلة الأولى يختزل الروتايل بواسطة الكربون عند درجة حرارة تتراوح ما بين ١٢٠٠ ـ ١٤٠٠م إلى كربيد وأكسيد التيتانيوم. وفي المرحلة الثانية يتفاعل مع الكلور بسهولة أكثر من تفاعله مع الروتايل.

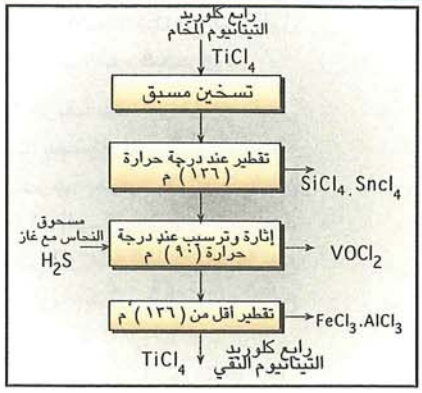
إستخدمت هذه الطريقة منذ عام ١٩٥٠م لعدة أسباب ، منها: معدل التفاعل العالي ، وتحسن وسائل تحول الحرارة ، ولقدرة هذه الطريقة على رفع درجة الحرار من ٦٠٠ إلى ١٠٠٠ م دون الحاجة إلى مصدر حراري خارجي.

في الوقت الحاضر نادراً ما يستخدم الإلمنيت كمادة أولية للتفاعل ، وذلك لأنه يستهلك كميات كبيرة من الكلور نتيجة لتكوين كلوريد الحديد الثلاثي والذي يعد الطلب عليه قليلاً ، كما أن تكلفة إستخلاص الكلور منه عالية.

● فصل وتنقية رابع كلوريد التيتانيوم

ينتج عن كلورة الروتايل غازات هي رابع كلوريد التيتانيوم وأول أكسيد الكربون مع كميات ضئيلة من ثاني أكسيد الكربون والفوسجين ($COCl_2$).

تبرد الغازات المغادرة لمفاعل الكلورة بواسطة المبادلات الحرارية ، ونتيجة لإنطلاقها على شكل رذاذ مع رابع كلوريد التيتانيوم. يتم التخلص من ثالث كلوريد الحديد الذي يترسب عند درجة حرارة ١٥٠م بواسطة رابع كلوريد التيتانيوم ، كما أن التبريد العالي يؤدي إلى تكثف رابع كلوريد التيتانيوم مكوناً ناتجاً أصفراً يحتوي على ٩٤٪ من رابع كلوريد التيتانيوم ، وعلى ٤٪ من مكونات صلبة تتكون أساساً من الروتايل والكربون والكبريت وكلوريدات معدنية غير ذائبة ، وحوالي ٢٪ من الكلوريدات المؤكسدة القابلة للذوبان ، تشتمل على رابع كلوريد السيليكون ($SiCl_4$) ورابع كلوريد القصدير ($SnCl_4$) ، وهذه تتميز بدرجات غليان منخفضة ، أما ثالث كلوريد الفاناديوم المؤكسد ($VOCl_3$) فله درجة غليان (١٣٧م) مشابهة تقريباً لدرجة غليان رابع كلوريد التيتانيوم (١٣٦م) ،



● شكل (١) تنقية رباعي كلوريد التيتانيوم الخام.

كما يشتمل على الكلوريدات التي تكون درجة غليانها عالية مثل الكالسيوم والمغنيسيوم والمنجنيز والصوديوم، وبالتالي ينتج عنها ترسبات غير مرغوبة في الأجهزة.

تتم تنقية رابع كلوريد التيتانيوم من المواد الصلبة الرئيسية عن طريق ترسيبها، فتضاف كمية قليلة من الماء لترسيب الألمنيوم على شكل كلوريد مؤكسد، أما رابع كلوريد القصدير ورابع كلوريد السيليكون فتتم إزالتهما بواسطة التقطير عند درجة حرارة أعلى من ١٣٦°م، ثم يمرر غاز كبريتيد الهيدروجين مع إضافة مسحوق النحاس عند درجة حرارة ٩٠°م لإختزال ثالث كلوريد الفاناديوم المؤكسد إلى ثاني كلوريد الفاناديوم المؤكسد الذي يترسب. أما ثالث كلوريد الحديد وثالث كلوريد الألمنيوم فتقطر عند درجة حرارة أقل من ١٣٦°م، شكل (١).

يمكن إزالة الكلور الذائب بسهولة عن طريق تسخينه أو بتسخينه مع مسحوق الحديد، أو النحاس، أو القصدير.

يحتوي رابع كلوريد التيتانيوم المنقى على ٠,٠٠٢٪ من خامس أكسيد الفاناديوم ويتم تقطيره جزئياً للتخلص من بقايا الفوسجين ورابع كلوريد السيليكون، وعند ذلك تصل نقاوته إلى ٩٩,٩٪.

إنتاج التيتانيوم الإسفنجي

إن الحرارة العالية الناتجة من تكون أكسيد التيتانيوم إضافة إلى قدرة الأكسجين العالية على الذوبان في التيتانيوم عند درجات الحرارة العالية جعلت من الصعوبة بمكان - على الأقل في الوقت الحاضر - تطوير طريقة إقتصادية لإختزال ثاني أكسيد التيتانيوم مباشرة إلى فلز التيتانيوم قليل الأكسجين، لذا فإن الطرق الصناعية النموذجية لإنتاج فلز التيتانيوم تعتمد على هاليدات التيتانيوم.

هناك عدة طرق لإنتاج التيتانيوم الإسفنجي منها:

● إختزال ثاني أكسيد التيتانيوم

يمكن إختزال ثاني أكسيد التيتانيوم بواسطة الكربون عند درجة حرارة أعلى من ٦٠٠٠°م، كما أن استخدام الكربون المحتوي على عوامل الإختزال يؤدي إلى تكون كربيد التيتانيوم، حتى ولوتم ذلك في محيط مفرغ من الهواء بدرجة عالية. يؤدي الإختزال بالهيدروجين في وجود غازات خاملة إلى تكون خليط من الأكاسيد الدنيا. لذا فإن الطريقة الأكثر جدوى لإختزال أكسيد التيتانيوم هي باستخدام الفلزات القلوية الأرضية.

يتم تحضير تيتانيوم يحتوي على أكسجين بنسبة ٠,١-٠,٣٪ عن طريق حدوث التفاعل عند درجات الحرارة من ٦٠٠-١٢٠٠°م، ثم إذابة الناتج بمحلول مشبع من الكالسيوم وأكسيد الكالسيوم في حامض الكلور. أما الإختزال بإستخدام هيدريت الكالسيوم عند درجة حرارة ٦٠٠-٧٠٠°م فيعطي هيدريت التيتانيوم الذي يتحلل إلى تيتانيوم يحتوي على ٠,٢٪ أكسجين وهيدروجين.

● إختزال هاليدات التيتانيوم

يمكن إنتاج التيتانيوم الإسفنجي بإختزال هاليدات التيتانيوم، ومن أهمها الكلوريدات والفلوريدات.

* **إختزال الكلوريدات:** وينجم عن إختزالها بالهيدروجين - على قوس كهربائي - تكون كلوريدات ثانوية (Subchlorides) تجعل هذا التفاعل غير مجد من الناحية الصناعية، كذلك يؤدي إختزال رابع كلوريد التيتانيوم بالكالسيوم إلى نشر طاقة حرارية عالية، وعليه فإن هاتين الطريقتين غير محبذتين وبدلاً عنهما يمكن إجراء عمليات الإختزال بإحدى الطرق التالية:

- **الإختزال بالصوديوم:** استخدم **هنتر** (Hunter) هذه الطريقة في عام ١٩١٠م لإنتاج كميات أكبر من التيتانيوم النقي من تفاعل رابع كلوريد التيتانيوم مع الصوديوم داخل قنبلة فولاذية مفرغة.

أما **دوجوسا** (Degussa) فقد إستخدم خليط من البوتاسيوم والصوديوم النقي عند درجة حرارة تتراوح ما بين ٧٠٠-٨٠٠°م، ويجب أن لا تزيد عن هذا المعدل حتى لا يغلي الصوديوم (درجة غليانه ٨٧٧°م)، ولتلافي الحرارة الزائدة يوضع كلوريد الصوديوم المنصهر في المفاعل أولاً، ثم يضاف مسحوق كلوريد الصوديوم عند درجة حرارة تتراوح ما بين ٢٠٠-٦٢٠°م، بعد ذلك يضاف الصوديوم المصهور من الأعلى بينما يضخ رابع كلوريد التيتانيوم مع الغازات الخاملة إلى داخل المفاعل من الأسفل.

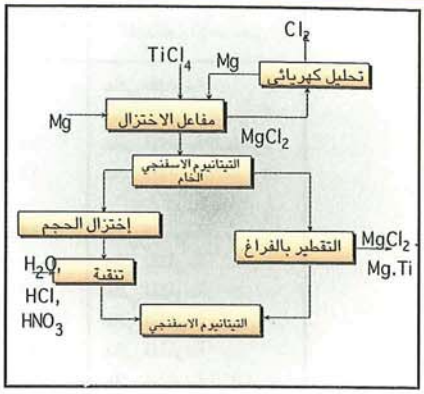
يتم في الوحدات الصناعية دفع الصوديوم المصهور ورابع كلوريد التيتانيوم إلى داخل المفاعل المملوء بغاز الأرجون المسخن إلى ٦٥٠°م، وبعد أن يبدأ التفاعل يمكن رفع درجة الحرارة إلى ٩٠٠°م، وعندما يكتمل التفاعل تضاف كميات أخرى من الصوديوم لكي ترتفع درجة الحرارة إلى ٩٥٠ م.

في الطريقة ثنائية المرحلة، يتم أولاً تحويل رابع كلوريد التيتانيوم عند درجة حرارة منخفضة (٢٣٥°م) إلى مركبات كلوريدات التيتانيوم الصوديومية (ذات درجة الإنصهار المنخفضة) وثاني كلوريد التيتانيوم، ثم في المرحلة الثانية تضاف كمية أخرى من الصوديوم فينتج تيتانيوم وكلوريد صوديوم، ثم يذاب كلوريد الصوديوم (بعد إنتهاء التفاعل) بالماء ويبقى التيتانيوم الإسفنجي في المفاعل، ويتم الحصول عليه بواسطة الطرد المركزي، ثم يجفف. وتتميز هذه التقنية بأنها تطرد حرارة التفاعل، وبالتالي يمكن التحكم بها بسهولة.

- **الإختزال بالمغنيسيوم:** إكتشفت هذه الطريقة بواسطة العالم **كرول** (Kroll)، وطورت من قبل مكتب المناجم في مدينة بولدر بولاية نيفادا لتصبح ذات جدوى إقتصادية، ويميز هذه الطريقة لإنتاج التيتانيوم الإسفنجي إنتاج حرارة عالية ومغنيسيوم عالي النقاوة، كما في المعادلة التالية:

$$Ti + 2\,MgCl_2 \longrightarrow TiCl_4 + 2\,Mg$$

يبنى المفاعل المستخدم لهذ الطريقة من الفولاذ الكربوني النقي وفولاذ النيكل



● شكل (٢) إختزال رباعي كلوريد التيتانيوم الخام إلى التيتانيوم الإسفنجي بطريقة كرول.

الممزوج بالكروم ، وعادة تنظف جدران المفاعل الداخلية بالفرشاة ، أو تكسى بطبقة من التيتانيوم. توضع قطع من المغنيسيوم الخالي من الأكسيد داخل المفاعل المملوء بغاز الأرجون ، حيث ينصهر المغنيسيوم عنددرجة حرارة ٦٥١° م ، شكل (٢).عندما تصل درجة الحرارة إلى ٧٠٠°م ، يمرر رابع كلوريد التيتانيوم – المراد تنقيته– ببطء إلى المفاعل من الأعلى ، أو يضخ على شكل بخار ، وعندما تصل درجة الحرارة إلى ما بين ٨٥٠-٩٥٠° م يترسب التيتانيوم الإسفنجي على جدران المفاعل مكوناً كعكة صلبة على المغنيسيوم المصهور. يتجمع ثاني كلوريد المغنيسيوم المنصهر تحت المغنيسيوم ، حيث يسحب إلى الخارج. أما المغنيسيوم فيرتفع من خلال الثقوب الموجودة في الكعكة إلى أعلى بواسطة الخاصية الشعرية ، حيث يتفاعل مع رابع كلوريد التيتانيوم الغازي ، وللوقاية من حدوث تفاعل بين التيتانيوم وحديد المفاعل فإنه يجب أن لا تزيد درجة الحرارة عن ١٠٢٥° م

تشكل الكمية المتفاعلة من رابع كلوريد التيتانيوم من ١٠-١٥٪ تقريباً ، مما يؤدي إلى بقاء كمية من المغنيسيوم وثاني كلوريد المغنيسيوم في التيتانيوم الإسفنجي . كما أن الكميات الزائدة من رابع كلوريد التيتانيوم تؤدي إلى تكون كلوريدات حديد وكلوريدات تيتانيوم تزيد من كمية الحديد في التيتانيوم الإسفنجي.

ينقى التيتانيوم الإسفنجي الخام بواسطة التقطير في الفراغ (Vacuum Distillation) ، حيث يتم إنتاج ٩٨٪ تقريباً منها بهذه الطريقة. وبعد إكتمال التفاعل مباشرة يربط عادة غطاء المفرغة بمفاعل الإختزال ، وعندما يصل الضغط إلى ٠,٠٠١ ضغط جوي ، ودرجة الحرارة تتراوح ما بين ٩٠٠إلى ١٠٠٠° م يتم التخلص من الكلوريدات الفلزية مثل كلوريدات المغنيسيوم وكلوريدات التيتانيوم مع المغنيسيوم بينما يبقى التيتانيوم الإسفنجي في المفاعل.

يعالج التيتانيوم الإسفنجي بخليط من حامض كلوريد الهيدروجين والنيتروجين لتنقيته ، ويتم ذلك في خزانات أو إسطوانة التيتانيوم الدوّارة بشكل مائل وتحتوي بداخلها على زعانف لولبية. يجب التخلص من الحرارة الناتجة من تفاعل ثاني كلوريد المغنيسيوم بحيث لا تزيدعن ٢٥° م. يقوم التيتانيوم الإسفنجي أثناء عملية التنقية بإمتصاص الهيدروجين ، والذي يمكن إزالته بالإنصهار في فرن القوس الكهربي المفرغ بإستخدام مفرغة ذات كفاءة عالية.

تتراوح عادة سعة مفاعلات الإختزال التي تعمل بالغاز ما بين ١,٥إلى ١٠طن ، ويتطلب إنتاج ١كجم تقريباً من التيتانيوم الإسفنجي ٣,٩٦كجم من رابع كلوريد التيتانيوم ، و ١,٠١٥كجم مغنيسيوم ، و ٣,٩٧٤كجم من ثاني كلوريد المغنيسيوم.

*** إختزال رابع فلوريد التيتانيوم بالسيليكون:** ويميزها عن طريقة إختزال رابع كلوريد التيتانيوم إنتاج إسفنجة تيتانيوم عالية النقاوة ، وفيها يتم أولاً إنتاج رابع فلوريد التيتانيوم من تفاعل ثاني أكسيد التيتانيوم مع الهيدروجين ثم تنقيته بواسطة التسامي (Sublimation) ، ويلي ذلك إختزال الكلوريد المنتج بالسيليكون للحصول على التيتانيوم الإسفنجي عالي النقاوة (يحتوي على ٠,٠٠٩٪ فقط سيليكون).

● التكسير الحراري لهاليدات التيتانيوم

تعد طريقة **فان آركل** (Van Arkel) **ودي بوير** (De Boer) أقدم طريقة لهذا النوع ، والتي يتم فيها تكسير رباعي يوديد التيتانيوم عند درجة حرارة ١٠٠٠° م على أسلاك من التنجستين مسخنة كهربائياً ، ويمكن الحصول على تيتانيوم خالي من التنجستين وذو نقاوة عالية إذا إستخدمت قضبان أو الياف بلورية من التيتانيوم. وفي هذه الحالة يتفاعل اليود المتحرر مع التيتانيوم الخام لتكوين رباعي يوديد التيتانيوم تحت درجة حرارة أقل من ٢٠٠° م أو أعلى من ٥٠٠° م ، وعندما تكون درجة الحرارة فوق ٢٠٠° م فإنه ستتكون يوديدات تيتانيوم رديئة (TiI_2, TiI_3) ، تقوم بدور الناقل للتيتانيوم عند رفع درجة الحرارة إلى أعلى من ٥٠٠° م ، وذلك لمقاومتها العالية للتطاير (Volatility) ، وبهذه الطريقة يمكن الحصول على تيتانيوم عالي النقاوة سواءً من التيتانيوم الخام أو من التيتانيوم الخردة.

يمكن تحضير التيتانيوم عالي النقاوة بواسطة التكسير الحراري لثاني كلوريد أو ثاني بروميد التيتانيوم. بإمرار رباعي كلوريد التيتانيوم على مواد تحتوي على التيتانيوم (خردة التيتانيوم ، خام التيتانيوم ، سبائك التيتانيوم)عند درجة حرارة تتراوح ما بين ٩٥٠إلى١٥٠٠°م فيتفاعل التيتانيوم الموجود في تلك المواد مكوناً ثاني كلوريد التيتانيوم على هيئة بخار ، ثم يتكثف ويتحلل عند درجةحرارة ١٠٠٠°م. فينتج التيتانيوم ورابع كلوريد التيتانيوم الذي يستخدم مرة أخرى ، كما في المعادلة التالية:

$$Ti + TiCl_4 \xrightarrow{1000C^{\circ}} 2TiCl_2$$

● تحضيره من الخردة

إنتشر في الآونة الأخيرة إستخدام خردة التيتانيوم كمواد خام للحصول على التيتانيوم بدلاً من التيتانيوم الإسفنجي ، خصوصاً بعد أن إتسع إنتاجه ، وتوفرت كميات كبيرة من الخردة . حيث يتم معالجتها ، وإزالة الشوائب الملتصقة بها ، وتصنيفها حسب نوعها قبل صهرها .

تستخدم خردة التيتانيوم غير المعالجة كمواد مضافة لسبائك الفولاذ والنيكل والألمنيوم والنحاس والخارصين ، وفي إنتاج السبائك الرئيسية مثل سبيكة تيتانيوم الحديد.

تحصل الولايات المتحدة على ٤٠٪ من إستهلاكها من فلز التيتانيوم من إعادة تصنيع خردة التيتانيوم ، أما أوربا فتتراوح النسبة ما بين ١٠-٣٠٪ ويعود ذلك لرخص ثمن التيتانيوم الإسفنجي فيها.

سبائك التيتانيوم

الهدف الأساسي من إضافة المعادن إلى التيتانيوم هو تحسين خواصه الميكانيكية ،

والطبيعية ، والكيميائية ، فمثلاً يؤدي إضافة ٠,١٥٪ من البلاديوم (Pd) وكميات قليلة من النيكل والمولبيدنيوم إلى زيادة مقاومته للتآكل.

يوجد عدد كبير من سبائك التيتانيوم ، يوضحها الجدول (٢) .

● الخواص الطبيعية للسبائك

تتراوح كثافة سبائك التيتانيوم التجارية من الأنواع (ألفا) ، و(ألفا+بيتا)ما بين ٤,٣٧-٤,٥٦ جم/سم٣ ، أما السبيكة من نوع بيتا فتصل كثافتها إلى ٤,٩٤ جم/سم٣ . ويزداد معامل مرونة السبيكة وصلابتها كلما زاد محتواها من العناصر الإنتقالية والألمنيوم.

يصل معامل التمدد الطولي لسبائك التيتانيوم من النوع (ألفا) و (ألفا+بيتا) إلى ٩,٥×١٠×٦-١٠ك-١ تقريباً ، وتشبه السعة الحرارية لسبائك التيتانيوم السعة الحرارية للتيتانيوم إلا أنها تكون أعلى قليلاً بالنسبة للسبائك من نوع (ألفا+بيتا) ، أما التوصيل الحراري لسبائك التيتانيوم فتعادل نصف معدلها في التيتانيوم.

● المقاومة الكيميائية

يؤدي إضافة الفلزات النفيسة والفلزات الأخرى مثل المولبيدنيوم والزركون والنيكل والتانتالم والنوبيوم إلى تحسين مقاومة التيتانيوم للتآكل ، بينما تؤدي إضافة الحديد والكروم والألمنيوم والأكسجين والنيتروجين والهيدروجين إلى إضعاف مقاومته للتآكل.ومع زيادة كمية الألمنيوم في سبائك التيتانيوم فإن قابليتها للإجهاد الناتج عن التآكل تزداد عند درجة حرارة أقل من ٢٠٠م.

السبيكة	مقاومة الشد (MPa)	مقاومة الخضوع (MPa)	الكثافة	معامل المرونة (GPa)	المتطلب الأساسي
Ti5A12.5Sn	٨٣٠	٧٨٠	٤,٤٨	١١٠	عالي المقاومة
Ti6Al2Sn4Zr2MoSi	٩٠٠	٨٣٠	٤,٥٤	١١٤	عالي المقاومة للحرارة
Ti6Al5Zr0.5MoSi	٩٥٠	٨٨٠	٤,٤٥	١٢٥	عالي المقاومة للحرارة
Ti5.8Al4Sn3.5Zr0.7Nb 0.5Mo0.2Si0.05C	١٠٣٠	٩١٠	٤,٥٥	١٢٠	عالي المقاومة للحرارة
Ti6Al4V	٩٠٠	٨٣٠	٤,٤٣	١١٤	عالي المقاومة
Ti4Al4Mo2Sn	١١٠٠	٩٦٠	٤,٦٠	١١٤	عالي المقاومة
Ti6Al6V2Sn	١٠٣٠	٩٧٠	٤,٥٤	١١٦	عالي المقاومة
Ti10V2Fe3Al	١٢٥٠	١١٠٠	٤,٦٥	١٠٣	عالي المقاومة
Ti15V3Cr3Sn3Al	١٠٠٠	٩٦٥	٤,٧٦	١٠٣	عالي المقاومة
Ti3Al8V6Cr4Zr4ZraMo	١١٧٠	١١٠٠	٤,٨٢	١٠٣	عالي المقاومة للتآكل
Ti15Mo3Nb3AlSi	١٠٣٠	٩٦٥	٤,٩٤	٩٦	عالي المقاومة للتآكل

● جدول (٢) خواص المقاومة لسبائك التيتانيوم المختلفة عند درجة حرارة الغرفة .

الإستخدامات

يؤدي إستخدام التيتانيوم التجاري النقي أو التيتانيوم المحتوي على بلاديوم إلى إطالة عمر المنتج وتقليل تكلفة الصيانة ، كما يقلل من معدل التلوث بالحديد ، وللتيتانيوم إستخدامات هامة تشمل ما يلي:

● الصناعات الكيميائية

يستخدم في الصناعات البتروكيميائية وإنتاج بعض الأحماض ، كما يستخدم في جميع الأجهزة الكيميائية بما فيها مفاعلات الضغط .

● صناعة الطعام

يدخل التيتانيوم في صناعة أدوات الطبخ وأجهزة الخلط والأواني ، وذلك لأنه مقاوم للأحماض العضوية.

● الصناعات السيليلوزية

يستخدم التيتانيوم في مصانع السيليلوز والورق والأنسجة ، لأنه هام في مقاومة الهيبوكلورايت والكلورايت وثاني أكسيد الكلور.

● أبحاث البحار

يستخم التيتانيوم في تحلية المياه وفي أنظمة تبريد محطات الطاقة ، ويستخدم في آلات الحفر داخل البحر وخارجه. وقد إستخدم في الإكتشاف تحت سطح الماء والمنشآت تحت سطح البحر.

● صناعة الفضاء

تعد صناعة الطائرات والمركبات الفضائية أكبر مستهلك لسبائك التيتانيوم ، فهي تستخدم في صناعة جميع أجزاء المركبات الفضائية والطائرات بجميع أنواعها المدنية والحربية ، وذلك لخفة وزنها، وزيادة كفاءتها في مقاومة درجات الحرارة العالية. تحتوي محركات الطائرات التي سرعتها أقل من سرعة الصوت على ٢٠-٣٥٪ من وزنها تيتانيوم ، مما خفض وزنها بنسبة ٢٢٪ تقريباً. وقد وصل تقليص الوزن في هياكل الطائرات نتيجة لإستخدام التيتانيوم إلى ١٧٪ تقريباً ، خصوصاً مع تقدم صناعة الطائرات وزيادة سرعتها ، فبلغت نسبته حوالى ٨٪ في الطائرات المدنية ، و٢٥٪ أو أكثر في الطائرات الحربية الأسرع من الصوت.

● إستخدامات إخرى

يدخل التيتانيوم في صناعة السيارات حيث تدخل سبائكه في صناعة محركات وهياكل حمل السيارات ذات الأداء العالي ، كما تستخدم في صناعة الأنابيب الإليكترونية المستخدمة في القياس والتحكم والتقنيات الكهربية ، ومضاعفات (Amplifiers) الأشعة السينية ، وكاميرات التلفزيون ، وأجهزة الكشف عن أعماق البحار التي تعمل بالموجات الصوتية ، وفي الطب يستخدم التيتانيوم والسبيكة (Ti6Al4V) في الجراحة الداخلية الترقيعية ، وفي صناعة المسامير المستخدمة في تثبيت العظام المكسورة ، وأجهزة تنظيم ضربات القلب ، والآلات الجراحية وذلك لتلاءمها مع جسم الإنسان. أما إستخداماته في الهندسة الدقيقة والعدسات فتشمل الأجزاء الدوارة في أجهزة الطرد المركزي ، وبراويز النظارات ، والساعات ، وأجهزة لعب القولف ، وأجهزة تظهير الأفلام ، ومع أنه ملائم للتوربينات البخارية إلا أنه لم يستخدم بشكل واسع.

الأضرار الصحية

فلز التيتانيوم ليس عنصراً أساسياً لجسم الإنسان ، وتركيزه في الدم لا يتجاوز ٠,٠٧ ملجم/لتر ، وسميته قليلة نسبياً مقارنة بالفلزات الثقيلة الأخرى ، إلا أن مركباته تختلف سميتها بدرجة كبيرة