

Раздел 4. РЕДКИЕ ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ

УДК 669.85/86

Термодинамическая оценка возможностей производства металлического титана при низких температурах

А.И. Бегунов, Е.В. Кудрявцева

Национальный исследовательский Иркутский государственный
технический университет, г.Иркутск

Известно, что в современных условиях для получения титана используют его газообразный тетрахлорид, восстанавливаемый металлическими магнием [1] или натрием [2, 3] в атмосфере инертного газа – осушенных аргона или гелия [3]. При этом процесс восстановления магнием протекает по реакции



в весьма сложных условиях переменных давления и температуры, которая в центральных зонах может достигать 1000 °С и более. Полученная, в конечном счете, титановая губка требует колоссального труда для освобождения ее от солевой фазы, растворенных газов и перевода титана в пластичное состояние, необходимое для производства из него листов, труб и т.д. Процессы производства титана очень сложные, трудоёмки, энергоёмки и представляется желательным найти более простые пути его производства.

Температурный диапазон жидкого состояния тетрахлорида титана весьма велик и простирается от -23 С до +136-138 °С, т.е. равен 160 °С и в 1,6 раза шире жидкофазного состояния воды (!). При комнатной температуре TiCl_4 представляет собой подвижную жидкость с плотностью $\sim 1,73 \text{ г/см}^3$ и вязкостью $\sim 0,083$ пуаз, т.е. даже несколько меньше вязкости воды [3].

Предложено использовать в качестве металла – восстановителя не магний, а дисперсный алюминий по реакции [4]



При этом, восстановление можно выполнять в жидком тетрахлориде титана при низких массовых долях твердых фаз, позволяющих системе в целом сохранять свойства ньютоновской жидкости в условиях весьма низких температур (порядка 100 °С, например).

Возможен, процесс восстановления титана с использованием тетрахлорида и в газовой фазе при высоких температурах.

Реакция (2) представляется, однако, предпочтительней, так как она создает шанс получения титана в виде металлического порошка без образования «губки» и без мучительных процессов её извлечения и переработки.

Рассмотрим термодинамические основы алюмотермического восстановления титана из тетрахлорида по результатам выполненных расчетов. Все термодинамические расчеты выполнены по справочным данным.

Для стандартных условий реакции (2) отвечают:

$$\Delta H_{298}^0 = -404,4 \quad \text{и} \quad \Delta G_{298}^0 = -302,6 \quad \text{кДж}$$

В диапазоне от 298 до температуры кипения тетрахлорида (410 К) с новыми температурами энтальпия и энтропия реакции (2) несколько снижается, а энергия Гиббса возрастает, оставаясь в то же время значительно отрицательной величиной (рис. 1).

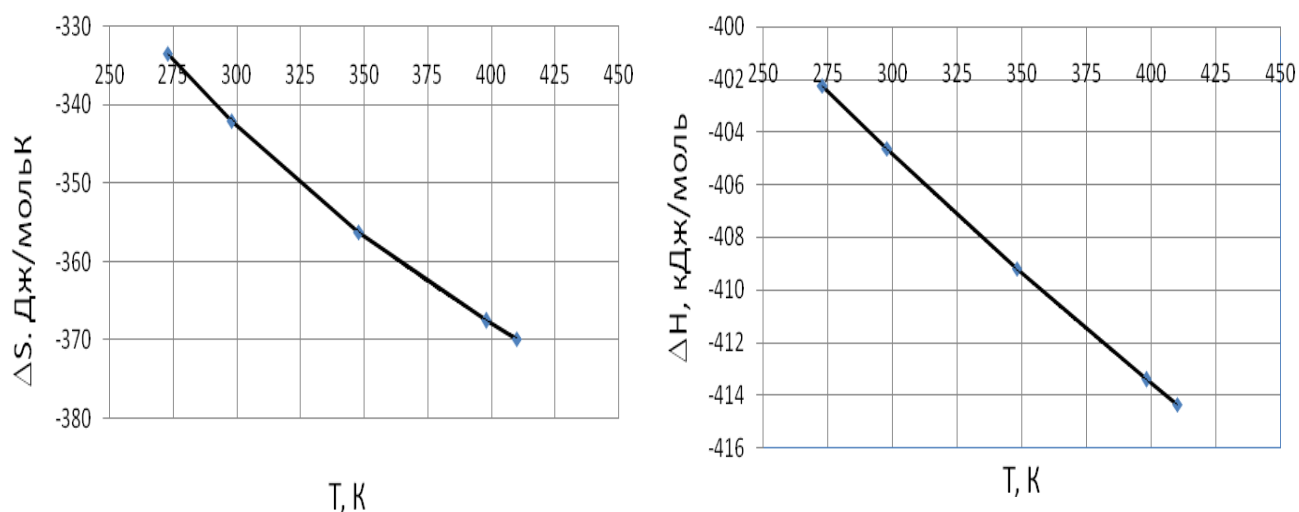


Рис.1. Температурные зависимости ΔH^0 , ΔS^0 , ΔG^0

Таким образом, реакция (2) термодинамически вполне возможна и титан можно получать алюмотермическим методом при низких температурах в виде металлического порошка. Конечно, при этом необходимо преодолеть динамические и кинетические барьеры, не являющиеся предметом рассмотрения настоящего сообщения.

Литература

1. Patent USA 2205854, 1940 /Kroll W. J. // Trans. Electrochem. Soc., 1940, v. 78, p.35.
2. Кириллов Т.В. Исследования над титаном. Изд-во Типография Архипова, 1875.
3. В.А.Гармата и др. Металлургия титана. М.: Металлургия. 1968. 643 с.
4. Заявка на изобретение РФ № 2013129477 от 28.06.2013. Международная заявка на изобретение PCT|RU|2014|000462 / Бегунов А.И., Бегунов А.А.

УДК 669.85/86

Изучение кристаллизации кремниевого расплава на основе построения диаграмм плавкости

Н.В.Немчинова, Т.А.Бузикова

ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный технический университет»,
г.Иркутск

Основной промышленный способ рафинирования технического кремния – это окисление металлов-примесей путем продувки кремниевого расплава воздухом; наиболее эффективно используется для очистки от алюминия и кальция. После рафинирования получают кремний с чистотой до 99 % и выше [1].

Незначительное количество примесных элементов и соединений, не удаленных продувкой воздухом, при разливке кремния формируют в нем различные фазовые примесные включения [2]. Информация о том, каким