

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

образом и какого состава данные включения образуются при кристаллизации расплава, практически отсутствует в литературе. В связи с этим нами была предложена методика анализа механизма формирования подобных включений, основанная на компьютерном построении диаграмм состояния (при заданных интервале изменения температуры и первоначальных химических составах трехкомпонентных смесей) с использованием данных о темпе  $t_s$  (или интенсивности  $i$ ) кристаллизации, т.е. приросте количества кристаллов при прохождении сплавом интервала кристаллизации.

На основе сформированной базы данных о бинарных системах нами были построены и проанализированы тройные диаграммы следующих систем: *Si-Ti-Fe*, *Si-Ti-B*, *Si-Ti-C*, *Si-Fe-B*, *Si-Fe-C*, *Si-B-C*, *Si-P-Al*, *Si-P-Ca* [3].

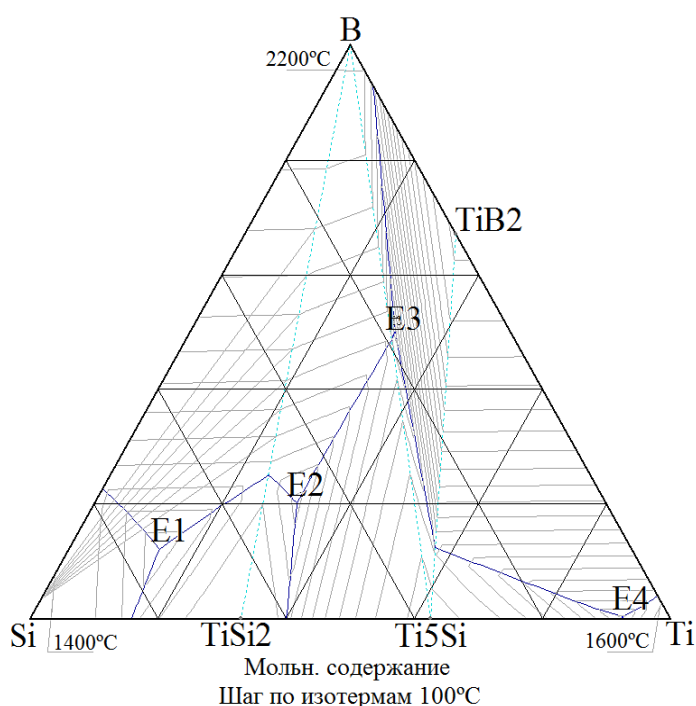
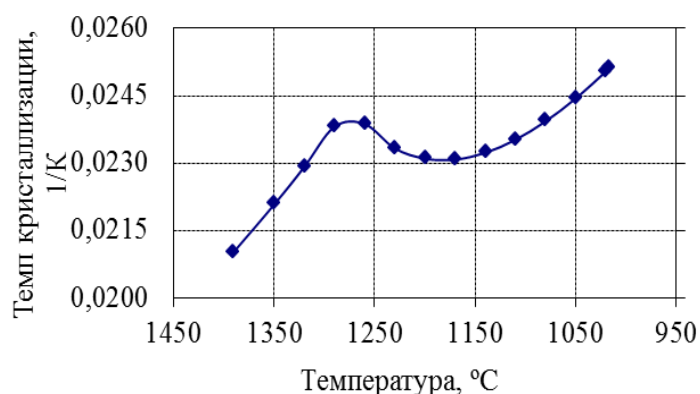


Рис.1. Диаграмма состояния *Si-B-Ti*, построенная с помощью компьютерной программы Diatris 1.2

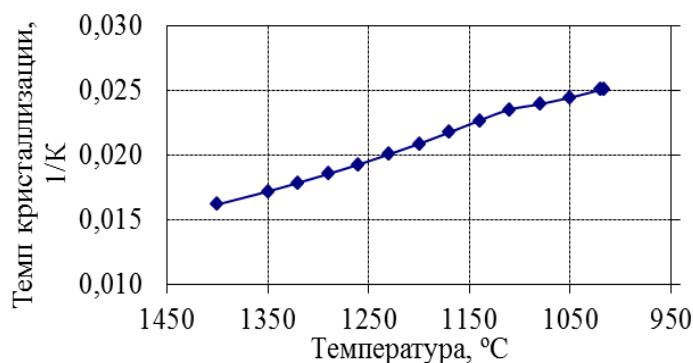
сосуществующих фаз, и получено столько же точек тройных эвтектик, отвечающих различным составам; параметры расчета темпа кристаллизации приведены на рис. 2.

Так, на рис.1 представлена диаграмма плавкости трехкомпонентной системы *Si-B-Ti*, построенная с помощью компьютерной программы Diatris 1.2 (E1, 2, 3 – эвтектика). В системе *Si-B-Ti* образуется три конгруэнтно-плавящихся бинарных соединения:  $TiB_2$  с температурой плавления 3217 °С и силициды титана  $TiSi_2$  и  $Ti_5Si_3$ , плавящиеся при температурах 1500 и 2130 °С, соответственно. Данная диаграмма разбита на 4 элементарных треугольника

Как видно из рис.2 а, наблюдается равномерное увеличение твердой фазы при кристаллизации сплава с одинаковым соотношением бора и титана. Это объясняется тем, что путь кристаллизации в данном случае представлен в виде прямой линии непосредственно к эвтектике 1 (рис.3 а). При подобном характере охлаждения состав меняется равномерно: снижается содержание кремния и увеличивается количество бора и титана.



а



б

Рис.2. Параметры расчета темпа кристаллизации смеси в системе *Si-B-Ti*:  
а – для состава 1, б – для состава 2

Однако при кристаллизации смеси с меньшим содержанием титана путь кристаллизации имеет иной характер (рис.3 б): сначала резко возрастает количество кристаллов бора, но после того как смесь достигает линии эвтектики, содержание данного элемента уменьшается, но увеличивается количество титана (вплоть до точки эвтектики). Темп кристаллизации также изменяется при достижении прямой двойной эвтектики (1260°C):

интенсивность выделения твердой фазы снижается и лишь при 1170 °C вновь возрастает (рис.2 б).

Точка эвтектики, в которой кристаллизуется интересующий нас сплав, соответствует составу, мол. доли:  $Si - 0,737$ ,  $B - 0,121$ ,  $Ti - 0,141$ , что отвечает, по нашему мнению, соединению  $Si_{16}Ti_5B$ .

Таким образом, предлагаемая методика расчета интенсивности кристаллизации позволяет прогнозировать состав эвтектических включений в закристаллизовавшемся целевом продукте при контролируемом охлаждении кремниевого расплава для выбранного трехкомпонентного сплава.

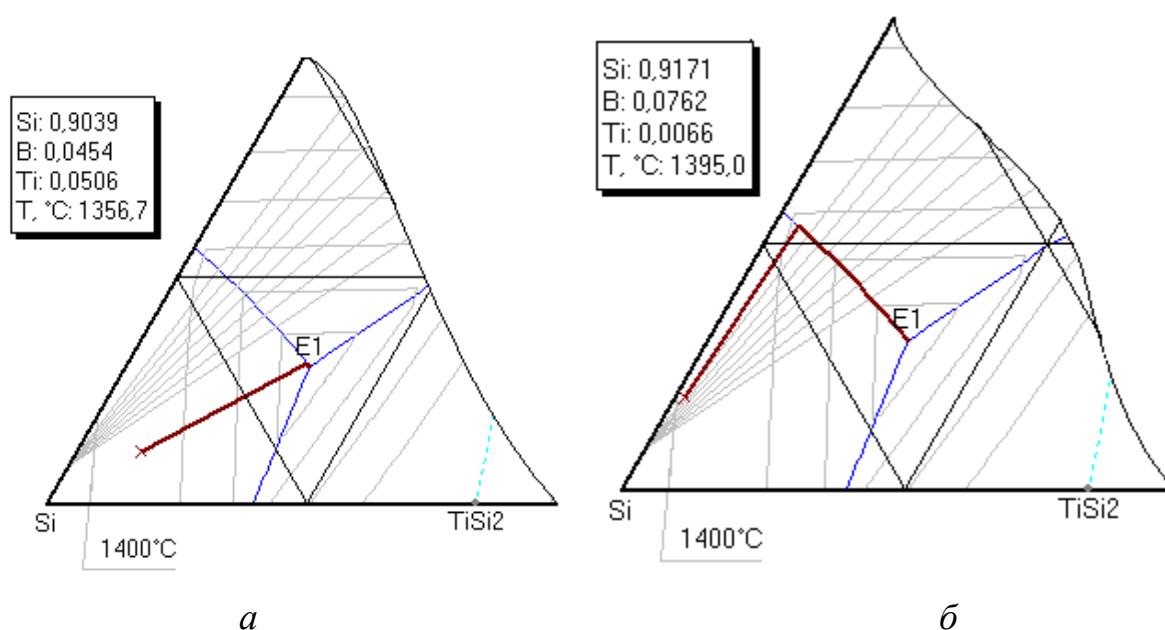


Рис.3. Части построенной диаграммы состояния системы  $Si-B-Ti$  изображением на ней путей кристаллизации:  $a$  – для состава 1,  $б$  – для состава 2

Для проверки полученных результатов моделирования нами были проведены исследования химического состава рафинированного кремния (ТУ 1711-004-49421724-2012), отобранного в ЗАО «Кремний» ОК «Русал» при нормальном технологическом режиме, методом РСМА, рентгенофазовым и металлографическим методами. Были зафиксированы мелкие интерметаллические включения и различные неметаллические фазы. Таким образом, по предложенной методике возможно проанализировать механизм

образования тройных соединений, что достоверно подтверждается аналитическими данными [4].

#### Литература

1. Попов С.И. Металлургия кремния в трехфазных руднотермических печах. Иркутск. 2004. 237 с.
2. Немчинова Н.В. Поведение примесных элементов при производстве и рафинировании кремния: монография. М.: Академия естествознания, 2008. 237 с.
3. Немчинова Н.В., Тютрин А.А., Клёц В.Э. Изучение формирования фаз в кремнии на основе данных о темпе кристаллизации // Перспективы развития технологии, экологии и автоматизации химических, пищевых и металлургических производств: материалы науч.-практ. конф. (22-23 апр. 2010 г., г. Иркутск). Иркутск, 2010. С. 171–175.
4. Тютрин А.А. Исследование процесса формирования примесей при кристаллизации расплава кремния на основе компьютерного построения тройных диаграмм плавкости // Системы. Методы. Технологии. 2013. №2 (18). С. 110-113.

УДК 669.85/86

### **Подготовка шихтовых материалов для выплавки кремния в руднотермических печах**

М.С.Леонова, Н.В.Немчинова

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

Кремний – один из самых популярных материалов XX века. Технический кремний получают в руднотермических печах при плавке шихты, состоящей из кремнеземсодержащего сырья и углеродистого восстановителя [1]. Технология выплавки кремния может быть описана одной основной реакцией:  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}$ .