

Список литературы

- [1] *Саматов А. А., Зайдман Н. М., Чижик М. Д., Буянов Р. А.* Об изменении активности катализаторов в процессе эксплуатации. Новосибирск: Наука, 1976. 108 с. — [2] *Веселов В. В.* Кинетика и катализаторы конверсии углеводородов. Киев: Наук. думка, 1984. 270 с. — [3] *Денбновецкая Е. Н., Федченко Л. Ю., Веселов В. В.* // Хим. технология. 1985. № 4. С. 20—22.

Институт газа АН УССР

Поступила в Редакцию
4 апреля 1989 г.

УДК 661.631.3

ЖПХ, № 11, 1989 г.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ КВАРЦИТА
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ПОЛУЧЕНИИ ФОСФОРА

М. Т. Соколов, В. В. Печковский, В. В. Шепелева, К. В. Филипчик

При получении фосфора электротермическим способом протекает ряд побочных процессов, в частности кремневосстановительные. Взаимодействие кремнезема с углеродом исследовано в ряде работ [1-4], однако нет единого мнения о механизме и составе продуктов восстановления SiO_2 . Достоверно установлено только, что в качестве промежуточного или конечного продукта образуется монооксид кремния. Показано, что SiO_2 проявляет высокую восстановительную способность по отношению к фосфатам кальция [5], на основании чего предложена схема восстановления ортофосфата кальция в присутствии углерода и кремнезема, в которой монооксиду кремния наряду с углеродом отводится роль восстановителя $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ [6].

Все указанные исследования были проведены с реактивными и синтезированными веществами, а поскольку на практике используют природные материалы, содержащие примеси, то представляло интерес изучить, во-первых, особенности восстановления кварцита коксом, во-вторых, установить, какое влияние оказывает на степень восстановления кварцита и кремнезема присутствие в реакционной зоне фосфорита.

В качестве исходных веществ для экспериментального изучения кремневосстановительных процессов использовали кварцит и фосфорит месторождения Джанатас, металлургический кокс, а также для сравнения диоксид кремния квалификации ч. д. а и графит с содержанием основного вещества 97.05 %. Из исходных веществ были приготовлены смеси: кварцит+кокс, $\text{SiO}_2 + \text{C}_{\text{гр}}$, $\text{SiO}_2 + \text{кокс}$, мольное отношение $\text{SiO}_2 : \text{C}$ в которых

Химический состав исходных веществ и смесей

| Исходные вещества и смеси | Содержание (мас%/о) | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|------------------------|-------|------|-------------------------|-------------------------|----------------|------|---------------|----------------------|-------|
| | P_2O_5 | CaO | MgO | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | SiO_2 | F | CO_2 | H_2O | C |
| Фосфорит Джанатас | 25.42 | 39.29 | 1.52 | 0.91 | 1.27 | 19.76 | 2.20 | 5.95 | 0.27 | — |
| Кварцит Джанатас | 4.57 | 8.19 | 0.69 | 0.56 | 1.28 | 79.80 | 0.50 | 2.34 | 0.13 | — |
| Кокс | 0.14 | 0.63 | — | 3.02 | 1.12 | 7.14 | — | — | 0.42 | 83.74 |
| Кварцит+кокс | 3.82 | 6.91 | 0.57 | 0.98 | 1.25 | 67.50 | 0.42 | 1.94 | 0.18 | 14.18 |
| $\text{SiO}_2 + \text{кокс}$ | 0.03 | 0.13 | — | 0.60 | 0.22 | 79.81 | — | — | 0.08 | 16.76 |
| $\text{SiO}_2 + \text{C}_{\text{гр}}$ | — | — | — | — | — | 81.66 | — | — | — | 16.33 |

* Содержание в коксе летучих веществ — 1.34 %, золы — 13.66 %.

составляло 1 : 1. В смеси, содержащие природный кварцит и кокс, вносили избыток углерода (5 %) на восстановление присутствующих примесей. Химический состав исходных веществ и смесей приведен в таблице.

Экспериментальное исследование проводили на установке, описанной ранее [6]. На дно большого молибденового тигля помещали чашечку с навеской смеси $\text{SiO}_2 + \text{C}_{\text{гр}}$, $\text{SiO}_2 + \text{кокс}$ или кварцит + кокс. В зависимости от цели опыта в верхней части тигля на расстоянии около 15 мм от чашечки подвешивали либо пустой молибденовый ситчатый контейнер, либо с навеской фосфорита (~2 г). Навеску нижней чашечки рассчитывали исходя из соотношения $\text{P}_2\text{O}_5 : \text{SiO} = 1 : 3$. Тигель нагревали до заданной температуры со скоростью 10—12 град/мин в токе аргона 500 мл/мин и выдерживали при температуре опыта 37 мин. Твердые остатки, находящиеся в контейнере и чашечке, взвешивали для определения потери массы образцами и подвергали физико-химическому и химическому анализам.

Исследование взаимодействия кварцита с коксом проведено в температурном интервале 1400—1650°. Полученные результаты представ-

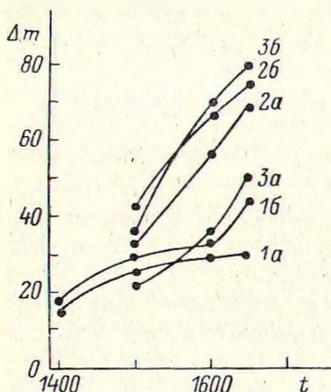


Рис. 1. Зависимость потери массы образцом Δm (%) от температуры t (°C).

Смесь: 1 — кварцит + кокс; 2 — $\text{SiO}_2 + \text{кокс}$; 3 — $\text{SiO}_2 + \text{C}_{\text{гр}}$; а — в отсутствие фосфорита над образцом, б — в присутствии фосфорита над образцом.

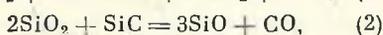
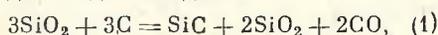
лены на рис. 1 в виде зависимости потери массы образцом от температуры. Из приведенных данных видно, что в отсутствие фосфорита повышение температуры с 1500 до 1650° не приводит к существенному увеличению потери массы данной смесью (рис. 1, кривая 1а), т. е. восстановление кварцита протекает незначительно. В присутствии фосфорита при повышении температуры с 1600 до 1650° наблюдается заметное увеличение потери массы образцом (рис. 1, кривая 1б).

Повышение температуры нагрева от 1500 до 1650° смесей $\text{SiO}_2 + \text{кокс}$ и $\text{SiO}_2 + \text{C}_{\text{гр}}$ сопровождается увеличением потери массы с 33 до 68 % (рис. 1, кривая 2а) и с 20 до 50 % (рис. 1, кривая 3а) соответственно, а в присутствии фосфорита — с 40 до 75 % (кривая 2б) и с 32 до 77 % (рис. 1, кривая 3б). Из полученных результатов видно, что потеря массы при восстановлении реактивного SiO_2 коксом и графитом гораздо выше, чем при восстановлении кварцита коксом. Было замечено, что ни в одном из опытов смеси $\text{SiO}_2 + \text{кокс}$ и $\text{SiO}_2 + \text{C}_{\text{гр}}$ не плавилась. Взаимодействие в системе кварцит—кокс при температурах выше 1500° протекает в расплаве, а при температурах ниже 1500° продукт представляет собой рыхлый спек. Следует отметить, что именно до 1500° наблюдается увеличение потери массы образцами (рис. 1, кривые 1а и 1б). Повышение температуры до 1650°, как указывалось выше, не приводит к увеличению степени восстановления кварцита, что, вероятно, можно объяснить, во-первых, возможностью взаимодействия SiO_2 с оксидом кальция (примесь в кварците, см. таблицу) с образованием непрерывного ряда силикатов, восстановление которых начинается выше 1600° [1]. Во-вторых, происходит плавление образца, которое ухудшает газовыделение. Образование силикатов подтверждается данными рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии, согласно которым в составе продуктов взаимодействия обнаруживается метасиликат кальция.

Для проверки предположения, что именно присутствием оксида кальция в кварците обусловлено различие в поведении смесей на основе кварцита и реактивного диоксида кремния, к смеси $\text{SiO}_2 + \text{кокс}$ были добавлены

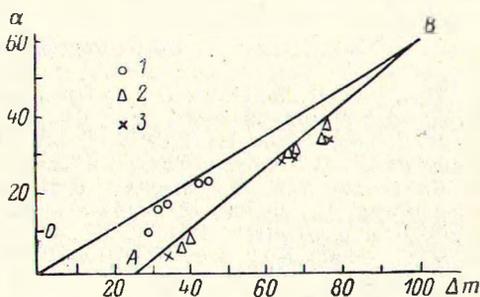
CaO, Fe₂O₃, Al₂O₃, MgO, NH₄F в количестве, соответствующем содержанию их в смеси кварцит+кокс (см. таблицу). Добавки вносили как индивидуально, так и в сочетании друг с другом. Было отмечено, что только смеси, содержащие оксид кальция, ведут себя подобно смеси кварцит+кокс. Так, например, для смеси SiO₂+кокс+6.9 % CaO потеря массы образцом при 1600° составила 26.5 %, при этом смесь расплавилась. Это может служить косвенным подтверждением того, что именно наличие оксида кальция в смесях SiO₂—углерод изменяет характер взаимодействия.

В твердых продуктах взаимодействия смесей SiO₂+кокс и SiO₂+C_{гр} с помощью рентгенофазового анализа обнаруживаются непрореагировавший SiO₂ и новая фаза — карбид кремния. Как рентгенофазовый, так и химический анализ указывают на отсутствие углерода в продуктах реакции, полученных при температурах 1600—1650°. Это позволяет предположить, что восстановление SiO₂ идет в две стадии:



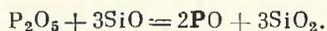
что согласуется с термодинамическим расчетом и со схемой, предло-

Рис. 2. Зависимость степени удаления P₂O₅ α (%) из фосфорита от потери массы Δm (%) в интервале температур 1500—1650°.

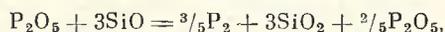


женной Гельдом [4], т. е. восстановление кремнезема углеродом вырождается в восстановление карбидом кремния. Кроме того, видно (рис. 1, кривые 2б и 3б), что наличие в реакционной зоне фосфорита способствует восстановлению SiO₂ как коксом, так и графитом. Поскольку газообразными продуктами восстановления кремнезема могут быть только SiO и CO, причем оксид углерода является плохим восстановителем [7], то можно предположить, что увеличение потери массы смесями SiO₂—углерод связано с взаимодействием фосфорита с образующимся монооксидом кремния, т. е. фосфорит срабатывает как «химический насос».

Как указывалось выше, количество фосфорита в верхнем контейнере удовлетворяло соотношению P₂O₅ : SiO = 1 : 3 в расчете на реакцию



Однако масс-спектрометрическими исследованиями и термодинамическим расчетом [8] было показано, что при исследуемых температурах взаимодействие протекает по реакции



т. е. только 60 % P₂O₅ может восстановиться даже при 100%-ном взаимодействии в системе SiO₂—C.

Если на первой стадии образуется карбид кремния, то потеря массы навески за счет реакции (1) должна составить 26 %. Предположив, что CO не восстанавливает фосфорит, правомерно далее считать, что при потере массы смесью SiO₂—углерод 26 % и ниже не происходит восстановления фосфорита, если скорость реакции (2) гораздо меньше скорости реакции (1). Если скорости этих реакций сопоставимы, то независимо от величины потери массы будет идти восстановление фосфата.

Если верно первое предположение, то все точки на рис. 2, характеризующие взаимосвязь между потерей массы смесью SiO₂—углерод и степенью удаления P₂O₅ в газовую фазу из фосфорита, должны находиться на прямой AB или ниже (в зависимости от степени использования образо-

вавшегося SiO). Если верно второе предположение, то указанные точки должны находиться между прямыми OB и AB . Как следует из приведенных на рис. 2 данных, для смесей $\text{SiO}_2 + \text{кокс}$ и $\text{SiO}_2 + \text{C}_{\text{гр}}$ все точки лежат ниже прямой AB , а для смеси кварцит + кокс — между прямыми OB и AB .

Таким образом, восстановление SiO_2 коксом и графитом, вероятно, протекает в две стадии, причем вторая стадия является более медленной. При восстановлении кварцита коксом либо скорости реакций (1) и (2) сопоставимы, либо идет непосредственное восстановление до SiO , минуя стадию карбидообразования. Различное поведение исследуемых смесей обусловлено, возможно, наличием в кварците соединений, способствующих плавлению. Еще одним выводом из проведенного исследования является то, что наличие в реакционной зоне фосфорита (независимо от состава кремнезема и углеродсодержащей смеси) интенсифицирует процесс восстановления кремнезема.

Список литературы

- [1] Гельд П. В., Есин О. А. Процессы высокотемпературного восстановления. Свердловск: Металлургиздат, 1957. 646 с. — [2] Рябчиков И. В., Горюх А. В., Хрущев М. С. и др. // Изв. АН СССР. Металлы. 1966. № 4. С. 38—43. — [3] Елютин В. П., Павлов Ю. А. Высокотемпературные материалы. Т.1. М: Металлургия. 1972. 464 с. — [4] Кожевников Г. Н., Водопьянов А. Г. Низшие окислы кремния и алюминия в электрометаллургии. М.: Наука, 1977. 144 с. — [5] Печковский В. В., Соколов М. Т., Шепелева В. В. и др. // ЖПХ. 1986. Т. 59, № 4. С. 730—734. — [6] Печковский В. В., Соколов М. Т., Дзюба Е. Д. и др. // ЖПХ. 1985. Т. 58, № 12. С. 2637—2641. — [7] Теплология фосфора / Под ред. В. А. Ершова и В. Н. Белова. Л.: Химия, 1979. 336 с.

Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова

Поступила в Редакцию
17 мая 1988 г.

БЕСПАЛЛАДИЕВАЯ МЕТАЛЛИЗАЦИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

О. И. Ломовский, В. В. Болдырев

Металлизация диэлектрических материалов, прежде всего пластмасс и неорганических диэлектриков, широко распространена в различных областях промышленности. Этот технологический процесс позволяет получать изделия, обладающие свойствами двух разнородных материалов; металлическое покрытие на диэлектриках может обеспечивать электропроводность, теплопроводность, способность к пайке, экранирование от электромагнитных воздействий. Другая цель металлизации — декоративная.

Электропроводное покрытие можно получить различными способами: напылить жидкий металл, использовать испарение в вакууме, покрыть поверхность электропроводным составом. Каждый способ имеет свои преимущества, ограничения и специфические области использования. По обеспечению качества и широте распространения в течение последних тридцати лет преимущества имеет химическая металлизация в растворах с последующим гальваническим наращиванием покрытия.

Химическую металлизацию с функциональными целями широко используют в технологии печатных плат, которые представляют собой металлические проводящие рисунки на поверхности диэлектрических пластин. Одна из наиболее сложных и наименее надежных операций в технологии — металлизация стенок отверстий.