

钼粉的制备技术及其进展

林小芹¹ 贺跃辉¹ 王政伟² 熊继²

(1 中南大学粉末冶金国家重点实验室 湖南 长沙 410083)

(2 自贡硬质合金有限责任公司 四川 自贡 643011)



摘要 介绍了普通钼粉以及近年来应用于特殊用途的超细钼粉和纳米钼粉的制备原理、工艺流程、粉末特征等,比较了不同制备方法的优缺点。

关键词 超细粉末 纳米粉末 流化床 微波等离子

中图分类号: TF123.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2602(2003)01-0039-04

PREPARATION TECHNOLOGY OF MOLYBDENUM POWDER AND ITS DEVELOPMENT

Lin Xiaoqin¹ He Yuehui¹ Wang Zhengwei² Xiong Ji²

(1 Central South University, Changsha, Hunan, 410083)

(2 Zigong Hard Alloy Co., Ltd, Zigong, Sichuan, 643011)

Abstract The principal, technological process and powder characters of the traditional molybdenum powder and ultrafine or nanosize powder used in the special fields are detail described. The differences of the synthesis methods are evaluated.

Key words Ultrafine powder, Nanosize powder, Fluid bed, Microwave plasma

钼和钼合金具有高的强度和高温硬度,良好的导热、导电性能,以及良好的抗腐蚀性能等特征,因此,广泛地应用于化学化工、冶金及航空航天工业等领域^[1]。近年来,随着高新技术的飞速发展,高科技对钼及合金材料性能提出的要求在许多方面已经超出了传统的性能指标,因此,现代钼制品制备技术既面临挑战也迎来了机遇。其中,钼粉的制备是发展钼业技术的首要环节。目前,钼粉的制备已经比较成熟,但是仍需进一步的发展、完善,特别是为满足一些特殊用途的超细钼粉的制备技术以及由制钼粉及其制备废料中的回收钼等问题都还有待解决。

按用途进行分类,钼粉主要有3种^[2]:供压制用的钼粉、供热喷涂用的球形钼粉和供特殊条件使用的超细钼粉。此外,还有掺入适量的Ni、Cr、B、Si等元素制成的钼合金钼粉。因此,为了满足不同类型钼粉的需求,要求研究制备各种钼粉的技术和工艺。

1 钼粉的传统制备技术

钼粉的传统制备是区别于专门研究超细钼粉、高纯钼粉的制备而言的。目前,传统制备技术生产出的钼粉一般应用于压制钼材,用作制备其它粉末冶金制品的原料等,常见的制备方法有:还原法^[3-7]、羟基热分解法^[8,9]氯化钼蒸汽法^[10]及氯化钼热解法^[3]。

1.1 还原法

1.1.1 氢气还原法^[3]

氢气还原法是制备钼粉的传统方法。此方法制备钼粉的成本比较低;并且,易进行工业化规模生产;产出的钼粉纯度较高,其粒径一般在微米级,但达不到纳米级超细钼粉。然而,该法的制备工艺周期较长、温度高。该法是以钼酸铵为原料,通过焙烧、两阶段还原成钼粉的;所采用的还原剂为氢气。在工业生产应用上,氢气还原法可分为:两次还原法和一次还原法。其工艺流程见图1。

其中,二次还原法是当钼酸铵焙烧得到MoO₃后,经过两个阶段还原得到钼粉的。它依据了还原生产中实际进行的具体步骤。所得的钼粉呈灰色,不含有结块及机械杂质,但是,颗粒形貌呈较粗大的针状和片状;经沉降法分析,所得的钼粉颗粒范围一

收稿日期:2002-12-24

作者简介:林小芹,1982年生,2002年毕业于中南大学粉末冶金专业,现为中南大学硕士生。

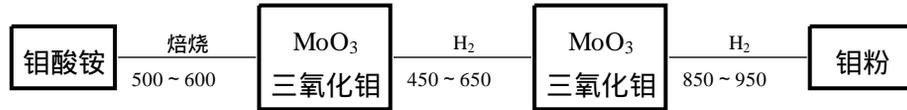
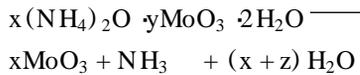


图1 氢气还原法工艺流程图

一般在 1 ~ 30 μm;其制备具体过程为:将钼酸铵在 500 ~ 600 温度范围进行焙烧,得到焙烧产物,即白色或黄色粉末 MoO₃,其反应式如下:



然后,分别把温度控制在 450 ~ 650 和 850 ~ 950 之间进行两阶段还原。第一阶段,MoO₃ 还原成深褐色 MoO₂ 粉末:



第二阶段,MoO₂ 还原成灰色钼粉:



显然,使用该法存在费时、设备复杂等问题。

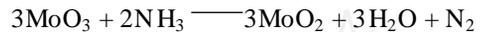
此外,也有一部分厂家采用两步法(也称一次还原法)^[3]生产金属钼粉,即将焙烧与第一阶段还原合并进行,温度控制在 500 ~ 600 。待得到 MoO₃ 粉末后,在氢气气氛中逐渐升温到 1 100 以上,加热一段时间还原成钼粉。与两次还原法相比,使用该法可以部分简化生产工艺,所得钼粉的纯度与二次还原法相当,颗粒形状也没有大的改变,但是,得到的金属钼粉颗粒较粗,造成由其制备的烧结坯密度较低。所以一般此方法未能在钼丝工业生产中得到应用^[3]。

此外,在日本,有文献^[4]论述了采用在 MoO₃ 作为主要成分的氧化钼粉中添加微量 Ni,通常,镍添加量为 0.002 5 % ~ 0.03 % (质量分数),然后在氢气气氛中,从 600 以下(通常为 550)的低温开始逐渐加热到 1 000 以上(1 150)的高温,还原氧化钼粉末,得到含有微量镍的金属粉末。该法属于一次还原法,因而生产工艺较简单;同时,由于氧化钼粉末中添加了微量镍,起到了颗粒细化的作用,即起到还原活化的作用。因此,该方法能获得粒度细、烧结后密度高的钼粉;与一般的两次还原法获得的粉末的烧结坯相比较,其烧结坯密度显著提高。然而,此法制备出的钼粉的纯度较低,一般运用在对钼粉纯度不太高的场合。

1.1.2 流化床还原法^[5,6]

近来,美国的 Kent H, Carpenter 成功地通过两阶段流化床还原法直接把粒状或粉末状的 MoO₃ 还

原成金属钼粉。在还原过程中,第一阶段采用氨作流态化还原气体,在 400 ~ 650 还原 MoO₃ 为 MoO₂:



第二阶段采用氢气作流态化还原气体,在 700 ~ 1 400 下将 MoO₂ 还原成金属 Mo:



原料 MoO₃ 含 0.02 % 和 0.04 % 的杂质铅和锌,经流化床还原分别可除去 90 % 和 97 %;此外,由于在流化床内,气-固之间能够获得最充分的接触,床内温度最均匀,因而反应速度快,产品性能均匀,氢耗低,成本低;此外,通过对工艺过程的操作,能够有效地实现对钼粉粒度和形状的控制^[6],所以该法生产出的钼粉颗粒很细小,而且呈等轴状,粉末流动性好;此外,与以上的氢气还原法相比,所得到的金属颗粒的烧结致密度高。

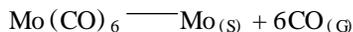
1.1.3 等离子还原法^[7]

该方法用于制备超细钼粉末,其原理是:采用混合等离子反应装置,将高压的直流电弧喷射在高频等离子气流上,从而形成一种混合的等离子气流。然后,利用等离子蒸汽法还原,得到超细钼粉。获得的原始的金属粉末注满在 DC 弧喷射器上,立即被冷却水冷却成超细粉粒。该方法也可用于制备其它各种难熔金属的超细粉末,如 W、Ta 和 Nb;所得到的粉末颗粒都呈黑色绒毛状,平均粒径约为 30 ~ 50 nm,比较适用于热喷涂用的球形粉末;与普通还原法制备钼粉的技术相比较,该法由于采用了等离子设备等,所以设备要求高,生产成本大大提高;此外,虽然所制备出的钼粉粒度能达到纳米级水平,但产出率低,不能进行工业化大规模生产。

1.2 羟基热分解法(羟基法)^[8,9]

利用羟基法制得的钼粉具有很高的化学纯度和良好的烧结性,而且,此方法能用于工业化大规模制备钼粉。该方法生产钼粉是以羟基钼为原料,在常压和温度为 350 ~ 1 000 条件下,同时通常还处在 N₂ 气氛下,对该羟基钼料进行蒸汽热分解处理。它利用了羟基化合物的分解,在气相中状态下形核、结晶及晶核长大,所以,制备的粉末较细^[9],颗粒的

60%~70%为表面不光滑且有凸起的尖球型粉粒,其平均粒度为 2~4 μm,其分解反应式为:



另外,生产证明了随着热解温度的升高,制备出的钼粉粒度下降。

1.3 氯化钼蒸汽法^[10]

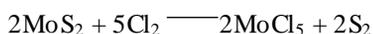
该方法也称氯化钼蒸发氢还原法,其利用 Mo-Cl₄-H₂ 系的气相反应法能制备出极细颗粒的钼粉,在 1 200 ℃ 时单颗粒粒径很小,只有 6~10 nm。不过,此法制备所得到的钼粉颗粒间会产生连接,使得颗粒长大。所以,该方法所制备的钼粉一般不用于电子应用中导电薄片的生产。在反应过程中,当温度大于 1 200 ℃,颗粒会随着温度升高而长大。但是,在 1 300~1 500 ℃ 间,钼粉颗粒尺寸基本保持不变。此方法制备的钼粉一般用来生产焊料、蒙乃尔合金、焊料的熔剂及钼合金等。其反应式为:



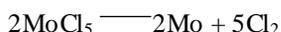
1.4 氯化钼热解法^[13]

该法制备工艺简单,能生产出高纯的钼粉,而且粉末粒度较小;但该方法采用的原材料要求高,使用时还要注意处理好废气排出、回收处理等问题;并且,该法制备钼粉不宜进行工业规模生产。

此方法以辉钼精矿(MoS₂)为原料,在 270 ℃ 温度下,用氯气将其进行氯化则生产出 MoCl₅,其反应式为:



然后,经加热分解得到纯钼粉产品,其反应式为:



该方法利用钼的气相沉积,高纯钼粉可用于粘附在金属和非金属表面上的硬涂层,以使材料耐腐蚀和耐高温。

由以上可知,近年来,钼粉生产在纯度、工艺操作简易方面都基本达到所需的要求。然而,为了适应其他相关应用领域的发展的需要,在粉末粒度、性能等方面的研究还有待进一步开展工作。研究表明,超细金属粉末在许多领域都得到广泛的应用,当然超细钼粉也不例外,它通常用于制备电子设备中的传导薄片(导电薄片)、防腐蚀的金属涂层、超导材料等高科技技术中^[9]。因此,研究超细钼粉的制备是很有意义的。

2 超细钼粉的制备

传统制备钼粉的方法因为制备工艺周期长、温度高,钼粒在此过程中易发生长大,通常得不到超细

钼粉^[11]。目前,制备超细钼粉的方法主要有:氯化钼的蒸汽法^[10]、蒸发态三氧化钼还原法^[12]、等离子还原法^[7]和活化还原法^[13]。

2.1 蒸发态三氧化钼还原法^[12]

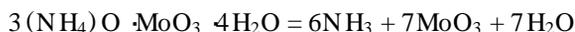
使用该方法在 1 300~1 500 ℃ 之间得到的钼粉为均匀的球形颗粒,粒径一般为 40~70 nm;但该法的工艺参数控制比较困难;其中,MoO₃-N₂ 和 H₂-N₂ 气流的混合温度以及 MoO₃ 成分所占的浓度都对粉末粒度的影响很大。

该方法制备钼粉是在特定的设备装置下进行的。反应管采用的是 Al 材料。MoO₃ 粉末(纯度达 99.9%)装在一个钼舟上,将其置于预热炉和炉膛中。MoO₃ 蒸汽在 H₂-N₂ 混合气体(150 mL·min⁻¹)及 N₂ 气(400 mL·min⁻¹)的混合气流的夹带下进入反应区。

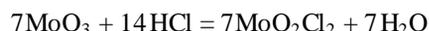
2.2 活化还原法^[13]

该方法与传统方法相比还原温度降低约 200~300 ℃,而且只使用一次还原过程(即属于一次还原法),工艺较简单;此方法制备的钼粉,其 BET 平均粒度为 0.1 μm,且粉末具有良好的烧结性能。该方法以仲钼酸铵(APM)为原料,其还原过程机理如下:

氯化铵加热时很容易分解: NH₄Cl = HCl + NH₃ 同时 APM 分解成氧化钼,如 MoO₃:



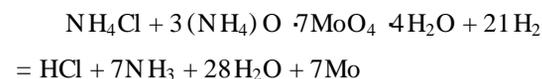
MoO₃ 即刻和 HCl 反应:



然后,MoO₂Cl₂ 被氢气还原为超细钼粉:



由以上可知,NH₄Cl 起到催化剂的作用,在还原过程中,NH₄Cl 完全挥发。因而,我们整理可得到总反应式:



3 钼纳米粉末的制备

与其它纳米粉末一样,由于具有量子尺寸效应和表面效应等十分独特的物理特性,所以,纳米粉末具有更广阔的应用领域^[9,14],纳米粉末及制备技术一直是当代材料科学高科技发展的前沿。同样地,纳米钼粉也不例外,近年来,研究不仅仅局限于超细钼粉的制备,而且直接突破了纳米级钼粉的生产制备,这样大大地推动了钼产品的研究。目前,报道的纳米钼粉的制备方法主要有:微波等离子法^[9,11]等

微波等离子法是利用羟基热解的原理制取钼粉的。采用了最新研制出的微波等离子装置,该装置利用高频电磁振荡微波击穿反应气体,形成高温微波等离子体,与其他等离子方法相比,它具有恒定的温度场,不会因反应体或原料的引入而发生等离子火焰的淆乱。同时,该装置具有将生成的 CO 立即排走以及使产生的 Mo 迅速冷凝进入到收集装置的优点,所以较羟基热解法能制备出粒度更小的纳米钼粉。同样地,该法以羟基钼为原料,Mo(CO)₆ 在 N₂ 等离子体气氛下热解产生粒度均匀一致的纳米级钼粉,一步就可制得平均粒径在 50 nm 以下的钼粉,单颗粒近似球形;同时,该种粉末在常温下空气中的稳定性很好,因而此种纳米钼粉可广泛应用。

此外,电脉冲放电,作为一种发展成熟的电脉冲技术,已成功地应用在纳米粉末的制备上^[15]。研究发现,放电过程出现在电流达到的最大值 10 kA 左右,脉冲的长度约为 20 μs,脉冲能约为 80 J。在氩气、氧气、氮气中,通过金属脉冲放电可以合成纳米 Mo 粉等金属、金属氧化物、金属氮化物的纳米粉末。这种典型的粉末制备法所得到的粉末粒度范围约在 20~70 nm 间。

据报道^[16],Hermann C. Starck 公司用纯氢还原 MoCl₅ 或 MoCl₆ 制得的钼粉粒度为 1~5 nm 和 1~50 nm,总杂质含量小于 500 mg/kg、1 000 mg/Kg 和 200 mg/kg 的钼粉。

另外,美国^[16]与日本^[17]都有人研究了用机械合金化的方法制取催化剂所需的 Ni~Mo 合金纳米微晶结构粉末,平均粒度小于 10 nm。这种粉末活性异常高,可大大提高催化剂的催化效果。

参考文献

- 殷为宏. 现代高技术的钼[J]. 中国铝业, 1997, 21(2, 3): 27 - 33.
- 董允杰. 钼粉的生产贸易和科研动态[J]. 中国铝业, 2000, 18.
- 吕 忠. 钼粉[J]. 铝业经济技术, 1991, 37(4): 36 - 39.
- 日本东邦金属株式会社. 钼粉的制造方法[J]. 钨钼材料, 1995, 2: 15 - 17.
- S. M. Tuominen and K. H. Carpenter. Powder Metallurgy Molybdenum: Influence of Powder Reduction Processes on Properties[J]. Journal of Metals, 1980, 32(1).
- 徐志昌, 张萍. 钼酸铵的流化床分解与还原[J]. 中国铝业, 1995, 19(4).
- Futaki, shoji; Shiraiishi, Katsuzo; Uemura Mikio. Ultrafine Refractory Metal Particles Produced by Hybrid Plasma Process[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 1992, 56(4): 64 - 471.
- 王炳根. 用羟基法制取钼(钨)粉[J]. 中国铝业, 1994, 18(3): 7 - 9.
- 程起林等. 微波等离子体法制备纳米钼粉[J]. 华东理工大学学报, 1998, 24(6): 731 - 735.
- S. Morooka, A. Kobata, T. Yasutake, K. Ikemizu and Y. Kato, Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1987, 13: 485.
- Binghai Liu, Hongchen Gu, Qilin Chen. Preparation of Nanosized Mo Powder by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Method[J]. Materials Chemistry and Physics, 1999, 59: 204 - 209.
- Shibata, koji, Tsuchida, Kiyoshi, Kato, Akio. Preparation of Ultrafine Molybdenum Powder by Vapor Phase Reaction of the MoO₅ - H₂ System[J]. Journal of the Less - common Metals, 1990, 157: L5 - L10.
- Bin Yang, et al. 超细钼粉的活化还原制备方法[J]. 钨钼材料, 1994, 2: 30 - 32.
- 张立德, 牟季美. 纳米材料[M]. 辽宁科技出版社, 1994: 9 - 10.
- Jiang Weihua, et al. Pulsed wire discharge for nanosize powder synthesis. IEEE Transactions on Plasma Science, 1998, 26(5): 1498 - 1501.
- 杨敏陔, 李舜兰. 钼科技进步发展研究[J]. 中国铝业, 1996, 20(6).
- S. D. De la Torre, et al. Nickel - molybdenum Catalysts Fabricated by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering[J]. Materials Science Engineering, 2000, A276: 226 - 235.
- Atzmon M. Phys Rev Lett[J]. 1990, 64: 487.
- Chakurov Chr, Rusanov V, Koichev J. J Solid State Chem [J]. 1987, 71: 522.
- Liu L, Padella F. et al. Acta Metall Mater [M]. 1995, 43(1): 3755.
- Yen B K, Aizawa T, Kihara J. Mater Sci Eng [J]. 1996, A220: 8.

(上接第 31 页)

- Materials Science and Engineering. 1999, A261: 6 - 15.
- Westwood A. R. C, Metall [M]. Tran. , 1988; 19A: 749.
- Castro R. G, Smith R. W. , Rollett A. D. et al. , Material Science and Engineering [J]. 1992, A155: 101.
- Patanker S N, Xiao S - Q. et al. Materila Sci Eng [J]. 1992, A155: 75.

- Atzmon M. Phys Rev Lett [J]. 1990, 64: 487.
- Chakurov Chr, Rusanov V, Koichev J. J Solid State Chem [J]. 1987, 71: 522.
- Liu L, Padella F. et al. Acta Metall Mater [M]. 1995, 43(1): 3755.
- Yen B K, Aizawa T, Kihara J. Mater Sci Eng [J]. 1996, A220: 8.