

喷雾干燥法制备钼合金微粉的研究

操齐高¹, 赵盘巢¹, 戎 万¹, 易 伟²

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650000)

摘 要: 钼合金的制备广泛采用原料粉末混匀、坯料压制、烧结成型的粉末冶金方法, 因此原料粉末的纯度、混合的均匀程度、粉末粒径和形貌对钼合金制品的性能有重要影响。本实验采用溶液喷雾干燥法制备前驱体粉末, 再将前驱体粉末在氢气气氛下进行高温还原制备钼钨合金粉和钼钨镍复合粉, 研究了喷雾干燥工艺参数(溶液浓度、进料速度、干燥温度等)和还原热处理工艺参数(还原气氛、温度、时间等)对钼合金微粉粒径、成分和形貌的影响, 此外还分析了钼钨合金化和钼钨镍复合粉钎焊性能。结果表明, 采用溶液喷雾干燥结合还原热处理工艺, 可获得粒径 0.5~3 μm 的球形钼钨固溶体合金粉和 0.5~2 μm 的球形钼钨镍复合粉, 且钼钨镍复合粉在钼板上钎焊时具有优异的润湿性。

关键词: 钼合金; 喷雾干燥; 微米级; 合金粉

中图分类号: TG146.4⁺12

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3627-06

钼合金具有较高的硬度和高温强度, 良好的导热、导电性, 低的热膨胀系数, 优异的耐磨、抗腐蚀性, 广泛应用于航天航空、能源化工、电子信息、国防军工等领域^[1-3]。其制备广泛采用原料粉末混匀、坯料压制、烧结成型的粉末冶金方法^[4-8]。因此原料粉末纯度、混合的均匀程度、粉末粒径、分散性、粉末形貌等对钼合金制品的性能有重要影响^[9-12]。在传统的粉末冶金过程中, 大多采用单质钼金属粉与其他单质金属粉末或非金属粉末进行混合后压制, 再烧结成型。而在粉末混合过程中, 容易造成外来杂质污染、混合不均匀、金属粉末氧化、粉末形貌被破坏等不利影响。

喷雾干燥技术是将溶液在高速气流作用下破碎成细小的液滴, 液滴同时被迅速蒸发干燥结晶, 从而得到超细粉末的一种方法^[13]。在制备难熔金属及其合金粉末时, 对喷雾干燥获得的前驱体超细粉进行高温氢气还原即可获得所需金属或合金粉末^[14-16]。由于是在溶液中对金属盐原料进行混合, 其均匀程度可以认为是原子级的, 并且溶液的雾化与干燥几乎是同时进行的, 因此可以获得元素分布高度均匀的前驱体粉, 粉末球形度高、粒径分布均匀^[17]。前驱体粉末在进行氢气还原时, 通过控制还原热处理的工艺参数可以保持粉末形貌和粒径, 并且能够在较低的温度下实现难熔金属的合金化。该方法在制备难熔金属粉末方面具有

工艺简单, 操作温度低, 粉末粒径分布均匀, 分散性好, 活性高等优点, 其研究之势方兴未艾^[18,19]。

本实验采用溶液喷雾干燥法制备前驱体粉末, 再将前驱体粉末在氢气气氛下进行高温还原制备钼钨合金粉和钼钨镍复合粉。通过调整喷雾干燥工艺参数(溶液浓度、进料速度、干燥温度等)和还原热处理工艺参数(还原气氛、温度、时间等), 获得了粒径 0.5~3 μm 的球形钼钨(质量比 1:1)固溶体合金粉和 0.5~2 μm 的钼钨镍(质量比 11:8:1)复合粉。该方法制备的钼钨合金粉末, 其成分比例易调、形貌可控, 钼、钨金属元素形成了均质固溶体, 为制备各种成分比例的钼钨合金提供了高质量的原料粉末; 制备的钼钨镍复合粉钎焊性能良好, 是一种可满足钨、钼及其合金电真空器件高温钎焊的备选焊料。

1 实 验

1.1 Mo-W 合金粉末的制备

以仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和仲钨酸铵 $[(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}\cdot n\text{H}_2\text{O}]$ ($n=4, 6, 10$; 本实验 $n=6$) 为原料, 分别取一定质量(W、Mo 质量比为 1:1)的仲钼酸铵、仲钨酸铵溶于去离子水, 调整溶液浓度至 0.01 mol/L (W+Mo 的总摩尔量), 并用超声分散机超声加热分散, 使其中 W、Mo 离子混合均匀。

收稿日期: 2019-11-13

基金项目: 陕西省青年科技新星项目(2018KJXX-055); 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题(SK1-SPM-2018011)

作者简介: 操齐高, 男, 1982 年生, 博士, 教授级高级工程师, 西北有色金属研究院电子材料研究所, 陕西 西安 710016, 电话: 029-86224473, E-mail: caoqigao@c-nin.com

采用气流式雾化机对上述混合溶液进行喷雾干燥,干燥温度为 180 °C、溶液进料速度为 200 mL/h、分散压力为 0.3~0.4 MPa,得到含 Mo、W 的前驱体混合物粉末。

然后,将雾化干燥获得的前驱体混合粉末在氢气气氛下还原,所用设备为程序控温管式气氛炉。通入纯氢作为还原气,以 15 °C/min 的速度升温至 650 °C,保温 0.5 h,再以 10 °C/min 的速度升温至 800 °C,保温 2 h 后随炉冷却,得到 Mo-W 合金粉末。

1.2 Mo-Ru-Ni 复合粉末的制备

目标合金的质量比组成为(MoRu42)95Ni5,以氯化镍($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、仲钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和三氯化钌($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)为原料,将其按 8.81%、42.91%和 48.28%的质量比配置成混合溶液,调整混合溶液的浓度至 25 g/L (Mo+Ru+Ni 的总质量),并用超声分散机超声加热分散,使其中的 Mo、Ru、Ni 离子混合均匀。

采用气流式雾化机对上述混合溶液进行喷雾干燥,干燥温度为 200 °C、溶液进料速度为 200 mL/h、分散压力为 0.3~0.4 MPa,得到含 Mo-Ru-Ni 的前驱体混合物粉末。

然后,将雾化干燥获得的前驱体混合粉末在氢气气氛下还原,所用设备为程序控温管式气氛炉。通入纯氢作为还原气,以 3 °C/min 的升温速率由室温加热至 450 °C 保温 0.5 h,再以 10 °C/min 的升温速率加热至 800 °C,保温 2 h,得到 Mo-Ru-Ni 复合粉。

实验原料:仲钼酸铵、仲钨酸铵优级纯(泰州市贝斯特钼制品有限公司),三氯化钌(西安瑞鑫科金属材料有限责任公司)、氯化镍优级纯(广东光华科技股份有限公司)、去离子水(自制),氢气(陕西兴平特种气体公司)。实验主要设备:雾化干燥机(上海那艾精密仪器有限公司小型喷雾干燥机)、氢气管式炉(合肥科晶材料技术有限公司)、气氛保护高温炉(西部金属材料股份有限公司)。

分析检测设备:JSM-6300 扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司,SEM),3014Z 型 X 射线衍射分析仪(日本理学,XRD)。

2 结果和讨论

2.1 Mo-W 合金粉末

图 1 所示为喷雾干燥所得 Mo-W 合金前驱体粉末的微观形貌。由图 1 可以看出,所得前驱体粉末多为微米级的球形粉末,表面有明显的陨石型凹坑。混合溶液在高压高速气流的作用下破碎为微小液滴,微小的液滴由于半径非常小、传热速率又非常大,在干燥

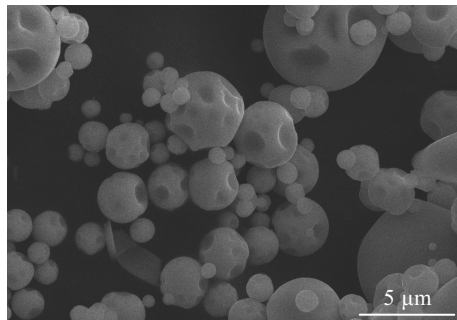


图 1 喷雾干燥所得 Mo-W 合金前驱体粉末的微观形貌

Fig.1 Micro morphology of Mo-W alloy precursor powder by spray drying

室内瞬间(毫秒级)干燥,溶液挥发溶质析出形成球形混合物粉末。由于液滴是由表及里干燥的,粒径的大小分布符合正态分布,且颗粒物在飞行过程中会发生相互碰撞,因此大颗粒在没有完全干燥时表面受到其他颗粒物的碰撞就会形成陨石坑。

图 2 所示为前驱体粉末在氮气气氛下,650 °C 煅烧 2 h 后的微观形貌。由图 2 可以看出,煅烧后的粉末表面有很多片状结构。这是由于在 650 °C 的煅烧温度下,仲钼酸铵和仲钨酸铵发生了脱水 and 分解。在分解过程中,会产生大量的钼、钨中间氧化物,而这些氧化物中有的熔点低于 650 °C,因此尺寸较大的粉末颗粒就会部分被熔化、小的颗粒甚至完全熔化,前驱体粉末的形貌被破坏,重新结晶产生了许多片层状、条状的中间产物。再进行 800 °C 氢气还原也无法得到所需的球形 Mo-W 合金粉,而是仍然维持了第一次惰性气氛煅烧后的形貌,如图 3 所示。

通过分析认为,升温过程一直采用氢气气氛,并且在前期粉末分解初期进行表面还原,可以固定颗

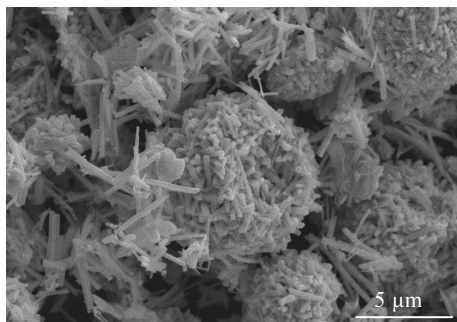


图 2 一次氮气气氛煅烧后 Mo-W 合金前驱体粉末的微观形貌

Fig.2 Micro morphology of Mo-W alloy precursor powder after the first calcination in nitrogen atmosphere

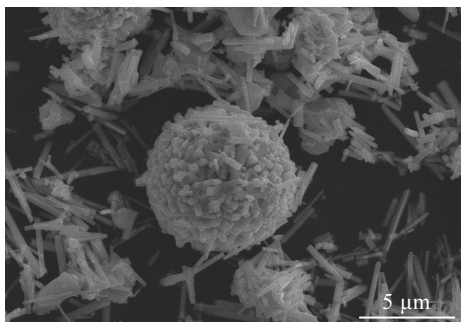


图 3 二次氢气还原的 Mo-W 合金前驱体粉末

Fig.3 Micro morphology of Mo-W alloy precursor powder after the second reduction in pure hydrogen atmosphere

粒的外观形貌, 然后再通过高温氢气二次还原使颗粒内部氧化物彻底被还原, 有望获得球形合金粉末。因此, 调整氢气还原热处理工艺为 650 °C 保温 30 min, 然后再连续升温至 800 °C 并保温 2 h, 获得的 Mo-W 合金粉末微观形貌如图 4 所示。由图 4 可以看出, 合金粉末颗粒完整, 球形度较好, 粒径分布在 0.5~3 μm 之间。图 5 所示为二段氢还原所得 Mo-W 合金粉末的 XRD 图谱。图谱中只有 Mo-W 固溶体相的衍射峰, 未见其他杂质衍射峰。这表明, 采用二段连续的氢气还原, 可以使喷雾干燥获得的前驱体粉末基本维持形貌不变, 即一段 650 °C 氢还原迅速使前驱体表面发生还原反应以避免形成低熔点中间氧化物态, 使粉末颗粒表面保持球形; 二段 800 °C 还原使颗粒内部完全转化成金属并合金化, 形成了完全的固溶体。

2.2 Mo-Ru-Ni 复合粉末

图 6 所示为 Mo-Ru 二元合金相图。可以看出 MoRu42 (Ru 的质量分数为 42%) 是共晶合金, 其熔点在 1915~1955 °C 之间。为了降低其熔点, 同时保持

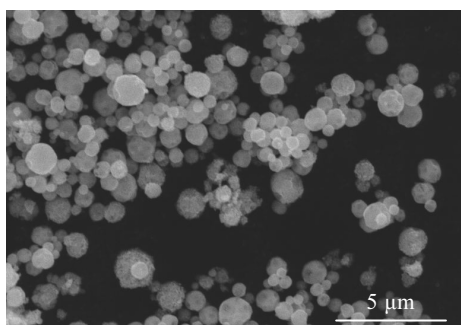


图 4 二段氢气还原所得 Mo-W 合金粉末

Fig.4 Micro morphology of Mo-W alloy powder after twice reduction in pure hydrogen atmosphere

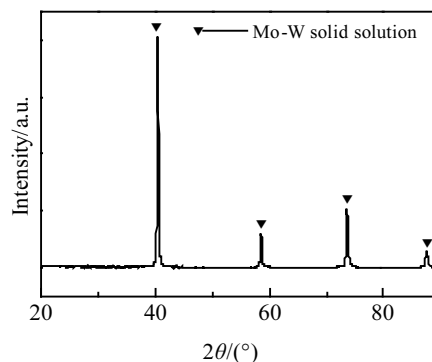


图 5 Mo-W 合金粉末的 XRD 图谱

Fig.5 XRD pattern of Mo-W alloy powder

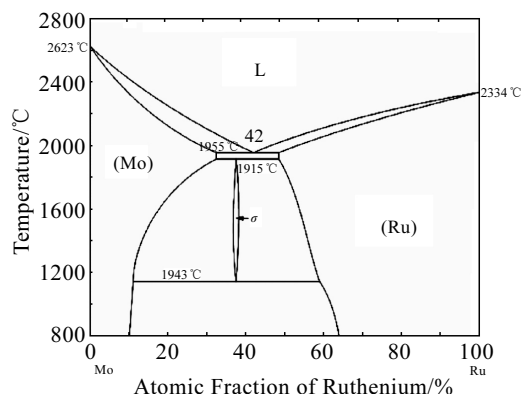


图 6 Mo-Ru 二元合金相图

Fig.6 Phase diagram of Mo-Ru binary alloy

其高真空下的钎焊性能, 设计在共晶合金的基础上加入 5% 质量分数的镍, 使其熔点降低, 更符合使用要求。

图 7a 和 7b 所示为 Mo-Ru-Ni 三元体系混合溶液通过喷雾干燥所得前驱体粉末的低倍和高倍微观形貌照片。由图 7 可以看出, 粉末粒径在 0.5~5 μm 之间, 呈规则球形、分散均匀、无裂纹和凹坑。这是由于, 该体系溶质浓度相对较高、干燥过程较快, 从溶液雾化成液滴到溶质析出形成固体颗粒的过程非常迅速, 在颗粒发生碰撞前已经形成干燥、密实的球形固体粉末, 使得在后续碰撞过程中很难发生变形, 因此获得了形貌完整的球形固体前驱体粉末。

将 Mo-Ru-Ni 三元混合物前驱体粉末在氮气气氛, 405 °C 下煅烧 2 h, 所得粉末的微观形貌如图 8a 和 8b 所示。可以看出, 部分较微小的球形颗粒发生了破碎和重结晶, 大颗粒发生了失水和分解, 粉末粒径分布范围较大。在分解和气体逸出过程中, 球形的颗粒表面形成了大量的孔洞, 但仍然维持了较好的球形完整度。

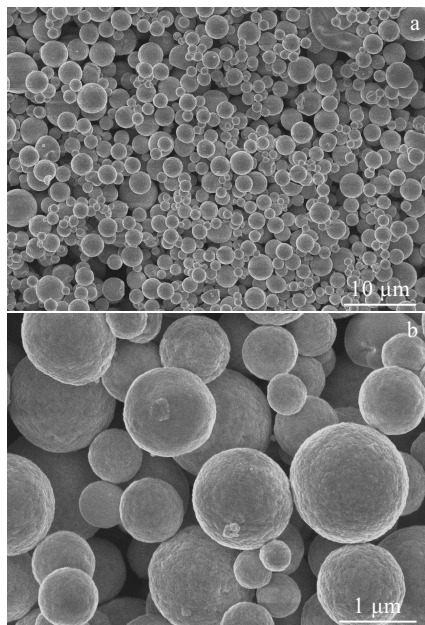


图 7 Mo-Ru-Ni 溶液雾化干燥所得前驱体粉末

Fig.7 Micro morphologies of Mo-Ru-Ni precursor powder by spray drying

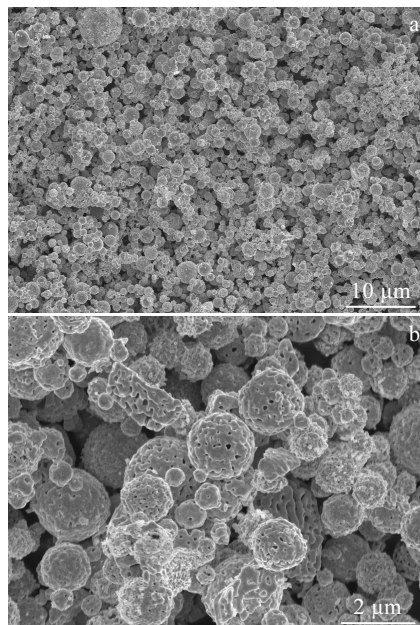


图 9 二段氢气还原所得 Mo-Ru-Ni 复合粉末

Fig.9 Micro morphologies of Mo-Ru-Ni composite powder after twice reduction in pure hydrogen atmosphere

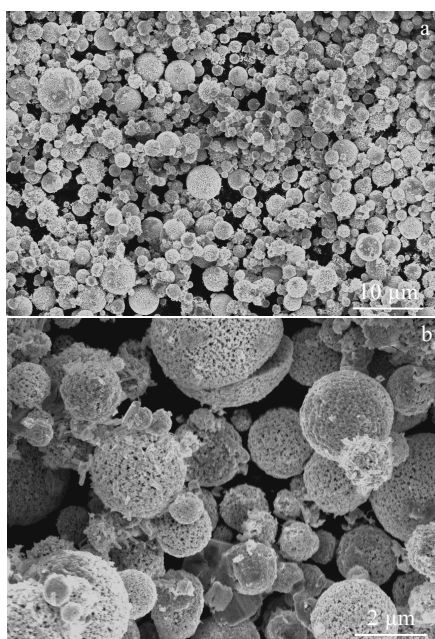


图 8 Mo-Ru-Ni 前驱体在氮气气氛煅烧后的粉末

Fig.8 Micro morphologies of Mo-Ru-Ni precursor powder after the calcination in nitrogen atmosphere

参照制备 Mo-W 合金粉的二段氢气还原方法, 获得了 Mo-Ru-Ni 三元金属复合粉末, 其低倍和高倍的微观形貌如图 9a 和 9b 所示。由图 9 可以看出, 粉末

粒径在 $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ 之间, 大部分为球形颗粒, 少部分颗粒发生了团聚和破碎, 颗粒表面有明显的分解和气体逸出形成的孔洞。图 10 所示为还原后所得粉末的 XRD 图谱。通过分析发现, Mo-Ru-Ni 三元合金粉末是由 RuMo、MoNi 两种固溶体混合而成, 是一种三元两相复合粉末。

对 Mo-Ru-Ni 三元复合粉的熔点进行了测试, 由于缺乏高熔点分析测试设备, 因此其试验在气氛保护高温炉中进行。将 Mo-Ru-Ni 复合粉压片之后置于光滑洁净的钼片上, 在惰性气氛保护下进行高温钎焊试验, 结果如图 11 所示。图 11 中 a、b 区域分别是 1820

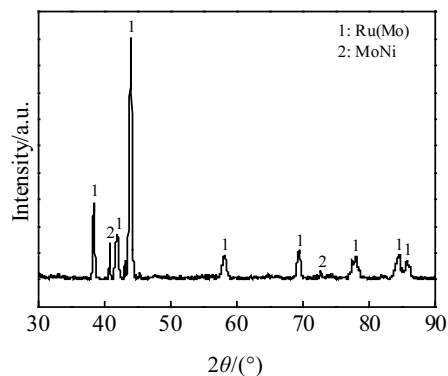


图 10 Mo-Ru-Ni 复合粉的 XRD 图谱

Fig.10 XRD pattern of Mo-Ru-Ni composite powder

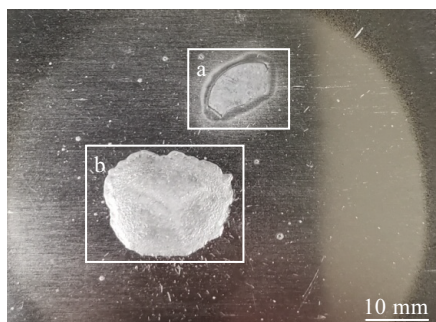


图 11 Mo-Ru-Ni 复合粉在钼片上的润湿性

Fig.11 Wettability of Mo-Ru-Ni composite powder on molybdenum sheet

和 1850 °C 条件下保温 10 min 时 Mo-Ru-Ni 三元复合粉在钼片上的熔化和润湿情况。结果表明, 其熔点在 1820~1850 °C 之间。1820 °C 时粉末未发生熔化, 1850 °C 时粉末完全熔化并且在钼片上有很好的润湿性, 未见有溅散现象和其他夹杂。因此本研究制备的 Mo-Ru-Ni 三元复合粉是一种高洁净、润湿性好的高温钎焊料, 根据相似相容原理, 预测其可以用来钎焊难熔金属材料。

3 结 论

1) 采用溶液喷雾干燥法制备仲钼酸铵和仲钨酸铵前驱体混合物粉末, 再将前驱体粉末在氢气气氛下进行高温还原, 可以获得组成和成分可调、粒径可控的球形微米 Mo-W 合金粉末。

2) 通过采用优化的喷雾干燥工艺参数和还原热处理工艺参数, 获得了粒径 0.5~3 μm 的球形 Mo-W 固溶体合金粉。

3) 制备的 Mo-Ru-Ni 三元复合粉粒径分布范围为 0.5~2 μm, 其熔点在 1820~1850 °C 之间, 是一种高洁净、润湿性好的高温钎焊料, 可以用来钎焊难熔金属材料。

参考文献 References

[1] Ciulik J. *Journal of Metals*[J], 2009, 61(7): 60
 [2] Wang Donghui(王东辉), Yuan Xiaobo(袁晓波), Li Zhongkui(李中奎). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2006, 25(12): 1
 [3] Fu Xiaoming(傅小明). *China Molybdenum Industry*(中国钼

业)[J], 2010, 34(6): 37

[4] Qiao Zhiyu(乔芝郁). *The Second Volume of the Rare Metal Manual*(稀有金属手册下)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008
 [5] Liu Guoxi(刘国玺), Gu Mingjun(顾明俊), Han Jianfeng(韩剑锋) et al. *Materials Reports: Nano and New Materials Album*(材料导报: 纳米与新材料专辑)[J], 2011, 25(18): 143
 [6] Lin Xiaoqin(林小芹), He Yuehui(贺跃辉), Wang Zhengwei(王政伟) et al. *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2003, 27(1): 39
 [7] Chen Yanfang(陈艳芳), Xie Jingpei(谢敬佩), Wang Aiqin(王爱琴) et al. *Powder Metallurgy Technology*(粉末冶金技术)[J], 2018, 36(5): 393
 [8] Zhao Hu(赵虎). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2015, 39(4): 53
 [9] Liu Caili(刘彩利), Zhao Yongqing(赵永庆), Tian Guangmin(田广民) et al. *Materials China*(中国材料进展)[J], 2015, 34(2): 163
 [10] Xi Sha(席莎), Cao Weicheng(曹维成), Zhang Xiao(张晓) et al. *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2017, 41(1): 42
 [11] Shi Zhenqi(史振琦), Huang Xiaoling(黄晓玲), Liu Tao(刘涛). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2018, 42(4): 53
 [12] Wang Yinting(王引婷), Liu Renzhi(刘仁智). *China Molybdenum Industry*(中国钼业)[J], 2008, 32(5): 40
 [13] Ishwarya S P, Anandharamakrishnan C, Stapley A G F. *Spray Freeze Drying*[M]. New York: John Wiley & Sons. Ltd, 2017
 [14] Cui Yuntao(崔云涛), Wang Jinshu(王金淑), Liu Wei(刘伟) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(3): 507
 [15] Fan Jinglian(范景莲), Liu Tao(刘涛), Tian Jiamin(田家敏) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(11): 1919
 [16] Shi X, Yang H, Wang S et al. *Materials Chemistry & Physics* [J], 2007, 104(2): 235
 [17] Vehring R, Foss W R, Lechuga-Ballesteros D. *Journal of Aerosol Science*[J], 2007, 38(7): 728
 [18] Nandiyanto A B D, Okuyama K. *Advanced Powder Technology*[J], 2011, 22(1): 1
 [19] Osi A, Nandiyanto A B D, Takashi O et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(5): 3009

Preparation of Molybdenum Alloy Micropowder via Spray Drying

Cao Qigao¹, Zhao Panchao¹, Rong Wan¹, Yi Wei²

(1. Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650000, China)

Abstract: The powder metallurgy method of raw material powder mixing, billet pressing and sintering molding is widely used in the preparation of molybdenum alloys. Therefore, the purity, uniformity, powder size and morphology of the raw material powder have an important influence on the properties of the molybdenum alloy product. In this paper, the precursor powder was prepared by solution spray drying, and the precursor powder was reduced to molybdenum-tungsten alloy powder or molybdenum-ruthenium-nickel composite powder by high temperature reduction under hydrogen atmosphere. The effects of the spray drying process parameters (solution concentration, feed rate, drying temperature, etc.) and reduction heat treatment process parameters (reduction atmosphere, temperature, time, etc.) on the particle size, composition and morphology of molybdenum alloy micropowder were studied. Furthermore, the brazing property of molybdenum-ruthenium-nickel composite powder was analyzed. The result shows that spherical molybdenum-tungsten solid solution alloy powder with the particle size of 0.5~3 μm and spherical molybdenum-ruthenium-nickel composite powder with the particle size of 0.5~2 μm can be obtained by solution spray drying combined with reduction heat treatment. Molybdenum-ruthenium-nickel composite powder has excellent wettability when it is brazed on molybdenum plate.

Key words: molybdenum alloy; spray drying; micron; alloy powder

Corresponding author: Yi Wei, Professor, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650000, P. R. China, Tel: 0086-871-68328383, E-mail: yiwei@ipm.com.cn