

برای نیازهای درخشان "مولیبدن"

مدیریت آموزش، پژوهش و فناوری ایمیدرو

نام مولیبدنیم Molybdenum از واژه یونانی (Molybdos) به معنی شیشه سرب گرفته شده است. زیرا مولیبدنیم به صورت آزاد در طبیعت یافت نمی‌شود. فراوانی مولیبدنیم در پوسته زمین ۰.۰۰۷٪ می‌باشد. عنصر مولیبدن، دومین عضو گروه ۶ جدول تناوبی است. مولیبدن اغلب در طبیعت به صورت کانی مولیبدنیت، MoS_2 ، و در رگه های سنگی کوارتز یافت می‌شود. اولین کاربرد صنعتی این عنصر به عنوان افزودنی به فولاد بوده است. فولادهای مولیبدن دار از چقرمگی و استحکام عالی در دماهای بالا برخوردار بوده و در دوره جنگ جهانی اول، برای ساخت زره تانک و موتور هواپیما مورد استفاده قرار می‌گرفتند.



شکل ۱- عنصر مولیبدن

این عنصر در سال ۱۷۷۸ توسط Carl Wilhelm Scheele دانشمند سوئدی کشف شد اما تا چند سال پس از آن، مولیبدنیت تنها در حد آزمایشگاهی کار می شد. نخستین کاربرد اصلی مولیبدن در جنگ جهانی اول بود. در آن زمان مولیبدن به فولاد افزوده می شد و نتیجه آن تولید فولادهای مقاوم در حرارت های بالا بود که در زره پوش ها و موتور هواپیماها استفاده می شد.

اصلی ترین منبع مولیبدنیت در قرن ۱۹ معدن knaben در نروژ بود. در این معدن مولیبدنیت به طور دستی تغلیظ می شد. هم زمان با جنگ جهانی اول تقاضای مولیبدن افزایش یافت و رشد سریع معدن کلیماکس نمی توانست به تنهایی نیاز جنگ را برآورده سازد. در آن زمان فرایند فلوتاسیون کفی جهت تغلیظ کانه ها جایگزین روش های دستی شده بود.

اگر چه به علت ناگهان معدن کلیماکس پس از جنگ جهانی اول بسته شد اما این معدن در سال ۱۹۲۴ پس از توسعه کاربردهای زمان صلح مولیبدن، به ویژه در صنعت خودرو، بازگشایی شد. تقاضا جهت مولیبدن با توسعه کاربردهای جدید شیمیایی و متالورژیک این عنصر، که بیشتر توسط تحقیقات شرکت مولیبدن کلیماکس انجام می شد، به طور پیوسته رشد نمود.

در سال ۱۹۳۳ شرکت آناکوندا Anaconda در شعبه Cananea در مکزیکو فرآیندی را جهت فلوتاسیون انتخابی مولیبدنیت از کانه های پورفیری مس توسعه داد. شرکت مس Kennecott بلافاصله در معدن یوتا از این روش استفاده نمود. این تکنولوژی سپس تا شیلی گسترش یافت و در معادن ال تینینته El Teniente (مربوط به شرکت Kennecott) و چوکی کوماتا (متعلق به شرکت آناکوندا) استفاده گردید. بدین ترتیب عصر تولید مولیبدن بعنوان محصول فرعی مس آغاز گردید.

در طول جنگ جهانی دوم ایالات متحده در حدود ۹۰ درصد مولیبدن مصرفی دنیا را تأمین می نمود. بیشتر مولیبدن در حین این سال ها از معدن کلیماکس در توازن یا معادن یوتا (شرکت Kennecott) و کواستا (شرکت Molycorp) به دست می آید. سایر کشورهای بزرگ تولید کننده مولیبدن شیلی، مکزیک و نروژ بودند.

شرکت مولیبدن کلیماکس با گشایش معدن هندرسون (نزدیک امپایر در کلرادو) در سال ۱۹۷۶ ظرفیت خود را دو برابر کرده و در دهه ۱۹۸۰ به بزرگترین تولید کننده جهان غرب بدل گشت. تولید مکزیک و نروژ همچنان ناچیز بود، اما تولید جانبی ارزان تر مولیبدن در شیلی و ایالات متحده رشد یافت و معدن Endako و سایر معادن کانادا شروع به تولید مولیبدن نمودند. در سال ۱۹۷۷ تولید جهانی مولیبدن از مرز ۱۰۶×۲۰۰ گذشت. در طول سال های پایانی دهه ۱۹۷۰ قیمت بالای مولیبدن شرکت ها را به گشایش معادن جدید و توسعه فناوری های تولید جانبی مولیبدن ترغیب نمود.

تولید جانبی مولیبدن تنها توان اقتصادی در تجارت مولیبدن بود. در این سالها شرکت مولیبدن کلیماکس معادن زیرزمینی خود را در کلیماکس تعطیل نمود اما این شرکت همچنان به همراه معدن هندرسون و معدن روباز کانه کلیماکس قبرس و چهار معدن دیگر بزرگترین تولید کنندگان مولیبدن بودند. سایر تولیدکننده های مهم از جهان غرب عبارت بودند از چوکی کوماتای شیلی (متعلق به شرکت codelco)، معدن انداکو (متعلق به placer) در کانادا، معدن لاکاریداد در مکزیکو و معادن Toquepala و cuajone در پرو.

در سال ۱۷۷۸، Carl Wilhelm Scheele قادر به تشخیص و جداسازی مولیبدن از گرانیات و سرب و بالاخره جدا سازی اکسیژن از مولیبدنیت MnO_2 شد. در سال ۱۷۸۲، Hjelm قادر به جداسازی و استخراج ناخالص فلز به وسیله احیای اکسید با کربن شد.

پس از آن یک شرکت فرانسوی به نام Schneider و همکاران، سعی کردند که مولیبدن را به عنوان یک عامل آلیاژی در صفحه پوششی به همراه خواص مفید آن ثبت کنند.

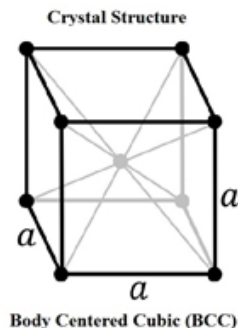


شکل ۲- استفاده از مولیبدن-تنگستن برای تولید LED

خواص فیزیکی

عنصر مولیبدن، دومین عضو گروه ۶ جدول تناوبی است. مولیبدن به عنوان یک عنصر واسطه می تواند ظرفیت ۲، ۳، ۴، ۵، یا ۶ داشته باشد. این عنصر، یک جامد سفید-نقره ای براق با خواص معمول فلزی است. این فلز در حالت پودری به رنگ خاکستری مات بوده و ساختار کریستالی bcc دارد. خواص فیزیکی مولیبدن تا حد زیادی به روش تولید و عملیات های بعدی انجام گرفته روی

آن بستگی دارد. نقطه ذوب مولیبدن، 2617°C ، مقاومت الکتریکی در دمای اتاق $5.7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ، و مدول یانگ آن 324.8 GPa است.



شکل ۳- ساختار کریستالی مکعبی مرکزدار مولیبدن

خواص شیمیایی

مولیبدن براقیت خود را در مجاور هوا تقریباً تا ابد حفظ می کند، مخصوصاً اگر به شکل سیم های نازک ساخته شده باشد. اکسیداسیون، و بخصوص اکسیداسیون الکترولیزی، سبب غیر فعال شدن (پسیو شدن) آن گردیده و واکنش دهی شیمیایی خود را از دست خواهد داد. حرارت دهی طولانی در هوا و دمای زیر 600°C باعث تشکیل یک پوشش تری اکسیدی روی سطح فلز می شود. در دمای 600°C ، این لایه اکسیدی تصعید شده و در نتیجه، اکسیداسیون فلز به سرعت اتفاق خواهد افتاد. مولیبدن در مجاورت اکسیژن و محدوده دمایی $500-600^{\circ}\text{C}$ می سوزد. اکسیداسیون فلز توسط بخار، آرام است، در سرما با فلور و در گرما با برم واکنش می دهد. اسیدهای رقیق و اسید هیدروکلریک غلیظ تأثیر بسیار کمی بر فلز دارند. اسید نیتریک با غلظت متوسط، مولیبدن را در خود حل می کند، اما اگر غلظت اسید زیاد باشد، سطح فلز به سرعت غیر فعال شده و واکنش دهی متوقف می گردد. مولیبدن در مخلوطی از اسیدهای نیتریک و هیدروفلوریک غلیظ حل می شود. تماس فلز با محلول های قلیایی، بی اثر بوده و هیدروکسیدهای فلزی- قلیایی مذاب نیز تأثیر ناچیزی بر مولیبدن دارند. اما نمک های اکسیدکننده مذاب، مانند پراکسید سدیم، پرکلرات یا نیترات سدیم یا پتاسیم، فلز را به سرعت در خود حل می کنند.

حرارت دهی مولیبدن در مجاورت کربن، بور، نیتروژن، و سیلیسیم، سبب واکنش دهی و تشکیل انواع ترکیبات آلیاژی می گردد. مولیبدن همراه با انواع کاتالیست ها، و مخصوصاً در کنار کبالت، در گوگردزدایی نفت کاربرد دارد. این عنصر از نظر بیولوژیکی، یک فلز فعال بوده و در عملکرد آنزیم ها برای احیای نیتریدها و نیتروژن به آمونیاک نقش دارد.

منابع و ماده خام

فراوانی مولیبدن در پوسته زمین حدود 10^{-4} درصد و عمدتاً به صورت مولیبدنیت است. مقادیر کمی از این عنصر نیز همراه با فلزات دیگری که خواص شیمیایی مشابهی با آن دارند یافت می‌شود. کانی وولفنیت ($PbMoO_4$) در ذخایر اکسید شده سرب سولفیدی وجود دارد. پوولیت $[Ca(Mo,W)O_4]$ یک مولیبدات کلسیم است که به عنوان نوعی مولیبدنیت در ذخایر کانی تنگستنی اسکیلیت ($CaWO_4$) تشکیل می‌گردد. فریمولیدیت ($Fe_2Mo_3O_{12} \cdot 8H_2O$) محصول اکسیداسیون مولیبدنیت در حضور ترکیبات آهن (III) است. مولیبدنیت منبع اصلی مولیبدن به شمار می‌آید و در صورتی که میزان تقاضا برای این عنصر افزایش یابد، سایر کانی‌های مولیبدن‌دار نیز ممکن است در آینده از اهمیت صنعتی برخوردار شوند. سایر کانی‌های مولیبدن شامل آکرماتیت، بلونزیت، چپلاگیت، ائوزیت، ایلسمانیت، جردیسیت، کوئکلینیت، لیندگرنیت، و پاتریت هستند که از لحاظ تجاری مورد توجه قرار نگرفته‌اند.



شکل ۴- سنگ مولیبدنیت، منبع فلز مولیبدن

پنج نوع ذخیره طبیعی مولیبدن عبارتند از ذخایر پورفیری (porphyry) که در آنها سولفیدهای فلز در حجم عظیمی از سنگ‌های تغییر شکل یافته و شکسته شده وجود دارند؛ نواحی تماسی-متمورفیک که در آنها سنگ آهک سیلیکاتی در کنار گرانیت قرار گرفت است؛ رگه‌های کوارتز؛ پگماتیت‌ها (pegmatites)؛ و رسوبات بستری موجود در سنگ‌های ته نشین شده.

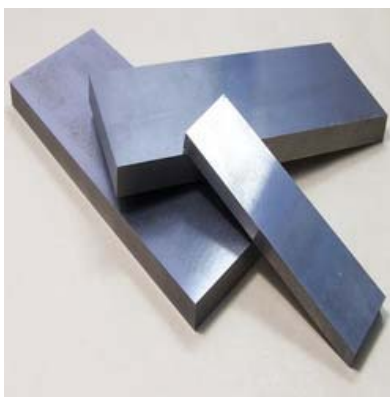
سه نوع اول، منشأ هیدروترمال داشته و تقریباً تمامی کانه‌های مولیبدنی استخراج شده را در بر می‌گیرند و دو نوع آخر، در حال حاضر از ارزش اقتصادی برخوردار نیستند. میانگین غلظت مولیبدنیت در ذخایر اولیه پورفیری بین ۰/۰۵ تا ۰/۲۵ درصد است. درصد مولیبدنیت در ذخایر ثانویه پورفیری مس-مولیبدن بسیار کمتر است (۰/۰۵ - ۰/۰۱ درصد) و به همین علت، کانه‌تها به عنوان محصول جانبی قابل بازیابی است.

استحصال صنعتی مولیبدن تقریباً به طور انحصاری از مولیبدنیت انجام می‌گیرد که به عنوان محصول اصلی معدن زیرزمینی یا روباز استخراج و تغلیظ شده و یا به صورت کنسانتره در حین فراوری کانه مس بازیابی می‌گردد. در این حالت، مولیبدنیت بسته به اهمیت اقتصادی آن در خروجی معدن، به عنوان محصول همراه یا محصول جانبی شناخته می‌شود. بازیابی مولیبدن از محلول‌های بدست آمده از شستشوی کانه اسکیلپت در تولید تنگستن نیز امکان پذیر است. منابع تأمین مولیبدن در کشورهای غربی به چهار دسته تقسیم پذیر است: حدود ۴۰٪ محصول اصلی معادن، ۵۵٪ محصول جانبی معادن مس و اسکیلپت، ۳٪ واردات از چین، و مولیبدن بازیابی شده از فراوری کاتالیست‌های مصرفی نفت.

مولیبدن به طور گسترده‌ای در تمام قاره‌ها، ولی معمولاً به مقدار کم، وجود دارد و بکارگیری تجهیزات استخراج، آسیاب و فراوری با ابعاد گسترده تنها در مناطقی که غنی از کانه مولیبدن هستند از نظر اقتصادی مقرون بصره است. بزرگ‌ترین معادن اولیه مولیبدن در کشورهای کانادا، مکزیک، چین، شوروی سابق و ایالات متحده وجود دارند. مولیبدن به عنوان محصول جانبی تولید مس در کشورهای کانادا، شیلی، ایران، مکزیک، گینه نو، پرو، فیلیپین و ایالات متحده استخراج می‌گردد. همچنین در کشور کره، مولیبدن به عنوان محصول جانبی از معدن تنگستن مورد بهره‌برداری قرار می‌گیرد.

کاربردها

کاربرد عمده مولیبدن به صورت یک عنصر آلیاژی در فولاد، آهن ریختگی، و سوپرآلیاژها با هدف افزایش سختی پذیری، استحکام، چقرمگی و مقاومت به خوردگی است. اولین کاربرد مولیبدن به صنعت لامپ سازی باز می‌گردد. اما امروزه کاربردهای متنوعی برای این ماده توسعه یافته است.



شکل ۵- استفاده از مولیبدن در آلیاژها به عنوان افزایش سختی پذیری و استحکام

مولیبیدن در ساخت کوره‌های دما بالا و تحت خلأ به عنوان المان‌های حرارتی، پوشش‌های محافظ تشعشعات حرارتی، و furnace ware بکار برده می‌شود. الکترودهای ذوب شیشه، تأسیسات مورد استفاده در تانک‌های تولید شیشه، و بوته‌های تولید تک کریستال فیروزه، نمونه‌هایی از کاربرد مولیبیدن در صنایع شیشه و سرامیک هستند. کاربرد این عنصر در تکنولوژی ریخته‌گری و فلزکاری به عنوان قالب در فورج کاری ایزوترمال، قالب‌های اکستروژن، قالب‌های ریخته‌گری تحت فشار، و تجهیزات گالوانیزه گرم است. همچنین مولیبیدن در فرایندهای پوشش‌دهی به صورت سیم اسپری، پودر اسپری، قایق‌های تبخیر، مواد اولیه فرایند اتم پرانی (sputtering) و اجزای تجهیزات تبخیر شیمیایی بخار مورد استفاده قرار می‌گیرد. کاربردهای هسته‌ای مولیبیدن در قطعات کوره و تجهیزات شارژ در زینتر UO_2 ، و رآکتورهای ذوب آزمایشی است، و به عنوان آندهای چرخان اشعه X و کولیماتورها در حوزه پزشکی نیز بکار برده می‌شوند.



شکل ۶- استفاده از مولیبیدن در ساخت کوره‌های دما بالا و خلأ

مولیبیدن در کاربردهای دما بالا با سوپرآلیاژهای پایه کبالت، نیکل، و آهن، سرامیک‌ها و سایر فلزات دیرگداز (تنگستن، تانتالوم و نایوبیوم) رقابت می‌کند. سوپرآلیاژها تا دمای $1200^{\circ}C$ قابل استفاده اند. مواد مولیبیدن دار، خصوصاً آلیاژهای سخت شده با کاربید و مولیبیدن دوپ شده با سیلیکات پتاسیم، مقاومت حرارتی و خواص خزشی تا دمای $1800^{\circ}C$ از خود نشان می‌دهند. البته باید ضعف مقاومت به اکسیداسیون را نیز مد نظر قرار داد. مواد مولیبیدنی، مقاومت به پارگی و داکتیلیته بالاتری نسبت به سرامیک‌ها داشته و از تانتالوم و نایوبیوم ارزان ترند. المان‌های حرارتی، محافظ تشعشعات حرارتی و furnace ware، در پرس داغ ایزواستاتیک، کوره‌های زینترینگ در صنعت سرامیک، و کوره‌های عملیات حرارتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. مولیبیدن به خوردگی توسط اغلب شیشه‌ها مقاوم است و بنابراین، به عنوان الکتروود در کوره‌های الکتریکی ذوب شیشه بکار

می‌رود. شیشه تولید شده در این کوره‌ها نسبت به کوره‌های سوختی کیفیت بهتری داشته و آسیب کمتری نیز به محیط زیست وارد می‌شود. بوته‌ها و قالب‌های شکل دهی کوارتز یا بوته‌های تولید تک کریستال‌های فیروزه باید در دماهای بالا تا 2100°C مقاوم باشند. نوار مولیبدنی در سیم‌های الکتریکی (مثلاً در لامپ‌های هالوژن) بکار می‌رود. به منظور ایجاد یک محفظه خلأ بسته، تیوب کوارتز دور نوار در دمای بالا (حدود 2100°C) فشرده می‌شود. مقاومت حرارتی بالای مولیبدن و ضریب انبساط حرارتی پایین، از جمله خواص مورد نیاز در چنین کاربردهایی هستند.



شکل ۷- استفاده از مولیبدن در ساخت سیم‌های الکتریکی

کاربردهای الکترونیکی یکی از منابع اصلی تقاضا برای قطعات مولیبدنی بوده و در آینده نیز خواهند بود. دیسک‌های مولیبدنی به عنوان سطوح پایه و سینک‌های حرارتی در ترانزیستورهای نیرو و یکسوسازهای (rectifiers) سیلیسیمی استفاده می‌شوند.



شکل ۸- استفاده از مولیبدن در ساخت نوارهای الکتریکی مورد استفاده در ترانزیستورها

مولیبدن یک ماده اولیه مهم در فرایند اسپاترینگ برای کاربردهای الکترونیکی به حساب می‌آید. یکی از کاربردهای اصلی آن در این حوزه، رسوب فیلم‌های MoSi_x با استفاده از سیلیسیم و

مولیبیدن فراخالص به عنوان مواد اولیه است. مدارهای کامل که از این فیلم ها استفاده می کنند ظرفیت پارازیتی کمی داشته و تأخیر ارسال سینگال بین اتصالات داخلی در آنها نیز پایین است. پوشش های مولیبدنی تولید شده توسط فرایند اسپری حرارتی، خواص لغزندگی فوق العاده ای داشته و از مقاومت سایشی بالایی برخوردارند. این پوشش ها بر روی قطعات ماشین، به خصوص قطعات موتور ماشین مانند رینگ های پیستون، حلقه های همگام ساز دنده (synchrorings) و چنگال های جعبه دنده، لایه نشانی می گردند.



شکل ۹- استفاده از مولیبیدن در پوشش ها بر روی قطعات ماشین

بیش از ۸۰ درصد آندهای چرخان اشعه X، که در حال حاضر در کاربردهای کلینیکی تشخیص بیماری ها مورد استفاده قرار می گیرند، از آلیاژهای مولیبیدن ساخته شده اند. بارگذاری با افزودن یک لایه رنیوم تنگستنی نازک روی بدنه مولیبیدن افزایش می یابد. تأثیر رنیوم بر داکتیلیته تنگستن مشابه تأثیر آن بر مولیبیدن است و حساسیت به ترک خوردگی ناشی از تنش حرارتی را کاهش می دهد. لحیم کردن یک دیسک گرافیتی ضخیم به پشت آن، ظرفیت حرارتی و تابشی آن را افزایش می دهد.

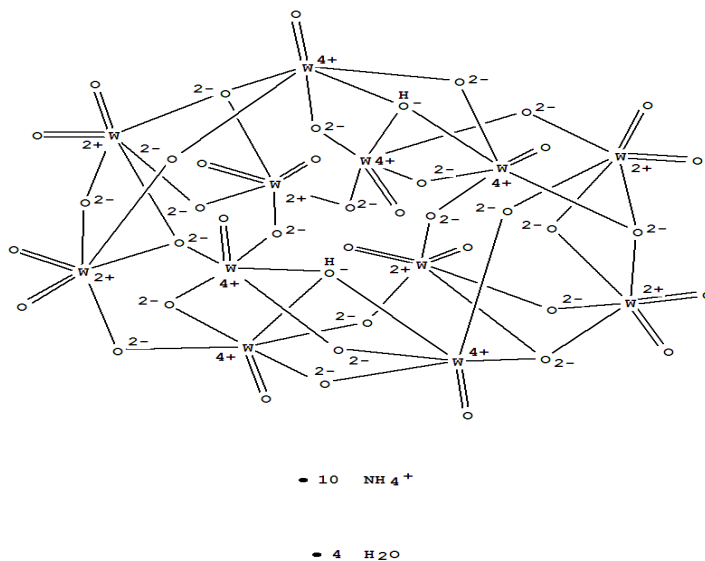
ترکیبات

مولیبیدن به عنوان یک عنصر واسطه ظرفیت های مختلفی داشته و کمپلکس ها و ترکیبات رنگی زیادی می سازد. یکی از خواص فوق العاده مولیبیدن، تنوع شیمیایی آن است: حالت اکسیدی ۲- تا ۶+، عدد کوئوردیناسیون ۴ تا ۸، و در نتیجه، استوکیومتری بسیار متغیری نیز دارد. امکان تشکیل ترکیباتی با بیشترین لیگاندهای اورگانیک و غیراورگانیک، با تمایل خاص به اتم های دونار کلر، اکسیژن، گوگرد و فلور، تشکیل ترکیبات دو هسته ای و چند هسته ای حاوی اکسیدهای پل شده (bridging) و لیگاندهای کلریدی و یا پیوندهای Mo-Mo.

مولیبدن به عنصر سوم گروه ۶، یعنی تنگستن، شباهت زیادی دارد، اما با عنصر گروه اول، کروم، متفاوت است. مولیبدات های (VI)، بر خلاف کرومات های (VI)، اکسیدکننده های قوی نیستند. ترکیبات مولیبدنی از نظر آکادمیک و کاربردهای تکنیکی به عنوان افزودنی های روانساز (کمپلکس های دی سولفید مولیبدن و گوگرد)، بازدارنده خوردگی، رنگدانه، متوقف کننده دود، و کاتالیست های ناهمگن (مولیبدات ها و تری اکسید مولیبدن)، مورد توجه قرار گرفته اند و به همین علت نیز تحقیقات در مورد این ترکیبات افزایش پیدا کرده است.

نقش اساسی مولیبدن در برخی متالوآزیم ها (نیتروژناس، ریداکتاز نیترات، اکسیداس زانتین) و مشکل سمی بودن مولیبدن در پستانداران نشخوارکننده، شاخه های پژوهشی جدید را در زمینه شیمی غیر اورگانیک و بیوشیمی مولیبدن به وجود آورده است. این حقیقت که ترکیبات مولیبدن برای انسان ها سمی نیستند سبب شده که این ترکیبات به عنوان جایگزینی برای ترکیبات فلزات سمی، مثل کروم در بازدارنده های خوردگی، یا آنتیمونی در خاموش کننده های شعله و دود، مد نظر قرار گیرند.

ترکیبات معمول مولیبدن (VI) شامل تری اکسیدها، MoO_3 ؛ مولیبدات سدیم، Na_2MoO_4 ؛ و هپتامولیبدات آمونیوم، $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ و $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ، هستند. این ترکیبات، مواد اولیه تولید سایر ترکیبات مولیبدنی بشمار می روند. درجات اکسیدی بالاتر (+۴ تا +۶) بیشتر شامل کاتیون های اکسو مولیبدنی، مانند MoO^{2+} ، $Mo_2O_4^{2+}$ ، $Mo_2O_3^{4+}$ ، MoO_3^{3+} و MoO_2^{2+} هستند. لیگاندهای اکسیدی ممکن است تنها به یک اتم مولیبدن (اکسید ترمینال) یا دو یا چند اتم مولیبدن (پل دار) متصل باشند. جانشینی یک یا چند لیگاند اکسیدی با سولفید می تواند کمپلکس ها و خوشه های مولیبدن- گوگردی زیادی بسازد.

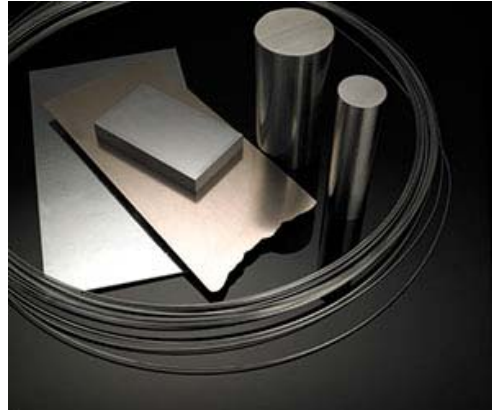


شکل ۱۰- یکی از ساختارهای ترکیب مولیبدنی

هالیدهای بالاتر، مثل هگزا فلورید مولیبدن، MoF_6 ، و پنتاکلرید مولیبدن، MoCl_5 ، کووالانس هستند. ترکیبات مولیبدن (II) و حالات اکسید یابین تر با لیگاندهای اشباع نشده و پیوندهای مولیبدن-مولیبدن پایدار می شوند، مثلاً در هگزا کربونیل مولیبدن، $\text{Mo}(\text{CO})_6$ و به وسیله مونوکسید کربن. ترکیبات دو یا چند هسته ای، مانند استات مولیبدن (II)، $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ ، و کلرید مولیبدن (II)، $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ ، نیز به همین ترتیب قابل پایدارسازی هستند.

آلیاژها

آلیاژسازی مولیبدن با نئوم، استحکام و داکتیلیته را بالا برده و بهبود داکتیلیته خصوصاً در آلیاژهای حاوی ۴۰-۵۰ درصد نئوم بسیار قابل توجه است. این آلیاژها از خواص جوشکاری عالی برخوردارند.



شکل ۱۱- آلیاژ مولیبدن-رنيوم

آلیاژهای مولیبدن- تنگستن در برابر روی مذاب بسیار مقاوم بوده و بنابراین در متالورژی روی برای ساخت مخزن، لوله، پمپ و همزن استفاده می‌شوند.



شکل ۱۲- استفاده آلیاژ مولیبدن-تنگستن در تولید لوله‌ها

تولید

کانه مولیبدن به دو روش زیرزمینی و روباز استخراج می‌شود. یک کانه مولیبدنی معمولی از نوع اولیه حاوی ۰/۲۵ - ۰/۰۵ درصد مولیبدن، و کانه ثانویه (کانه های پورفیری مس)، به طور متوسط حاوی ۱/۶ - ۰/۳ درصد مس و ۰/۰۵ - ۰/۰۱ درصد مولیبدن است. شناورسازی به عنوان تنها روش انحصاری سنگ معدن مولیبدنیت به شمار می‌رود که کانی را به یک کنسانتره تجاری مولیبدنیت

حاوی ۹۵-۹۰ درصد MoS_2 تبدیل می کند. باقیمانده کنسانتره را گانگ (پسماند کانه) تشکیل می دهد.



شکل ۱۳- تصویر گرافیکی فرآوری مولیبدن به روش شناورسازی یا فلو تاسیون

فرایند شناورسازی با ساییدن کانه و آزاد کردن مولیبدنیت (به تنهایی یا همراه با کانی های سولفید مس) از سنگ (موزانیت کوارتز) آغاز می شود. سپس کانه ساییده شده با آب، یک روغن کنترلر، و سایر مواد شیمیایی خاص تحریک شده و ذره های سنگی به صورت ترجیحی خیس می شوند. ذرات کانی های مولیبدن و مس که خیس نشده اند، توسط حباب هوا به سطح هدایت می گردند. این در حالی است که ذرات سنگی خیس، ته نشین شده یا به صورت معلق باقی می ماندند. یک کف کننده جهت پایدارسازی حباب ها و جمع آوری آسان کانی های سولفیدی از سطح مورد استفاده قرار می گیرد.

شناورسازی مولیبدنیت به شدت خودبخودی بوده و به همین علت نیز به عنوان یک شناور طبیعی شناخته می شود، اما سایر کانی ها، مثل خاک رس و کوولیت (CuS)، که اغلب با کانه های مولیبدنیت دار همراه هستند، نیز به طور طبیعی شناور می شوند. به همین علت نیز فرایند شناورسازی برای تولید مولیبدن از کانه های اولیه با ثانویه متفاوت است. فاکتورهایی مانند روش آسیاب کردن، اندازه ذره، میزان قلیایی بودن، چگالی دوغاب، و استفاده از معرف، تعیین کننده هزینه های فرایند و بازیابی هستند.

فراوری کنسانتره

مقداری از کنسانتره مولیبدنیت تجاری تحت آسیاب کاری و شناورسازی بیشتر قرار می‌گیرد تا دی سولفید مولیبدن روان (MoS_2 درصد ۹۹) تولید شود. سپس، کنسانتره غلیظ شده از یک کوره گاز خنثی عبور داده شده تا آب و روغن‌های باقی مانده از شناورسازی تبخیر شوند. این محصول بسیار خالص به عنوان یک روانساز جامد به گریس و روغن اضافه می‌گردد.

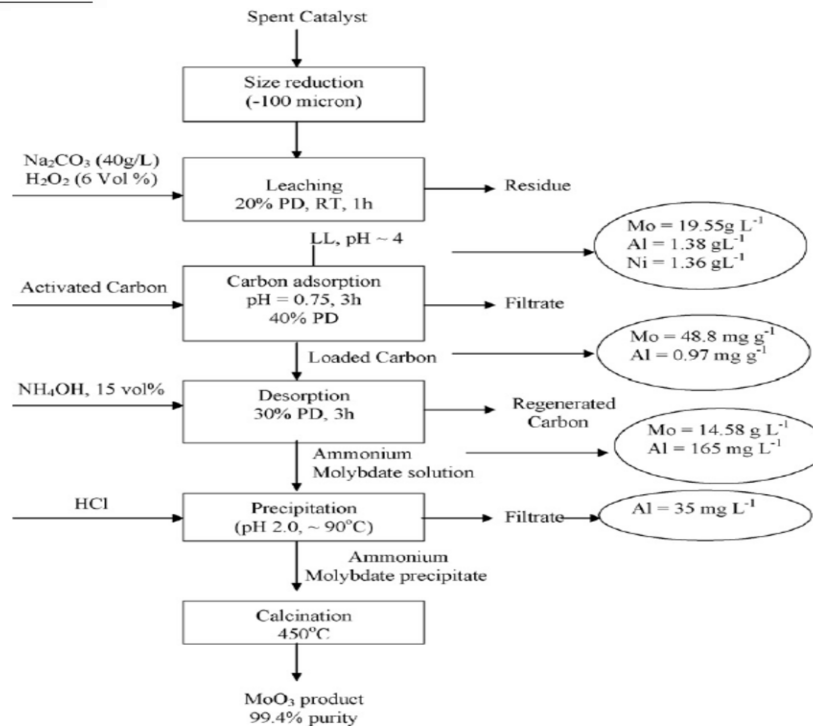
بازیابی از کاتالیت‌های نفتی مصرف شده

کاتالیت‌های مولیبدن دار کاربرد وسیعی در صنعت تصفیه نفت دارند. این کاتالیت‌ها به منظور هیدروژنه کردن ملایم و جداسازی اتم‌های ناجور مثل گوگرد (هیدرو دی سولفوراسیون)، نیتروژن، و اکسیژن، به اضافه فلزاتی مانند نیکل و وانادیم، بکار می‌رود.

یک کاتالیت معمولی از مولیبدن همراه با کبالت یا نیکل روی یک پایه اکسید آلومینیمی متخلخل (Al_2O_3) استفاده می‌کند. چنین کاتالیتی، پس از مصرف، حاوی ۱۰-۲ درصد مولیبدن، ۱۲-۰ درصد وانادیم، ۴-۰/۵ درصد کبالت، ۱۰-۰/۵ درصد نیکل، و ۱۰ درصد کربن بوده و باقی مانده آن را Al_2O_3 تشکیل می‌دهد.

روش‌های بسیار متنوعی برای بازیابی فلزات از کاتالیت‌های مصرف شده بکار گرفته شده است. اساس روش بازیابی شامل مراحل زیر است:

- عملیات حرارتی اولیه در هوا جهت جدا کردن گوگرد، کربن، و هیدروکربن‌های باقی مانده، و اکسید کردن فلزات به مولیبدات و وانادات انحلال پذیر.
- یک فرایند شستشو برای انحلال ترجیحی مولیبدات و وانادات، که در نتیجه آن، مخلوط نیکل-کبالت-اکسید آلومینیم به شکل جامد باقی می‌ماند.
- جداسازی مولیبدن و وانادیم
- عملیات بازیابی نیکل و کبالت از باقی مانده نیکل-کبالت-اکسید آلومینیم



شکل ۱۴- فلوشیت بازیابی مولیبدن از کاتالیست‌های مصرفی

تولید پودر مولیبدن فلزی

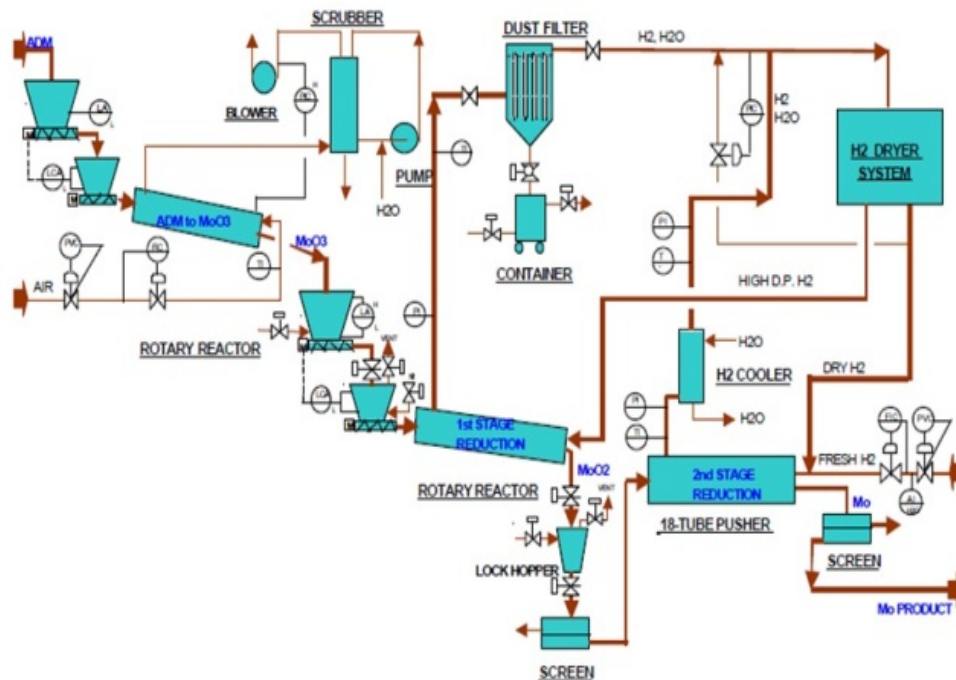
پودر فلزی مولیبدن به روش صنعتی از احیای ترکیبات مولیبدن دار بسیار خالص توسط هیدروژن بدست می‌آید. ترکیبات مولیبدنی مورد استفاده عبارتند از تری اکسید مولیبدن، MoO_3 (پودر خاکستری- سبز)؛ هگزا مولیبدات آمونیوم، $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_6\text{O}_{19}$ (پودر زرد رنگ)؛ و دی مولیبدات آمونیوم، $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (پودر سفید رنگ). شرایط احیا باید به گونه‌ای باشد که پودر بدست آمده برای فراوری بعدی توسط متالورژی پودر مناسب بوده و قابل پرس و زینتر شدن باشد.

فرایند احیا معمولاً طی دو مرحله انجام می‌گیرد: احیا به MoO_2 (قرمز مولیبدن) و احیای MoO_2 به پودر فلزی مولیبدن. به این ترتیب، طی یک زمان قابل قبول، یک پودر کاملاً احیا شده با توزیع اندازه ذره مناسب و مساحت سطح ویژه مطلوب حاصل خواهد شد. با توجه به اینکه واکنش احیا به MoO_2 ، گرم‌زا است، این فرایند در 600°C انجام می‌گیرد تا از ذوب MoO_3 (نقطه ذوب 800°C) و کیک شدن مواد جلوگیری بعمل آید. MoO_2 در دمای حدود 1050°C به پودر مولیبدن احیا می‌شود. اندازه ذره این پودر $2-10\ \mu\text{m}$ ، مساحت سطح ویژه $1-10\ \text{m}^2/\text{g}$ ، و درصد اکسیژن آن (بخشی جذب شده و بخش دیگر به صورت اکسیدی) $500-1000\ \text{mg}/\text{kg}$ است.

فرایند احیا معمولاً در یک کوره مداوم الکتریکی (مثل یک کوره ضربه ای، مشعل متحرک، یا چرخان) با جریانی از هیدروژن در خلاف جهت، انجام می‌شود. احیا در رآکتورهای بستر سیال نیز امکان پذیر است. در تمامی مراحل فرایند باید از ورود ناخالصی‌ها جلوگیری بعمل آید. پودر

مولیبیدن 5N5 با ناخالصی کمتر از mg/kg قابل تولید است، که البته این رقم شامل گازهای و فلزات دیرگداز نیست. روش های خالص سازی ویژه‌ای، مانند تبلور مجدد چندتایی، تبادل یونی، استحصال حلال و جذب سطحی جهت جدا کردن ناخالصی‌های نامطلوب، مثل فلزات قلیایی، فلزات آهنی، و عناصر رادیواکتیو از مولیبیدن جدا شده و در صنعت نیمه هادی ها مورد استفاده قرار گیرند. پوشش مخصوص سطح داخلی مخلوط کننده، کوره و قایق‌های زینتر، از آلودگی با آهن و ذرات سرامیکی جلوگیری خواهد نمود.

خواص سیلانی مناسب و یک چگالی ظاهری ثابت پارامترهای تعیین کننده‌ای در فراوری موفقیت آمیز پودر مولیبیدن در فرایندهای اتوماتیک محسوب می‌شوند. پودر مولیبیدن، معمولاً با یک چسب اورگانیک، مثل پلی وینیل الکل، و یک عامل فرار، مثل آب مخلوط می‌گردد. دوغاب حاصله به داخل یک محفظه گرم سقوط آزاد اسپری شده و در نتیجه تنش سطحی، آگلومرهای کروی تشکیل می‌گردند. گرما سبب تبخیر عامل فرار شده و یک آگلومر فشرده و سخت تولید می‌کند (فرایند اسپری- خشک سازی).



شکل ۱۴- فرآیند تولید پودر مولیبیدن

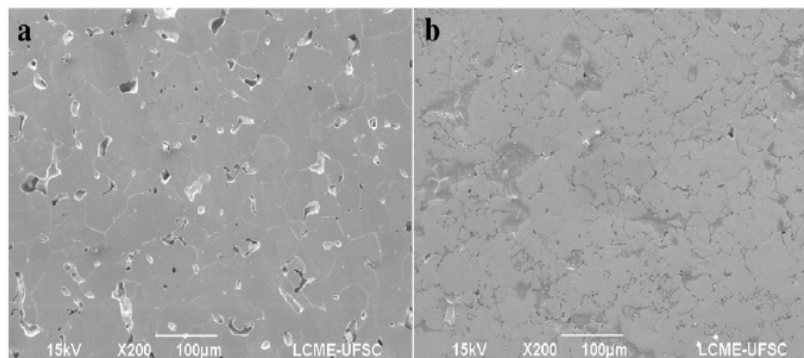
تولید فلز مولیبیدن فشرده

بیش از ۹۵ درصد تولید جهانی مولیبدن و آلیاژهای حاوی مولیبدن بالا به روش متالورژی پودر تولید شده و بقیه آن توسط ذوب مجدد قوس تحت خلأ و ذوب اشعه الکترونی بدست می آید. مولیبدن حاصل از ذوب، به دلیل ریزساختار ستونی و دانه درشت خود، باید تحت اکستروژن قرار گیرد، اما فلز بدست آمده از متالورژی پودر، به تقریباً تمامی روش های کار گرم استاندارد، کارپذیر است.

فراوری مولیبدن

فراوری محصولات نیمه نهایی

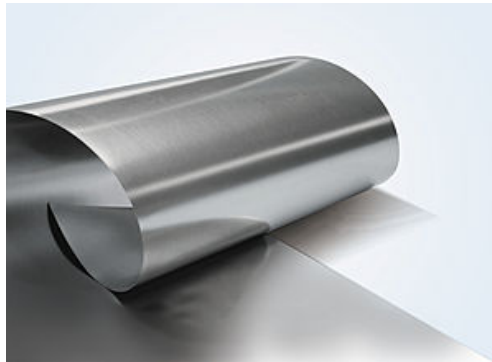
مولیبدن تولید شده با روش متالورژی پودر، توسط تقریباً تمام تکنیک‌های کلاسیک شکل دهی قابل فراوری به محصول نیمه نهایی است. البته دمای بالا و تجهیزات شکل دهی خاص به این منظور باید مورد استفاده قرار گیرد. چنانچه مولیبدن تولیدی از روش ذوب باشد، مراحل اولیه شکل دهی در دستیابی به یک ساختار ریزدانه نقش مهمی ایفا می کنند. ماده اولیه زینتر شده ابتدا باید تا دمای $1200-1400^{\circ}\text{C}$ پیش گرم شود که از آسیب به آن در چند مرحله اول شکل دهی جلوگیری شود. در این محدوده دمایی، استحکام کششی برخی از آلیاژهای مولیبدن دار با فولادهای ابزاری کار گرم شده در 700°C مطابقت دارد. پیش گرم کردن در کوره‌های الکتریکی یا گازی با اتمسفر خنثی یا احیایی می تواند انجام گیرد. فراوری، با وجود اکسیداسیون قابل ملاحظه در این دما، در محیط هوا انجام می شود. با توجه به اینکه اکسیژن و نیتروژن در مولیبدن تقریباً به طور کامل انحلال ناپذیرند، احتمال تردی ماده وجود ندارد.



شکل ۱۶- ریزساختار آلیاژ مولیبدن قبل (a) و بعد (b) از عملیات حرارتی

با ادامه فرایند شکل دهی، داکتیلیته افزایش یافته و دما به مرور قابل کاهش به دمای محیط خواهد بود. پس از پایان کار گرم و سرد، مولیبدن تحت یک عملیات آنیل در 800°C قرار می‌گیرد تا تنش زدایی شود.

قطعات بزرگ با فورج پرسی ساخته می‌شوند. محصولات گرد (قطر $10\ \mu\text{m}$ تا حدود $200\ \text{mm}$) با اکستروژن، فورجینگ، آهنگری سرد، نورد، یا کشش، تولید می‌گردند. ورق‌های مولیبدنی نیز با ضخامت $10\ \mu\text{m}$ تا $50\ \text{mm}$ موجود هستند.



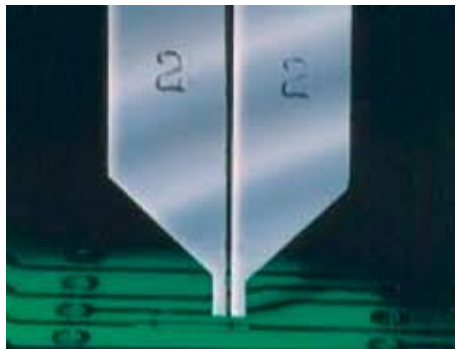
شکل ۱۷- ورقه‌های از جنس آلیاژ مولیبدن

فراوری محصولات نهایی

مولیبدن به تکنیک‌های معمول، مثل کشش عمیق و نورد چرخشی، کارپذیر است. دمای کار، باید بالاتر از دمای تبدیل داکتیل - به - ترد و کمتر از دمای تبلور مجدد فلز (1100°C) انتخاب شود. مولیبدن به راحتی با فرزکاری (chip removal) یا تخلیه الکتریکی ماشینکاری می‌شود. با توجه به اینکه نوک برش دهنده ابزار باید بسیار تیز باشد، ابزارهای پوشش دهی شده که به راحتی جا می‌افتند برای این کار مناسب نیستند. امولسیون‌های تجاری، یا در برخی موارد خاص، هیدروکربن‌های کلردار به عنوان خنک کننده و روانساز مورد استفاده قرار می‌گیرند. چنانچه از دیسک‌های کاربرد سیلیسیم سرامیکی در آسیاب کاری استفاده شود، سرعت فرایند باید پایین نگهداشته شود (کمتر از $33\ \text{m/s}$) تا حرارت بالا نرود. مولیبدن با تخلیه الکتریکی توسط سیم‌های برنجی با پوشش روی، ماشینکاری شده و از این لحاظ به فلزات سخت شباهت دارد. الکترودهای گرافیتی یا تنگستن - مس جهت ایجاد حفره در ماشینکاری تخلیه الکتریکی توصیه می‌شوند.

هر چند که مولیبدن و آلیاژهای آن قابل جوشکاری و لحیم کاری هستند، اما اغلب از روش‌های اتصال مکانیکی استفاده می‌شود تا از تردی جلوگیری شود. روش جوشکاری تنگستنی با گاز خنثی (در محفظه‌های بسته پر شده با گاز آرگون) و جوشکاری اشعه الکترونی معمولاً جهت جوشکاری مولیبدن بکار برده می‌شوند. فشار جزئی اکسیژن حین جوشکاری باید بسیار پایین نگهداشته شود

(کمتر از ۵/۰ Pa)، زیرا مولیبدن مذاب اکسیژن را جذب نموده و به ته نشینی MoO_3 در سرمایش، و در نتیجه، تشکیل حفره منجر می‌شود.



شکل ۱۸- الکتروود از جنس آلیاژ مولیبدن

ذوب نفوذی در دمای جوشکاری کمی پایین تر از دمای تبلور مجدد (1100°C)، برای قطعاتی که تحت بارگذاری مکانیکی زیاد قرار می‌گیرند مناسب است. جوشکاری مقاومتی در درجه اول، در صنایع تولید لامپ و تیوب های الکترونی و به منظور اتصال سیم‌های نازک، نوارها و فویل، بکار می‌رود.

لحیم کاری یک روش مناسب جایگزین جوشکاری در دماهای عملیاتی زیر 1400°C است. با توجه به اینکه ضریب انبساط حرارتی مولیبدن به گرافیت نزدیک است، کامپوزیت‌های مولیبدن- گرافیتی با خواص مطلوب قابل تولید هستند که خصوصاً در تحقیقات ذوب هسته‌ای و هوافضا کاربرد دارند. Ti ، Zr ، PdAg ، PdCu ، AgCu به عنوان مواد پرکننده لحیم، در لحیم کاری مولیبدن مورد استفاده قرار می‌گیرند.

آلیاژهای مولیبدنی که بتوانند تا دماهای بالا در برابر اکسیداسیون مقاوم باشند هنوز یافت نشده‌اند. مقاومت به اکسیداسیون این آلیاژها در دماهای بالاتر از 500°C به شدت افت کرده و اگر دما تا 600°C افزایش یابد، با تشکیل اکسید فرار MoO_3 ، از میزان فلز کاسته خواهد شد. با توجه به اینکه میزان تقاضا برای مواد دما بالا رو افزایش است (مثل کاربردهای هوافضا، ساخت توربین، و رآکتورهای شیمیایی)، پوشش‌های مقاوم به اکسیداسیون، که امکان استفاده از مواد مولیبدنی در این کاربردها را فراهم آورند، در حال توسعه است.

پوشش‌های آلومینیدی، سیلیسیدی، سرامیک‌ها (مانند ZrO_2 ، Al_2O_3)، و پوشش‌های فلزی (کروم، فلزات بی اثر) مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. فرایندهای پوشش دهی متنوعی نیز مثل آلیاژسازی غوطه وری، آبکاری، در کنار روش‌های پوشش دهی اصلی، سمنتاسیون pack، تکنیک‌های دوغابی، اسپری پلاسما، رسوب دهی بخار شیمیایی و بخار فیزیکی، همگی جهت پوشش دهی مولیبدن بکار گرفته شده‌اند.



شکل ۱۹- میکروساختار پوشش دهی سوپرآلیاژ نیکل-مولیبدن-کروم به روش اسپری حرارتی

پوشش‌های پایه سیلیسیدی (مانند MoSi_2 با بالاترین دمای کاری 1600°C) و سیلیسیدهای کمپلکس (مانند SiCrFe با بالاترین دمای کاری 1500°C) بهترین حفاظت در برابر اکسیداسیون را فراهم می‌آورند، اما این پوشش‌ها تنها برای مدت زمان محدودی مؤثر خواهند بود. نیتریده کردن، کربوریزه کردن، و بوریدی کرن همگی از جهت افزایش سختی سطحی و مقاومت به سایش مواد مولیبدنی بکار می‌روند. این فرایندهای ترموشیمیایی سختی سطح را تا عمق حدود 0.2 mm بالا می‌برند. فرایندهای پلاسمایی نیز روز به روز بیشتر مورد توجه قرار دارند.

مراجع

- [1]. Chromium, Molybdenum and Tungsten, in Chemistry of the Elements (Second Edition), N.N. Greenwood and A. Earnshaw, Editors. 1997, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 1002-1039.
- [2]. Handbook of Extractive Metallurgy, Fathi Habashi, p1361, Vol. 3.
- [3]. "Risk Assessment Information System: Toxicity Summary for Molybdenum". Oak Ridge National Laboratory. Archived from the original on September 19, 2007. Retrieved 2008-04-23.
- [4]. Considine, Glenn D., ed. (2005). "Molybdenum". *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*. New York: Wiley-Interscience. pp. 1038–1040. ISBN 978-0-471-61525-5.