

трода литиевых аккумуляторов продуктами пиролиза комплексов 3d-металлов с этаноламинами / [А.А. Андрийко, В.А. Потаскалов, Е.А. Крюкова та ін.] // Электрохимическая энергетика. – 2005. – Т. 5, № 3. – С. 169 – 175. **8.** Андрийко А.А. О природе эффекта модифицирования графита продуктами пиролиза полиядерных комплексов Co-Ni с диэтаноломином / [А.А. Андрийко, Е.А. Крюкова, Л.Г. Рейтер, В.А. Потаскалов] // Укр. хим. журн. – 2007. – Т. 73, № 5. – С. 33 – 36. **9.** Андрийко О.О. Електрокаталітичні властивості продуктів піролізу гетеро металевих триядерних комплексів Ni -2Co з етанолінами у реакції електрохімічної інтеркаляції літію в графіт / [О.О. Андрийко, В.А. Потаскалов, А.О. Зульфигаров, О.А. Крюкова] // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2008. – Вип. 399 – 400. – С. 80 – 82. **10.** Dillon A.C. Removal of heavy metals from aqueous solution by carbon nanotubes: adsorption equilibrium and kinetics / [A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl et al.] // Nature. – 1997. – № 7. – P. 377 – 379, 386, 387. **11.** Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. – 2004. – № 174. – С. 1191 – 1231. **12.** Chen Y. Sorption Properties of a Single Wall Carbon Nanotube / Y. Chen // Appl. Phys. Lett. – 2001. – № 78. – P. 2128 – 2130. **13.** Kajiura H. Self-Assembled Monolayers on Gold Substrates made from Functionalized Thiols and Dithiols / H. Kajiura // Appl. Phys. Lett. – 2003. – № 82. – P. 1929 – 1931. **14.** Lombardi L. Electrochemical behaviour of titanium alloys in artificial saliva / L. Lombardi // Electrochemical Solid State Lettres. – 2004. – № 7. – P. 115 – 118.

Поступила в редколлегию 22.03.10

УДК 546.78

**В.В. РЕЗНИЧЕНКО, А.М. БУТЕНКО**, канд. техн. наук,  
**О.Я. ЛОБОЙКО**, докт. техн. наук, **Н.Б. МАРКОВА**, НТУ “ХП”

## **ВПЛИВ МЕТОДУ ШВИДКОГО НАГРІВУ / ОХОЛОДЖЕННЯ НА ВЛАСТИВОСТІ ВІДПРАЦЬОВАНОВОГО ВОЛЬФРАМВІСНОГО СПЛАВУ ТИПУ ВНЖ-90**

У статті наведено результати досліджень щодо залежності міцності зразків, а отже і ефективності помолу та ступеня вилучення невольфрамвмісних компонентів від вихідної мікротвердості вольфрамвмісної сировини типу ВНЖ-90. Експериментально встановлено, що ефективність помолу, так саме як і чистота отриманого вольфраму, не залежить від вихідної мікротвердості зразків вольфрамвмісної сировини, яка містить метали 1-го ряду перехідних елементів, а залежить від умов проведення циклу термообробки швидкий нагрів / охолодження.

The results of the research concerning dependence of samples durability, grinding efficiency and extraction extend of components that don't contain Tungsten on initial microhardness of raw materials that contain Tungsten of TNI-90 type are represented in the article. It is experimentally established that grinding

efficiency as well as cleanliness of the received Tungsten does not depend on initial microhardness of samples of raw materials that contain Tungsten which also contain metals of the 1st row of transitive elements. At the same time it depends on conditions of carrying out of a fast heating / cooling cycle.

Не зважаючи на значні запаси корисних копалин та зменшення в останні роки ресурсоспоживання, велика виснаженість мінеральних ресурсів є однією із найважливіших світових проблем, та в Україні зокрема.

Тому в теперішній час для вирішення вказаної проблеми основні зусилля дослідників спрямовані на переробку вторинної сировини, зокрема такої, що містить вольфрам.

Наразі накопичено більш 10 млн. т. вторинної вольфрамвмісної сировини, яка містить одночасно із вольфрамом і такі цінні елементи як кобальт, нікол тощо, вміст яких в багатьох випадках перевищує їх вміст в деяких природних родовищах.

Добування вольфраму та інших цінних компонентів із вторинної вольфрамвмісної сировини, як правило, є в декілька разів дешевше, аніж із спеціально добутої для цього сировини, та характеризується швидкою окупністю капіталовкладень.

Однак складний хімічний склад вторинної вольфрамвмісної сировини потребують у кожному випадку індивідуального підходу до оцінювання сумарного економічного ефекту від їх переробки.

Слід зауважити, що чим тонше здійснено подрібнення вихідної вторинної вольфрамвмісної сировини тим повніше та за більш короткий термін буде витягнутий із неї цільовий продукт – вольфрам.

Якомога більш тонке подрібнення у першу чергу залежить від початкової твердості вторинної вольфрамвмісної сировини.

Відомо, що саме вольфрам завдяки його досить високій твердості, яку ще підвищують за рахунок введення певних домішок, знайшов своє широке застосування.

Безумовно, що в процесі використання вольфрамвмісних композиційних матеріалів їх твердість дещо зменшується, але проведені нами дослідження показують, що таке зменшення хоч і має місце, але не таке вже і значне.

Твердість, наприклад, щойно виготовленого ріжучого інструменту може сягати 280 кг/мм<sup>2</sup> (за Віккерсом).

Після закінчення терміну експлуатації вона знижується в середньому до значення 238 кг/мм<sup>2</sup>, тобто приблизно на 15 %.

Отже можна сказати, що твердість відпрацьованого інструменту все ще залишається досить значною, що безумовно викликає значні труднощі у разі переробки його шляхом тонкого подрібнення вихідної вольфрамвмісної сировини, бо це тягне за собою як великі енергозатрати, так і значні втрати металоемності подрібнювального устаткування.

Отже, подрібнення, наприклад, відпрацьованого інструмента, виявляється не такою вже і дешевою технологічною операцією, крім того, вона обов'язково пов'язана із привнесенням у вихідну сировину певної кількості домішок, які потім теж підлягають вилученню.

Для вирішення проблеми одержання вольфраму із вторинних вольфрамвмісних композиційних матеріалів на першому етапі її здійснення пов'язане із зменшенням їх твердості.

В роботі [1] було показано, що найбільш виправданою технологічною операцією під час переробки зразків вторинної вольфрамвмісної сировини після якої міцність зразків практично не змінюється є проведення циклу різкий нагрів / охолодження з верхньою граничною температурою 700 °С і нижньою граничною температурою 25 °С.

Випробування зразків на міцність у такому циклі показала, що їх мікротвердість знижувалася в середньому на 25 %.

Виявлено, що довготривалість високотемпературної термічної обробки вторинної вольфрамвмісної сировини теж відіграє не останню роль у зниженні її мікротвердості.

Цей факт підтверджується дослідженням залежності мікротвердості від тривалості термообробки при оптимальній раніш встановленій верхній граничній температурі (700 °С) з подальшим їх різким охолодженням.

Встановлено, що подібна температурна обробка призводить до зменшення мікротвердості досліджуваних зразків, але основне її зниження припадає на перші 25 хвилин термообробки.

Більш тривале нагрівання в інтервалі температур 700 – 800 °С істотно не впливає на величину мікротвердості зразків.

Визначено [1], що поряд із температурою і довготривалістю термообробки на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини може впливати також і його кратність.

Отримані дані свідчать, що найбільше падіння мікротвердості зразків має місце після першої термообробки (одного циклу нагріву – охолодження),

досить незначна після другого, і практично не змінюється після третього і четвертого.

На основі вказаного вище, можна стверджувати, що найбільш оптимальними параметрами здійснення термообробки вольфрамвмісних композиційних матеріалів є температура 700 °С довготривалістю 25 хвилин впродовж одного циклу „нагрів – охолодження”.

Оскільки верхнє граничне значення температури було встановлено, представляло певний інтерес продовжити дослідження за зміненням міцності зразків у разі більшого значення перепаду температури, причому за рахунок зміни нижнього граничного значення температури.

Встановлювати нижнє граничне значення термообробки найпростіше можна за допомогою охолоджувальних сумішей різного складу на основі солей [2].

Багато з них мають властивість поглинати за умови розчинення значну кількість теплової енергії.

Якщо користуватися для розчинення солі не водою, а снігом або льодом, то можна отримати ще більш низьку температуру охолодження за рахунок теплоти плавлення льоду.

Для створення великої поверхні стикання попередньо сіль та лід піддавали ретельному подрібненню.

Отримані дані дають підстави стверджувати, що найбільш вагомими результатами в частині утворення і розвинення мікротріщин у вторинній вольфрамвмісній сировині можна досягти за рахунок застосування охолоджувальної суміші на основі  $AlCl_3$ , що дозволяє довести перепад температур з 700 °С до -50 °С, завдяки чому мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини знижувалася ще приблизно на 25 % відносно зразків, які зазнавали різкого охолодження до кімнатної температури, а отже і знизити енергоємність подальшої переробки.

Результати проведених досліджень дають підстави виявити наскільки вихідна мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини та проведення циклу саме різкого нагріву / охолодження впливає на ступінь її подрібнення.

З цією метою готували зразки, серед яких були такі, що не піддавали термообробки (зразок 1), такий, що піддавали повільному нагріву до 700 °С і повільному охолодженню до кімнатної температури (зразок 2).

Інші (зразки 3 – 8) піддавали попередньому нагріву до 700 °С з подальшим різким охолодженням до температур відповідно 25, 10, -5, -20, -35,

-50 °С. Вимірювання мікротвердості зразків вторинної вольфрамвмісної сировини здійснювали за допомогою приладу ПМТ-3М за методом Віккерса. Знайдену залежність мікротвердості досліджуваних зразків від особливостей термообробки графічно представлена на рис. 1.

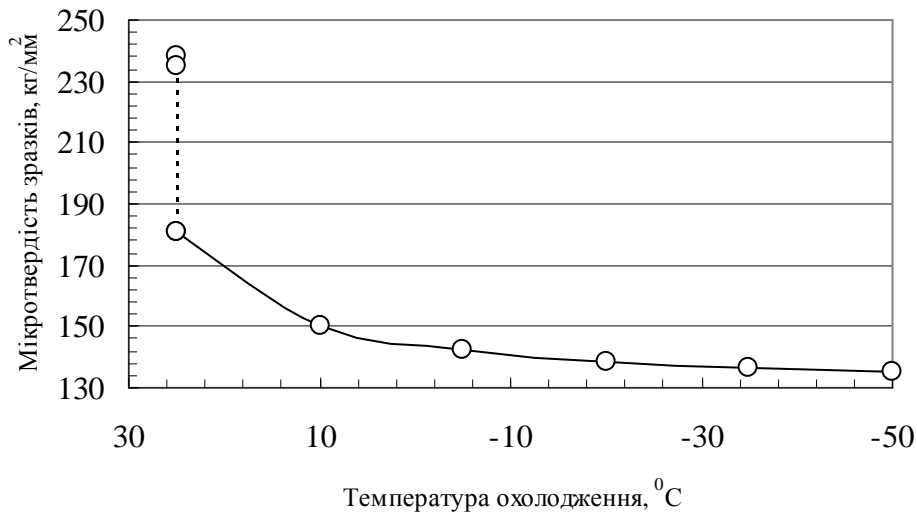


Рис. 1. Залежність мікротвердості досліджуваних зразків (1 – 8) від умов проведення циклу термообробки

Аналіз отриманої залежності даних дозволяє дійти висновку, що істотне зменшення мікротвердості спостерігається лише у зразків, які зазнали саме різкого нагріву / охолодження в процесі проведення циклу термообробки.

Ефективність переведення зразків вторинної вольфрамвмісної сировини у порошкоподібний стан, мікротвердість яких, а отже і міцність, була знижена за допомогою циклу термообробки за різних умов її проведення (зразки 2 – 8), а також і вихідної сировини (зразок 1) проводили за допомогою одноступеневого відцентрово – ударного млина ДИА-1 з діаметром ротору 350 мм із вбудованим сепаратором за однакових швидкостей співударяння та довготривалості процесу.

Результати досліджень наведені на рис. 2.

Із представленої залежності видно, що подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини є ефективним тільки завдяки попередньому проведенню циклу різкого нагріву / охолодження на відміну від зразків, що піддавали повільному нагріву до певної температури з подальшим повільним охолодженням.

Таким чином, результати проведених досліджень відносно впливу початкової міцності зразків сплаву ВНЖ-90 на ефективність помолу, а отже

і ступеня вилучення невольфрамвмісних компонентів вказують на те, що чистота отриманого металічного вольфраму а також і повнота вилучення феруму та ніколю, в першу чергу, залежать від умов проведення циклу термообробки, тобто є ефективною лише внаслідок використання циклу швидкий нагрів / охолодження.

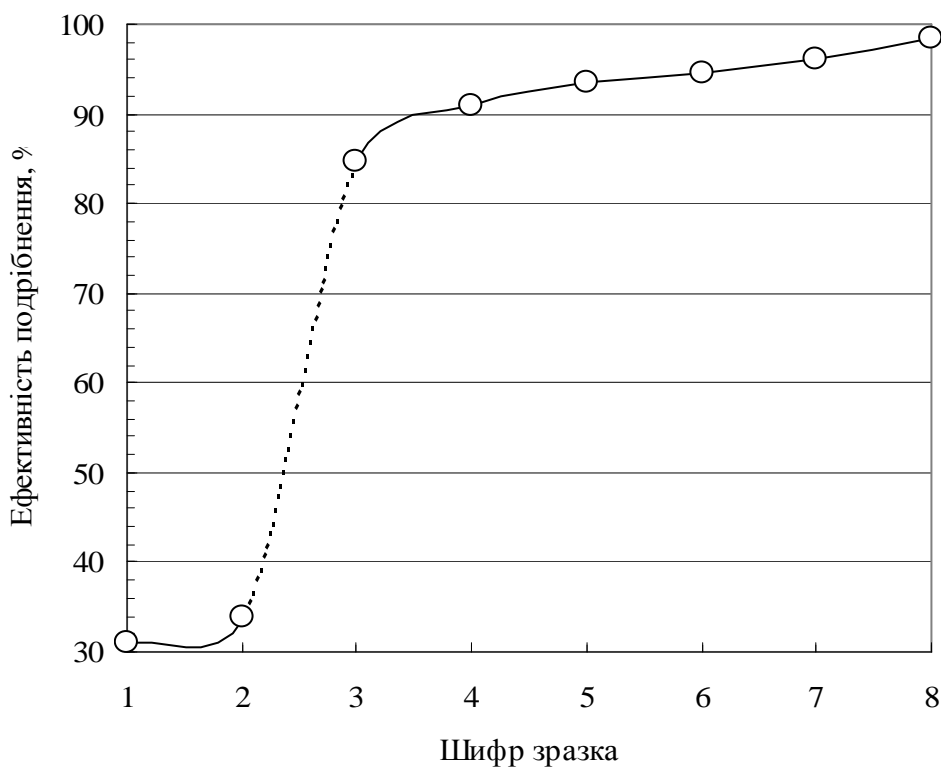


Рис. 2. Ефективність подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини, що зазнала термообробки за різних умов її проведення (зразки 2 – 8), а також і вихідної сировини (зразок 1)

**Список літератури:** 1. Резніченко В.В. Визначення залежності ступеня подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини від способу їх термообробки / В.В. Резніченко, А.М. Бутенко, О.Я. Лобойко // Вісник НТУ "ХПІ". – 2008. – № 33. – С. 120 – 126. 2. Гороновський І.Т. Краткий справочник по химии / І.Т. Гороновський, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. – К.: Наукова думка, 1987. – 829 с.

Надійшла до редколегії 22.03.10