

**6D070900 – Металлургия мамандығы бойынша философия докторы (PhD)  
ғылыми дәрежесін ізденудегі диссертацияға  
АНДАТПА  
БАЙҚОНЫРОВ ЕРДЕН ҒАЛЫМУҰЛЫ**

**Қайтарма металқұрамды шикізатты электрхимиялық өңдеу кезінде  
ыстыққа төзімді қорытпалар компоненттерінің беталысы**

**Жұмыстың жалпы сипаттамасы.** Диссертациялық жұмыс ЖС32-ВИ істен шыққан ыстыққа төзімді никельді қорытпаны анодтық еріту процесін және осы қорытпа компоненттерінің қышқылды реагенттерді қолданумен электрхимиялық өңдеу кезіндегі беталыстарын зерттеуге арналған.

**Зерттеудің өзектілігі.** Қазіргі кезде металлургияның, химияның және химиялық технологияның маңызды міндеттерінің бірі адамзат тіршілігінің барлық аясында түзілетін және жиналатын қайтарма ресурстарды үнемді және тиімді қолдану болып табылады. Қайтарма ресурстар ішінде, көлемі тұрақты артып келе жатқан және жылына жүз мыңдаған тонналармен есептелетін, сирек және түсті металдардың қалдықтары мен сынықтары ерекше орын алады. Одан өзге, металдардың табиғи кенді көздері біртіндеп сарқылуда және қайтарма шикізатты өңдеу өзекті мәселеге айналып келеді. Қайтарма шикізаттық ресурстарды тиімді және кешенді пайдалану проблемалары, дүние жүзінде де, Қазақстан Республикасында да металдар өндірісінің жалпы балансында үлкен маңызға ие болуда.

Соңғы жылдары техниканың әртүрлі саласының дамуымен байланысты, конструкциялық материалдардың ерекше түрі ретінде, жоғары температуралар жағдайында ұзақ уақыт ішінде өзінің қасиетін жоғалпайтын ыстыққа төзімді қорытпалар кеңінен қолданыс табуда. Қазіргі кезде мұндай қорытпалар алюминилі, титанды, темірлі, мысты, кобальтты және никелді негіздерде өндіріледі. Олардың көп түрде болуы қолданылу шарттарымен және жұмысшы температуралар интервалымен байланысты.

Никельді негіздегі ыстыққа төзімді қорытпалар ерекше маңызды, өйткені құрамында келесі сирек және шашыранды элементтер кіреді: рений, вольфрам, молибден және тантал, бұлар авиациялық-ғарыштық салаларда, атомдық және жылуэнергетикада, машинажасау мен мұнай химиясында кеңінен қолданылады. Олар іштен жанғыш қозғалтқыштар, бу және газ турбиналары, реактивті қозғалтқыштар, атомдық-энергетикалық қондырғылар және т.б. бөлшектеріне арналған конструкциялық материал ретінде қолданылады.

Мысалы, ЖС32-ВИ қортыпасы, рениймен легирленген, ВИАМ сериялы дайындалады, оның ішінде 100 % дейін қалдықтарды қолданумен, ол АРМАК өндірістік бөлімшесінде сертификатталған, бөлімше әскери қабылдау бақылауындағы заманауи автоматтандырылған балқыту, талдау және сынау жабдықтарымен жарақталған. Химиялық құрамының тұрақтылығы, қоспалар бойынша тазалығы, дайындамалар беттігінің сапасы және қасиеттері бойынша ЖС32-ВИ қорытпасы толығымен ТУ 1-92-177-91 және дүниежүзілік стандарттар талабының деңгейіне толығымен сәйкес келеді. ЖС32-ВИ

қорытпасы жаңадан балқытылған қорытпа ретінде, әртүрлі тағайындалатын ГТД турбиналарының жұмысшы күрекшелерін дайындауға арналған моторжасаушы зауыттарда сериялы қолданыла алады.

XX ғ. 80-ші жылдарының аяғында барлық легирленген элементтер ішінен рений ыстыққа төзімді никельді қорытпалардың ұзақ уақытқа беріктігін тиімді жоғарылататыны белгіленді. Және де соңғы кездердегі ыстыққа төзімді никельді қорытпалар, құрамында 5-9 % Re болатын, 1700-1800 °С дейінгі температураларда өзінің жұмыстық сипаттамаларын сақтап қалуға қабілетті.

Қазіргі кезде дүние жүзінде жұмыс істеу мерзімі өткен, ыстыққа төзімді никельді қорытпалардың үлкен мөлшері жиналып қалуда. Құрамында қымбат тұратын металдар (рений, тантал, кобальт және т.б.) бар никельді ыстыққа төзімді қорытпалардың құнының жоғарылығы, аталған материалдардың тиімді және кешенді өңделу міндетін шешуді талап етуде.

Құрамы, %: Ni ~60, W, Co 5-10; Re, Ta 2-4; Nb 1,5-2; Mo, Cr, Al 5 дейін болатын ЖС32 ыстыққа төзімді никельді қорытпалар қалдықтарын барынша экономикалық маңыздылар қатарына жатқызуға болады. Қорытпаның химиялық құрамынан шыға отырып, мұндай қорытпалардың жиналған қалдықтарын түсті және сирек металдарды бөліп алумен өңдеу қажеттігін көрсетеді, және Re, Ta, Mo, W және Nb элементтерінің бөлініп алынуына ерекше көңіл бөлу қажет.

Ыстыққа төзімді никельді қорытпаларды өңдеудің қазіргі кездегі қолданыстағы технологияларын шартты түрде 4 топқа бөлуге болады:

– никельді негіздегі ыстыққа төзімді қорытпалардың қалдықтарын тікелей пирометаллургиялық өңдеу;

– тотықтыру-термиялық технологиялар (негізі – шикізатты пирометаллургиялық өңдеу, мақсаты қорытпа компоненттерін, оның ішінде ренийді, суда еритін нысанға өткізу, ары қарай металдарды гидрметаллургиялық әдіспен бөліп алу);

– гидрохимиялық технология (негізі – тікелей шаймалау);

– электрхимиялық технология (негізі – электрхимиялық тотығу және қорытпа компоненттерінің еруі, оның ішінде ренийдің).

Сирек және шашыранды элементтермен, атап айтқанда рений көрсетілген бағыттары тізімінен, соңғы жылдары электрхимиялық әдістер барынша жоғары қолданыс табуда.

Сонымен, ұсынылған диссертациялық жұмыстың зерттеу бағытын таңдау өзекті болып табылды, ал жұмыс барысында алынған нәтижелердің, ғылыми және тәжірибелік маңыздылығы бар, өйткені ыстыққа төзімді қорытпа компоненттерінің оларды анодты еріту кезіндегі беталыстарын зерттеуге арналған, бұл ыстыққа төзімді никельді қорытпаларды өңдеудің келешектік технологиясын жасауға мүмкіндік береді.

**Жұмыстың мақсаты** – ыстыққа төзімді қорытпа компоненттерінің беталысын зерттеу және никельді негіздегі ыстыққа төзімді қорытпаларды электрхимиялық өңдеу кезінде алынатын өнімдердің құрамын зерттеу.

**Зерттеудің негізгі міндеттері:**

– никельді негіздегі ыстыққа төзімді қорытпаларды электрхимиялық өңдеу

мүмкіндіктері мен келешектігін теориялық және термодинамикалық негіздеу;

- алынатын өнімдерді зерттеу және талдау әдістерін таңдау;
- ыстыққа төзімді қорытпаларды электрхимиялық өңдеу процесіне технологиялық факторлардың әсерін зерттеу;
- ыстыққа төзімді қорытпаларды электрхимиялық өңдеу кезінде компоненттерінің беталысын айқындау;
- электрхимиялық өңдеу өнімдерінің физика-химиялық қасиеттерін анықтау;
- электрхимиялық процестер негізінде қайтарма ыстыққа төзімді қорытпаларды өңдеу технологиясын әзірлеу.

**Алынған нәтижелердің ғылыми жаңалықтары:** болжанған құрамды және дисперсті электролиттік никельқұрамды ұнтақты алу мүмкіндігі белгіленді, ол анодтық еру режимін таңдауға, электролиттің табиғатына және электролитке қосымша ретінде қосылатын органикалық беттік-активті полярлаушы қосылысты – сульфосалицилді қышқылды – қолдануға негізделеді, қосымша кристалданудың көптеген орталығының түзілуіне және сол арқылы алынатын ұнтақтың дисперстігін арттыруға әсер етеді, бұл сульфосалицилді қышқылдың түзілген кристалдардың беттігін экрандау қасиетімен және кристалдаудың жаңа орталықтарын жасау қажеттігінің туындауымен байланысты.

**Келесідей жаңа ғылыми нәтижелер алынды:**

- ыстыққа төзімді қорытпа компоненттерінің электролиттік режимі мен табиғатын таңдауға тәуелді беталысы көрсетілді: анодтық шламда негізінен сирек және сирекжер элементтері шоғырланады, никель, кобальт, рений және алюминий электролит пен катодтық шөгінді арасында бөлінеді;

- анодтық еру режимін таңдау және электролит табиғатына тәуелді әртүрлі сападағы катодтық шөгінділер алуға болатыны орнықтырылды:

- а) күкірқышқылды электролиттен – никельдің мөлшері 95 % жуық никельқұрамды ұнтақ алу;

- б) азотқышқылды электролиттен - Ni:Re:Co:Al = 3:1:1:1 және Ni:Re:Co:Al = 10:1:1:1 құрамдағы никельқұрамды ұнтақ алу;

- в) тұзқышқылды электролиттен - Ni:Co:Al = 4:1:1 құрамдағы никельқұрамды ұнтақ алу;

- орындалған гальваностатикалық зерттеулер негізінде азотқышқылды электролитте ыстыққа төзімді никельқұрамды қорытпаның анодтық еруі кезінде алынатын катодтық шөгінді құрамын түрлендіру мүмкіндігі белгіленді;

- сульфосалицилді қышқылдың алынатын никельқұрамды ұнтақтың дисперстігіне әсері айқындалды, атап айтқанда, оны электролитке 10 г/л мөлшерінде қосу ұнтақтың майда фракциясының (0,1 мкм төмен) шығысын 99,5-99,7 % арттырады.

**Зерттеу объектілері болатындар,** ЖС32-ВИ ыстыққа төзімді никельқұрамды қорытпаның үлгілері және көрсетілген қорытпаның электрхимиялық өңдеу өнімдері: электролиттер, катодтық шөгінділер және анодтық шлам. ЖС32-ВИ қорытпасы ыстыққа төзімді никельқұрамды қорытпалары тобының айқын өкілі, өйткені онда шын мәнінде, басқа

қорытпалар құрамына кіретін, барлық легирлеуші элементтер кіреді, одан өзге, оның құрамына Жезқазған университетінің ғалымдары қызығушылық танытты.

**Зерттеу тақырыбы** ЖС32-ВИ ыстыққа төзімді никельді қорытпасының анодтық еруі, алынатын электролиттің құрамына кіретін, металдардың катодтық шөгуі, сонымен қатар электрхимиялық өңдеудің алынатын өнімдерінің физика-химиялық қасиеттері болып табылады.

#### **Зерттеу және талдау әдістері:**

– ЖС32-ВИ қорытпасы компоненттерін минералдық қышқылдар ерітінділерінде химиялық ерітудің мүмкіндікті реакцияларының термодинамикалық сипаттамаларын (изобарлы-изотермиялық потенциал және тепе теңдік константасы) есептеу Outokumpu Technology Engineering Research компаниясының HSC Chemistry 5.11 термодинамикалық есептеу бағдарламасы көмегімен орындадық;

– ЖС32-ВИ қорытпасын электрхимиялық ерітуді потенциалдинамикалық зерттеуді PCI4/750/ZRA маркалы потенциостатты қолданумен потенциалдинамикалық режимде, токты автоматтық тіркеуді (минус 2-ден 3 В дейін) реттеумен потенциалдың анодтық және катодтық аймақтарын қамтумен орындадық;

– электрхимиялық ерітуді, потенциалды өлшеудің компенсациялық емес әдісін қолданумен ЭХК-1012 (ООО ИП "Тетран" әзірлеген) электрхимиялық технологиялық комплексті қолданумен жүргіздік;

– элементтік талдауды ELAN DRC-e (PerkinElmer, Канада) изотоптық және элементтік талдауға арналған ICP масс-спектрометрін қолданумен орындадық;

– динамикалық жарық шашыратуды өлшеу әдісімен бөлшектер мөлшерлерін анықтауды субмикронды бөлшектер мөлшерлі Delsa™ Nano, PN A54412AA талдағышта орындадық;

– ұнтақтардың рентгендік зерттелуі – Shimadzu XDR 6000 (сәулеленуі  $\text{CuK}\alpha$ , үлгінің айналуы үздіксіз (1 град/мин), қадамдығы (қадам  $0,02^\circ$ , экспозиция 10 с) дифрактометрде орындалды, бұрыштар интервалдары  $2\Theta$  10-90 режимді.

**Жұмыстың тәжірибелік маңыздылығы** – ЖС32-ВИ ыстыққа төзімді никельді қорытпалардан рениймен легирленген никель-кобальтты ұнтағын алумен, өңдеудің электрхимиялық технологиясын жасау, бұл жақсартылған физика-механикалық қасиеттері бар бірқатар композициялық материалдар алу үшін қолданыла алады.

#### **Қорғауға шығарылатын нәтижелер:**

– никель негізіндегі ыстыққа төзімді қорытпаларды электрхимиялық өңдеу ықтималдығының термодинамикалық талдау нәтижесі;

– зерттеу нысанын, реагенттерін, алынатын өнімдердің талдау және зерттеу әдістерін таңдауына негіздеме;

– технологиялық факторлардың таңдап алынған ыстыққа төзімді қорытпаларды электрхимиялық өңдеу процесіне әсерінің зерттеу нәтижелері;

– электрхимиялық өңдеу кезіндегі ыстыққа төзімді қорытпалар компоненттерінің беталысына негіздеме ;

– электрхимиялық өңделетін өнімдердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеу бойынша нәтижелері;

– электрхимиялық процестің негізіндегі екіншілік ыстыққа төзімді қорытпаларды электрхимиялық өңдеу бойынша жүргізілген балансты эксперименттер нәтижелері.

**Жұмыс Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТЗУ «Металлургиялық процестер, жылу техника және арнайы материалдар технологиясы» кафедрасында және Мәскеу технологиялық университетінің К.А. Большаков атындағы «Сирек және шашыранды элементтерінің химиясы мен технологиясы» кафедрасында (Мәскеу қаласы, Ресей Федерациясы) орындалды.**

**Автордың жеке үлесі:** авторға зерттеулер міндеттерін қою, эксперименттік жұмыстарды іске қосу, алынған нәтижелерді өңдеу және қорыту бойынша шешуші рөлі қарайды.

**Жұмыстың мемлекеттік бағдарламалармен және ғылыми - зерттеу жұмыстарымен байланысы:** зерттеулер 055 «Ғылыми және ғылыми-техникалық қызмет» бюджеттік бағдарламаның, 100 бағдарламашаның «Бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру» (басымдық «Жаратылыстану ғылымдары саласындағы іргелі зерттеу», кіші басымдық «Электрхимиялық процестердің негізіндегі процестің іргелі негізі») шеңберінде 2015 – 2017 жылдар арасында жүргізілді.

**Жұмыстың апробациясы:** диссертациялық жұмыстың негізгі ережелері 4 халықаралық конференцияларда, соның ішінде XIV халықаралық конгресс «Машиналар. Технологиялар. Материалдар» (Болгария, 2017 ж.), X ТМД елдерінің байытушылар конгресі (РФ, 2015 ж.), VIII Бүкілресейлік (халықаралық қатысумен) ғылыми конференция «Теориялық және эксперименталдық электрхимияның қазіргі заманғы әдістері» (РФ, 2016 ж.) және Халықаралық Сәтбаев оқулары «Техникалық ғылым мен білім берудің бәсекелігі» (ҚР, 2016 ж.) конференцияларында баяндалды.

**Жариялымдар:** Жұмыс нәтижесі бойынша 9 ғылыми еңбек жарияланды, оның ішінде баяндаманың төртеуі конференцияларда, басылымның біреуі Scopus базасы бойынша цитатталатын журналда, басылымның үшеуі ҚР БҒМ БҒСБК ұсынылатын журналдарында.

Диссертацияның құрылымы және көлемі. Диссертациялық жұмыстың құрамына келесі элементтер кіреді: «Нормативтік сілтемелер», «Белгілер мен қысқартулар», «Кіріспе», ыстыққа төзімді никель қорытпаларды өңдеу проблемаларына арналған әдеби шолу, эксперименттік бөлім 5 бөлімнен, «Қорытынды», пайдаланған әдебиеттер тізімі және қосымшалар.

Диссертацияның бірінші бөлімі никель негізіндегі ыстыққа төзімді қорытпалардың электрхимиялық өңдеу процесінің қазіргі заманғы күйін талдау жағынан сипатталған.

Екінші бөлімінде диссертациялық жұмысты орындау кезінде қолданылатын зерттеу және талдау әдістері, бастапқы заттары мен реагенттері, аспаптар мен қондырғылар сипатталған. Зерттеу нысаны ретінде таңдалған рентгенфазалық және элементтік талдау орындалды. Қорытпада металл күйіндегідей интерметалдық қосылыстар түрінде де болатын бастапқы ыстыққа

төзімді қорытпаның негізгі компоненттері никель, кобальт, вольфрам, алюминий, хром, рений, ниобий және тантал болатыны көрсетілген. Қорытпада кристалдық құраушыдан бөлек аморфты құраушы болатыны көрсетілген, оның пайда болуы тікелей сақтау шартына және пайдалануына байланысты.

Үшінші бөлімі никель негізіндегі ыстыққа төзімді қорытпаларды электрхимиялық өңдеу кезінде мүмкін болатын реакциялардың, жүйелердің және процестердің термодинамикалық талдауына арналған. Сулы ерітіндіге никель, кобальт, алюминий, хром, рений өту мүмкіндігі; сирек және жер бетінде сирек кездесетін элементтер (ренийдан басқасы) көбінде қышқылдармен бірге ерімейтін қосылыстар түзілетіні не болмаса өзгеріссіз күйде қала беретіні көрсетілді.

Төртінші бөлім ЖС32-ВИ никель негізіндегі ыстыққа төзімді қорытпаларды электрхимиялық өңдеудің бастапқы шарттарын таңдау зерттеулеріне арналған. Потенциодинамикалық зерттеулер негізінде электродтар поляризациясына электролит құрамындағы қышқылдың табиғаты да концентрациясы да әсер ететіні туралы қорытынды жасалды. Электролитті таңдау бойынша ЖС32-ВИ қорытпасын электрхимиялық ерітудің ізденіс зерттеулер нәтижелері электролит ретінде азот қышқылын қолдану тиімді екенін көрсетті.

Бесінші және алтыншы бөлімдер – негізгі бөлімдер, ЖС32-ВИ ыстыққа төзімді никельді қорытпаны электрхимиялық өңдеу процесін тереңдете зерттеуге арналған. Электрхимиялық өңдеу барысында түзілетін өнімдер бойынша металдардың бөлінуі көрсетіледі. Алынған өнімдердің құрамы орнықтырылған, атап айтқанда, күкіртқышқылды электролиттен катодта электрхимиялық өңдеу кезінде никельдің мөлшері 95 % никельқұрамды ұнтақ шөгеді, азотқышқылды электролиттен – никельқұрамды ұнтақ құрамы  $Ni:Re:Co:Al = 3:1:1:1$  және  $Ni:Re:Co:Al = 10:1:1:1$ , тұзқышқылды электролиттен –  $Ni:Co:Al = 4:1:1$  құрамды никельқұрамды ұнтақ алынды. Жұмыста ерекше орын алатын зерттеу – ЖС32-ВИ қорытпасын қышқылды электролиттермен электрхимиялық ерітуге арналған, оның құрамына табиғаты бойынша полярлаушы агенттер болып табылатын органикалық қышқылдар енгізілді. Электролитте қатысуы алынатын никельқұрамды ұнтақтың дисперстігінің өсуіне және технологиялық көрсеткіштердің жақсаруына әсер ететін, сульфосалицилді қышқылды қолдануды ұсыну зерттеудің нәтижесі болып табылады.