

АННОТАЦИЯ

**диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD)
по специальности 6D070900 – Металлургия**

БАЙКОНУРОВА ЕРДЕНА ГАЛЫМОВИЧА

**Поведение компонентов жаропрочных сплавов при электрохимической
переработке вторичного металлосодержащего сырья**

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена изучению процесса анодного растворения отработанного жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ и поведения компонентов этого сплава при электрохимической переработке с использованием кислотных реагентов.

Актуальность исследований. В настоящее время одной из важнейших задач металлургии, химии и химической технологии является рациональное и эффективное использование вторичных ресурсов, которые образуются и накапливаются практически во всех сферах деятельности человека. Среди вторичных ресурсов особое место давно занимают отходы и лом редких и цветных металлов и сплавов, объем которых постоянно растет и исчисляется уже сотнями тысяч тонн в год. Кроме того, природные рудные источники металлов постепенно вырабатываются и переработка вторичного сырья становится все более востребованной. Проблемы рационального и комплексного использования вторичных сырьевых ресурсов приобретают все большее значение в общем балансе производства металлов как в мире, так и в Республике Казахстан.

В последние годы в связи с развитием различных областей техники широкое применение, как особый вид конструкционных материалов, получили жаропрочные сплавы, не теряющие своих свойств в течение длительного времени в условиях высоких температур и сложнапряженного состояния. В настоящее время такие сплавы производятся на алюминиевой, титановой, железной, медной, кобальтовой и никелевой основах. Их многообразие связано с условиями применения и интервалом рабочих температур.

Особое значение имеют жаропрочные сплавы на никелевой основе, в состав которых входят редкие и рассеянные элементы: рений, вольфрам, молибден и тантал, которые широко применяются в авиационно-космической отрасли, атомной и теплоэнергетике, машиностроении и нефтехимии. Они используются как конструкционный материал для деталей двигателей внутреннего сгорания, паровых и газовых турбин, реактивных двигателей, атомно-энергетических установок и так далее.

Так, сплав ЖС32-ВИ, легированный рением, серийно изготавливается в ВИАМ, в том числе с использованием до 100 % отходов, на сертифицированном АРМАК производственном участке, оборудованном современным автоматизированным плавильным, аналитическим и испытательным оборудованием, под контролем военной приемки. По стабильности химического состава, чистоте по примесям, качеству

поверхности заготовок и свойствам сплав ЖС32-ВИ полностью соответствует ТУ 1-92-177-91 и уровню требований мировых стандартов. Сплав ЖС32-ВИ может серийно использоваться как свежеразлитый сплав на моторостроительных заводах для изготовления рабочих лопаток турбин ГТД различного назначения.

В конце 80-х годов XX в. было установлено, что из всех легирующих элементов рений наиболее эффективно повышает длительную прочность жаропрочных никелевых сплавов. Причем жаропрочные никелевые сплавы последних поколений, содержащие 5-9 % Re, способны сохранять свои рабочие характеристики при температурах до 1700-1800 °С.

Сейчас в мире накопилось большое количество жаропрочных никелевых сплавов, срок службы которых истек. Высокая стоимость никелевых жаропрочных сплавов, содержащих дорогостоящие металлы (рений, тантал, кобальт и др.), потребовала решить задачу рациональной и комплексной переработки данных материалов.

К наиболее экономически значимым можно отнести отходы жаропрочных никелевых сплавов ЖС32, для которых типичным является состав, %: Ni ~60, W, Co 5-10; Re, Ta 2-4; Nb 1,5-2; Mo, Cr, Al до 5. Исходя из химического состава сплава, следует, что накопленные отходы подобных сплавов необходимо перерабатывать с извлечением цветных и редких металлов, причем особое внимание необходимо уделить извлечению элементов: Re, Ta, Mo, W и Nb.

Существующие на сегодняшний день технологии переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов можно условно разделить на 4 группы:

- прямая пирометаллургическая переработка отходов жаропрочных сплавов на никелевой основе;
- окислительно-термические технологии (основа – пирометаллургическая обработка сырья с целью перевода компонентов сплава, в том числе рения, в водорастворимую форму с дальнейшим разделением металлов гидрометаллургическими способами);
- гидрохимические технологии (основа – прямое выщелачивание);
- электрохимические технологии (основа – электрохимическое окисление и растворение компонентов сплавов, в том числе рения).

Из перечня указанных направлений переработки отходов никельсодержащих сплавов, легированных редкими и рассеянными элементами, и, в частности, рением, в последние годы все большее применение находят электрохимические методы.

Таким образом, выбор направления исследований настоящей диссертационной работы является актуальным, а результаты, полученные в ходе работы, имеют научную и практическую значимость, поскольку посвящены изучению поведения компонентов жаропрочного сплава при его анодном растворении, что позволит создать перспективную технологию переработки отходов жаропрочных никелевых сплавов.

Цель работы – изучение поведения компонентов жаропрочных сплавов и изучение состава получаемых продуктов при электрохимической

переработке жаропрочных сплавов на никелевой основе.

Основные задачи исследований:

- теоретическое и термодинамическое обоснование возможности и перспектив электрохимической переработки жаропрочных сплавов на никелевой основе;
- выбор методов исследований и анализа получаемых продуктов;
- изучение влияния технологических факторов на процесс электрохимической переработки жаропрочных сплавов;
- выявление поведения компонентов жаропрочных сплавов при их электрохимической переработке;
- изучение физико-химических свойств продуктов электрохимической переработки;
- разработка технологии переработки вторичных жаропрочных сплавов на основе электрохимических процессов.

Научная новизна полученных результатов: установлена возможность получения электролитического никельсодержащего порошка прогнозируемого состава и дисперсности, основанная на выборе режима анодного растворения, природе электролита и применении органического поверхностно-активного поляризующего соединения – сульфосалициловой кислоты – в качестве добавки к электролиту, способствующей образованию множества центров кристаллизации и тем самым увеличению дисперсности получаемого порошка, что связано со свойством сульфосалициловой кислоты экранировать поверхность образованных кристаллов и вызывать необходимость создания новых центров кристаллизации.

Получены следующие новые научные результаты:

- показано поведение компонентов жаропрочного сплава в зависимости от режимов и выбора природы электролита: в анодном шламе концентрируются в основном редкие и редкоземельные элементы, а никель, кобальт, рений и алюминий распределяются между электролитом и катодным осадком;
- установлено, что в зависимости от выбора режима анодного растворения и природы электролита можно получить катодные осадки различного качества:
 - а) из сернокислого электролита - никельсодержащий порошок с содержанием никеля около 95 %;
 - б) из азотнокислого электролита - никельсодержащий порошок составов $\text{Ni:Re:Co:Al} = 3:1:1:1$ и $\text{Ni:Re:Co:Al} = 10:1:1:1$;
 - в) из солянокислого электролита - никельсодержащий порошок состава $\text{Ni:Co:Al} = 4:1:1$;
- на основании выполненных гальваностатических исследований установлена возможность варьирования состава получаемого катодного осадка при анодном растворении жаропрочного никельсодержащего сплава в азотнокислом электролите;
- установлено влияние сульфосалициловой кислоты на дисперсность получаемого никельсодержащего порошка, в частности, добавка ее в

электролит в количестве 10 г/л увеличивает выход мелкой фракции порошка (менее 0,1 мкм) до 99,5-99,7 %.

Объектами исследования являются образцы жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ и продукты электрохимической переработки указанного сплава: электролиты, катодные осадки и анодный шлам. Сплав ЖС32-ВИ является ярким представителем группы жаропрочных никелевых сплавов, так как в нем содержатся практически все легирующие элементы, входящие в состав других сплавов, кроме того, в его состав входит рений, извлечением которого заинтересовались ученые Жезказганского университета.

Предметом исследования являются анодное растворение жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ, катодное осаждение металлов, входящих в состав получаемого электролита, а также состав и некоторые физико-химические свойства получаемых продуктов электрохимической переработки.

Методы исследования и анализа:

- расчет термодинамических характеристик (изобарно-изотермический потенциал и константу равновесия) возможных реакций химического растворения компонентов сплава ЖС32-ВИ в растворах минеральных кислот выполняли с помощью программы термодинамических расчетов HSC Chemistry 5.11 компании Outokumpu Technology Engineering Research;

- потенциодинамические исследования электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ проводили с использованием потенциостата марки PCI4/750/ZRA в потенциодинамическом режиме с охватом анодной и катодной областей потенциала (от минус 2 до 3 В) с настройкой автоматической регистрации тока;

- электрохимическое растворение проводили с использованием электрохимического технологического комплекса ЭХК-1012 (разработан ООО ИП "Тетран"), использующим не компенсационный способ измерения потенциала;

- элементный анализ проводили с использованием ICP масс-спектрометра для изотопного и элементного анализа ELAN DRC-e (PerkinElmer, Канада);

- определение размеров частиц методом измерения динамического светорассеяния выполняли на анализаторе размера субмикронных частиц и дзета-потенциала Delsa™ Nano, PN A54412AA;

- рентгеновские исследования порошков – на дифрактометре Shimadzu XDR 6000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг 0,02°, экспозиция 10 с) режимы в интервале углов 2Θ 10-90.

Практическая значимость работы – создание электрохимической технологии переработки отходов жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ с получением никель-кобальтового порошка, легированного рением, который может быть использован для получения ряда композиционных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты термодинамического анализа вероятности

электрохимической переработки жаропрочных сплавов на никелевой основе;

- обоснование выбора объекта исследований, реагентов, методов исследований и анализа получаемых продуктов;
- результаты изучения влияния технологических факторов на процесс электрохимической переработки выбранных жаропрочных сплавов;
- экспериментальное обоснование поведения компонентов жаропрочных сплавов при их электрохимической переработке;
- результаты изучения физико-химических свойств продуктов электрохимической переработки;
- результаты балансовых экспериментов по электрохимической переработке вторичных жаропрочных сплавов на основе электрохимических процессов.

Работа выполнялась на кафедре «Металлургические процессы, теплотехника и технология специальных материалов» КазНИТУ им. К.И. Сатпаева и на кафедре «Химия и технология редких и рассеянных элементов им. К.А. Большакова» Московского технологического университета (г. Москва, Российская Федерация).

Личный вклад автора: автору принадлежит решающая роль в постановке задач исследований, осуществлении экспериментальных работ, обработке данных и обобщении полученных результатов.

Связь работы с государственными программами и научно-исследовательскими работами: исследования проводились в рамках Бюджетной программы 055 «Научная и (или) научно-техническая деятельность», подпрограммы 100 «Программно-целевое финансирование» (приоритет «Фундаментальные исследования в области естественных наук», подприоритет «Фундаментальные основы процессов, базирующихся на электрохимических процессах») на 2015-2017 г.г.

Апробация работы: Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на 4 международных конференциях, в их числе XIV международный конгресс "Машины. Технологии. Материалы" (Болгария, 2017 г.), X Конгресс обогатителей стран СНГ (РФ, 2015 г.), VIII Всероссийская (с международным участием) научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (РФ, 2016 г.) и Международные Сатпаевские чтения «Конкурентоспособность технической науки и образования» (РК, 2016 г.).

Публикации: По результатам работы опубликовано 9 научных трудов, из них 4 доклада на конференциях, 1 статья в журнале, цитируемом по базе Scopus, 3 статьи в журналах, рекомендуемых ККСОН МОН РК.

Структура и объем диссертации. В состав диссертационной работы входят следующие элементы: "Нормативные ссылки", "Обозначения и сокращения", "Введение", литературный обзор, посвященный проблемам переработки жаропрочных никелевых сплавов, экспериментальная часть из 5 частей, "Заключение", список использованных источников и приложения.

Первая глава диссертации посвящена анализу современного состояния процесса электрохимической переработки жаропрочных сплавов на

никелевой основе.

Во второй главе описаны методы исследования и анализа, исходные вещества и реагенты, приборы и оборудование, используемые при выполнении диссертационной работы. Выполнен рентгенофазовый и элементный анализ сплава, выбранного в качестве объекта исследований. Показано, что основными компонентами исходного жаропрочного сплава являются никель, кобальт, вольфрам, алюминий, хром, рений, ниобий и тантал, которые присутствуют в сплаве как в виде металлов, так и в виде интерметаллических соединений. Показано, что кроме кристаллической составляющей, в сплаве присутствует аморфная, происхождение которой напрямую зависит от условий хранения и эксплуатации сплава.

Третья глава посвящена термодинамическому анализу возможных реакций, систем и процессов при электрохимической переработке жаропрочных сплавов на никелевой основе. Показано, что в водный раствор могут переходить никель, кобальт, алюминий, хром, рений и, возможно, вольфрам; редкие и редкоземельные элементы (кроме рения) в основном либо будут образовывать нерастворимые соединения с кислотами, либо оставаться в неизменном виде.

Четвертый раздел посвящен выбору начальных условий изучения электрохимического процесса переработки жаропрочного сплава ЖС32-ВИ. На основании потенциодинамических исследований, сделан вывод о том, что на поляризуемость электродов влияет как природа, так и концентрация кислот в составе электролита. Результаты же поисковых исследований электрохимического растворения сплава ЖС32-ВИ по выбору электролита показали эффективность использования в качестве электролита растворов азотной кислоты.

Пятый и шестой разделы – основные разделы, посвященные подробному изучению процесса электрохимической переработки жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ. Показано распределение металлов по продуктам, образующимся в ходе электрохимической переработки. Установлены составы получаемых продуктов, в частности, при электрохимической переработке на катоде из сернокислого электролита осаждается никельсодержащий порошок с содержанием никеля около 95 %, из азотнокислого электролита – никельсодержащий порошок составов $\text{Ni:Re:Co:Al} = 3:1:1:1$ и $\text{Ni:Re:Co:Al} = 10:1:1:1$, из солянокислого электролита – никельсодержащий порошок состава $\text{Ni:Co:Al} = 4:1:1$. Особое место в работе заняли исследования, посвященные электрохимическому растворению сплава ЖС32-ВИ кислотными электролитами, в состав которых вводились органические кислоты, являющиеся по своей природе поляризующими агентами. Результатом исследований явилась рекомендация применения сульфосалициловой кислоты, присутствие которой в электролите вызывает улучшение технологических показателей и рост дисперсности получаемого никельсодержащего порошка.