

СКНАР ЮРІЙ

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0002-1188-3684>
e-mail: yuriy.skнар@gmail.com

СКНАР ІРИНА

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<http://orcid.org/0000-0001-8433-1285>
e-mail: irinaskнар202@gmail.com

БУТИРІНА ТЕТЯНА

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0000-0002-0619-6783>
e-mail: butyrinatanya74@gmail.com

АМІРУЛЛОЄВ РУСЛАН

Український державний університет науки і технологій,
ННІ «Український державний хіміко-технологічний університет»
<https://orcid.org/0009-0002-1571-0817>
e-mail: Vk06121976@gmail.com

СТРУКТУРА ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НІКЕЛЮ, ОДЕРЖАНОГО ІЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНОГО РОЗЧИНУ ВИЛУГОВУВАННЯ

Рециклінгова переробка жаротривких сплавів є важливим етапом у виробництві стратегічних матеріалів. Критично важливими в оборонній галузі є суперсплави на основі нікелю, які використовуються при виготовленні елементів авіаційних турбін. Переведення компонентів сплаву у розчинну форму проводиться у кислотному середовищі, з якого в подальшому виділяються окремі складові сплаву. Для забезпечення високої чистоти металів найбільш підходящим є метод електроекстракції металів з розчину вилугування. Новітнім розчином вилугування, що характеризується високою розчинністю солей компонентів жаротривкого сплаву, є розчин на основі метансульфонової кислоти. В роботі проведено дослідження впливу умов електроекстракції нікелю з метансульфонатного розчину вилугування на структуру і фізико-механічні властивості отриманого металу. Для зниження внутрішніх напруг розтягнення використано сульфурвмісні органічні сполуки алілсульфонат та ортоарилсульфонат натрію. Встановлено, що збільшення концентрації сульфурвмісних органічних сполук в метансульфонатному розчині вилугування призводить до зменшення розміру кристалітів та збільшенню густини дислокацій електроосажденного нікелю. Збільшення густини струму електроосадження з 2 до 5 А/дм² по різному впливає на зміну структури нікелю, отриманого за присутності в розчині алілсульфонату та ортоарилсульфонату натрію. В першому випадку відбувається збільшення розміру кристалітів та зменшення густини дислокацій. В другому випадку – навпаки. Зміни в структурі нікелю, викликані впливом сульфурвмісних органічних сполук, відбиваються на властивостях металу. Інкorporація сульфуру в нікель сприяє зниженню внутрішніх напруг розтягнення та збільшенню мікротвердості нікелю. Отриманий ефект пояснено відповідно до сорбційно-дислокаційної теорії.

Ключові слова: нікель, електроекстракція, рециклінг, структура, фізико-механічні властивості.

SKNAR YURI, SKNAR IRYNA,

BUTYRINA TETIANA, AMIRULLOIEV RUSLAN

Ukrainian State University of Science and Technology,
Research Institute "Ukrainian State University of Chemical Technology"

REGENERATION OF RHENIUM USING STRONG BASE ANION EXCHANGERS

Recycling of refractory alloys is an important stage in the production of strategic materials. Nickel-based superalloys, which are used in the manufacture of aircraft turbine elements, are critically important in the defense industry. The conversion of alloy components into a soluble form is carried out in an acidic environment, from which individual alloy components are subsequently isolated. To ensure high purity of metals, the most suitable method is the electroextraction of metals from the leaching solution. The newest leaching solution, characterized by high solubility of salts of refractory alloy components, is a solution based on methanesulfonic acid. The work investigates the influence of the conditions of electroextraction of nickel from a methanesulfonate leaching solution on the structure and physical and mechanical properties of the resulting metal. To reduce internal tensile stresses, sulfurcontaining organic compounds sodium allylsulfonate and sodium orthoarylsulfonate were used. It was found that an increase in the concentration of sulfurcontaining organic compounds in the methanesulfonate leaching solution leads to a decrease in the size of crystallites and an increase in the dislocation density of electrodeposited nickel. An increase in the electrodeposition current density from 2 to 5 A/dm² has different effects on the change in the structure of nickel obtained in the presence of sodium allylsulfonate and sodium orthoarylsulfonate in the solution. In the first case, there is an increase in the size of crystallites and a decrease in the dislocation density. In the second case, the opposite is true. Changes in the structure of nickel caused by the influence of sulfurcontaining organic compounds are reflected in the properties of the metal. The incorporation of sulfur into nickel contributes to a decrease in internal tensile stresses and an increase in the microhardness of nickel. The resulting effect is explained in accordance with the sorption-dislocation theory.

Keywords: nickel, electrowinning, recycling, structure, physical and mechanical properties.

Стаття надійшла до редакції / Received 27.05.2025

Прийнята до друку / Accepted 26.06.2025

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Жаротривкі сплави на основі нікелю є стратегічно важливими для оборонного комплексу, оскільки з таких сплавів виготовляються найбільш відповідальні елементи авіаційних турбін. Відпрацьовані конструкції, що містять такі сплави, підлягають рециклінговій переробці із виділенням компонентів сплаву. Основним компонентом таких сплавів є нікель. Гідрометалургійна переробка нікельовмісних сплавів проводиться у кислотному середовищі з подальшим відокремленням нікелю і виділенням його в металічному вигляді. Для отримання нікелю високої чистоти доцільно використовувати електрохімічний спосіб виділення металу з розчину вилугування. В процесі електроосадження нікелю відбувається формування напружених осадів, що може призводити до відшаровування їх від основи. З огляду на це, важливим науковим та практичним завданням є визначення впливу умов електроекстракції нікелю на структуру та фізико-механічні властивості отримуваних осадів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Нікель відносять до категорії стратегічно важливих металів, оскільки матеріали, до складу яких він входить, є ключовими для функціонування критичних галузей промисловості. Через обмеженість природних ресурсів і високу собівартість видобутку таких металів зростає потреба у розробці технологій, що забезпечують подовження терміну експлуатації матеріалів та їх повторне використання. Однією з основних сфер застосування нікелю є виробництво жаростійких сплавів [1], які вирізняються високими показниками міцності, термостійкості та корозійної стійкості. Саме ці характеристики зумовлюють їх широке використання у виробництві газових турбін для авіаційних двигунів [2–4].

Висока вартість, обмежена доступність складових компонентів і стратегічна значущість жаростійких сплавів спричиняють необхідність їх рециклінгової переробки для відновлення цінних металів [5–7]. Отримані під час переробки метали переважно знову використовуються у виробництві жаростійких сплавів, що висуває підвищені вимоги до їхньої чистоти. Для отримання високочистого нікелю з розчинів вилугування жаростійких сплавів застосовується метод електроекстракції [8].

Відомо, що нікель, виділений електрохімічним методом, характеризується значними внутрішніми напруженнями розтягнення [9], що ускладнює формування товстих шарів металу. Одним із способів зменшення цих напружень є введення до розчину електроекстракції сульфуровмісних органічних сполук [10].

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується стаття.

Фізико-механічні властивості електроосаджених металів визначаються їхньою мікроструктурою, яка змінюється в залежності від умов осаження: складу електроліту, температури, рН, густини струму, що в кінцевому підсумку впливає на розмір, форму та орієнтацію зерен у металі [11]. Зазвичай вилугування суперсплавів здійснюється із застосуванням традиційних кислотних розчинів на основі сульфатної, хлоридної або нітратної кислоти [12]. Водночас, малодослідженим залишається використання метансульфонові кислоти, солі якої добре розчиняються у воді та потенційно можуть мати переваги в процесах вилугування [13]. Отже, невирішеними є питання щодо впливу умов електроекстракції нікелю з метансульфонатного розчину на структуру і фізико-механічні властивості металу.

Формулювання цілей статті

Метою цієї роботи було з'ясувати вплив параметрів електролізу і концентрації аллілсульфонату та ортоарилсульфонату на структуру, внутрішні напруження та мікротвердість нікелю, виділеного з метансульфонатного розчину вилугування.

Виклад основного матеріалу

Електроекстракція нікелю проводилась з розчину вилугування, що містив $1\text{M Ni}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 + 0,5\text{M NaCl} + 0,7\text{M H}_3\text{BO}_3$. В якості сульфуровмісних органічних сполук використано аллілсульфонат та ортоарилсульфонат натрію. Температура процесу складала 333°K . Кислотність всіх розчинів дорівнювала рН 3. Рентгеноструктурні дослідження здійснювали з використанням дифрактометра ДРОН-3 у монохроматизованому $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні. Внутрішні напруження нікелю визначалися методом гнучкого катода, мікротвердість вимірювалася за допомогою приладу ПМТ-3 при навантаженні 100 г та товщині нікелю 25 мкм.

Рентгеноструктурні дослідження нікелю, отриманого з метансульфонатного розчину вилугування без додавання органічних сполук і за присутності аллілсульфонату та ортоарилсульфонату, показали, що нікель у всіх випадках знаходиться в β -модифікації з параметром решітки a для різних зразків від 0.35212 нм до 0.35285, що відповідає гранецентрованої кубічній структурі, яка має дефекти (в ідеальній структурі $a = 0.3517$ нм). Залежності розміру кристалітів та густини дислокацій від концентрації сульфуровмісних органічних сполук в розчині та густині струму наведені нижче.

Як видно з рис. 1, збільшення концентрації сульфуровмісних органічних сполук призводить до зменшення розмірів кристалітів та збільшення густини дислокацій. Зміна густини струму з 2 до 5 А/дм² у разі аллілсульфоната призводить до збільшення розміру кристалітів (рис.1а, криві 1 та 2) та зменшення густини дислокацій (рис.1б, криві 1 та 2).

При додаванні до метансульфонатного розчину вилугування ортоарилсульфонату натрію зі збільшенням густини струму електролізу спостерігається зворотна залежність. Відбувається зменшення розмірів кристалітів (рис.1а, криві 3 і 4) і збільшення густини дислокацій (рис.1б, криві 3 і 4).

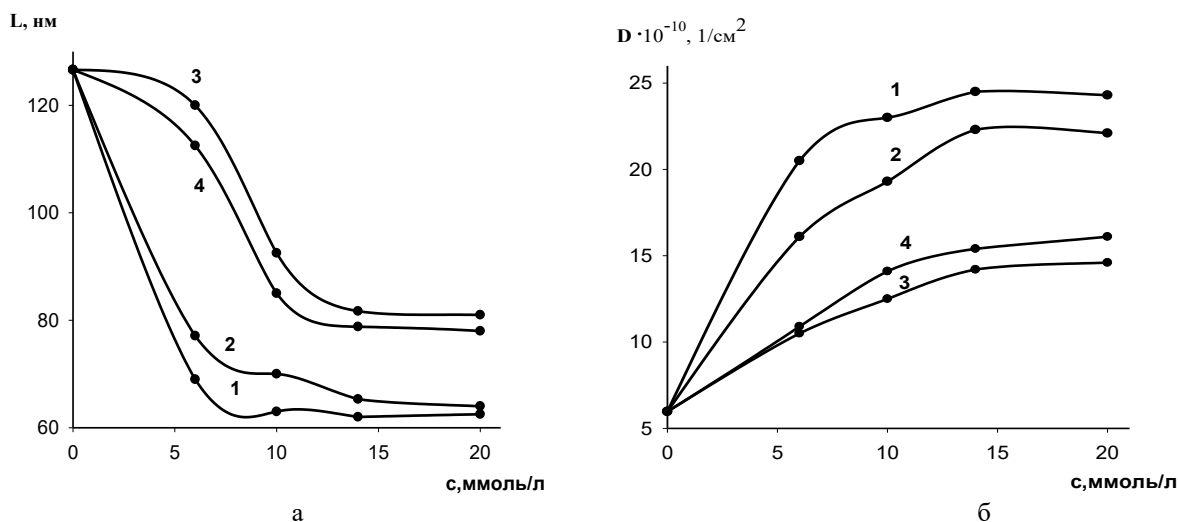


Рис. 1. Вплив концентрації сульфурвмісних органічних сполук на розмір кристалітів (а) та густину дислокацій (б) нікелю: 1- аллілсульфонат, ($i=2$ А/дм²); 2- аллілсульфонат, ($i=5$ А/дм²); 3- ортоарилсульфонат, ($i=2$ А/дм²); 4- ортоарилсульфонат ($i=5$ А/дм²).

Структурні зміни нікелю відбиваються на його внутрішніх напругах та мікротвердості, дані по яких наведені на рис 2.

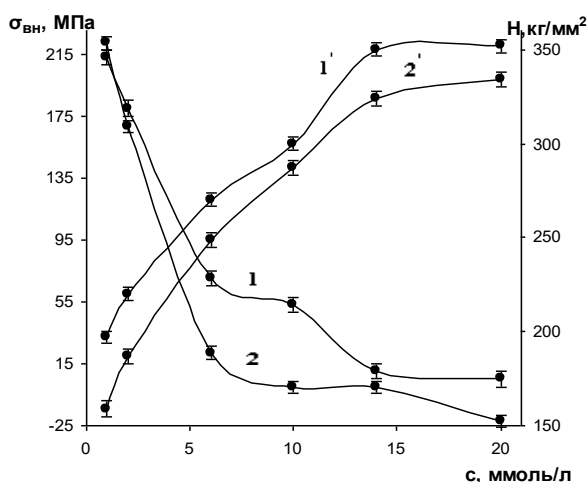


Рис. 2. Залежність внутрішніх напруг і мікротвердості нікелю від концентрації аллілсульфонату натрію (криві 1, 1') та ортоарилсульфонату натрію (криві 2, 2') в метансульфонатному розчині вилугування

При збільшенні концентрації сульфурвмісних органічних сполук аллілсульфонату та ортоарилсульфонату в метансульфонатному розчині вилугування відбувається зменшення внутрішніх напруг розтягнення і збільшення мікротвердості. Зміна густини струму в інтервалі від 2 до 7 А/дм² при концентрації сульфурвмісних органічних сполук понад 10 ммоль/л мало впливає на внутрішні напруги та зменшує мікротвердість на 20 – 40 кг/мм².

При зіставленні залежностей, які наведені на рис. 1 і 2, простежується взаємозв'язок між фізико-механічними властивостями і структурою нікелю. Як видно з рисунків, збільшення густини дислокацій сприяє зменшенню внутрішніх напруг нікелю. Вплив розміру кристалітів на внутрішні напруги доцільно проаналізувати для концентрації сульфурвмісних органічних сполук, за якої відсутні внутрішні напруги при густині струму 2 А/дм². Розмір кристалітів нікелю, отриманому за присутності 14 ммоль/л ортоарилсульфонату натрію, становить 81.7 нм, а густина дислокацій $14.2 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Відповідні характеристики структури нікелю, отриманого за присутності 14 ммоль/л аллілсульфонату натрію дорівнюють 62.0 нм та $24.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, відповідно. Даний факт означає, що внутрішні напруги менше в нікелі з більшим розміром кристалітів. Відповідно, в нікелі, отриманому за присутності ортоарилсульфонату, менша густина дислокацій компенсується великими розмірами кристалітів. Наведені закономірності з достатньою точністю можна описати за допомогою дислокаційно-сорбційної теорії, згідно з якою величина внутрішніх напруг розтягнення обернено пропорційна квадратному кореню величини розмірів кристалітів і прямо пропорційна квадратному кореню "пробігу" дислокацій, зменшення якого відповідає більшій густині дислокацій.

Мікротвердість гальванічних покриттів збільшується при зменшенні розміру кристалітів та підвищенні густини дислокацій. Це можна спостерігати і при зіставленні даних, наведених на рис. 1 та рис. 2. Збільшення концентрації сульфурвмісних органічних сполук призводить до зменшення розмірів кристалітів, збільшення густини дислокацій та, відповідно, збільшення мікротвердості. Значення мікротвердості нікелю, осажденного за присутності аллілсульфонату натрію, дещо вищі, ніж нікелю, отриманого за присутності ортоарилсульфату натрію. І справді, введення в метансульфонатний розчин вилуговування аллілсульфонату натрію призводить до формування нікелю з меншим розміром кристалітів і більшою густиною дислокацій.

Досліджувані сульфурвмісні органічні сполуки впливають на структуру і фізико-механічні властивості нікелю внаслідок їх адсорбції на металевій поверхні і включення у нікель сірки, яка утворюється в результаті відновлення сульфурвмісних органічних сполук. Сірка включається в осад в атомарному вигляді, вбудовуючись у кристалічну ґратку, і у формі сульфідів, адсорбованого на межах кристалітів. Наявність сульфідів нікелю в досліджуваних зразках можна бачити на дифрактограмі електроосажденного нікелю (рис.3). На дифрактограмі чітко простежуються піки нікелю, мідної основи та нікелю сульфідів.

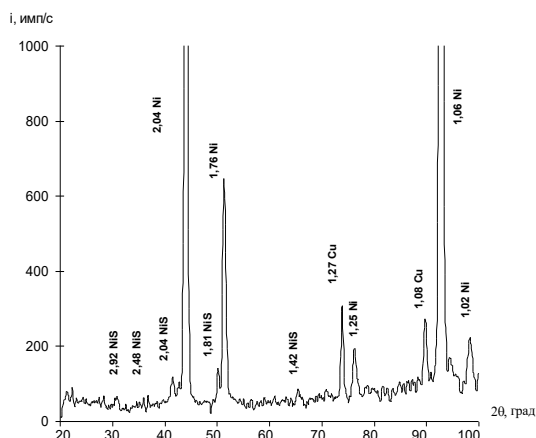


Рис. 3. Рентгенівська дифрактограма нікелю, отриманого з метансульфонатного розчину за присутності 14 ммоль/л аллілсульфонату натрію при густині струму електроосадження 5 А/дм²

Різний вплив густини струму на структуру нікелю, отриманого з метансульфонатного розчину вилуговування з аллілсульфонатом і ортоарилсульфонатом, може бути пов'язаний з їх різною адсорбційною здатністю через відмінність у будові цих речовин. Вочевидь, також ці органічні сполуки характеризуються різною схильністю до відновлення сульфуру, яке відбувається на катодній поверхні атомарним воднем, що виділяється під час електролізу.

Висновки

Встановлено вплив концентрації аллілсульфонату та ортоарилсульфонату натрію на розмір кристалітів та густину дислокацій нікелю. Показано, що збільшення концентрації сульфурвмісних органічних сполук в метансульфонатному розчині вилуговування призводить до зменшення розміру кристалітів і збільшенню густини дислокацій нікелю. Для ортоарилсульфонату ці зміни становлять від 126 до 81.7 нм і з $6 \cdot 10^{10}$ до $14.2 \cdot 10^{10}$ см⁻², відповідно. Для аллілсульфонату – від 126 до 62 нм і з $6 \cdot 10^{10}$ до $24.5 \cdot 10^{10}$ см⁻², відповідно. Зміни в структурі нікелю, пов'язані з впливом сульфурвмісних органічних сполук, викликають зменшення внутрішніх напруг розтягнення і збільшення мікротвердості нікелю.

Отримані в роботі дані дозволяють керувати фізико-механічними властивостями нікелю, що виділяють з метансульфонатних розчинів вилуговування, при раціональному варіюванні сульфурвмісних органічних сполук аллілсульфонату і ортоарилсульфонату натрію і дають підстави для розуміння дії цих сполук на структуру електроосаженного нікелю.

Література

1. Tian Q. Selective Extraction of Ni from Superalloy Scraps by Molten Mg-Zn / Q. Tian, X. Gan, F. Cui, D. Yu, X. Guo // Metals. – 2021. – № 11. – P. 993. <https://doi.org/10.3390/met11060993>
2. Horst O. Exploring the fundamentals of Ni-based superalloy single crystal (SX) alloy design: Chemical composition vs. microstructure / O. Horst, D. Adler, P. Adler, H. Wang, J. Streitberger, M. Streitberger, N. Jöns, R.F. Singer, C. Körner, G. Eggeler // Materials & Design. – 2020. – Volume 195. – P. 108976. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108976>
3. Srivastava, R. R. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. / R. R. Srivastava, M. Kim, J. Lee, M. K. Jha, B. Kim // Journal of Materials Science. – 2014. – Volume 49. – P. 4671–4686. doi 10.1007/s10853-014-8219-y
4. Xia W. A review of composition evolution in Ni-based single crystal superalloys. / W. Xia, X. Zhao, L. Yue, Z. Zhang // Journal of Materials Science & Technology. – 2020. – Volume 44. – P. 76–95.

<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.026>.

5. Liu J. Recovery of Ni and Co Elements from Superalloy Leaching Solution by Sodium Roasting and Water Leaching / J. Liu, J. Tang, Y. Sun, Y. Zhou, F. Shi // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2024. – Volume 76. – P. 3393–3401. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06441-5>

6. Alvia-Hein G. Separation and recovery of cobalt and nickel from end of life products via solvent extraction technique: A review / G. Alvia-Hein, H. Mahandra, A. Ghahreman // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Volume 297. – P. 126592.

7. Cui F. Towards “zero waste” extraction of nickel from scrap nickel-based superalloy using magnesium / F. Cui, G. Wang, D. Yu, X. Gan, Q. Tian, X. Guo // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Volume 262. – P. 121275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121275>

8. Kollová A. Superalloys – characterization, usage and recycling / A. Kollová, K. Pauzerová, // *Manufacturing technology*. – 2022. – Volume 22 (5). – P. 550-557. doi: 10.21062/mft.2022.070

9. Mieszkowska M. Electrochemical deposition of nickel targets from aqueous electrolytes for medical radioisotope production in accelerators: a review / M. Mieszkowska, M. Grdeń // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2021. – Volume 2. – P. 1699–1725.

10. Li Y. Effect of Saccharin on the Process and Properties of Nickel Electrodeposition from Sulfate Electrolyte / Y. Li, J. Yao, X. Huang // *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering*. – 2016. – Volume 2. – P. 123. <http://dx.doi.org/10.15344/2455-2372/2016/123>

11. Xu Y. Microstructure and texture evolution of electrodeposited coatings of nickel in the industrial electrolyte / Y. Xu, Y. Dai, W. Zhang, T. Xia // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Volume 330. – P. 170-177.

12. Ganji D. K. Influence of Alloying Compositions on the Properties of Nickel-Based Superalloys: A Review / D. K. Ganji, G. Rajyalakshmi // *Recent Advances in Mechanical Engineering. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. / Eds. In H. Kumar & P. Jain – (Singapore): Springer, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-1071-7-44>

13. Gernon M. D. Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages / M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney // *Green Chemistry*. – 1999 – № 3. – P. 127 – 140.

References

1. Tian Q. Selective Extraction of Ni from Superalloy Scraps by Molten Mg-Zn / Q. Tian, X. Gan, F. Cui, D. Yu, X. Guo // *Metals*. – 2021. – № 11(6). – P. 993. <https://doi.org/10.3390/met11060993>

2. Horst O. Exploring the fundamentals of Ni-based superalloy single crystal (SX) alloy design: Chemical composition vs. microstructure / O. Horst, D. Adler, P. Adler, H. Wang, J. Streitberger, M. Streitberger, N. Jöns, R.F. Singer, C. Körner, G. Eggeler // *Materials & Design*. – 2020. – Volume 195. – P. 108976. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108976>

3. Srivastava, R. R. Resource recycling of superalloys and hydrometallurgical challenges. / R. R. Srivastava, M. Kim, J. Lee, M. K. Jha, B. Kim // *Journal of Materials Science*. – 2014. – Volume 49. – P. 4671–4686. doi 10.1007/s10853-014-8219-y

4. Xia W. A review of composition evolution in Ni-based single crystal superalloys. / W. Xia, X. Zhao, L. Yue, Z. Zhang // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2020. – Volume 44. – P. 76–95. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.026>.

5. Liu J. Recovery of Ni and Co Elements from Superalloy Leaching Solution by Sodium Roasting and Water Leaching / J. Liu, J. Tang, Y. Sun, Y. Zhou, F. Shi // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2024. – Volume 76. – P. 3393–3401. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06441-5>

6. Alvia-Hein G. Separation and recovery of cobalt and nickel from end of life products via solvent extraction technique: A review / G. Alvia-Hein, H. Mahandra, A. Ghahreman // *Journal of Cleaner Production*. – 2021. – Volume 297. – P. 126592.

7. Cui F. Towards “zero waste” extraction of nickel from scrap nickel-based superalloy using magnesium / F. Cui, G. Wang, D. Yu, X. Gan, Q. Tian, X. Guo // *Journal of Cleaner Production*. – 2020. – Volume 262. – P. 121275. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121275>

8. Kollová A. Superalloys – characterization, usage and recycling / A. Kollová, K. Pauzerová, // *Manufacturing technology*. – 2022. – Volume 22 (5). – P. 550-557. doi: 10.21062/mft.2022.070

9. Mieszkowska M. Electrochemical deposition of nickel targets from aqueous electrolytes for medical radioisotope production in accelerators: a review / M. Mieszkowska, M. Grdeń // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2021. – Volume 2. – P. 1699–1725.

10. Li Y. Effect of Saccharin on the Process and Properties of Nickel Electrodeposition from Sulfate Electrolyte / Y. Li, J. Yao, X. Huang // *International Journal of Metallurgical & Materials Engineering*. – 2016. – Volume 2. – P. 123. <http://dx.doi.org/10.15344/2455-2372/2016/123>

11. Xu Y. Microstructure and texture evolution of electrodeposited coatings of nickel in the industrial electrolyte / Y. Xu, Y. Dai, W. Zhang, T. Xia // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Volume 330. – P. 170-177.

12. Ganji D. K. Influence of Alloying Compositions on the Properties of Nickel-Based Superalloys: A Review / D. K. Ganji, G. Rajyalakshmi // *Recent Advances in Mechanical Engineering. Lecture Notes in Mechanical Engineering*. / Eds. In H. Kumar & P. Jain – (Singapore): Springer, 2020. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-1071-7-44>

13. Gernon M. D. Environmental benefits of methanesulfonic acid: Comparative properties and advantages / M.D. Gernon, M. Wu, T. Buszta, P. Janney // *Green Chemistry*. – 1999 – № 3. – P. 127 – 140.