

3. C. Trilling et al. Proc. Second Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Unit. Nat., Geneva, 29, 292 (1958).
4. И. Киш и др. «Атомная энергия», 20, 35 (1966).
5. A. Boyd. J. Nucl. Materials, 9, 1 (1963).
6. Ю. Г. Николаев. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958)». Т. 2. М., Атомиздат, 1959, стр. 461.
7. М. Б. Фивейский, Ю. С. Лазуркин, М. А. Мокульский. «Атомная энергия», 9, 324 (1960).
8. А. М. Бродский и др. «Химия и технология топлива», № 3, 30 (1959).
9. А. М. Бродский, К. П. Лавровский, В. Б. Титов. «Кинетика и катализ», IV, 338 (1963).
10. P. Allen, C. Patrick. Nature, 191, 4195 (1961).

Влияние титана на фазовый состав и деформируемость высокобористых сталей

Р. В. ГРЕБЕННИКОВ, А. В. ЧИРКИН, В. Н. ВУКОЛОВА,
Т. Н. ШАВРОВА, И. С. БАЛАНИК

УДК 669.15—194:669.26'24...669.781

Методами металлографического, рентгеноструктурного и электрохимического анализов изучался фазовый состав легированной титаном хромоникелевой стали с 3—3,5% бора, а также ее горячая деформируемость. Введение титана приводит к образованию боридов TiB_2 и уменьшению количества и объема боридной фазы, а при избытке титана — к образованию интерметаллида типа χ -фазы. При термообработке интерметаллид может быть растворен, в результате чего объем хрупкой составляющей в сплаве уменьшится и возрастет его деформируемость. Сплавы с содержанием бора 3—3,5% и титана 8—9% после термообработки прокатываются со степенями обжатия до 40%.

борид — TiB_2 [9] — содержит 1,40 г/см³ бора по сравнению с 0,68 г/см³ для M_2B) носят качественный характер и противоречивы [6, 7]. Положительное влияние титана на деформируемость хромоникелевых сталей с содержанием бора до 2,1% было установлено ранее [3]. Показано, что в исследуемых сталях имело место образование боридов TiB_2 [7], причем для сталей с 2,1% бора оптимальное содержание титана составляет около 4%. Дальнейшее повышение содержания титана приводит к ухудшению пластичности, причина которого не указана.

Хромоникелевая сталь (15—20% хрома, 10—16% никеля) при содержании бора свыше 1,5—2% характеризуется высокой твердостью, низкой пластичностью, плохо поддается механической обработке и горячей деформации [1—5], так как наряду с аустенитной основой содержит большое количество хрупкой и твердой боридной фазы в виде боридов $(Cr, Fe)_2B$ — M_2B . Боридные зерна, кроме того, имеют обычно форму пластин или игл, являющихся при деформации концентраторами напряжений.

В настоящей работе проводился количественный фазовый анализ высокобористой стали с титаном и изучалось влияние титана на ее деформируемость. Исследовалась сталь с содержанием 3% бора, 18% хрома, 15% никеля и переменным количеством титана, а также сталь с несколько пониженным содержанием хрома (табл. 1). Слитки весом около 100 г (длиной 120 мм и диаметром 20 мм) выплавляли в дуговой печи в среде инертного газа в медной охлаждаемой изложнице. В качестве компонентов шихты использовали железо армо марки А, металлический хром ХОО, металлический никель Н1, ферробор ВЖР-1 с содержанием бора около 20%, металлический листовой титан. Микрошлифы готовили обычным методом; в качестве травителя использовался реактив Круппа.

Улучшить деформируемость высокобористой стали без уменьшения содержания бора можно двумя способами: изменением с помощью различных технологических приемов размеров и формы боридных частиц [4] или уменьшением объема боридной фазы путем легирования стали сильными боридобразующими элементами (образование боридов с большим объемным содержанием бора, чем у M_2B).

Во избежание растрескивания боридов микротвердость измерялась при нагрузке 20 г. Электрохимическое выделение фаз осуществлялось в 1 М растворе хлорного железа и электролите, состоящем из 150 г/л NaCl и 25 г/л винной кислоты, при комнатной температуре и плотности тока 0,2 а/см². Анодные осадки

Развитию последнего направления посвящено несколько работ [5—8], однако данные об одном из самых интересных боридобразующих элементов — титане (наиболее устойчивый

Химический состав стали и количество и состав анодных осадков, вес%

Таблица 1

Но- мер плав- ки	Состоя- ние **	Состав стали *				Количество анодного осадка (выделено)	Состав осадка					Коли- чество хрома в основе (расчет)	Коли- чество титана в основе (расчет)
		B	Ti	Cr	Ni		B	Ti	Cr	Fe	Ni		
1	Л	2,95	—	17,8	15,0	34,7	9,5	—	35,4	57,3	2,7	8,4	—
2	Л	3,04	0,9	17,7	15,0	33,5	9,9	2,05	39,8	46,2	2,2	6,7	—
3	Л	2,84	2,0	18,2	15,0	30,9	10,8	7,6	39,2	39,1	2,7	9,7	—
4	Л	2,98	4,1	17,6	15,7	26,1	12,5	11,6	39,4	35,0	2,2	9,9	1,0
	Т												
5	Л	2,93	7,1	18,1	15,0	20,2	15,1	24,0	31,9	24,1	2,6	14,6	2,2
	Т												
6	Л	3,02	8,4	17,6	15,0	22,5	20,8	40,8	22,3	12,5	2	17,5	1,5
	Т												
7	Л	2,93	10,7	17,9	14,8	24,6	12,8	32,5	15,9	30,0	8,0	18,5	2,7
	Т												
8	Л	3,50	9,25	15,5	14,4	19,0	25,9	56,7	4,7	5,1	1,2	19,6	4,4
	Т												
						13,7	24,8	55	8,1	5,8	1,2	16,7	1,7

* Остальное железо; С — 0,05%; Si, Al — 0,2%.
 ** Л — литой; Т — термообработанный.

подвергались рентгеноструктурному анализу. Съемка образцов проводилась в камерах типа РКУ-114 с использованием излучения хрома при экспозиции 12—15 ч. Деформируемость определялась путем прокатки образцов при 1100° С на лабораторном прокатном стане при заданной степени обжатия. Исследовались сплавы в двух состояниях: после выплавки и после выплавки и выдержки при 1100° С в течение 2 ч с последующим охлаждением на воздухе. Время выдержки было выбрано на основании данных фазового электрохимического анализа по количеству анодного осадка в контрольных образцах после различного времени выдержки. Увеличение времени выдержки свыше 1,5 ч не сказывается на количестве анодного осадка.

Результаты исследования сплавов после выплавки

С увеличением в сплаве содержания титана до 10,7% микроструктура изменяется (рис. 1—3). Снижается общее количество боридной фазы, уменьшаются размеры и число первичных пластинчатых боридов M_2B , боридные частицы разобзаются, появляются бориды шестигранной или прямоугольной формы. Микротвердость этих боридов (табл. 2), равная 4300 кг/мм², значительно превышает твердость пластинчатых боридов (2500 кг/мм²), а также известное значение микротвердости диборида титана (3400 кг/мм²) [9].

На рентгенограммах анодных осадков сплавов (рис. 4) при содержании титана выше 2%

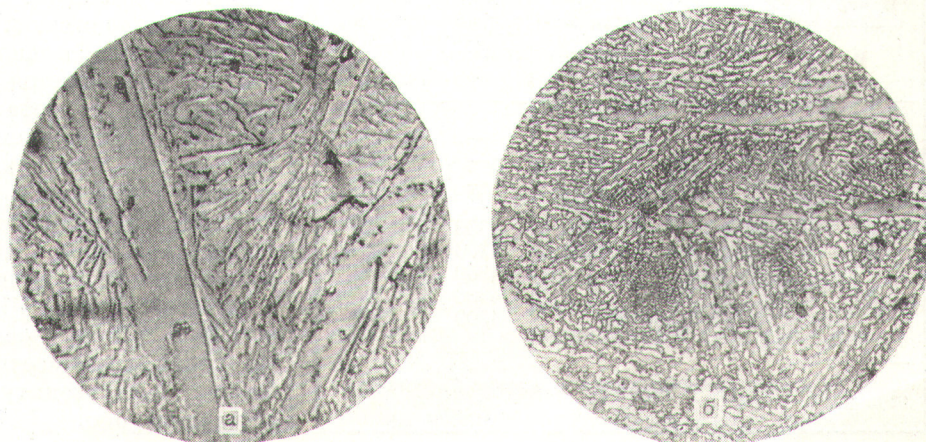
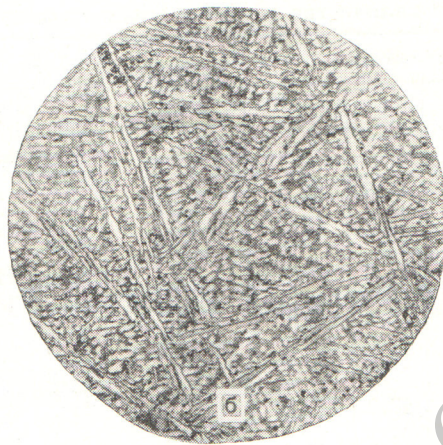
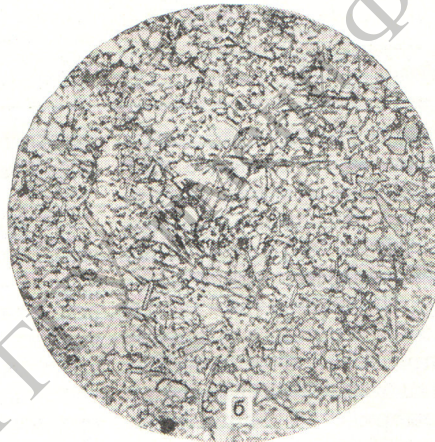
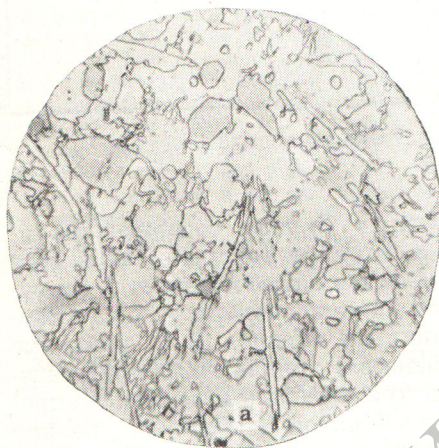


Рис. 1. Структура плавки с 2,95% бора без титана в состоянии после выплавки (плавка 1): а, б — увеличение 600 и 160 соответственно.



Р и с. 2. Структура плавки с 2,98% бора и 4,1% титана в состоянии после выплавки (плавка 4):
а, б — увеличение 600 и 160 соответственно.



Р и с. 3. Структура плавки с 2,93% бора и 10,7% титана в состоянии после выплавки:
а, б — увеличение 600 и 160 соответственно.

Микротвердость структурных составляющих после выплавки, кг/мм²

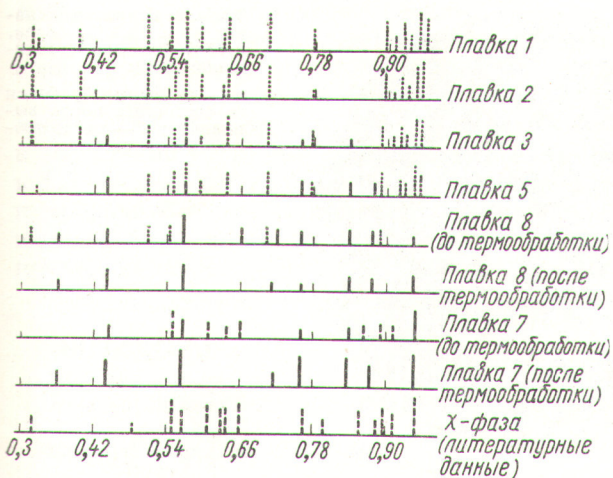
Таблица 2

Номер плавки	В, %	Ti, %	Микротвердость при $p = 20 \text{ г}$		
			вытянутые пластинчатые бориды (± 100)	шести-гранные и прямоугольные бориды (± 200)	основа (± 10)
1	2,95	—	2500	—	—
2	3,04	0,9	2500	—	270
3	2,84	2,0	2500	—	290
4	2,98	4,1	2500	—	270
5	2,93	7,1	2500	4300	320
6	3,02	8,4	2500	4300	300
7*	2,93	10,7	—	4300	340
8	3,5	9,25	—	4300	296
После термообработки				4300	280

* Твердость интерметаллида в плавке 7 составляет $1200 \pm 100 \text{ кг/мм}^2$.

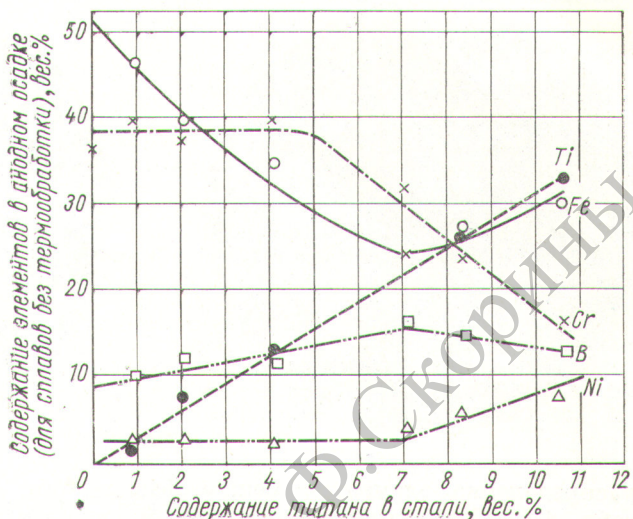
появляются линии TiV_2 . Их интенсивность с увеличением в сплаве содержания титана возрастает, в то время как интенсивность линий M_2V уменьшается. При 10,7% титана линии M_2V полностью исчезают.

Данные фазового химического анализа (см. табл. 1) показывают, что с увеличением содержания титана в сплаве количество анодного осадка уменьшается до минимума приблизительно при 7% титана, после чего вновь возрастает. Одновременно на рентгенограммах (см. рис. 4) появляются линии третьей фазы, сходной с известной χ -фазой [10, 11], присутствующей в титансодержащих хромоникелевых сталях без бора. Интенсивность этих линий возрастает с увеличением содержания титана в сплаве. При 10,7% титана новая фаза может быть обнаружена и на микроструктуре. По своей травимости реактивом Круппа она близка к аустениту, но ее микротвердость составляет около 1200 кг/мм^2 .



Р и с. 4. Штрих-диаграммы анодных осадков:

— TiB₂; - - - - - χ-фаза; — М₂В.



Р и с. 5. Химический состав анодных осадков сплавов в состоянии после выплавки без термической обработки.

Увеличение содержания железа и никеля в анодном осадке (рис. 5) сплавов, содержащих более 7% титана, при отмеченном выше одновременном уменьшении количества М₂В указывает на то, что эти элементы наряду с титаном в значительном количестве входят в интерметаллид.

Вследствие образования интерметаллида количество хрупкой фазы в сплаве с повышенным содержанием титана увеличивается и ухудшается его деформируемость (табл. 1,3). Оптимальное содержание титана при прокатке спла-

вов с 3% бора в состоянии после выплавки равно ~8%. Однако и для такого состава максимальная степень обжатия всего около 12%.

Результаты исследования сплавов после термообработки

Микроструктура сплавов после термообработки несколько изменяется (рис. 6). Для сплавов, содержащих более 7% титана, заметно дальнейшее уменьшение количества пластинчатых боридов М₂В; при 10,7% титана выделения χ-фазы не обнаруживаются. Значительно ухудшается травимость стали, вероятно, вследствие обогащения основы хромом (см. табл. 1) и повышения однородности структуры.

Рентгеноструктурный анализ анодных осадков показал полное отсутствие линий χ-фазы (см. рис. 4). Положение линий TiB₂ не меняется. После термообработки линии М₂В ослабевают, что согласуется с уменьшением количества пластинчатых боридов в микроструктуре.

Количество анодного осадка для сплавов, прошедших термообработку, существенно уменьшается (см. табл. 1) вследствие растворения χ-фазы, причем относительное содержание бора и титана резко увеличивается, а железа, хрома и никеля — снижается, особенно для сплавов с повышенным содержанием титана (рис. 7).

Из приведенных данных следует, что термическая обработка вызывает существенное пере-

Результаты прокатки

Таблица 3

Но-мер плавки	В, %	Ti, %	Со-стояние	Сте-пень обжатия за про-ход	Вид образца после прокатки
1	2,95	—	Л	10	Растрескался
2	3,04	0,9	Л	10	»
3	2,84	2,0	Л	12	»
4	2,98	4,1	Л	12,5	Трещины по бокам
5	2,93	7,1	Л	7,5	То же
6	3,02	8,4	Л	12	Трещин нет
				20	Трещинки по бокам
7	2,93	10,7	Л	6	Растрескался
8	3,5	9,25	Л	15	Трещин нет
				25	Растрескался
				28	Трещин нет
				40	»
			Т	55	Трещины по бокам



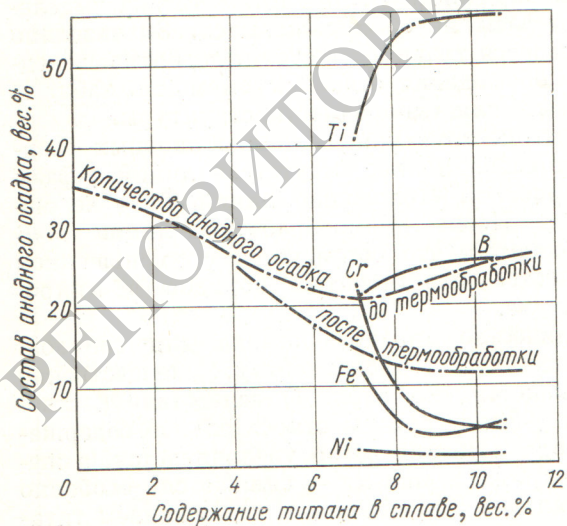
Р и с. 6. Структура плавки 8 с 3,5% бора, 9,25% титана (увеличение 600):

а — до термообработки (в состоянии после выплавки); б — после термообработки.

распределение элементов между фазами (см. табл. 1). Общее количество титана в анодном осадке сплавов с 7—10% титана и 2,93—3,02% бора для плавов 5, 6, 7 различается относительно мало (5,6—6,3%) и приблизительно соответствует количеству, необходимому для связывания в диборид титана всего бора, находящегося в сплаве.

Можно считать, что оставшийся титан растворен в металлической основе.

Количество анодного осадка при повышении содержания титана в сплаве от 8,4 до 10,7% изменяется всего от 11,9 до 11,2%. Поэтому нет необходимости, чтобы содержание титана в сплаве превышало стехиометрическое количество в расчете на TiB_2 более чем на 1—1,5%.



Р и с. 7. Химический состав анодных осадков для литых сплавов после термообработки; изменение количества анодного осадка до и после термообработки в зависимости от содержания титана в сплаве.

В термообработанных сплавах с 3% бора и 7—8% титана объем боридной фазы составляет около 20% (плотность TiB_2 и M_2B равна соответственно 4,50 и $7,15 \text{ г/см}^3$) по сравнению с ~37% в стали без титана.

Деформируемость термообработанных сплавов значительно выше, чем в состоянии после выплавки. Сплав с 3,5% бора и 9,25% титана (см. табл. 3) прокатывали без растрескивания при степени обжатия 40% за один проход, в то время как до термообработки этот сплав растрескивался полностью при степени обжатия 25%.

Наряду с повышением деформируемости после термообработки наблюдается также улучшение обрабатываемости сплавов. Плавки с 7—11% титана легко обрабатывались на токарном станке резцом из сплава Р-18.

Полученные данные подтверждают предположение, что с помощью легирования бористой стали титаном можно существенно повысить пластичность за счет уменьшения объема боридной фазы.

Выводы

1. При введении титана в хромоникелевую высокобористую сталь образуется борид TiB_2 . С увеличением содержания титана количество TiB_2 возрастает, а бориды M_2B — уменьшается.

2. При повышении содержания титана свыше 4% в стали с 3% бора в состоянии после выплавки образуется хрупкая интерметаллидная χ -фаза, содержащая титан, железо, никель и хром. Ее количество возрастает с увеличением в сплаве содержания титана.

3. Термообработка (выдержка при 1100°C в течение 2 ч, охлаждение на воздухе) приводит к растворению χ -фазы и значительному

повышению пластичности стали, а также к улучшению ее механической обрабатываемости.

4. Введение титана в бористую хромоникелевую сталь в количестве $[2,2\text{ В} + (1-1,5)]\%$ в сочетании с термообработкой позволяет в 1,5—2 раза уменьшать объем боридной фазы и проводить горячую прокатку стали с содержанием бора до 3,5% с обжатиями за один проход до 40%.

Поступила в Редакцию 1/Х 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bungardt, R. Oppenheim. Arch. Eisenhüttenwesen, 32, 95 (1961).
2. L. Prus, E. Byron, J. Thompson. Nucl. Sci. and Engng, 4, 415 (1958).

3. Nishima Tsutomu. J. Iron and Steel Inst. Japan, 49, 329 (1963).
4. Р. В. Гребенников, А. В. Чиркин. «Атомная энергия», 6, 644 (1965).
5. И. С. Лупаков, Ю. С. Кузьмичев. «Физика металлов и металловедение», 18, 153 (1964).
6. J. Lennartz, K. Wetzlar. DEW-Technische Berichte, 3, 127 (1963).
7. Nishima Tsutomu. J. Iron and Steel Inst. Japan, 48, 1496 (1962).
8. Р. В. Гребенников и др. «Атомная энергия», 20, 144 (1966).
9. Г. В. Самсонов и др. Бор, его соединения и сплавы. Киев, Изд-во АН УССР, 1960.
10. И. С. Лупаков, Н. А. Васильев. «Металловедение и термообработка», № 12, 24 (1965).
11. С. С. Горелик и др. Рентгенографический и электронографический анализ металлов. М., Металлургиздат, 1963.

Оксалатные комплексные соединения Pa(V)

А. В. ДАВЫДОВ, Е. С. ПАЛЬШИН

УДК 546.796

Исследована растворимость гидроокиси Pa(V) в растворах щавелевой кислоты. Зависимость растворимости гидроокиси протактиния от концентрации щавелевой кислоты связана со свойствами образующихся комплексных оксалатов протактиния. Так, например, низкая растворимость гидроокиси в 0,01—0,05 M растворах щавелевой кислоты объясняется, по-видимому, образованием гидроксидоксалатного комплекса протактиния состава 1:1.

Изучен состав хорошо растворимого оксалата протактиния, выделенного из раствора путем высаливания ацетоном. Отношение Pa : $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в комплексе равно 1:2. Показано, что осадки, получающиеся в результате гидролитического осаждения протактиния по методу Кирби из растворов соляной и щавелевой кислот, содержат оксалат- и хлор-ионы.

Изучение комплексообразования Pa(V) в оксалатных растворах представляет значительный интерес, поскольку щавелевая кислота широко используется в препаративной и аналитической химии этого элемента.

В работе [1] установлено, что при растворении гидроокиси Pa(V) в щавелевой кислоте образуется оксалатный комплекс, близкий по свойствам к оксалату тантала. По данным работы [2] при добавлении $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ к раствору протактиния и циркония в разбавленной соляной кислоте и нагревании смеси протактиний осаждался на ~98%. В работе [3] разработан метод отделения протактиния от ниобия, основанный на осаждении протактиния из 0,25 N раствора $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, содержащего 1,5 HCl, при нагревании. Состав образующихся осадков не исследовался [2, 3].

Недавно Мюксар и др. [4] нашли, что соединение, образующееся при гидролитическом осаждении протактиния из раствора 0,08 M $\text{U}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 0,5 M HCl, имеет состав $\text{PaO}(\text{OH} \cdot (\text{C}_2\text{O}_4)_x \text{nH}_2\text{O}$.

Оксалатные растворы Pa²³³ (индикаторные количества), согласно работе [5], устойчивы в интервале pH = 1 ÷ 9. В работе [6] показано, что из оксалатных растворов Pa²³¹ осаждается едким натром при pH = 4 ÷ 7, а гидроокисью аммония — при несколько больших значениях pH. Там же отмечается аналогия свойств оксалатных комплексов протактиния и циркония. Количественная оценка комплексообразования протактиния в оксалатных растворах проведена в работах [7, 8].

Настоящее исследование посвящено изучению растворимости гидроокиси Pa(V) в щавелевой кислоте, выделению оксалатных комплексов в твердом виде и определению их состава.

Экспериментальная часть*. В работе использован раствор Pa²³¹ в 0,5 M HF, содержащий 0,2—1,0 мг/мл Pa. Протактиний был выделен из концентрата, содержащего около 30 вес.% Pa²³¹. Для очистки протактиния от примесей использовалась экстракция его N-бензоилфенилгидроксиламином из 7 N H_2SO_4 [9]. Радиохимическую чистоту полученного препарата Pa²³¹ контролировали α -спектрометри-

* В экспериментальной части работы принимала участие Г. А. Прибылова.