

СПЛАВЫ ТИТАНОВЫЕ

Методы определения кремния

Titanium alloys
Methods for the determination of silicon**ГОСТ****19863.6—91**

ОКСТУ 1709

Дата введения 01.07.92

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический (при массовой доле от 0,04 до 0,5%) и атомно-абсорбционный (при массовой доле от 0,1 до 0,5%) методы определения кремния.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа — по ГОСТ 25086 с дополнением.

1.1.1. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ**2.1. Сущность метода**

Метод основан на растворении пробы в серной кислоте, образовании желтой формы кремнемолибденовой кислоты, восстановления ее солью Мора до синей формы кремнемолибденовой кислоты и измерении оптической плотности раствора при длине волны 625 нм.

Из разных аликвотных частей одного раствора пробы определяют массовую долю кремния и железа.

2.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

Печь муфельная с терморегулятором.

Фильтры обеззоленные по ТУ 6-09-1678.

Адсорбент (мацерированная бумага): 100 г измельченных фильтров («красная лента») помещают в стакан вместимостью

Издание официальное

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта СССР

500 см³, приливают 300 см³ горячей воды и перемешивают мешалкой до получения однородной массы.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³ и раствор 1 : 99.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³ и растворы 1 : 1, 1 : 3 и 1 : 99.

Гидроксиламина гидрохлорид по ГОСТ 5456, раствор 100 г/дм³.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328, раствор 5 г/дм³, готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Аммиак водный по ГОСТ 3760.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765, перекристаллизованный из спиртового раствора, раствор 100 г/дм³, свежеприготовленный; готовят в полиэтиленовой посуде.

Для перекристаллизации 250 г молибденовокислого аммония помещают в стакан вместимостью 1 дм³, приливают 400 см³ воды, нагревают до температуры $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$, растворяют при перемешивании палочкой, добавляют аммиак до появления запаха и фильтруют горячий раствор через плотный фильтр («синяя лента») в стакан, содержащий 300 см³ этилового спирта. Раствор охлаждают до температуры $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ и дают отстояться в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают через воронку Бюхнера, отсасывая маточный раствор через фильтр средней плотности («белая лента»).

Кристаллы промывают три раза этиловым спиртом порциями по 30 см³, после чего их равномерно распределяют на листе фильтровальной бумаги, прикрыв вторым листом бумаги, и высушивают на воздухе в течение 8—10 ч.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора) по ГОСТ 4208, раствор 50 г/дм³: 50 г реактива помещают в стакан вместимостью 400 см³, приливают 200 см³ раствора серной кислоты 1 : 99 и растворяют навеску при нагревании. Раствор фильтруют через двойной складчатый плотный фильтр («синяя лента») в коническую колбу вместимостью 1 дм³, приливают 440 см³ раствора серной кислоты 1 : 1, охлаждают до комнатной температуры, приливают воду до объема 1 дм³ и перемешивают.

Титан губчатый по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Натрий кремнекислый мета 9-водный по ТУ 6-09-5337.

Стандартный раствор кремния: 1 г кремнекислого натрия помещают в стакан вместимостью 400 см³, растворяют в 100 см³ воды, прибавляют 1 см³ раствора гидроксида натрия и фильтруют раствор через плотный складчатый фильтр («синяя лента») в мерную колбу вместимостью 1000 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см³ раствора содержит 0,0001 г кремния.

Для установления массовой концентрации кремния аликвотную часть раствора 50 см³ помещают в фарфоровую чашку вместимостью 200 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты, перемешивают, выпаривают досуха, приливают 10 см³ соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. К сухому остатку приливают 10 см³ соляной кислоты, 100 см³ горячей воды, перемешивают и оставляют в теплом месте плиты при температуре 50—60°C на 40 мин для коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности («белая лента») с адсорбентом и промывают восемь раз горячим раствором соляной кислоты 1 : 99.

Фильтр с осадком подсушивают, озоляют в платиновом тигле и прокаливают в муфельной печи при температуре 1000—1100°C в течение 30 мин. Тигель охлаждают до комнатной температуры и взвешивают. Затем к осадку в тигле добавляют из полиэтиленовой пипетки десять капель фтористоводородной кислоты, одну каплю серной кислоты и нагревают до прекращения выделения белых паров серной кислоты. Тигель с остатком вновь прокаливают в муфельной печи при температуре 1000—1100°C в течение 10 мин, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

Массовую концентрацию кремния (T), г/см³, вычисляют по формуле

$$T = \frac{(m - m_1) \cdot 0,4675}{V}, \quad (1)$$

где m — масса осадка до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_1 — масса осадка после обработки фтористоводородной кислотой, г;

0,4675 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

V — объем стандартного раствора, взятый для определения кремния, см³.

2.3. Проведение анализа

2.3.1. Навеску пробы в соответствии с табл. 1 помещают в коническую колбу вместимостью 100 см³, приливают 30 см³ раствора серной кислоты 1 : 3, накрывают колбу часовым стеклом или воронкой и нагревают до растворения навески, поддерживая первоначальный объем водой. Одновременно растворяют соответствующую навеску губчатого титана.

Таблица 1

Массовая доля кремния, %	Масса навески пробы, г
От 0,04 до 0,35 включ.	0,2
Св. 0,35 » 0,5 »	0,1

В раствор приливают по каплям раствор гидрохлорида гидроксиламина до исчезновения фиолетовой окраски, пять капель в избыток и кипятят 1—2 мин. Раствор охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают.

2.3.2. Аликвотную часть раствора 10 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 30 см³ воды, 10 см³ раствора молибденовокислого аммония. Раствор выдерживают в течение 30 мин, приливают 30 см³ раствора серной кислоты 1 : 3 и перемешивают до полного растворения белого осадка.

К прозрачному раствору приливают 10 см³ раствора соли Мора, доливают водой до метки и перемешивают.

2.3.3. Оптическую плотность раствора измеряют через 5 мин при длине волны 625 нм в кювете с толщиной фотометрируемого слоя 50 мм при массовой доле кремния менее 0,1% и 30 мм при массовой доле кремния более 0,1%. Раствором сравнения служит аликвотная часть контрольного опыта, приготовленного по пп. 2.3.1, 2.3.2, со всеми используемыми в анализе реактивами.

Массовую долю кремния рассчитывают по градуировочному графику.

2.3.4. Построение градуировочного графика

В девять из десяти мерных колб вместимостью по 100 см³ отмеряют 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 см³ стандартного раствора кремния, что соответствует 0,00001; 0,00002; 0,00003; 0,00004; 0,00005; 0,00006; 0,00007; 0,00008; 0,00009 г кремния, во все колбы приливают по 10 см³ раствора титана, полученного по п. 2.3.1, и далее продолжают по пп. 2.3.2, 2.3.3.

Раствором сравнения служит раствор, в который не введен кремний.

По полученным значениям оптической плотности растворов и соответствующим им массам кремния строят градуировочный график.

2.4. Обработка результатов

2.4.1. Массовую долю кремния (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{m_1} \cdot 100, \quad (2)$$

где m — масса кремния в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г;

m_1 — масса пробы в аликвотной части раствора, г.

2.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 2.

Массовая доля кремния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,040 до 0,100 включ.	0,015	0,020
Св. 0,10 » 0,25 »	0,02	0,03
» 0,25 » 0,50 »	0,03	0,04

3. АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на растворении пробы в соляной и бромфтористоводородной кислотах и измерении атомной абсорбции кремния при длине волны 251,6 нм в пламени ацетилен — закись азота.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр атомно-абсорбционный с источником излучения для кремния.

Ацетилен по ГОСТ 5457.

Закись азота медицинская.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 плотностью 1,19 г/см³ и растворы 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 99.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см³.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см³.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота бромфтористоводородная: к 280 см³ фтористоводородной кислоты при температуре $(10 \pm 2)^\circ\text{C}$ добавляют порциями 130 г борной кислоты и перемешивают. Раствор готовят и хранят в полиэтиленовой посуде.

Титан губчатый по ГОСТ 17746 марки ТГ-100.

Натрий кремнекислый мета 9-водный по ТУ 6-09-5337.

Стандартные растворы кремния

Раствор А: 10,112 г кремнекислого натрия растворяют во фторопластовом стакане в 100 см³ воды при умеренном нагревании, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 см³, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см³ раствора содержит примерно 0,005 г кремния.

Массовую концентрацию кремния (T), г/см³ в стандартном растворе А устанавливают гравиметрическим методом.

Аликвотную часть раствора А, равную 5 см³, помещают в фарфоровую чашку, добавляют 10 см³ соляной кислоты, перемешивают, выпаривают досуха, к остатку добавляют 10 см³ соляной кислоты и вторично выпаривают досуха. К сухому остатку приливают

10 см³ соляной кислоты, 100 см³ горячей воды, перемешивают и оставляют стоять в теплом месте плиты на 40 мин для коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают через фильтр средней плотности («белая лента») с адсорбентом и промывают его восемь раз горячим раствором соляной кислоты 1 : 99. Дальнейшие операции проводят по п. 2.2.

Раствор Б. 5 см³ раствора А отмеряют в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки и перемешивают. Раствор готовят перед употреблением.

1 см³ раствора Б содержит примерно 0,00025 г кремния.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску пробы массой 0,5 г помещают во фторопластовый стакан вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ раствора соляной кислоты 2 : 1, 1 см³ бромфтористоводородной кислоты. Закрывают стакан крышкой и ведут растворение при комнатной температуре (растворение происходит в течение 3—8 ч, в зависимости от состава сплава). После растворения пробы добавляют 5 см³ азотной кислоты, 10 см³ бромфтористоводородной кислоты и оставляют стоять на 20 мин. Переводят раствор в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают водой до метки, перемешивают и переносят в тот стакан, в котором проводили растворение.

3.3.2. Растворы контрольного опыта готовят по п. 3.3.1.

3.3.3. Построение градуировочного графика

В семь фторопластовых стаканов вместимостью по 100 см³ помещают по 0,5 г губчатого титана, в пять из них отмеряют 2,0, 4,0, 6,0, 8,0, 10,0 см³ стандартного раствора Б, что соответствует 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,002; 0,0025 г кремния, и проводят растворение согласно п. 3.3.1.

3.3.4. Раствор пробы, растворы контрольного опыта и растворы для построения градуировочного графика распыляют в пламя ацетилен — закись азота (восстановительное) и измеряют атомную абсорбцию кремния при длине волны 251,6 нм.

По полученным значениям атомной абсорбции и соответствующим им массовым концентрациям кремния строят градуировочный график в координатах «Значение атомного поглощения — Массовая концентрация кремния, г/см³».

Массовую концентрацию кремния в растворах пробы и растворах контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

3.4. Обработка результатов

3.4.1. Массовую долю кремния (X_1) в процентах вычисляют по формуле

$$X_1 = \frac{(C_1 - C) \cdot V}{m} \cdot 100, \quad (3)$$

где C_1 — массовая концентрация кремния в растворе пробы, найденная по градуировочному графику, г/см³.

C_2 — массовая концентрация кремния в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г/см³;

V — объем раствора пробы, см³;

m — масса навески в растворе пробы, г.

3.4.2. Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля кремния, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	результатов параллельных определений	результатов анализа
От 0,10 до 0,25 включ.	0,02	0,03
Св. 0,25 » 0,50 »	0,04	0,05

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством авиационной промышленности СССР

РАЗРАБОТЧИКИ

В. Г. Давыдов, д-р техн. наук; В. А. Мошкин, канд. техн. наук; Г. И. Фридман, канд. техн. наук, Л. А. Тенякова; М. Н. Горлова, канд. хим. наук; Л. В. Антоненко; О. Л. Скорская, канд. хим. наук

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандартам от 5.05.91 № 625

3. ВЗАМЕН ГОСТ 19863.6—80

4. Периодичность проверки — 5 лет

5. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 3118—77	2 2, 3 2
ГОСТ 3760—79	2 2
ГОСТ 3765—78	2 2
ГОСТ 4204—77	2 2, 3 2
ГОСТ 4208—72	2 2
ГОСТ 4328—77	2 2
ГОСТ 4461—77	3 2
ГОСТ 5456—79	2 2
ГОСТ 5457—75	3 2
ГОСТ 9656—75	3 2
ГОСТ 17746—79	2 2, 3 2
ГОСТ 18300—87	2 2
ГОСТ 25086—87	1 1
ТУ 6 09-1678—83	2 2
ТУ 6-09-5337—87	2 2, 3 2