УДК 669.715.543.06 : 006.354 Группа В59

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

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, восстановлении 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±2)°С, 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±2)°С 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°С 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°С 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°С в течение 10 мин, охлаждают до комнатной температуры и взвешивают.

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

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

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 изчезновения 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

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

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.

Таблица 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 борофтористоводородной 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/см^3 и растворы 2 : 1, 1 : 1 и 1 : 99.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 плотностью 1,35—1,40 г/см^3.

Кислота серная по ГОСТ 4204 плотностью 1,84 г/см^3.

Кислота борная по ГОСТ 9656.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484.

Кислота борофтористоводородная: к 280 см^3 фтористоводородной кислоты при температуре (10±2)°С 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 см^3 воды при умеренном нагревании, раствор переводят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, доводят водой до метки и перемешивают. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде.

1 см^3 раствора содержит примерно 0,005 г кремния.

Массовую концентрацию кремния (T), г/см^3 в стандартном растворе А устанавливают гравиметрическим методом.

Аликвотную часть раствора А, равную 5 см^3, помещают в фарфоровую чашку, добавляют 10 см^3 соляной кислоты, перемешивают, выпаривают досуха, к остатку добавляют 10 см^3 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 борофтористоводородной 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 борофтористоводородной 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

$$X_1 = \frac{(C_1 - C_2) \cdot V}{m} \cdot 100, \qquad (3)$$

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/см^3;

V — объем раствора пробы, см^3;

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—86	2.2
ТУ 6-09-5337—87	2.2; 3.2