МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТИТАН И ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Издание официальное

БЗ 3—98/483

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СОВЕТ
ПО СТАНДАРТИЗАЦИИ, МЕТРОЛОГИИ И СЕРТИФИКАЦИИ
Минск

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН Всероссийским институтом легких сплавов (АО ВИЛС), Межгосударственным техническим комитетом МТК 297 «Материалы и полуфабрикаты из специальных и легких сплавов»

ВНЕСЕН Госстандартом России

2 ПРИНЯТ Межгосударственным Советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол № 12—97 от 21 ноября 1997 г.)

За принятие проголосовали:

Наименование государства	Наименование национального органа по стандартизации
Азербайджанская Республика	Азгосстандарт
Республика Армения	Армгосстандарт
Республика Белоруссия	Госстандарт Белоруссии
Грузия	Грузстандарт
Республика Казахстан	Госстандарт Республики Казахстан
Киргизская Республика	Киргизстандарт
Российская Федерация	Госстандарт России
Республика Таджикистан	Таджикгосстандарт
Туркменистан	Главная Государственная инспекция Туркменистана
Республика Узбекистан	Узгосстандарт
Украина	Госстандарт Украины

3 Постановлением Государственного комитета Российской Федерации по стандартизации, метрологии и сертификации от 14 апреля 1998 г. № 119 межгосударственный стандарт ГОСТ 28052—97 введен в действие непосредственно в качестве государственного стандарта Российской Федерации с 1 января 1999 г.

4 ВЗАМЕН ГОСТ 28052—89

© ИПК Издательство стандартов, 1998

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания на территории Российской Федерации без разрешения Госстандарта России

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Общие требования 1
4 Метод нейтронной активации определения кислорода 2
5 Метод восстановительного плавления в токе инертного газа-носителя 4
Приложение А Библиография 7

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ТИТАН И ТИТАНОВЫЕ СПЛАВЫ

Методы определения кислорода

Titanium and titanium alloys. Methods of oxygen determination

Дата введения 1999—01—01

1 ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Настоящий стандарт устанавливает порядок определения кислорода в титане и титановых сплавах методом нейтронной активации и методом восстановительного плавления в потоке инертного газа-носителя (при массовой доле кислорода от 0,02 до 0,50 %).

2 НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

ГОСТ 8.315—97 ГСИ. Стандартные образцы. Основные положения, порядок разработки, аттестации, утверждения, регистрации и применения
ГОСТ 8.326—89 ГСИ. Метрологическая аттестация средств измерений
ГОСТ 849—97 Никель первичный. Технические условия
ГОСТ 860—75 Олово. Технические условия
ГОСТ 1012—72 Бензины авиационные. Технические условия
ГОСТ 1435—90 Прутки из нелегированной инструментальной стали. Технические условия
ГОСТ 1465—80 Напильники. Технические условия
ГОСТ 2603—79 Ацетон. Технические условия
ГОСТ 2789—73 Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики
ГОСТ 4045—75 Тиски слесарные с ручным приводом. Технические условия
ГОСТ 5556—81 Вата медицинская гигроскопическая. Технические условия
ГОСТ 5583—78 Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия
ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 10157—79 Аргон газообразный и жидкий. Технические условия
ГОСТ 18300—87 Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия
ГОСТ 21171—80 Генераторы нейтронов. Типы и основные параметры
ГОСТ 21241—89 Пинцеты медицинские. Общие технические требования и методы испытаний
ГОСТ 22626—77 Генераторы нейтронов. Общие технические требования
ГОСТ 24104—88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25086—87 Цветные металлы и их сплавы. Общие требования к методам анализа
ГОСТ 25336—82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры

3 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

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

3.1.1 Массовую долю кислорода в анализируемых сплавах определяют на двух образцах одной пробы, взвешенных с погрешностью не более 0,01 г. За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

Издание официальное

3.2 Контроль точности результатов анализа проводят после каждого градуирования установки, для чего в тех же условиях, что и образцы титановых сплавов, анализируют стандартный образец (СО) состава титана или титанового сплава по ГОСТ 8.315 в двух параллельных определениях. Массовая доля кислорода в стандартном и анализируемых образцах не должна отличаться более чем в два раза.

За массовую долю кислорода в стандартном образце принимают среднее арифметическое результатов параллельных определений.

Результаты анализа считают точными, если абсолютная величина разности результатов параллельных определений кислорода в СО не превышает нормы абсолютных допускаемых расхождений сходимости, а разность между воспроизведенной и аттестованной массовой долей кислорода в СО не превышает 0,71 D, где D — норма допускаемых расхождений воспроизводимости.

4 МЕТОД НЕЙТРОННОЙ АКТИВАЦИИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

4.1 Сущность метода

Метод основан на использовании ядерной реакции $^{16}O\ (n, p)\ ^{16}N$, протекающей при облучении анализируемого образца быстрыми нейтронами. Массовую долю кислорода определяют сравнением активности радионуклида азота-16 в анализируемом образце с активностью того же радионуклида в контрольном образце (образце для мониторирования).

4.2 Аппаратура, материалы и реактивы

Установка для определения кислорода типов К-1, К-5, К-7 с генератором нейтронов энергии 14 МэВ по ГОСТ 21171, ГОСТ 22626, имеющим поток не менее $5 \cdot 10^8$ $с^{-1}$. Допускается использование других установок аналогичного назначения, обеспечивающих получение метрологических параметров, предусмотренных настоящим стандартом.

Радиоактивный источник цезий-137 с активностью не менее $4 \cdot 10^4$ Бк (0,001 мг·экв. радия).

Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Вата медицинская гигроскопическая по ГОСТ 5556.

Батист.

Образец контрольный для мониторирования (2 шт.) из полиметилметакрилата $(C_5H_8O_2)_n$. Допускается применять вместо полиметилметакрилата любое вещество, содержащее кислород, с постоянным и известным стехиометрическим составом; масса кислорода в образце должна быть не менее 0,1 г. В материале образца для мониторирования не должно быть примесей фтора, бора, урана и плутония.

Стандартные образцы (СО) состава титана или титанового сплава по ГОСТ 8.315 с аттестованной массовой долей кислорода от 0,02 до 0,50 %, например ГСО № 3608—87 состава титанового сплава марки ВТ16. Вид пробы СО (компактной или некомпактной) должен соответствовать виду анализируемых образцов.

Транспортные контейнеры, изготовленные из коррозионно-стойкой стали (например, стали марки 12Х18Н10Т по ГОСТ 5632) с массовой долей кислорода не более 0,003 %. Допускается использовать транспортные контейнеры, изготовленные из других материалов с низким содержанием кислорода, обладающих достаточной механической прочностью и не содержащих примесей фтора, бора, урана и плутония. При этом массовая доля кислорода X_1, %, не должна превышать значения, вычисленного по формуле

$$X_1 = 0{,}67\ \frac{0{,}02 \cdot m_{об.\,мин}}{m}, \qquad (1)$$

где $m_{об.мин}$ — минимальная масса анализируемого образца, рассчитываемая по формуле 2, г;

m — масса транспортного контейнера, г.

4.3 Требования безопасности

4.3.1 Лабораторное оборудование для проведения анализа необходимо размещать в соответствии с санитарными правилами размещения и эксплуатации генераторов нейтронов № 673—76, утвержденными Министерством здравоохранения.

4.3.2 При проведении анализов необходимо соблюдать основные санитарные правила работы

с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72/87 № 4422—87, утвержденные Министерством здравоохранения.

4.4 Отбор проб и подготовка образцов для анализа

4.4.1 Пробы для анализа отбирают по нормативной документации.

4.4.2 Анализируемый образец готовят:

в виде диска диаметром (36,0±0,1) мм и высотой (8,5±0,1) мм, края которого скругляют (радиус 1 мм), — для установки типа К-1;

в виде цилиндра диаметром (18,0±0,1) мм, высотой (34,0±0,1) мм — для установки типа К-5;

в виде диска диаметром (50,0±0,1) мм и высотой (15,0±0,1) мм, края которого скругляют (радиус 1 мм), — для установки типа К-7.

Форма и размеры образцов для других установок определяются профилем и размерами пневмопочты.

Значение параметра шероховатости обработанной поверхности *Ra* должно быть не более 2,5 мкм по ГОСТ 2789.

4.4.3 Некомпактные образцы пробы (кусочки проволоки, гранулы, порошок и т. п.) анализируют в транспортных контейнерах.

Масса анализируемого образца $m_{об}$, г, должна превышать значение, вычисленное по формуле

$$m_{об} > 0{,}35\ \rho \cdot V, \tag{2}$$

где ρ — плотность анализируемого образца, г/см^3;

V — внутренний объем транспортного контейнера, см^3.

4.4.4 Перед анализом образцы (кроме порошка и гранул) обезжиривают ацетоном, спиртом, высушивают на воздухе, затем взвешивают.

4.5 Подготовка к анализу

4.5.1 *Подготовка установок*

Подготовку установок и генераторов нейтронов к анализу (включение, настройка, измерение уровня фона) проводят в соответствии с их техническими описаниями и инструкциями по эксплуатации (далее — инструкциями).

4.5.2 *Градуирование установок*

Установки градуируют в рабочем режиме измерений по двум (установки типов К-1, К-7) или по одному образцу с использованием стационарного монитора (установка типа К-5).

Градуировочный коэффициент K, г·%, определяют по формуле

$$K = \frac{n_0 \cdot m_0 \cdot 100}{n_0'}, \tag{3}$$

где n_0 — количество зарегистрированных импульсов от образца для мониторирования или стационарного монитора (для установки типа К-5);

m_0 — масса кислорода в образце для мониторирования, который находится в канале анализируемой пробы, г;

n_0' — количество зарегистрированных импульсов от образца для мониторирования, который находится в канале анализируемой пробы.

Анализ компактных проб можно проводить при условии $n_0'/m_0 \geq 10^4$, некомпактных — при соотношении $n_0'/m_0 \geq 2 \cdot 10^4$; в противном случае следует провести замену нейтронной трубки генератора нейтронов. Периодичность градуирования — в соответствии с инструкцией.

4.6 Проведение анализа

4.6.1 Анализ проводят в соответствии с техническим описанием и инструкцией.

4.6.2 Для установок, не оборудованных системами вращения образца на позициях облучения и измерения, число циклов облучения — измерения должно быть не менее четырех.

4.7 Обработка результатов

4.7.1 Массовую долю кислорода в анализируемом образце X_2, %, вычисляют по формуле

$$X_2 = \frac{K\,(n_1 - n_{\Phi 1})}{m_{об}\,(n_0 - n_{\Phi 2})}, \tag{4}$$

где K — градуировочный коэффициент, определяемый по 4.5.2, г·%;

n_1 — количество зарегистрированных импульсов от анализируемого образца;

n_{Φ_1} — количество зарегистрированных импульсов фона по каналу анализируемого образца;

$m_{об}$ — масса анализируемого образца, г;

n_{Φ_2} — количество зарегистрированных импульсов фона по каналу монитора.

При использовании установок типов К-1 и К-7 массовую долю кислорода вычисляют с помощью арифметического устройства.

4.7.2 При использовании транспортных контейнеров следует вводить поправку на массовую долю кислорода в материале контейнера и в воздухе, находящемся внутри него между частицами образца.

В этом случае массовую долю кислорода в анализируемом образце X_3, %, вычисляют по формуле

$$X_3 = X_2 - \frac{m \cdot X_1 + 0{,}03\,(V - V_{об})}{m_{об}}, \qquad (5)$$

где X_2 — массовая доля кислорода, рассчитанная по формуле (4), %;

$V_{об}$ — объем анализируемого образца, см^3 $\left(V_{об} = \frac{m_{об}}{\rho_{об}}\right)$;

0,03 — коэффициент, учитывающий долю кислорода в воздухе, (г/см^3)·%.

Массовую долю кислорода в материале транспортного контейнера определяют путем предварительного анализа пустого контейнера, имеющего отверстия для удаления активированного во время облучения воздуха из внутреннего объема.

4.7.3 Допускаемые расхождения результатов с доверительной вероятностью P=0,95 не должны превышать значений, указанных в таблице 1.

Таблица 1 — Нормы допускаемых расхождений

Массовая доля кислорода, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %			
	для сходимости		для воспроизводимости	
	компактных образцов	некомпактных образцов	компактных образцов	некомпактных образцов
От 0,020 до 0,040 включ.	0,005	0,013	0,007	0,016
Св. 0,040 » 0,060 »	0,007	0,016	0,010	0,019
» 0,060 » 0,090 »	0,009	0,020	0,014	0,024
» 0,090 » 0,120 »	0,012	0,024	0,018	0,029
» 0,120 » 0,150 »	0,015	0,030	0,022	0,036
» 0,15 » 0,20 »	0,02	0,04	0,03	0,05
» 0,20 » 0,30 »	0,03	0,05	0,04	0,06
» 0,30 » 0,40 »	0,04	0,06	0,05	0,07
» 0,40 » 0,50 »	0,05	0,07	0,06	0,08

5 МЕТОД ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПЛАВЛЕНИЯ В ТОКЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

5.1 Сущность метода

Метод основан на реакции взаимодействия растворенного и связанного кислорода с углеродом графитового тигля при высокой температуре. Кислород из расплавленного образца выделяется в газовую фазу в виде оксида углерода. Оксид углерода поступает в анализатор, обеспечивающий количественный анализ экстрагированного газа.

5.2 Аппаратура, материалы и реактивы

Экспресс-анализаторы кислорода типов РО-116 фирмы ЛЕКО, 02А-2002 фирмы ЛЕЙБОЛЬД-ХЕРЕУС, АК-7516 конструкции НПО Черметавтоматика и их модификации. Аппаратура должна пройти метрологическую аттестацию в соответствии с ГОСТ 8.326.

Допускается использование другой аппаратуры, обеспечивающей получение метрологических параметров, предусмотренных настоящим стандартом.

Для подготовки образцов к анализу и проведения анализа используют следующие материалы и реактивы.

Тигли графитовые фирм — изготовителей анализаторов или тигли марок УК-1 [1], ТГ-1 (по чертежу ФЭ7768003 «Э») завода «Электроугли».

Цеолит марки 5А.

Газ-носитель.

Азот поверочный нулевой марки Б [2].

Аргон газообразный, сорт высший по ГОСТ 10157.

Азот газообразный по ГОСТ 9293.

Кислород газообразный по ГОСТ 5583.

Поверочная газовая смесь окиси углерода с азотом, марки Б [3].

Стандартные образцы состава титанового сплава по ГОСТ 8.315 с аттестованной массовой долей кислорода от 0,02 до 0,50 % (например, ГСО № 3608—87 состава сплава титанового марки ВТ16).

Прутки первичного никеля марки Н1 или Н2 по ГОСТ 849.

Прутки диаметром от 8 до 10 мм стали марки У8 или У12 по ГОСТ 1435.

Олово гранулированное марки О1 или О2 по ГОСТ 860*.

Надфили по ГОСТ 1465.

Тиски слесарные ручные по ГОСТ 4045.

Секундомеры.

Весы лабораторные 2-го класса точности по ГОСТ 24104.

Пинцеты по ГОСТ 21241.

Эксикаторы по ГОСТ 25336.

Ацетон по ГОСТ 2603.

Спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300.

Бензин авиационный по ГОСТ 1012.

Магния перхлорит [4].

Батист**.

5.3 Подготовка к анализу

5.3.1 *Подготовка образцов*

5.3.1.1 Пробы для анализа отбирают по нормативной документации на конкретную продукцию.

5.3.1.2 Поверхность пробы не должна иметь оксидных пленок и загрязнений.

Цилиндрические образцы вытачивают на токарном станке, не допуская появления цветов побежалости (оксидных пленок). Поверхность образцов прямоугольной формы зачищают надфилем. Образцы не должны иметь трещин, заусенцев, раковин.

5.3.1.3 Масса и размеры образцов — в соответствии с техническим описанием анализатора.

5.3.1.4 Перед анализом образцы обезжиривают бензином, ацетоном, затем спиртом, сушат на чистой поверхности и взвешивают.

5.3.2 *Подготовка аппаратуры*

5.3.2.1 Аппаратуру готовят к работе в соответствии с техническим описанием и инструкцией по эксплуатации (далее — инструкцией).

5.3.2.2 Построение градуировочного графика

Градуировочный график в координатах «Температура тигля, °С — напряжение тока нагрузки, В» строят по значениям температур плавления чистых металлов в диапазоне температур испытаний титановых сплавов. График строят при первичном запуске аппаратуры или замене партии тиглей.

5.3.2.3 Используя градуировочный график, устанавливают напряжение тока нагрузки при анализе и дегазации в соответствии с температурой, указанной в таблице 2.

5.3.2.4 Подготовка анализаторов

Для подготовки анализаторов типов РО-116 и 02А-2002 используют поверочную газовую смесь окиси углерода с азотом при объемной доле окиси углерода не менее 99 %. Порядок подготовки — по инструкции.

Работоспособность системы титрования анализаторов типа АК-7516 проверяют продувкой газоподводящей трубки преобразователя, медленно выдыхая воздух (при дыхании) и добиваясь отклонения стрелки индикатора pH-метра на 0,5—0,65 P, где P — максимальное значение по шкале. Полученное значение свидетельствует о пригодности растворов в измерительной ячейке. При меньшем отклонении стрелки индикатора растворы заменяют в соответствии с инструкцией.

---

* В перечень не включены материалы и реактивы, используемые при эксплуатации конкретных типов аппаратуры и указанные в соответствующих инструкциях.

** Допускается использование других материалов и реактивов, обеспечивающих точность измерений не ниже указанной в настоящем стандарте.

5.3.3 В соответствии с инструкцией определяют поправку контрольного опыта (ПКО) и вводят ее в микропроцессор. Определение проводят на тех же режимах дегазации и анализа, что и для образца, с введением компенсатора массы образца, указанного в инструкции.

При значении ПКО более $6 \cdot 10^{-4}$ % партию тиглей отжигают при остаточном давлении не более 6,65 Па ($5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) и температуре 1900—2000 °С в течение 4—5 ч. После охлаждения тиглей при указанном давлении до комнатной температуры и извлечения их следует хранить в эксикаторах или полиэтиленовых пакетах, заполненных сухим азотом.

Среднее значение ПКО вводят в запоминающее устройство анализатора в виде реактивного значения со знаком минус в соответствии с инструкцией.

5.3.4 *Градуирование анализаторов*

Анализаторы градуируют с использованием СО. Порядок градуирования — в соответствии с инструкцией. Значение коэффициента градуирования вводят в микропроцессор.

Требования к СО — по 3.2.

5.4 Проведение анализа

Порядок определения массовой доли кислорода в анализируемых образцах должен соответствовать инструкции по эксплуатации анализатора конкретного типа (раздел «Работа»).

Для определения массовой доли кислорода в титане и титановых сплавах используют «холостую» ванну, загружаемую непосредственно в тигель на этапе его установки на нижний электрод печи перед дегазацией.

Оптимальные рабочие режимы, масса образцов и состав «холостой» ванны с учетом типов используемых анализаторов должны соответствовать указанным в таблице 2.

Таблица 2

Тип анализатора	Масса образца, г	Состав «холостой» ванны* (соотношение масс)	Разбавление (соотношение масс)**	Температура анализа, °С	Время экстракции, с	Температура дегазации, °С	Время дегазации, с
РО-116	0,2—0,3	15:1	1:10	2200—2250	20—25	2500—2600	25—30
02А-2002, АК-7516	0,05—0,10						
* В числителе указана масса никеля или стали, в знаменателе — масса олова (относительная).							
** В числителе указана масса анализируемого образца, в знаменателе — масса «холостой» ванны (относительная).							
Примечание — При подготовке «холостой» ванны и разбавлении допускается отклонение от указанных массовых соотношений, но не более 15 %.							

5.5 Обработка результатов

5.5.1 Результаты определения выдаются автоматически, высвечиваются на табло цифрового вольтметра или печатаются на ленте: для анализаторов типов РО-116 и АК-7516 — в процентах, для анализаторов типа 02А-2002 — в частях на миллион ($млн^{-1}$).

5.5.2 Расхождения результатов не должны превышать значений, указанных в таблице 3, при доверительной вероятности $P = 0,95$.

Таблица 3 — Нормы допускаемых расхождений

Массовая доля кислорода, %	Абсолютное допускаемое расхождение, %	
	для сходимости	для воспроизводимости
От 0,020 до 0,040 включ.	0,013	0,016
Св. 0,040 » 0,060 »	0,016	0,019
» 0,060 » 0,090 »	0,020	0,024
» 0,090 » 0,120 »	0,024	0,029
» 0,120 » 0,150 »	0,030	0,036
» 0,15 » 0,20 »	0,04	0,05
» 0,20 » 0,30 »	0,05	0,06
» 0,30 » 0,40 »	0,06	0,07
» 0,40 » 0,50 »	0,07	0,08

ПРИЛОЖЕНИЕ А
(информационное)

БИБЛИОГРАФИЯ

[1] ТУ 48—4803—90/У—80 Тигли графитовые (Новочеркасский электродный завод, г. Новочеркасск Ростовской обл.)

[2] ТУ 6—21—39—79 Азот поверочный (Балашихинский кислородный завод, г. Балашиха Московской обл.)

[3] ТУ 6—21—81—78 Смесь поверочная газовая окиси углерода с азотом (Балашихинский кислородный завод, г. Балашиха Московской обл.)

[4] ТУ 6—09—3880—75 Магний хлорнокислый (Березниковский химический завод, г. Березники, Пермской обл.)

УДК 669.14.001.4:006.354 МКС 120.50 В59 ОКСТУ 1709

Ключевые слова: титан, титановые сплавы, методы определения кислорода, аппаратура, материалы, реактивы

Редактор *Л.И. Нахимова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *С.В. Рябовой*

Изд. лиц. № 021007 от 10.08.95. Сдано в набор 29.04.98. Подписано в печать 10.07.98 Усл.печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 0,91.
Тираж 237 экз. С 728. Зак. 492.

ИПК Издательство стандартов, 107076, Москва, Колодезный пер., 14.
Набрано в Издательстве на ПЭВМ
Филиал ИПК Издательство стандартов — тип "Московский печатник", Москва, Лялин пер., 6
Плр № 080102

gost.e-ecolog.ru