РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ
ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
И КОТЕЛЬНЫХ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХИМИЧЕСКОМУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ ФАЗОВОМУ АНАЛИЗАМ МЕТАЛЛА ЭНЕРГООБОРУДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

РД 34.17.414—95

М 1995

gost.e-ecolog.ru

НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ
ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
И КОТЕЛЬНЫХ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХИМИЧЕСКОМУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ ФАЗОВОМУ АНАЛИЗАМ МЕТАЛЛА ЭНЕРГООБОРУДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

РД 34.17.414- 95

М 1995

РАЗРАБОТАНЫ Всероссийским дважды ордена Трудового Красного Знамени теплотехническим научно-исследовательским институтом (АООТ "ВТИ")

ИСПОЛНИТЕЛИ Т.А.Мещерякова

УТВЕРЖДЕНЫ Департаментом науки и техники РАО "ЕЭС России" "11" сентября 1995 г.

Первый заместитель начальника А.П.Берсенев

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: энергетика, тепловые электростанции, металл оборудования, анализ, химический, физико-химический

ОТРАСЛЕВОЙ РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ ПО ХИМИЧЕСКОМУ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ ФАЗОВОМУ АНАЛИЗАМ МЕТАЛЛА ЭНЕРГООБОРУДОВАНИЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

РД 34.17.414-95

Взамен РД 34.17.414-83

Дата введения 1996-01-01

Настоящие Методические указания устанавливают единообразные для всех лабораторий металлов тепловых электростанций методы отбора и подготовки проб, методы проведения анализов, оформления и учета результатов, а также правила хранения проб.

Все методы химического анализа, включенные в настоящие Методические указания, основаны на стандартизированных методах определения основных компонентов и легирующих добавок и отличаются более подробным изложением практических приемов выполнения последовательных операций и отбором необходимых для данного анализа реактивов.

В настоящие Методические указания включены методы анализа, рассчитанные на испытания конкретных марок сталей, применяемых в энергетике, гарантирующие достоверность результатов и, в то же время, наиболее простые в применении на практике.

Издание официальное

© АООТ "ВТИ" 1995 г.
Настоящий отраслевой руководящий документ не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения РАО "ЕЭС России"

Все методы построены на использовании стандартных образцов, близких по химическому составу к анализируемым сталям.

Унификация методов анализа имеет целью получение надежных и сопоставимых результатов независимо от места и времени проведения испытаний.

Настоящие Методические указания пригодны для целей сертификации.

Положения настоящего отраслевого нормативного документа подлежат применению расположенными на территории Российской Федерации предприятиями и объединениями предприятий, в том числе союзами, ассоциациями, концернами, акционерными обществами, межотраслевыми, региональными и другими объединениями, имеющими в своем составе (структуре) тепловые электростанции и котельные, независимо от форм собственности и подчинения.

I ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОДГОТОВКЕ И ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗОВ СТАЛИ

I.I Во всех случаях проведения анализов применяют реактивы квалификации химически чистые (х.ч.) и чистые для анализа (ч.д.а.). При заказе реактивов следует пользоваться каталогом "Химические реактивы и высокочистые вещества" издания 1983 г. и более позднейших лет.

I.2 Для приготовления водных растворов всех реактивов и проведения анализа применяют дистиллированную воду.

I.3 Содержание элемента определяют в 2-х навесках (два определения), взвешенных с точностью до ± 0,0002 г. Определения должны выполняться одним испытателем, на одном и том же обору-

дованни в короткий промежуток времени. Среднее арифметическое значение двух определений принимают за окончательный результат. Расхождение между результатами определений не должно превышать допустимых значений для данного метода анализа и соответствующей концентрации определяемого элемента (приложение I). В случае превышения допустимых значений анализ повторяют.

I.4 Одновременно в тех же условиях проводят контрольное определение стандартного образца на содержание определяемого элемента.

Стандартный образец – это специальным образом подготовленный материал, в котором с необходимой точностью установлена концентрация всех или части содержавшихся в нем компонентов. Содержание стандартизированных элементов указывается в свидетельстве, прилагаемом к данному стандартному образцу.

Стандартные образцы предназначены для контроля за точностью результатов количественного анализа, проверки метода анализа и средств измерений. Они широко применяются при анализах, основанных на сравнении содержания определяемого элемента в исследуемом образце с известным его значением в стандартном образце.

Стандартный образец подбирается близким к анализируемому металлу по химическому составу и количественному содержанию определяемого элемента. При одном и том же методе анализа всегда берутся одинаковые навески стандартного образца и исследуемого металла.

2 ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СТАЛЕЙ

2.I ОТБОР ПРОБ СТАЛЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА (по ГОСТ7565 и ГОСТ 7I22)

2.I.I Подготовка поверхности и отбор проб

Поверхность металла для отбора проб тщательно очищается от окалины и механических загрязнений. Пробы в одинаковом количестве отбирают в нескольких местах по длине или сечению сверлами до I5 мм или специально заточенным резцом. Твердость сверла или резца должна превышать твердость металла, из которого берут пробы, примерно в I,5 раза.

Трубы, из которых отбирают пробы, с толщиной стенки 4 мм и менее сверлят по поперечному сечению или по боковой поверхности в нескольких расположенных на одинаковом расстоянии одна от другой точках на одинаковую глубину. Не следует сверлить на всю толщину стенки во избежания попадания в пробу окалины.

Литые или толстостенные детали сверлят по поперечному сечению на расстоянии I/2 радиуса для круглых деталей или I/4 диагонали для квадратных деталей, из боковых поверхностей - на I/2 толщины образца.

Недопустимо попадание на отбираемую пробу масла или охлаждающей эмульсии.

2.I.2 Маркировка и упаковка проб

Для проведения анализа отбирают 20-30 г стружки на чистый лист железа с краями, загнутыми на 8-I0 см (использовать бумаж-

ную или деревянную подстилки не допускается) и тщательно перемешивают.

Отобранную пробу укладывают в пакет из плотной глянцевой без ворса бумаги (типа кальки). На пакете указывают: наименование ТЭС, либо другого предприятия, организации, место отбора пробы, марка стали по сертификату, клеймо и элементы, подлежащие определению, дату отбора. При несоблюдении этих требований анализ не выполняется.

2.2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО УГЛЕРОДА (газообъемный метод по ГОСТ 22536.1)

2.2.1 Сущность метода

Метод основан на сжигании навески стали в токе кислорода при 1250-1350°С с последующим поглощением образующегося диоксида углерода раствором гидрооксида калия (натрия).

Массовую долю углерода определяют по разности первоначального объема газа и объема газа, полученного после поглощения диоксида углерода раствором гидроксида калия (натрия).

2.2.2 Реактивы и приспособления

Калий марганцовокислый, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм^3 в растворе гидроксида калия (натрия) с массовой концентрацией 400 г/дм^3 (для очистки кислорода).

Кислота серная, плотностью 1,84, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3 и разбавленная 4:1.

Калия (натрия) гидроксид, раствор с массовой концентрацией 400 г/дм^3 (для заполнения поглотительного сосуда).

Калий двухромовокислый, раствор с массовой концентрацией 150 г/дм^3 в серной кислоте, разбавленной 4:1 (для поглощения сернистого газа в промывной склянке).

Натрий хлористый, раствор с массовой концентрацией 260 г/дм^3.

Индикатор, метиловый оранжевый, водный раствор с массовой концентрацией 1 г/дм^3.

Затворная жидкость: раствор серной кислоты с массовой концентрацией 20 г/дм^3 или раствор хлористого натрия (260 г/дм^3), подкисленной 2-3 каплями серной кислоты с добавлением в обоих случаях 2-3 капель раствора индикатора метилового оранжевого.

Спирт этиловый.

Ацетон.

Плавни - медь, олово, железо карбонильное, а также оксиды этих металлов.

Плавни перед употреблением сжигают в токе кислорода и проверяют содержание в них углерода, которое не должно превышать величины допускаемых расхождений. На навеску стали в 1 г расходуется 1-1,5 г плавня.

Для проведения анализа используются фарфоровые лодочки неглазированные № 1 и № 2. Перед применением их прокаливают в муфельной печи типа СНОЛ или любого другого типа при температуре не ниже 900°С в течение одного рабочего дня (7-8 часов). Лодочки хранят в эксикаторе, шлиф крышки которого не покрывают смазкой во избежание попадания смазки в пробу и искажения результатов анализа. При работе анализом лодочки прокаливают в токе кислорода при рабочей температуре в течение 3-5 мин.

2.2.3 Аппаратура

Установка для газообъемного определения углерода состоит из следующих элементов (рисунок I): баллона с кислородом или

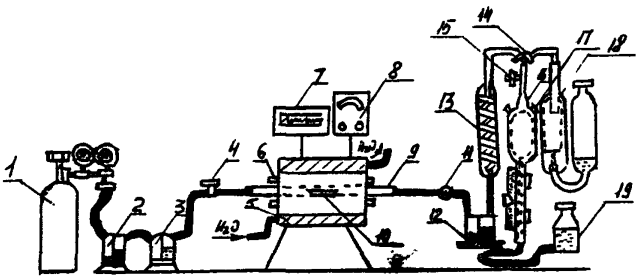


Рисунок I

кислородопровода, снабженного редукционными вентилями для пуска и регулирования тока кислорода I; промывной склянки Тищенко, наполненной раствором марганцовокислого калия с массовой концентрацией 40 г/дм^3 в растворе гидроксида калия (натрия) с массовой концентрацией 400 г/дм^3 2; промывной склянки, наполненной концентрированной серной кислотой для поглощения паров воды 3; стеклянного крана, с помощью которого регулируют скорость тока кислорода 4; трубчатой горизонтальной печи с силитовыми нагревателями 5; металлического кожуха, в который заключена печь 6; терморегулятора типа ПСР или другого подобного типа 7; регулятора напряжения типа РНС-250-10 или другого подобного типа 8; фарфоровой или огнеупорной муллитокремнеземистой трубки длиной 750 мм внутренним диаметром 18-22 мм, концы которой должны выступать из печи не менее, чем на 160 мм с каждой стороны 9; лодочки фарфоровой 10; стеклянной трубки с расширением, запол-

ненной ватой для удержания твердых оксидов, уносимых из печи током кислорода II; промывной склянки с раствором двухромовокислого калия в серной кислоте I2; газоанализатора ГОУ-I или КГА-4, включающего змеевиковый холодильник для охлаждения поступающей из печи газовой смеси (диоксида углерода и кислорода) I3; двухходового крана, через который газовая смесь поступает в эвдиометр (газоизмерительную бюретку) I4; одноходового крана, соединяющего эвдиометр с атмосферой I5; эвдиометра, к узкой части которого прикреплена градуированная на процентное содержание углерода подвижная шкала I6; термометра, для измерения температуры газов I7; сосуда для поглощения диоксида углерода, наполненного раствором гидроксида калия (натрия) I8; уравнительной склянки, наполненной затворной жидкостью I9.

2.2.4 Подготовка установки к анализу

Установку (см. рисунок I) приводят в рабочее состояние: концы фарфоровой трубки 9 закрывают хорошо подогнанными резиновыми пробками, в которые вставлены стеклянные трубки для подсоединения резиновых шлангов.

Эвдиометр I6 и поглотительный сосуд I8 заполняют соответствующими растворами так, чтобы их поплавки закрывали входные отверстия.

Холодильник I3 и кожух эвдиометра I6 заполняют водой. Собрав установку, нагревают печь 5 до рабочей температуры и проверяют на герметичность фарфоровую трубку, все соединения и краны. Для этого по системе пропускают кислород в течение I-2 мин, затем перекрывают его краном 4, а краном I4 соединяют печь с эвдиомет-

ром, уравнительная склянка I9 устанавливается на уровне нуля шкалы измерения.

Если уровень жидкости в эвдиометре понизившись, сохраняется неизменным в течение 2-3 мин, герметичность системы можно считать приемлемой. Если же уровень непрерывно понижается, проверяют герметичность каждого соединения, последовательно перекрывая его соответствующим краном или пережимом соединительных шлангов.

Если установка негерметична, но при проверке отдельных соединений не обнаружено место утечки, установку разбирают, тщательно протирают все краны, смазывают вакуумной смазкой и проверяют снова.

Эвдиометр периодически промывают теплым хромовым раствором. Вату в расширении стеклянной трубки II меняют по мере загрязнения.

2.2.5 Проведение анализа

Для определения углерода при содержании его в стали (по сертификату) до 0,2% применяют микроэвдиометр, шкала бюретки которого рассчитана на содержание углерода до 0,25%; при более высоком содержании углерода применяют эвдиометр со шкалой, калиброванной до I,5%. Содержание углерода в количестве I,5-2,0% определяют эвдиометром со шкалой, рассчитанной до 4% (в отсутствии такой бюретки можно пользоваться эвдиометром со шкалой до I,5%, соответственно уменьшив при этом массу навески образца).

Перед началом работы через фарфоровую трубку 9, нагретую до температуры I250-I350°С, пропускают кислород в течение

3-5 мин. В начале анализа и через каждые 2-3 ч работы сжигают 2-3 навески стандартного образца для проверки работы установки.

Навеску стали массой 1 г в виде стружки толщиной не более 3 мм (анализ стружки с цветом побежалости не допускается), предварительно промытую этиловым спиртом или ацетоном и высушенную, помещают в лодочку 10, прибавляют сверху равномерным слоем 1-1,5 г плавня. Лодочку 10 с помощью специального крючка задвигают по направлению движения кислорода в наиболее накаленную часть трубки 9, которую сразу же закрывают резиновой пробкой. Через 10-20 с начинают пропускать кислород через склянки 2 и 3 со скоростью пропускания 0,3-0,4 $см^3$/мин. Затем вводят газовую смесь в эвдиометр при помощи крана 14 до тех пор, пока жидкость в нем не опустится до нулевого деления, после чего кран закрывают. Сгорание стружки и заполнение эвдиометра происходит в течение 5-7 мин. Затем прекращают подачу кислорода краном 4 перед печью и краном 14 перед эвдиометром; открывают фарфоровую трубку и извлекают лодочку. При полном сгорании плав равномерно распределен по дну лодочки, нет несгоревших кусков стали и плавня, нет коричневого налета на стенках лодочки. В противном случае следует взять новую навеску и повторить определение.

Затем измеряют объем смеси газов. Для этого уравнительную склянку 15 перемещают вдоль эвдиометра, находят положение, при котором уровни жидкостей в склянке и эвдиометре окажутся одинаковыми, и устанавливают нулевое деление подвижной шкалы. После измерения общего объема смеси газов краном 14 соединяют эвдиометр с поглотительным сосудом 16 и перекачивают газовую смесь через раствор щелочи, находящейся в поглотительном сосуде, и обратно в эвдиометр путем поднимания и опускания уравнительной склянки. Операцию перекачивания смеси газов повторяют дважды.

Необходимо следить за тем, чтобы в эвдиометре не осталось пузырьков газа, а при обратной перегонке газа в эвдиометр поплавок поглотительного сосуда плотно закрывал вход в нее.

После выдержки в течение 20 с измеряют объем поглощенного газа: установив жидкость в эвдиометре и уравнительной склянке на одном уровне, записывают показания шкалы. Измеряют через каждые I-I,5 ч температуру газа в эвдиометре и атмосферное давление. В полученный результат вводят поправку на температуру и атмосферное давление в соответствие с таблицей, приведенной в приложении к описанию газоанализатора.

2.2.6 Расчет результатов анализа

Содержание углерода (С) в процентах вычисляют по формуле

$$C = \frac{a\,k}{m_{исп}}, \qquad (1)$$

где a – показание шкалы эвдиометра, соответствующее процентному содержанию углерода в пробе;

k – поправочный коэффициент на температуру и атмосферное давление (из таблицы);

$m_{исп}$ – масса навески исследуемого образца, г.

При наличии углерода в плавне проводят контрольный опыт, содержание углерода в этом случае определяется по формуле

$$C = \frac{(a - a_1)\,k}{m_{исп}}, \qquad (2)$$

где a_1 – показание шкалы эвдиометра, соответствующее процентному содержанию углерода в плавне.

2.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО УГЛЕРОДА (кулонометрический метод по ГОСТ 22536.1)

2.3.1 Сущность метода

Метод основан на сжигании навески стали в токе кислорода при 1250-1350°С с последующим поглощением образовавшего диоксида углерода поглотительным раствором с определенным начальным значением pH и последующем измерении на установке для кулонометрического титрования, необходимого для восстановления исходного значения pH количества электричества, которое пропорционально массовой доле углерода в навеске стали. Выбор метода (по пп. 2.2 или 2.3) зависит от наличия прибора.

2.3.2 Реактивы и приспособления

Поглотительный и вспомогательный растворы готовятся в соответствии с типом применяемой кулонометрической установки.

Гидроперит.

Спирт этиловый.

Ацетон.

Свинец гранулированный.

Плавни - медь, олово, железо карбонильное, а также оксиды этих металлов. Перед применением их проверяют на содержание углерода, которое не должно превышать величины допускаемых расхождений.

Трубки кварцевые или огнеупорные муллитокремнеземистые

длиной 600–800 мм, внутренним диаметром 20–22 мм.

Лодочки фарфоровые неглазированные № I или № 2 (см. п. 2.2.2).

2.3.3 Аппаратура

Кулонометрическая установка типа АН 7529, АН 7560 со всеми принадлежностями (кулонометр, поглотительные сосуды, pH-метр, корректор массы) или любого другого типа, обеспечивающая необходимую точность результатов анализа.

Горизонтальная трубчатая печь любого типа, обеспечивающая нагрев до температуры I400°С.

2.3.4 Подготовка к анализу

Прибор подготавливают к работе в соответствии с инструкцией и проводят настройку анализатора, которая включает следующие операции, выполняемые последовательно: I) проверка и компенсация "холостого счета"; 2) проверка и регулировка чувствительности прибора; 3) градуировка по стандартным образцам. Перед началом работы прокаливают фарфоровую трубку и пропускают кислород, пока показания прибора не станут соответствовать показаниям "холостого счета".

Для контроля правильности результатов анализа перед началом работы сжигают не менее трех навесок стандартного образца стали с известной массовой долей углерода и близкой к определяемой, и через каждые 3 ч повторяют контроль.

2.3.5 Проведение анализа

Навеску стали (стружку) массой 0,5 г помещают в фарфоровую лодочку и покрывают слоем плавня, помещают в наиболее нагретую часть печи и сжигают в токе кислорода до тех пор, пока показания прибора изменяются на величину "холостого счета". Как правило, это происходит в течение 2,5-3,5 мин.

2.3.6 Обработка результатов

Массовую долю углерода определяют по цифровому табло анализатора за вычетом поправок, которые образуются, если исследуются стали с различным содержанием углерода.

2.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА (по ГОСТ 22536.I)

2.4.I Сущность метода

Графит и углерод отжига представляют собой формы так называемого свободного (элементарного) углерода, встречающегося в чугунах и графитизированных сталях.

Углерод отжига является продуктом распада цементита и образуется при длительном тепловом воздействии на сталь. Обе формы свободного углерода - графит (кристаллическая форма) и углерод отжига (аморфная форма) - практически не растворяются при воздействии на них кислот, в частности разбавленной (I:I, I:2, I:3) азотной кислоте, в которой растворяются карбиды. При раст-

вореннии стали в разбавленной азотной кислоте графит и углерод отжига окажутся совместно в нерастворимом осадке, который отфильтровывают на асбест, высушивают и определяют массовую долю свободного углерода газообъемным или кулонометрическим методом.

При определении свободного углерода особое внимание уделяется отбору проб стали. Для определения свободного углерода пробу следует брать в виде кусочков размером 3-4 мм, так как при сверлении может произойти выкрашивание графита, что приведет к искажению результатов. Если же образец приходится сверлить, то используют для навески всю сталь, включая мелочь.

2.4.2 Реактивы

Кислота азотная, разбавленная I:2.

Кислота фтористоводородная, плотностью I,I2.

Кислота соляная, плотностью I,I9.

Асбест мелковолокнистый.

Асбест несколько раз обрабатывают соляной кислотой при кипячении, пока она не перестанет окрашиваться солями железа в желтый цвет, промывают несколько раз горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Промытый асбест сушат и прокаливают при температуре 800-850°С в течение 0,5-I,0 ч. Хранят асбест в закрытом сосуде.

Для внесения поправки на содержание углерода в асбесте сжигают его в печи в токе кислорода в таком же количестве, как и при проведении анализа. Полученное в нем количество углерода вычитают из результатов определения свободного углерода в анализируемой пробе.

2.4.3 Проведение анализа

Навеску массой 0,5-2,0 г растворяют в стакане вместимостью 200 $см^3$ в 50 $см^3$ азотной кислоты без нагревания. После прекращения растворения в течение 2 ч выдерживают при слабом нагревании. Растворение навески считается законченным, если при перемешивании раствора имеющийся в нем темный нерастворимый осадок поднимается кверху и затем медленно опускается на дно стакана. При длительном нагревании осадок растворяется.

При наличии в растворе хлопьевидного осадка кремниевой кислоты к горячему раствору осторожно по каплям приливают раствор фтористоводородной кислоты по 0,5 $см^3$ на 1 г навески и кипятят 8-10 мин для образования растворимой кремнефтористоводородной кислоты. Содержимое стакана разбавляют горячей водой до 100 $см^3$.

Горячий раствор отфильтровывают на слой прокаленного асбеста, вложенный в воронку, и хорошо промывают горячей водой, подкисленной азотной кислотой, а потом - несколько раз только водой. Осадок графита вместе с асбестом переносят пинцетом в прокаленную фарфоровую лодочку, высушивают и определяют массовую долю свободного углерода газообъемным или кулонометрическим методом. Плавень в данном случае не применяется.

2.4.4 Расчет результатов

Содержание свободного углерода вычисляется так же, как и при определении содержания общего углерода. В полученный результат следует внести поправку на содержание углерода в асбесте.

2.5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ ЙОДОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (по ГОСТ I2345)

2.5.I Сущность метода

При сжигании навески стали с плавнем в токе кислорода при температуре не ниже I250–I300°С сера выгорает и в виде сернистого газа выносится током кислорода в поглотительный сосуд с крахмальным водным раствором. При соприкосновении с водой сернистый газ образует сернистую кислоту, которую окисляют до серной кислоты титрованным раствором иода.

2.5.2 Реактивы и приспособления

Плавни – медь, олово, а также оксиды этих металлов предварительно проверяют на содержание серы в условиях, при которых проводят анализ.

Крахмал, раствор с массовой концентрацией I0 г/дм^3; для приготовления I00 г раствора – I г крахмала растворяют в 20 см^3 воды, вливают в 80 см^3 кипящей воды, кипятят 5 мин и охлаждают.

Йод кристаллический; для приготовления титрованного раствора I,9845 г иода взвешивают в стаканчике с притертой пробкой, пересыпают в колбу, содержащую I5 г иодистого калия и 60 см^3 воды, колбу закрывают пришлифованной пробкой. После растворения йода раствор переливают в склянку из темного стекла, разбавляют водой до 5 дм^3 и хорошо перемешивают.

Титр раствора иода устанавливают по стандартному образцу с известным содержанием серы. Сжигание стандартного образца проводят в тех же условиях, что и сам анализ.

Титр раствора иода (T) в граммах в кубическом сантиметре вычисляют по формуле

$$T = \frac{C\, m_{ст}}{V \cdot 100}, \qquad (3)$$

где С – содержание серы в стандартном образце, %;

$m_{ст}$ – навеска стандартного образца, г;

V – объем раствора иода, пошедшего на титрование, $см^3$.

Раствор иода можно приготовить из 0,01-нормального фиксонала иода. Для этого содержимое ампулы растворяют в 1 $дм^3$ воды, отбирают 330 $см^3$ раствора и разбавляют его до 1 $дм^3$ водой. Раствор иода следует хранить в плотно закрытой темной банке. Титр раствора иода проверяют при каждом определении содержания серы.

Фарфоровые лодочки №№ 1 и 2, прокаленные в токе кислорода при температуре 1250–1300°С в течение 3–7 мин.

2.5.3 Аппаратура

Установка для определения серы методом сжигания (рисунок 2) состоит из следующих основных элементов: баллона с кислородом или кислородопровода, снабженного редукционными вентилями для пуска и регулирования тока кислорода 1; поглотительных склянок 2, 3 для очистки кислорода, поступающего в печь (склянка 2 заполнена раствором марганцовокислого калия с массовой концентрацией 40 г/$дм^3$, склянка 3 – сухим хлористым кальцием, поверх которого имеется прослойка из стеклянной ваты, а на ней слой натронной извести); крана 4 для регулирования скорости поступления кислорода в трубчатую печь 5 с силитовыми стержнями, допускающими нагрев до температуры не ниже 1450°С; фарфо-

ровой неглазурованной трубки 6 внутренним диаметром 20-22 мм, концы которой должны выступать из печи на 160 мм (трубку перед работой прокаливают при температуре 1250-1300°С в атмосфере кислорода); стеклянного шара 7, наполненного ватой; поглотительного аппарата 8, состоящего из двух одинаковых сосудов диаметром 30-35 мм и высотой 150 мм, в нижней части которых имеются краны для слива жидкости по окончании анализа (в левый сосуд входит барботер 9, через который проходит смесь сернистого газа и кислорода; распыление газов через барботер улучшает поглощение сернистого газа водой, в правом сосуде во время титрования находится раствор - индикатор окраски, и бюретки 10 с титрованным раствором иода.

2.5.4 Подготовка установки к анализу

Фарфоровую трубку 6 (см.рисунок 2) необходимо проверить на герметичность, для чего по достижении в печи температуры 1250-1300°С закрывают трубку с обеих сторон пробками, в которые вставлены стеклянные трубки с резиновыми шлангами, наливают в поглотительный аппарат 70-75 $см^3$ воды и 5 $см^3$ крахмала, приливают из бюретки три-пять капель раствора иода до появления слабо-голубой окраски и, открыв кран 4, пропускают кислород в сосуд 8. Обесцвечивание раствора в поглотительном сосуде указывает на выделение из трубки восстановительных газообразных веществ, реагирующих с иодом. В этом случае следует, не прекращая подачи кислорода, приливать по каплям раствор иода из бюретки в поглотительный сосуд до получения устойчивой голубой окраски.

Работу установки проверяют сжиганием двух-трех навесок стандартного образца.

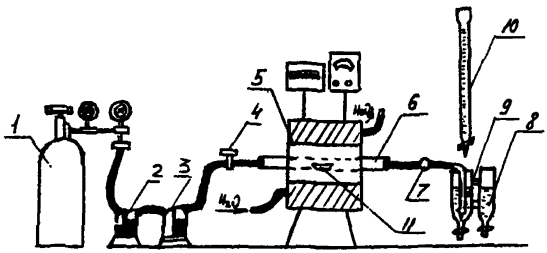


Рисунок 2

2.5.5 Проведение анализа

Навеску стали (или стандартного образца) массой 0,5-1 г помещают в фарфоровую лодочку 11, покрывают сверху равномерным слоем плавня массой 0,5-1 г. Лодочку с помощью специального крючка задвигают по направлению подачи кислорода в наиболее нагретую часть фарфоровой трубки 6, которую плотно закрывают резиновой пробкой и выдерживают в течение 0,5 мин без доступа кислорода. Уровень жидкости в отводящей трубке с барботером 9 в этих условиях поднимается вверх; при этом необходимо следить, чтобы жидкость не затянуло в шар 7, наполненный ватой. Открывают кран 4, подводящий кислород, и пропускают последний со скоростью 2,5 дм^3/мин. Смесь газов, поступающая из печи в поглотительный сосуд, обесцвечивает раствор. Из бюретки осторожно по каплям приливают титрованный раствор иода так, чтобы раствор

в поглотительном сосуде все время оставался окрашенным в первоначальный бледно-голубой цвет. По окончании процесса обесцвечивания кислород пропускают еще в течение I мин.

Лодочку II вынимают из печи, и выливают раствор из поглотительного сосуда. При полном выгорании плав равномерно расположен по дну лодочки плотной массой, коричневых окислов по стенкам не должно быть.

Анализ стандартного образца периодически повторяют.

2.5.6 Расчет результатов анализа

Содержание серы (S) в процентах определяют по формуле

$$S = \frac{VT100}{m_{нав}}, \qquad (4)$$

где V – объем раствора иода, израсходованного на титрование, $см^3$;

T – титр раствора иода, $г/см^3$;

$m_{нав}$ – навеска исследуемого образца, г.

Примечания: I. Заниженные результаты могут получиться из-за использования зашлакованной трубки 6 или образования пузырей в лодочке во время сплавления, в которых задерживается сернистый газ.

2. Завышенные результаты могут получиться при недостаточном предварительном прокаливании трубки 6 и лодочки или при обгорании пробок, закрывающих трубку 6.

2.6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (по ГОСТ 12346)

2.6.1 С у щ н о с т ь м е т о д а

В сталях и сплавах кремний в основном находится в виде силицидов железа. При обработке стали кислотами силициды разлагаются и переходят в кремниевую кислоту.

Наиболее распространенным методом определения содержания кремния является гравиметрический, основанный на растворении стали в кислотах с образованием кремниевой кислоты в виде коллоидного раствора.

После выпаривания раствора кремниевая кислота обезвоживается и из коллоидного раствора переходит в нерастворимое состояние. При разложении кислотами проб легированных сталей вместе с кремниевой кислотой в нерастворимый осадок переходят вольфрамовая кислота, пятиокись ниобия и частично диоксид титана. В этом случае осадок после взвешивания обрабатывают серной и фтористоводородной кислотами и вторично прокаливают.

2.6.2 Р е а к т и в ы

Кислота серная, пл. 1,84; 1:4.

Кислота соляная, пл. 1,19; 5:95.

Кислота азотная, пл. 1,4.

Аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Кислота фтористоводородная, пл. 1,12.

2.6.3 Проведение анализа

Для углеродистых, низко- и среднелегированных сталей навеску (стружку) массой 0,5-2 г растворяют в стакане вместимостью 250-300 $см^3$ в 50 $см^3$ серной кислоты 1:4. Когда стружка растворится, осторожно по каплям прибавляют азотную кислоту пл. 1,4 до прекращения выделения оксида азота. После окисления раствор выпаривают до выделения белых паров серной кислоты. Содержимое стакана охлаждают, осторожно приливают 10 $см^3$ соляной кислоты пл. 1,19, нагревают, прибавляют 100 $см^3$ горячей дистиллированной воды и снова нагревают в течение 10 мин при температуре 50-70°С до растворения солей.

Осадок кремнекислоты отфильтровывают на плотный фильтр "синяя лента", промывают горячей разбавленной (5:95) соляной кислотой до отрицательной реакции на железо (проба с раствором роданистого аммония), затем несколько раз промывают горячей водой. Полученный осадок вместе с фильтром помещают в платиновый тигель, подсушивают, сжигают и прокаливают в муфеле при температуре - 1000-1050°С. Тигель с осадком диоксида кремния охлаждают и взвешивают. Если осадок диоксида кремния загрязнен вольфрамовой кислотой, пятиокисью ниобия, оксидами хрома, никеля, железа и других элементов, его смачивают двумя-тремя каплями воды, прибавляют пять-восемь капель серной кислоты пл. 1,84 и 1-2 $см^3$ 10%-ной фтористоводородной кислоты. Содержание тигля осторожно выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при температуре 1000-1050°С. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

2.6.4 Расчет результатов анализа

Содержание кремния (Si) в процентах определяют по формуле

$$Si = \frac{(A-Б)\cdot 0{,}4674\cdot 100}{m_{исп}}, \qquad (5)$$

где А – масса тигля с осадком диоксида кремния до обработки серной и фтористоводородной кислотами, г;

Б – масса тигля с осадком после обработки серной и фтористоводородной кислотами, г;

0,4674 – коэффициент пересчета диоксида кремния на кремний;

$m_{исп}$ – навеска исследуемого образца, г.

Примечание. В присутствии вольфрама осадок прокаливают при температуре не выше 800°С во избежание улетучивания оксида вольфрама, что может дать завышенные показатели содержания кремния в стали.

2.7 Определение кремния фотоколориметрическим методом (по ГОСТ 22536.4)

2.7.1 Сущность метода

Кремнекислота, находящаяся в растворе, образует с молибденовокислым аммонием кремнемолибденовую гетерополикислоту желтого цвета восстанавливают тиомочевиной в присутствии сернокислой меди. Молибденовая синь представляет собой стойкое соединение и дает возможность определить кремний в высоколегированных

сталях в присутствии всех компонентов, в частности вольфрама и ванадия.

Выбор метода (по пп. 2.6 или 2.7) зависит от наличия прибора.

2.7.2 Реактивы

Кислота серная, разбавленная 1:8.

Кислота азотная, пл. 1,4.

Аммоний молибденовокислый, перекристаллизованный из спирта, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 4 г/дм^3 в серной кислоте, разбавленной 1:3.

Тиомочевина, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

2.7.3 Проведение анализа

Навеску стали (стружку) массой 0,1-0,2 г растворяют в 15 см^3 серной кислоты (1:8) в конической колбе вместимостью 100 см^3. Растворение ведут при слабом нагревании, не доводя до кипения. После полного растворения навески прибавляют по каплям азотную кислоту до прекращения выделения оксида азота, раствор охлаждают до комнатной температуры и переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой.

На анализ отбирают по 5-10 см^3 прозрачного раствора (если сталь содержит вольфрам или ниобий, отфильтровывают часть раствора) в мерную колбу вместимостью 100 см^3 прибавляют 10 см^3 раствора молибденовокислого аммония, перемешивают и до полного развития желтой окраски раствору дают отстояться 15 мин. Затем

добавляют 10 $см^3$ раствора сернокислой меди, перемешивают, добавляют 5 $см^3$ раствора тиомочевины, доливают до метки водой и перемешивают. Дают отстояться 5 мин до развития синей окраски.

Полученную синюю окраску измеряют на фотоколориметре с красным светофильтром в кювете рабочей длиной 30 мм. В качестве холостой пробы используют анализируемый раствор со всеми реактивами, кроме молибденовокислого аммония.

Содержание кремния находят методом сравнения оптической плотности испытуемого и стандартного растворов. Стандартный раствор готовят из стандартного образца, близкого по химическому составу к исследуемому, и проводят через весь ход анализа.

2.7.4 Расчет результатов анализа

Содержание кремния (Si) в процентах

$$Si = \frac{C \cdot D_{исп} \cdot m_{ст}}{D_{ст} \cdot m_{исп}}, \qquad (6)$$

где C – содержание кремния в стандартном образце, %;

$D_{исп}$ – оптическая плотность исследуемого раствора;

$D_{ст}$ – оптическая плотность стандартного раствора;

$m_{ст}$ – навеска стандартного образца, соответствующая аликвотной части, г;

$m_{исп}$ – навеска исследуемого образца, соответствующая аликвотной части, г.

При одинаковых навесках стандартного и исследуемого образцов, взятых для анализа, $m_{ст}$ и $m_{исп}$ не учитываются.

2.8 Определение фосфора фотоколориметрическим методом в углеродистых и низколегированных сталях (по ГОСТ 22536.3)

2.8.1 Сущность метода

В кислой среде фосфорная кислота образует с молибденовокислым аммонием желтую фосфорномолибденовую кислоту, которая восстанавливается гидразином в присутствии сернокислой меди до синего комплексного соединения.

2.8.2 Реактивы

Азотная кислота, разбавленная 1:1.

Соляная кислота, пл. 1,19 и пл. 1,05.

Калий марганцовокислый, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм^3.

Натрий азотистокислый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Аммиак водный, разбавленный 1:1.

Аммоний молибденовокислый, перекристаллизованный, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Восстановительная смесь: 150 см^3 раствора сернокислой меди с массовой концентрацией 10 г/дм^3 смешивают с 700 см^3 раствора гидразина с массовой концентрацией 80 г/дм^3. После отстаивания в течение 24 ч смесь фильтруют через "синий" фильтр, осадок отбрасывают.

2.8.3 Проведение анализа

Навеску стали (стружку) массой 1 г растворяют при нагревании в 20-30 $см^3$ горячей азотной кислоте (1:1) в стакане вместимостью 200 $см^3$. После растворения навески прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до выпадения бурого осадка диоксида марганца и кипятят 2-3 мин. Затем так же по каплям прибавляют раствор азотистокислого натрия до просветления раствора и избыток 2-3 капли, и кипятят до полного удаления оксидов азота.

Раствор выпаривают досуха, прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты (пл. 1.19) и опять выпаривают досуха. Затем приливают 15 $см^3$ соляной кислоты (пл. 1,19), растворяют при нагревании соли, прибавляют 20-30 $см^3$ воды, охлаждают и отфильтровывают раствор от кремниевой кислоты в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают раствор до метки и перемешивают.

На анализ отбирают 10 $см^3$ раствора в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, прибавляют 15 $см^3$ воды и нейтрализуют по каплям раствором водного аммиака (1:1) до начала выпадения гидроксида железа, который растворяют по каплям раствором соляной кислоты (пл. 1,105) и 2 $см^3$ в избыток. Затем прибавляют 10 $см^3$ восстановительной смеси (раствор обесцвечивается), через 1-2 мин прибавляют 10 $см^3$ раствора соляной кислоты (пл. 1,105) и по каплям, непрерывно перемешивая, 8 $см^3$ раствора молибденовокислого аммония. Раствор перемешивают в течение 1-2 мин, потом разбавляют водой до метки и перемешивают.

Через 10 мин измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным светофильтром в кюветах рабочей длиной 50 мм.

В качестве холостой пробы используют анализируемый раствор со всеми реактивами, кроме молибденовокислого аммония.

Параллельно проводят анализ стандартного образца, близкого по химическому составу к исследуемому.

2.8.4 Расчет результатов анализа

Содержание фосфора (Р) в процентах вычисляют по формуле

$$P = \frac{C \cdot D_{исп.}}{D_{ст.}}, \qquad (7)$$

где С - содержание фосфора в стандартном образце, %;

$D_{исп.}$ - оптическая плотность исследуемого раствора;

$D_{ст}$ -оптическая плотность стандартного раствора.

2.9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В СТАЛЯХ С СОДЕРЖАНИЕМ ТИТАНА, НИОБИЯ, ВОЛЬФРАМА (по ГОСТ 12347)

2.9.1 Сущность метода

В кислой среде фосфорная кислота образует с молибдатом аммония желтую фосфорномолибденовую гетерополикислоту. При восстановлении молибдена, входящего в ее состав (комплекс), до пятивалентного, раствор окрашивается в синий цвет, фосфор определяют без отделения компонентов сплава. Титан, ниобий, ванадий и вольфрам (частично) связываются в комплекс фтористоводородной кислотой. Избыток фтористоводородной кислоты удаляют борной кис-

лотой, так как свободная фтористоводородная кислота увеличивает интенсивность синей окраски и мешает определению содержания фосфора.

2.9.2 Реактивы

Смесь кислот: 3 части соляной кислоты пл. 1,19 и 1 часть азотной кислоты, пл. 1,4.

Кислота фтористоводородная, пл. 1,12.

Кислота борная.

Аммиак водный, разбавленный 1:1.

Кислота серная, разбавленная 1:5.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора), раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3 в растворе серной кислоты с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Перекись водорода, раствор с массовой концентрацией 30 г/дм^3.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Тиомочевина, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Аммоний молибденовокислый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

2.9.3 Проведение анализа

Навеску стали (стружку) массой 1 г растворяют в 30 см^3 смеси кислот в конической колбе вместимостью 250 см^3. Колбу накрывают часовым стеклом и следят за тем, чтобы раствор не выпаривался. Растворение ведется не менее 45 мин и не более

2 ч. Затем раствор охлаждают, добавляют 15-20 см^3 воды и оставляют на 24 ч (особенно если в стали присутствуют вольфрам и ниобий - для более полного их гидролиза). Затем на холоду приливают резиновой пипеткой 1 см^3 фтористоводородной кислоты, перемешивают 10 с; приливают еще 2 см^3 фтористоводородную кислоту, перемешивают 10 с; приливают 5 см^3 раствора перекиси водорода, перемешивают 10 с; прибавляют 3 г борной кислоты, перемешивают 10 с. Оставляют раствор в колбе на 30 мин, время от времени перемешивая.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см^3, доводят до метки водой и перемешивают. Часть раствора фильтруют через двойной фильтр "синяя лента" и отбирают 10 см^3 раствора в мерную колбу вместимостью 50 см^3. Прибавляют 1 см^3 раствора соли Мора и нейтрализуют раствором водного аммиака (1:1) до выпадения гидроксидов, которые по каплям растворяют в растворе серной кислоты (1:5) и дают избыток 4 см^3. Затем добавляют 1 см^3 раствора сернокислой меди, 10 см^3 раствора тиомочевины и по каплям, непрерывно перемешивая, 4 см^3 молибденовокислого аммония.

Ровно через 17 мин разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным или оранжевым светофильтром в кюветах рабочей длиной 50 мм. В качестве холостой пробы или раствором сравнения служит аликвотная часть анализируемого раствора и все реактивы, кроме молибденовокислого аммония.

Все процессы растворения и фильтрования можно вести с большим количеством проб, но после приливания раствора тиомочевины работают не более, чем с шестью колбами, т.к. в присутствии раствора сернокислой меди при длительном стоянии растворы ста-

новятся мутными.

Параллельно проводят анализ стандартного образца одинаковой навески и близкого по химическому составу и процентному содержанию фосфора к исследуемому.

2.9.4 Расчет результатов анализа

Содержание фосфора (Р) в процентах вычисляют по формуле

$$P = \frac{C \cdot D_{изм.}}{D_{ст.}} \qquad (8)$$

где С – содержание фосфора в стандартном образце, %;

$D_{изм.}$ – оптическая плотность исследуемого раствора;

$D_{ст.}$ – оптическая плотность стандартного раствора.

2.10 Определение марганца в сталях с содержанием хрома менее 2% и кобальта менее 0,1% (по ГОСТ 22536.5)

2.10.1 Сущность метода

Метод основан на окислении двухвалентного марганца в сернофосфорнокислом растворе до семивалентного персульфатом аммония в присутствии азотно-кислого серебра как катализатора. Полученную марганцовую кислоту, окрашивающую раствор в характерный фиолетово-красный цвет, оттитровывают раствором тиосульфата натрия. Определению марганца персульфатным методом мешают хром при содержании его более 2% и кобальт при содержании более 0,1%,

дающие окраску, на фоне которой трудно установить окончание титрования. При анализе сталей, содержащих более 2% хрома, проводят разделение хрома и марганца окисью цинка.

2.IO.2 Р е а к т и в ы

Кислота серная, пл. I,84, I:5.

Кислота фосфорная, пл. I,7.

Кислота азотная, пл. I,4.

Смесь кислот: к 700 $см^3$ воды осторожно при непрерывном перемешивании приливают I25 $см^3$ серной кислоты, пл. I,84, после охлаждения - I75 $см^3$ фосфорной кислоты пл. I,7.

Серебро азотнокислое, раствор с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$.

Аммиак водный, разбавленный I:I.

Аммоний надсернокислый (персульфат), раствор с массовой концентрацией 200 $г/дм^3$.

Окись цинка, суспензия, I50 $г/дм^3$.

Натрий серноватистокислый, раствор с массовой концентрацией I,24 $г/дм^3$. Приготовление: I,24 г натрия серноватистокислого (гиосульфата натрия) растворяют в I $дм^3$ свежепрокипяченной охлажденной воды и оставляют на двое суток.

Титр раствора устанавливают по стандартному образцу, содержащему марганец и другие элементы в тех же пределах, что и анализируемые образцы. В конце восстановления марганцевой кислоты титрование следует вести медленно, титрованный раствор прибавлять по каплям и хорошо перемешивать. Титр раствора (Т) в граммах в кубическом сантиметре вычисляют по формуле

$$T = \frac{C \cdot m_{ст}}{V \cdot 100}, \qquad (9)$$

где C – содержание марганца в стандартном образце, %;

$m_{ст}$ – навеска стандартного образца, г;

V – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование марганцевой кислоты, $см^3$.

2.IO.3 Проведение анализа

Навеску (стружку) массой 0,2–0,5 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, растворяют при нагревании в 30–40 $см^3$ смеси кислот, окисляют тремя-пятью каплями азотной кислоты и кипятят до удаления бурых паров оксидов азота в течение IO–I5 мин, разбавляют 60–70 $см^3$ горячей воды, приливают IO $см^3$ раствора азотнокислого серебра, 20 $см^3$ раствора персульфата аммония, быстро нагревают до кипения и кипятят 0,5–I,0 мин; раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет. Колбу снимают с плиты, раствору дают отстояться 2–3 мин для окончания процесса окисления марганца в марганцовую кислоту, затем быстро охлаждают в проточной воде до температуры I5–I8°С. Охлажденный раствор титруют тиосульфатом натрия до полного исчезновения фиолетово-красной окраски.

2.IO.4 Расчет результатов анализа

Содержание (Mn) в процентах определяют по формуле

$$Mn = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m_{исх.}}, \qquad (IO)$$

где V – объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование марганцовой кислоты, $см^3$;

T – титр раствора тиосульфата натрия, $г/см^3$;

$m_{нав.}$ – навеска исследуемого образца, г.

2.II СПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В СТАЛЯХ С СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА БОЛЕЕ 2% (по ГОСТ I2348 .)

2.II.I Сущность метода

См. п. 2.IO.I.

2.II.2 Реактивы

См. п. 2.IO.2.

2.II.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 0,2–0,5 г помещают в колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 50–70 $см^3$ серной кислоты I:5 и умеренно нагревают до растворения навески. Приливают по каплям азотную кислоту пл. I,4 до прекращения вспенивания раствора и достижения избытка ее в количестве двух-трех капель. Окисленный раствор продолжают нагревать до удаления оксидов азота.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 250 $см^3$. Нейтрализуют избыток кислоты аммиаком до слабощелочной реакции, окраска изменяется на красно-бурую. Затем прибавляют небольшими порциями при непрерывном перемешивании взмученную

в воде суспензию цинка до полной коагуляции осадка гидрооксидов и появления на дне колбы белого осадка в виде небольшого кружочка - *избыточной окиси цинка*. Большого избытка окиси цинка следует избегать. Содержание колбы охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до метки водой, перемешивают и дают отстояться.

Раствор фильтруют через сухой фильтр в колбу, сполоснув ее первыми порциями фильтрата. Отбирают аликвотную часть фильтрата, соответствующую навеске стали массой 0,2 г, переносят в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, прибавляют 30 $см^3$ смеси кислот (см.п. 2.10.2), разбавляют 60-70 $см^3$ горячей воды и заканчивают определение, как в п. 2.10.3.

2.11.4 Расчет результатов

Анализы по п. 2.10.4.

2.12 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В СТАЛЯХ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ

2.12.1 Сущность метода

Метод основан на окислении трехвалентного хрома персульфатом аммония до шестивалентного в кислой среде в присутствии катализатора - азотнокислого серебра.

Так как ионы хрома окисляются раньше ионов марганца, появление малиновой окраски марганцевой кислоты служит признаком полного окисления хрома. После разрушения марганцовой кислоты хлористым натрием хромовую кислоту титруют раствором соли Мора. В качестве индикатора применяют фениланраниловую кислоту.

2.I2.2 Р е а к т и в ы

Кислота серная, пл. I,84, I:4.

Кислота фосфорная, пл. I,7.

Кислота азотная, пл. I,4.

Смесь кислот: к 760 см^3 дистиллированной воды осторожно при непрерывном перемешивании приливают I60 см^3 серной кислоты пл. I,84, охлаждают, приливают 80 см^3 фосфорной кислоты пл. I,7 и тщательно перемешивают.

Серебро азотнокислое, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм^3.

Аммоний надсернокислый (персульфат), раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Натрий хлористый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Кислота фенилантраниловая, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм^3.

Приготовление I00 см^3 раствора: 0,2 г растворяют при нагревании в I00 см^3 воды, содержащей 0,2 г углекислого безводного натрия.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора), раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм^3. Приготовление: 8 г соли Мора растворяют в 200-300 см^3 воды, прибавляют 50 см^3 раствора серной кислоты пл. I,84, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью I дм^3, доводят до метки водой и тщательно перемешивают.

Титр раствора соли Мора (Т) в граммах в кубическом сантиметре устанавливают по стандартному образцу стали, соответствующему по химическому составу анализируемому, и вычисляют по

формуле

$$T = \frac{C \cdot m_{ст.}}{V \cdot 100}, \qquad (II)$$

где C – содержание хрома в стандартном образце, %;

$m_{ст.}$ – навеска стандартного образца, г;

V – объем раствора соли Мора, пошедшего на титрование хромовой кислоты, $см^3$.

2.I2.3 Проведение анализа

Для определения содержания хрома в стали берут следующие навески:

I,0-0,5 г	при содержании хрома	0,2-0,5%;
0,5-0,2 г	то же	0,6-2,0%;
0,2-0,I г	-"-	2,I-I0%;
0,I г	-"-	более I0%.

Взятую навеску помещают в коническую колбу вместимостью 250-750 $см^3$ и растворяют при нагревании в 40 $см^3$ смеси кислот. Раствор окисляют тремя-пятью каплями азотной кислоты пл. I,4 и кипятят до полного разрушения карбидов и удаления оксидов азота. Приливают I00 $см^3$ горячей воды, 20 $см^3$ раствора азотнокислого серебра, 40 $см^3$ раствора надсернокислого аммония и кипятят до полного окисления хрома (раствор окрашивается в малиновый цвет) и разрушения избытка надсернокислого аммония (появление крупных пузырьков кипения по всему объему раствора); кипячение продолжают в течение 5-I0 мин. Для разрушения марганцовой кислоты прибавляют 5 $см^3$ раствора хлористого натрия и кипятят до полного восстановления марганцовой кислоты и коагуляции осадка хлористо-

го серебра; раствор окрашивается в желто-оранжевый цвет. Раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют 6-10 капель фенилантраниловой кислоты, выдерживают 1 мин и медленно титруют раствором соли Мора до перехода фиолетово-синей окраски в зеленую.

2.12.4 Расчет результатов анализа

Содержание хрома (Cr) в процентах вычисляют по формуле

$$Cr = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m_{исп}}, \qquad (12)$$

где V - объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование, $см^3$;

T - титр раствора соли Мора, $г/см^3$;

$m_{исп.}$ - навеска исследуемого образца, г.

2.13 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХРОМА В УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЯХ И СТАЛЯХ, СОДЕРЖАЩИХ ВАНАДИЙ (по ГОСТ 12350)

2.13.1 Сущность метода

Метод основан на окислении трехвалентного хрома персульфатом аммония до шестивалентного в кислой среде в присутствии катализатора - азотнокислого серебра. Так как ионы хрома окисляются раньше ионов марганца, появление малиновой окраски марганцовой кислоты служит признаком полного окисления хрома. После разрушения марганцовой кислоты хлористым натрием хромовую кислоту восстанавливают раствором соли Мора и избыток соли Мора

оттитровывают раствором марганцовокислого калия.

2.13.2 Реактивы

Смесь кислот: к 760 см^3 воды осторожно при непрерывном перемешивании приливают 160 см^3 серной кислоты пл. 1,84, охлаждают - 80 см^3 фосфорной кислоты пл. 1,7 и перемешивают.

Кислота азотная, разбавленная 1:1.

Аммоний надсернокислый (персульфат), раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Серебро азотнокислое, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм^3.

Натрий хлористый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора), раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм^3: 8 г соли Мора растворяют в 200-300 см^3 воды, содержащей 50 см^3 серной кислоты пл. 1,84, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают до метки, тщательно перемешивают.

Калий марганцовокислый, раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм^3: 0,63 г марганцевокислого калия растворяют в 1 дм^3 воды в склянке из темного стекла и оставляют отставиваться в темном месте на 8-10 дней. Отстоявшийся раствор переливают сифоном в другую склянку из темного стекла так, чтобы осадок окислов марганца остался на дне первой склянки.

Для установления соотношения между растворами соли Мора и марганцовокислого калия в коническую колбу вместимостью

250 см^3, содержащую 60 мл серной кислоты 5:95, приливают из бюретки 25 см^3 раствора соли Мора и титруют раствором марганцовокислого калия до появления слабо-розовой окраски, устойчивой в течение I мин. Соотношение между объемами этих растворов (К) вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_2}{V_1} \quad , \qquad (I3)$$

где V_2 – объем раствора марганцовокислого калия, израсходованного на титрование, см^3;

V_1 – объем раствора соли Мора, взятого для титрования, см^3.

Титр раствора марганцовокислого калия устанавливают по стандартному образцу стали, близкому по химическому составу и содержанию хрома к исследуемому и прошедшему весь ход анализа.

Титр раствора марганцовокислого калия (Т) в граммах в кубическом сантиметре вычисляют по формуле

$$T = \frac{C \cdot m_{ст}}{(V_1 \cdot K - V_2) \cdot 100} \quad , \qquad (I4)$$

где С – содержание хрома в стандартном образце, %;

$m_{ст}$ – навеска стандартного образца, г;

V_1 – объем раствора соли Мора, взятого для титрования, см^3;

К – соотношение раствора марганцовокислого калия и соли Мора;

V_2 – объем раствора марганцовокислого калия, израсходованного на титрование, см^3.

2.I3.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 0,2-I г (в зависимости от содержания в ней хрома) растворяют в 40 $см^3$ смеси кислот в конической колбе вместимостью 500 $см^3$. Раствор окисляют азотной кислотой пл. I,4, кипятят до разрушения карбидов и удаления оксидов азота. Добавляют 200 $см^3$ горячей воды, 20 $см^3$ раствора азотнокислого серебра, 40 $см^3$ раствора надсернокислого аммония, нагревают до кипения и кипятят 5-I0 мин. После небольшого охлаждения приливают 5 $см^3$ раствора хлористого натрия и продолжают кипятить до восстановления марганцовой кислоты и коагуляции осадка хлористого серебра. Раствор окрашивается в желто-оранжевый цвет. Если окраска марганцовой кислоты не исчезает, то приливают еще 2 $см^3$ раствора хлористого натрия и продолжают кипячение.

После разрушения марганцовой кислоты колбу с содержимым охлаждают до комнатной температуры и, в зависимости от содержания хрома прибавляют точно отмеренное количество раствора соли Мора до перехода окраски раствора из желто-оранжевой в зеленую и еще дополнительно 5-I0 $см^3$. Избыток соли Мора титруют раствором марганцовокислого калия до появления розового оттенка, устойчивого в течение I мин, а в присутствии ванадия - в течение 3 мин.

2.I3.4 Расчет результатов анализа

Содержание хрома (Cr) в процентах определяют по формуле

$$Cr = \frac{T \cdot (K \cdot V_1 - V_2) \cdot 100}{m_{исл}}, \qquad (I5)$$

где Т – титр раствора марганцовокислого калия, г/см^3, устанавливают по стандартному образцу стали;

К – соотношение растворов марганцовокислого калия и соли Мора;

V_1 – объем раствора соли Мора, взятого для титрования, см^3;

V_2 – объем раствора марганцовокислого калия, израсходованного на титрование, см^3;

$m_{нав}$ – навеска исследуемого образца, г.

Примечание. Если в стали содержание хрома превышает 5%, для обратного титрования применяют раствор марганцовокислого калия с массовой концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм^3 (1,58 г марганцовокислого калия в 1 дм^3 воды) и раствор соли Мора с массовой концентрацией эквивалента 0,05 моль/дм^3 (20 г соли Мора растворяют в растворе серной кислоты с массовой концентрацией 100 г/дм^3).

2.14 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФЕНИЛАНТРАНИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ (по ГОСТ 12351)

2.14.1 Сущность метода

Метод основан на окислении четырехвалентного ванадия до пятивалентного марганцовокислым калием, избыток которого восстанавливают щавелевой кислотой или азотистокислым натрием, с последующим титрованием раствором соли Мора в присутствии фенилантраниловой кислоты. Окончание титрования определяют по исчезновению красно-фиолетовой окраски раствора.

2.I4.2 Р е а к т и в ы

Кислота серная пл. I,84.

Кислота фосфорная пл. I,7.

Кислота азотная пл. I,4.

Смесь кислот: к 750 $см^3$ воды осторожно при перемешивании добавляют I50 $см^3$ серной кислоты пл. I,84, охлаждают и прибавляют I00 $см^3$ фосфорной кислоты пл. I,7.

Кислота щавелевая, раствор с массовой концентрацией 25 $г/дм^3$.

Кислота фенилантраниловая, раствор с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$: 0,2 г растворяют при нагревании в I00 $см^3$ воды, содержащей 0,2 г углекислого безводного натрия.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора), раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 $моль/дм^3$: 8 г соли Мора растворяют в 300 $см^3$ воды, содержащей 50 $см^3$ серной кислоты пл. I,84, охлаждают и переносят в мерную колбу I $дм^3$ доливают до метки и перемешивают.

Калий марганцовокислый, раствор с массовой концентрацией 30 $г/дм^3$.

Кислота фенилантраниловая: 0,2 г растворяют при нагревании в I00 $см^3$ воды, содержащей 0,2 г углекислого натрия.

Соль Мора, 0,02 - нормальный раствор: 8 г соли Мора растворяют в 300 $см^3$ воды, прибавляют 50 $см^3$ серной кислоты пл. I,84 и разбавляют водой до I $дм^3$.

Титр раствора устанавливают по стандартному образцу, который проводят через весь ход анализа

$$T = \frac{C \cdot m_{ст}}{V \cdot 100}, \qquad (16)$$

где C – содержание ванадия в стандартном образце, %;

$m_{ст}$ – навеска стандартного образца, г;

V – объем раствора соли Мора, израсходованного на титрование, $см^3$.

2.14.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$ и растворяют в 70 $см^3$ смеси кислот; прибавляют 1-2 $см^3$ азотной кислоты пл. 1,4 и кипятят до разрушения карбидов. Раствор упаривают до выделения густых паров сернистого ангидрида, охлаждают, разбавляют 100 $см^3$ воды и нагревают до растворения солей. Раствор охлаждают и прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия до получения устойчивой малиновой окраски, которая не исчезает в течение 2-3 мин. Избыток марганцовокислого калия восстанавливают щавелевой кислотой, прибавляя по каплям до полного обесцвечивания раствора. К раствору, имеющему зеленую окраску без розового оттенка, прибавляют 5 капель фенилантраниловой кислоты и 10 $см^3$ серной кислоты (1:1) для сталей, содержащих менее 0,3% ванадия. В присутствии ванадия раствор окрашивается в темно-вишневый цвет. Спустя 2-3 мин полученный раствор титруют раствором соли Мора до перехода темно-вишневой окраски в желто-зеленую, а при содержании хрома более 1% – в изумрудно-зеленую.

2.I4.4 Расчет результатов анализа

Содержание ванадия (V) в процентах вычисляют по формуле

$$V = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m_{исх.}}, \qquad (I7)$$

где T – титр раствора соли Мора, г/см^3;

V – объем титрованного раствора соли Мора, израсходованного на титрование, см^3;

$m_{исх.}$ – навеска исследуемого образца, г.

2.I5 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА, ХРОМА И ВАНАДИЯ ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

2.I5.I Сущность метода

См. пп. 2.IO.I; 2.I3.I и 2.I4.I.

2.I5.2 Реактивы

См. пп. 2.IO.2; 2.I3.2 и 2.I4.2.

2.I5.3 Проведение анализа

Навеску стали массой I г растворяют в 40 см^3 смеси кислот (см. п. 2.I3.2) в конической колбе вместимостью 250–750 см^3, прибавляют I–2 см^3 азотной кислоты пл. I,4 и кипятят до разрушения карбидов и удаления оксидов азота. Добавляют I00 см^3 горячей воды, 20 см^3 раствора азотнокислого серебра и 40 см^3 персульфата аммония. Раствор быстро охлаждают в проточной воде, добавляют 2 см^3 фосфорной кислоты пл. I,7 и оттитровывают марганцевую кислоту титрованным раствором тиосульфата натрия. Для

разложения избытка тиосульфата натрия раствор кипятят и повторяют окисление пероульфатом аммония с добавлением раствора азотнокислого серебра. Образовавшуюся марганцовую кислоту разрушают добавлением 5 $см^3$ раствора хлористого натрия при нагревании. После охлаждения оттитровывают хром и ванадий титрованным раствором соли Мора в присутствии индикатора - раствора фенилантраниловой кислоты (V_1 - объем раствора соли Мора ($см^3$), затраченного на титрование хрома и ванадия).

В оттитрованном растворе окисляют ванадий раствором перманганата калия до пятивалентного состояния. Избыток перманганата калия разрушают раствором щавелевой кислоты, которую прибавляют по каплям до исчезновения розовой окраски. Добавляют 2-3 капли раствора фенилантраниловой кислоты и титруют раствором соли Мора, с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/$дм^3$ (V_2) до перехода темно-вишневой окраски в желто-зеленую (V_2 - объем раствора соли Мора, затраченного на титрование ванадия).

Объем раствора соли Мора, затраченного на титрование хрома, определяют как разность $V_1 - V_2$.

2.15.4 Расчет результатов анализа

Для марганца - см. п. 2.10.4;
для хрома - см. п. 2.12.4;
для ванадия - см. п. 2.14.4.

2.I6 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (по ГОСТ I2354)

2.I6.I Сущность метода

Метод основан на образовании комплексного соединения пятивалентного молибдена с роданистым аммонием. Молибден восстанавливают до пятивалентного тиомочевиной в сернокислом растворе в присутствии ионов меди. Определению молибдена мешает вольфрам, который образует зеленовато-желтый роданит вольфрама.

2.I6.2 Реактивы

Кислота серная, пл. I,84, I:4.

Кислота азотная, пл. I,4.

Кислота соляная, пл. I,I9.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией IO г/дм^3.

Тиомочевина, раствор с массовой концентрацией IOO г/дм^3.

Аммоний роданистый, с массовой концентрацией 250 г/дм^3, свежеприготовленный.

Смесь кислот; к 750 см^3 воды, осторожно помешивая, добавляют 200 см^3 серной кислоты пл. I,84, охлаждают и добавляют 50 см^3 соляной кислоты пл. I,I9.

2.I6.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 0,25 г растворяют при умеренном нагревании в 40–50 см^3 серной кислоты I:4 в стакане вместимостью 200 см^3, окисляют одной-тремя каплями азотной кислоты, выпари-

вают до паров серной кислоты и охлаждают. Затем приливают 10-15 $см^3$ воды и снова нагревают до паров серной кислоты. После охлаждения приливают 15-20 $см^3$ воды, омывая ею стенки стакана и, накрыв стакан часовым стеклом, кипятят несколько минут для растворения солей. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора 2-5 $см^3$ - в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, прибавляют 40 $см^3$ смеси кислот, 1 $см^3$ раствора сернокислой меди, 10 $см^3$ раствора тиомочевины и через 5 мин - 4 $см^3$ раствора роданистого аммония. После прибавления каждого реактива раствор тщательно перемешивают. Через 30 мин окрашенный раствор фотоколориметрируют с синим светофильтром в кювете рабочей длиной 30 мм.

В качестве раствора сравнения применяют вторую аликвотную часть исследуемого раствора, в которую добавляют все реактивы, кроме роданистого аммония. Параллельно проводят анализ стандартного образца, близкого по химическому составу к исследуемому.

2.16.4 Расчет результатов анализа

Содержание молибдена (Mo) в процентах вычисляют по формуле

$$Mo = \frac{D_{исп.} \cdot C \cdot m_{ст.}}{D_{ст.} \cdot m_{исп.}}, \qquad (18)$$

где Mo - содержание молибдена в исследуемом образце, %;

$D_{исп.}$ - оптическая плотность исследуемого раствора;

C - содержание молибдена в стандартном образце, %;

$m_{ст.}$ - навеска стандартного образца, соответствующая аликвотной части, г;

$D_{ст.}$ – оптическая плотность стандартного раствора;

$m_{изм.}$ – навеска исследуемого образца, соответствующая аликвотной части, г.

Расчет можно производить также по градуировочному графику.

2.I6.5 Построение градуировочного графика

Стандартный образец массой I г с содержанием молибдена 0,5% растворяют в 50 см^3 серной кислоты (I:4), дважды упаривают до паров серной кислоты, охлаждают, приливают 20 см^3 воды для растворения солей и переводят в мерную колбу вместимостью 250 см^3. В десять мерных колбочек вместимостью по I00 см^3 вливают из микробюретки аликвотные части стандартного раствора 0,5; I,0; I,5...5,0 см^3. Далее анализ проводят по п. 2.I6.3.

Примечание: I. При наличии в стали вольфрама для растворения солей прибавляют I0 см^3 раствора лимоннокислого аммония двузамещенного с массовой концентрацией 30 г/дм^3 и строят градуировочный график с учетом присутствия вольфрама.

2. Содержание вольфрама до I мг в колориметрируемом объеме не мешает определению.

3. До полного восстановления железа, молибдена и развития окраски раствор выдерживают, при анализе сплавов на никелевой основе 20–30 мин, на железной основе – 30–60 мин.

4. В 50 см^3 колориметрируемого раствора не должно содержаться более 0,06 мг молибдена; при более высоких его концентрациях наблюдается несоответствие закону Ламберта-Бера.

5. При использовании кювет рабочей длины 30 мм оптическая плотность не должна превышать значения 0,23. Наиболее сходимые результаты получаются при оптической плотности 0,07-0,18.

2.17 Определение титана фотоколориметрическим методом с диантипирилметаном (по ГОСТ 12356)

2.17.1 Сущность метода

Четырехвалентный титан образует с диантипирилметаном комплексное соединение, окрашенное в желто-оранжевый цвет. Влияние трехвалентного железа и пятивалентного ванадия устраняют прибавлением аскорбиновой кислоты.

2.17.2 Реактивы

Кислота соляная, пл. 1,19, 1:1.

Кислота азотная, пл. 1,4.

Смесь кислот: 3 части соляной кислоты пл. 1,19, 1 часть азотной кислоты пл. 1,4.

Кислота серная пл. 1,84; 1:1, 1:4.

Кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Диантипирилметан, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3, свежеприготовленный. Приготовление: 10,0 г диантипирилметана растворяют в 30-40 см^3 воды, содержащей 15 см^3 серной кислоты пл. 1,84. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм^3,

разбавляют водой до метки и перемешивают.

Кислота фосфорная, пл. 1,7.

2.17.3 Проведение анализа

Навески стали массой 0,5 г при содержании титана 0,1-1,0% помещают в стакан вместимостью 200-250 $см^3$ и растворяют в 25 $см^3$ серной кислоты 1:4. Если проба не растворяется, берут другую навеску и растворяют в 15 $см^3$ смеси кислот. Прибавляют 15 $см^3$ серной кислоты (1:1) и выпаривают раствор до паров серной кислоты.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают через два сухих фильтра "белая лента", отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора, равную 5 $см^3$ при содержании титана 0,5% и 10 $см^3$ при 0,2%, помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, добавляют 5 $см^3$ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и оставляют на 5-7 мин до полного восстановления железа и ванадия; прибавляют 10 $см^3$ соляной кислоты (1:1) для разрушения окрашенного соединения титана с аскорбиновой кислотой и 25 $см^3$ раствора диантипирилметана, доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют через 1 ч на фотоколориметре с сине-зеленым светофильтром в кювете рабочей длиной 50 мм.

Содержание титана находят методом сравнения со стандартным образцом стали, близким по содержанию титана к исследуемому, прошедшим весь ход анализа или по калибровочному графику. В качестве холостой пробы используют исследуемый раствор с добавлением всех реактивов, кроме диантипирилметана.

2.I7.4 Расчет результатов анализа

Содержание титана (Ti) в процентах вычисляют по формуле

$$Ti = \frac{C \cdot D_{исп.}}{D_{ст.}} \qquad (I9)$$

где C – содержание титана в стандартном образце, %;

$D_{исп.}$ – оптическая плотность исследуемого раствора;

$D_{ст.}$ – оптическая плотность стандартного раствора.

2.I7.5 Построение градуировочного графика

Стандартный образец массой I г, близкий по содержанию титана к исследуемым пробам, растворяют, как описано в п. 2.I7.3. Из микробюретки берут аликвотные части стандартного раствора, равные 5,0; 6,0...I5 см^3, переводят в мерные колбы вместимостью по I00 см^3, прибавляют 5 см^3 раствора аскорбиновой кислоты. I0 см^3 соляной кислоты (I:I), 25 см^3 раствора диантипирилметана. Доливают водой до метки, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность в кюветах рабочей длиной 50 мм с сине-зеленым фильтром.

Примечание. Оставшийся раствор после отбора аликвотной части для определения титана может быть использован для определения марганца, хрома, никеля методами, описанными в пп. 2.II, 2.I2, 2.I3 и 2.I9.

2.I8 Определение никеля гравиметрическим методом при его содержании в стали 0,6-30% (по ГОСТ I2352)

2.I8.I Сущность метода

Метод основан на осаждении никеля диметилглиоксимом в слабощелочном растворе в присутствии комплексообразователей винной или лимонной кислоты, сегнетовой соли или кали-натрия виннокислого с последующим взвешиванием осадка в виде диметилглиоксимата никеля.

2.I8.2 Реактивы

Кислота соляная, пл. I.I9; I:I, I:I00.

Кислота азотная, пл. I,4.

Аммиак водный.

Кислота винная, раствор с массовой концентрацией 25 г/дм^3.

Диметилглиоксим, спиртовой раствор с массовой концентрацией I0 г/дм^3. Приготовление: I0 г диметилглиоксима растворяют в 750 см^3 спирта, приливают 250 см^3 горячей воды и перемешивают (или I0 г диметилглиоксима растворяют в гидроксиде натрия с массовой концентрацией 50 г/дм^3 или аммиака водного, разбавленного I:I).

Метиловый оранжевый, раствор с массовой концентрацией I г/дм^3.

2.I8.3 П р о в е д е н и е а н а л и з а

Для определения никеля в стали берут навески:

I г при содержании никеля до I,5%;

0,5 г то же I,5-5,0%;

0,2 г при содержании никеля 5,I-I8%;

0,I г то же более I8%.

Навеску стали (стружку) помещают в коническую колбу вместимостью 750 $см^3$ и растворяют при умеренном нагревании в 30 $см^3$ соляной кислоты (I:I). После растворения стружки осторожно по каплям прибавляют азотную кислоту пл. I,4 до прекращения вспенивания раствора и выделения оксида азота. Если в стали присутствуют вольфрам и ниобий, их выделяют гидролизом, осадок отфильтровывают на фильтр "синяя лента", промывают водой и отбрасывают.

При содержании кремния в стали более I% раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 30 $см^3$ соляной кислоты пл. I,I9 и I00 $см^3$ воды, осадок отфильтровывают на фильтре "белая лента", промывают водой и отбрасывают.

Если сталь содержит не более I% вольфрама, ниобия и кремния, после выделения бурых паров оксида азота, раствор разбавляют водой до 300 $см^3$, прибавляют 20-30 $см^3$ раствора винной кислоты и осторожно нейтрализуют водным раствором аммиака до слабого запаха. В нагретом до температуры 60°С растворе осаждают никель диметилглиоксимом, прибавляя его в количестве 30-40 $см^3$. Колбы с осадком ставят на 30-40 мин в теплое место. Осадок отфильтровывают на фильтр средней плотности, промывают несколько раз теплой водой. Осадок на фильтре растворяют горячей соляной кис-

лотой (I:I) и собирают в колбу, в которой производилось осаждение; фильтр хорошо промывают горячей водой. Раствор разбавляют водой до 200-300 см^3 и повторно прибавляют 20 см^3 раствора винной кислоты, нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому до слабо щелочной реакции, приливают 30 см^3 раствора диметилглиоксима и аммиак до его явного запаха. Тщательно перемешивают и дают отстояться в течение I5-20 мин.

Осадок отфильтровывают, промывают 8-I0 раз теплой водой и переносят во взвешенный тигель; просушивают при температуре II0-I20°С, осторожно озоляют и прокаливают при температуре 800-825°С до постоянной массы.

2.I8.4 Расчет результатов анализа

Содержание никеля (Ni) в процентах вычисляют по формуле

$$Ni = \frac{A \cdot 0{,}7858 \cdot 100}{M_{исп.}}, \qquad (20)$$

где A – масса осадка закиси никеля, г;

0,7858 – коэффициент пересчета закиси никеля на никель;

$M_{исп.}$ – навеска исследуемого образца, г.

2.I9 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (по ГОСТ I2352)

2.I9.I Сущность метода

Метод основан на образовании растворимого соединения никеля с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии окислителя, персульфата аммония. Вредное влияние железа, хрома, кобаль-

та и меди устраняется прибавлением к исследуемому раствору сегнетовой соли или винной кислоты.

Присутствие более 4–5% марганца мешает определению, образуя муть. Можно отделить никель от мешающих элементов осаждением его диметилглиоксимом с последующим растворением осадка в соляной кислоте и определением никеля фотоколориметрическим методом.

2.I9.2 Реактивы

Кислота соляная, I:I.

Кислота азотная, пл. I,4; I:3.

Кислота серная, I:4.

Сегнетовая соль, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Натрия гидрооксид, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Персульфат аммония, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Диметилглиоксим, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3, в растворе гидрооксида натрия с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

2.I9.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 0,I-0,2 г растворяют при нагревании в 10-25 см^3 азотной кислоты (I:3) и кипятят до удаления оксида азота. Стали, плохо растворимые в азотной кислоте, растворяют в 10-20 см^3 соляной кислоты (I:I) с последующим окислением азотной кислотой пл. I,4. Сталь с большим содержанием хрома (10% и

более) растворяют в серной кислоте I:4, после полного растворения навески окисляют 5-IC каплями азотной кислоты. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью ICC $см^3$ и разбавляют водой до метки.

Для определения никеля в мерную колбу вместимостью ICC $см^3$ отбирают аликвотную часть раствора, содержащую C,CI-C,I-C,2 мг никеля, прибавляют IC $см^3$ раствора сегнетовой соли, IC $см^3$ раствора гидрооксида натрия, IC $см^3$ раствора персульфата аммония и IC $см^3$ раствора диметилглиоксима, каждый раз перемешивая раствор, выдерживают его 5 мин до полного развития окраски и доводят до метки водой. Оптическую плотность измеряют на фотоколориметре с синим светофильтром в кюветах рабочей длиной 5C мм или 5 мм при содержании никеля соответственно от C,I до IC% или от IC до 60%.

Раствором сравнения служит соответствующая аликвотная часть исследуемого раствора, содержащая все реактивы, кроме диметилглиоксима.

Содержание никеля рассчитывают по стандартному образцу, близкому по содержанию никеля к исследуемому.

2.I9.4 Расчет результатов анализа

Содержание никеля (Ni) в процентах определяют по формуле

$$Ni = \frac{Д_{исп.} \cdot C \cdot m_{ст}}{Д_{ст.} \cdot m_{исп.}}, \qquad (2I)$$

где $Д_{исп.}$ – оптическая плотность исследуемого раствора;

$Д_{ст.}$ – оптическая плотность стандартного раствора;

C – содержание никеля в стандартном образце, %;

$m_{ст.}$ – навеска стандартного образца, соответствующая аликвотной части, г;

$m_{исп.}$ – навеска исследуемого раствора, г.

Содержание никеля можно рассчитывать также по градуировочному графику.

2.19.5 Построение градуировочного графика

Для построения графика берут навеску массой 0,2 г стандартного образца с содержанием никеля 99,9%, растворяют в 20 $см^3$ азотной кислоты 1:1, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 0,5 $дм^3$, доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают в две мерные колбы вместимостью по 1 $дм^3$ аликвотные ные части: 25 $см^3$ с титром 0,00001 г никеля в 1 $см^3$ для построения градуировочного графика при определении никеля от 0,1 до 15% и 250 $см^3$ с титром 0,0001 г никеля в 1 $см^3$ при определении никеля от 15 до 60%.

В мерные колбочки вместимостью по 100 $см^3$ приливают от 0,5 до 8 $см^3$ стандартного раствора с интервалами в 0,5 $см^3$. В каждую колбочку при перемешивании приливают реактивы, как указано в п. 2.19.3. Через 5 мин растворы разбавляют до метки водой, перемешивают и колориметрируют с синим светофильтром.

2.20 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОЛЬФРАМА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (по ГОСТ 12349)

2.20.1 Сущность метода

Метод основан на образовании пятивалентного соединения

вольфрама с роданидом калия или аммония в кислой среде, окрашенного в зеленовато-желтый цвет. Катионы железа, хрома и никеля, мешающие определению, отделяют едким натром.

2.20.2 Реактивы

Кислота соляная, пл. 1,19; 1:1.

Кислота азотная, пл. 1,4.

Аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм^3.

Натрия гидроксид, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Титан треххлористый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3 в растворе соляной кислоты, разбавленной 1:1. Приготовление: 5 см^3 треххлористого титана разбавляют до 100 см^3 соляной кислотой 1:1 или 1 г металлического титана растворяют в 60 см^3 соляной кислоты (1:1), раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см^3 и разбавляют водой до метки.

2.20.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 300 см^3 и растворяют в 30 см^3 соляной кислоты 1:1, окисляют азотной кислотой. Прибавляют 3 см^3 серной кислоты пл. 1,84, выпаривают до появления белых паров серной кислоты, охлаждают и прибавляют 50 см^3 дистиллированной воды. Растворение солей ведут при нагревании, затем нейтрализуют раствором гидрооксида натрия до появления осадка, который растворяют в нескольких каплях серной кислоты 1:4, раствор переливают в мерную колбу

вместимостью 200 см^3, содержащую 30 см^3 раствора гидрооксида натрия, осторожно перемешивают. Гидрооксиды железа, никеля, хрома и титана выпадают в осадок. Раствор охлаждают и разбавляют водой до метки. Отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр, первые порции фильтрата отбрасывают.

Затем в мерную колбу вместимостью 50 см^3 отбирают пипеткой 5-20 см^3 фильтрата в зависимости от предполагаемого содержания вольфрама, прибавляют 20 см^3 соляной кислоты (I:I), охлаждают, прибавляют 2-3 см^3 раствора роданида аммония, выдерживают 5 мин и прибавляют пять капель раствора треххлористого титана до исчезновения окраски комплексного соединения молибдена с роданидом и избыток его пять капель до появления зеленовато-желтой окраски. Доливают до метки соляной кислотой (I:I), перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора в кюветах рабочей длиной 50 мм с синим светофильтром.

Расчет содержания вольфрама ведут по стандартному образцу, близкому по содержанию вольфрама к исследуемому образцу.

2.20.4 Расчет результатов анализа

Содержание вольфрама (W) в процентах вычисляют по формуле

$$W = \frac{C \cdot D_{исп.}}{D_{ст.}}, \qquad (22)$$

где C - содержание вольфрама в стандартном образце, %;

$D_{исп}$ - оптическая плотность исследуемого раствора;

$D_{ст.}$ - оптическая плотность стандартного раствора.

Содержание вольфрама можно рассчитывать также по градуировочному графику.

2.20.5 Построение калибровочного графика

Для построения графика 0,1360 г вольфрамовой кислоты растворяют в 50 $см^3$ раствора гидрооксида натрия, разбавляют дистиллированной водой до 1 $дм^3$ и перемешивают. В мерные колбочки вместимостью по 50 $см^3$ отбирают из микробюретки стандартный раствор вольфрама от 0,2 до 3,0 $см^3$ с интервалом 0,2 $см^3$. Прибавляют по 1 $см^3$ раствора гидрооксида натрия и далее все реактивы, указанные в п. 2.19.3. По показаниям шкалы фотоколориметра строят калибровочный график.

2.21 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИОБИЯ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ЦИАНФОРМАЗАНОМ-2

2.21.1 Сущность метода

Ниобий образует с цианформазаном окрашенное в синий цвет соединение. Ниобий можно определять в присутствии 12-15-кратных количеств вольфрама, 30-кратных тантала, 40-50-кратных титана и железа. Алюминий, никель, марганец не мешают определению, даже если их количество превышает содержание ниобия более чем в 600 раз.

2.21.2 Реактивы

Кислота соляная, пл. 1,19; разбавленная 1:10, 1:25.

Смесь кислот; 3 части соляной кислоты пл. 1,19 и 1 часть азотной кислоты пл. 1,4.

Кислота азотная, пл. 1,4.

Кислота фениларсоновая, раствор с массовой концентрацией 25 г/дм^3.

Калий пиросернокислый.

Кислота винная, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Трилон Б, раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм^3.

Цианформазан-2, раствор с массовой концентрацией 3 г/дм^3.

2.2I.3 П р о в е д е н и е а н а л и з а

Навеску стали массой 0,3 г растворяют в 30 см^3 смеси кислот. После полного растворения навески раствор выпаривают досуха и слегка высушивают осадок; добавляют I5 см^3 соляной кислоты пл. I,I9 и растворяют осадок при нагревании. Раствор с осадком разбавляют горячей водой температурой 75^{0}С до 200 см^3 и нагревают до кипения. Приливают 40 см^3 раствора фениларсоновой кислоты для доосаждения ниобия и оставляют на ночь. Выделившийся осадок отфильтровывают на двойной плотный фильтр с бумажной массой и промывают горячей разбавленной I:25 соляной кислотой. Осадок помещают в тигель, озоляют, сплавляют с 2-3 г пиросернокислого калия и выдерживают I0 мин при температуре 700^{0}С. Плав выщелачивают в I5-20 см^3 раствора винной кислоты.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью I00 см^3, разбавляют водой до метки и перемешивают. Если при выщелачивании в винной кислоте раствор получился мутный, его отфильтровывают.

Для анализа 2 см^3 раствора вливают в мерную колбу вместимостью I00 см^3, прибавляют I0 см^3 раствора соляной кислоты

(I:IO), I $см^3$ раствора трилона Б для связывания мешающих определению компонентов, 2 $см^3$ водного раствора цианформазана-2 и добавляют до метки раствором соляной кислоты (I:IO) и перемешивают.

Раствор нагревают на водяной бане в течение 30 мин при температуре $60^{o}C$, охлаждают до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным светофильтром в кюветах рабочей длиной 30 мм.

Расчет результатов анализа ведут по стандартному образцу, близкому по химическому составу к исследуемому, или по градуировочному графику.

2.2I.4 Расчет результатов анализа

Содержание ниобия (Nb) в процентах вычисляют по формуле

$$Nb = \frac{C \cdot D_{исп.}}{D_{ст.}}, \qquad (23)$$

где C - содержание ниобия в стандартном образце, %;

$D_{исп.}$ - оптическая плотность исследуемого раствора;

$D_{ст.}$ - оптическая плотность стандартного раствора.

2.2I.5 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика 0,3 г стандартного образца растворяют в 30 $см^3$ смеси кислот. Для построения графика отбирают аликвотные части 0,5; I,0...5,0 $см^3$ и проводят через весь ход анализа (см. п. 2.2I.3).

2.22 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (ГОСТ 22536.8)

2.22.I Сущность метода

Метод основан на реакции взаимодействия меди с диэтилдитиокарбаматом натрия с образованием при показателе pH, равном 8,5, комплексного соединения диэтилдитиокарбамата меди желто-коричневого цвета. Для стабилизации комплекса применяют желатину.

2.22.2 Реактивы

Кислота азотная, I:3.

Кислота соляная, пл. I,I9.

Натрий пирофосфорнокислый, раствор с массовой концентрацией IOO г/дм^3.

Аммиак, водный раствор.

Желатина, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм^3.

Диэтилдитиокарбамат натрия, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм^3.

2.22.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 0,25 г растворяют при нагревании в 20 см^3 азотной кислоты I:3. После растворения прибавляют 5 см^3 соляной кислоты пл. I,I9 и выпаривают досуха. К сухому осадку прибавляют I5 см^3 соляной кислоты пл. I,I9, I0 см^3 воды и нагревают до полного растворения осадка. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью IOO см^3, доливают до метки

водой и перемешивают. Затем 10 $см^3$ раствора переносят в другую мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, приливают 20 $см^3$ воды, 20 $см^3$ раствора пирофосфата натрия, 10 $см^3$ водного раствора аммиака, 10 $см^3$ раствора желатины, 10 $см^3$ раствора диэтилдитиокарбамата натрия, доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность измеряют с синим светофильтром в кювете рабочей длиной 30 мм.

Раствором сравнения служит испытуемый раствор с добавлением всех реактивов, кроме диэтилдитиокарбамата натрия. Содержание меди определяют по стандартному образцу.

2.22.4 Расчет результатов анализа

Содержание меди (Cu) в процентах вычисляют по формуле

$$Cu = \frac{C \cdot D_{изм.}}{D_{ст.}}, \qquad (24)$$

где C - содержание меди в стандартном образце, %;

$D_{изм.}$ - оптическая плотность исследуемого раствора;

$D_{ст.}$ - оптическая плотность стандартного раствора.

3 ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СТАЛЕЙ

3.1 ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Методы физико-химического фазового анализа широко применяют при решении конкретных проблем связи структуры и фазового состава со свойствами сталей.

Основной частью физико-химического фазового анализа явля-

ется электрохимическое или химическое выделение карбидных и интерметаллидных фаз и последующий их химический и рентгеноструктурный анализ.

Эти методы наиболее доступны и позволяют получить наиболее объективную и точную информацию о природе, составе и количестве исследуемых фаз, хотя выбор электролитов и режимов анодного растворения для конкретных случаев комбинаций карбидных и интерметаллидных фаз в сталях, как правило, проводят эмпирически.

Для изучения фазового состава энергетических сталей применяют следующие методы, основное различие которых состоит в способе выделения фаз и выражения результатов анализа:

электролитическое растворение специально изготовленного образца;

выделение карбидов методом химического растворения стружки стали, снятой с поверхности исследуемой детали;

химическое растворение стали с участка поверхности детали без нарушения ее целостности. Этот метод позволяет установить распределение элементов между карбидной фазой и твердым раствором. Расчет ведется по соотношению содержания элементов в основной и карбидной фазах. Метод из-за малой поверхности растворения может служить лишь как полуколичественный метод определения карбидов.

3.2 ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ ДЛЯ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Для фазового анализа применяют образцы стали цилиндрической формы диаметром 8-10 мм, длиной 60-80 мм с отверстием диаметром 2 мм на расстоянии 4-5 мм от конца образца. Образцы можно изготовить в виде брусков таких же размеров с закругленными

гранями.

Поверхность образца должна быть чистой (без окалины), без грубых рисок.

3.3 ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОЛЛОДИЕВОГО МЕШОЧКА

Мешочки для водных электролитов изготовляют из коллодия, которым заполняют специальную круглодонную пробирку диаметром 40-45 мм и высотой 100-120 мм, избыток коллодия выливают. Вращением пробирки достигают равномерного распределения коллодия по ее стенкам. Коллодиевую пленку подсушивают вращением пробирки между ладонями. Мешочек осторожно отделяют от стенок пробирки и быстро прикрепляют к стеклянному кольцу. Диаметр кольца должен соответствовать диаметру пробирки. Готовый мешочек заполняют водой для проверки его целости и хранят под водой.

3.4 ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА С ИЗГОТОВЛЕНИЕМ СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗЦА

Фазовый анализ основан на электролитическом, избирательном выделении фаз с последующим изучением анодного осадка.

Электролитическое изолирование фаз происходит при растворении образца стали, через который пропускают постоянный ток, в подобранном для данной стали электролите. Катодом служит пластина цилиндрической формы из нержавеющей стали или меди, анодом - образец стали. На аноде происходит избирательное растворение одних фаз и выделение на поверхности образца в виде черного или серого осадка других фаз.

Исследуемый образец помещают в полупроницаемую мембрану -

коллодиевый мешочек, в который собирают нерастворимый осадок, а ионы растворенной стали сквозь поры мембраны проникают в электролит.

Электролиз ведут в фарфоровом стакане или кружке вместимостью I дм^3, заполненной выбранным электролитом. По стенке электролитического сосуда расположен катод. В сосуд опускают мешочек на стеклянном каркасе. Мешочек заполняют электролитом и опускают в него образец, прикрепленный проволочкой к медной пластине, предварительно взвешенный на аналитических весах. Перед началом электролиза электролит, если это требуется, охлаждают до определенной температуры; охлаждение производят смесью снега (льда) с различными солями (хлористым калием, хлористым натрием и другими), располагая охлаждающую смесь вокруг электролитического сосуда. Образец во время электролиза располагают в центре коллодиевого мешочка. Чтобы не происходило бурного растворения образца на границе воздух - электролит, на концы образца надевают резиновые трубочки, закрывающие нижний конец образца и участок на границе воздух - электролит.

Электролиз ведут в течение 2-3 ч при плотности тока 0,02-0,05 А/см^2 площади поверхности образца и 10-15 мин при плотности тока 0,3-0,5 А/см^2. В зависимости от площади поверхности образца продолжительность электролиза может быть уменьшена, количество растворенной для анализа стали должно быть не менее 1,5-2,0 г для перлитных сталей и 1,0-1,5 г для аустенитных сталей.

Установка для электролитического растворения состоит из селенового выпрямителя ВСА-6А, амперметра и реостата для регулирования силы тока. Амперметр и реостат выбирают в соответ-

ствии с требуемой для электролиза силой тока. Схема установки представлена на рисунках 3 и 4.

При последовательном соединении на все образцы подают ток одинаковой силы, поэтому площадь поверхности образцов должна быть одинаковой. При параллельном соединении каждая электролитическая ячейка имеет свой амперметр и реостат, что позволяет регулировать силу тока индивидуально для каждого образца. Осадк с образцов снимают механическим путем стеклянной палочкой с резиновым наконечником или ультразвуком.

Примечания: I. Установка для электролитического выделения анодного осадка, методы подготовки образцов для анализа и снятия осадка - одинаковые для всех марок стали.

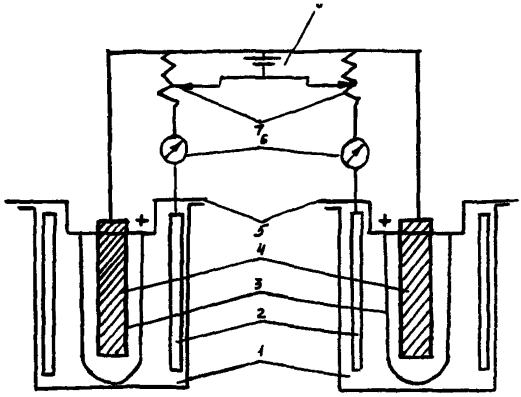
2. Электролитическая установка должна быть снабжена вентиляцией.

3.5 ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПЕРЛИТНЫХ СТАЛЕЙ (I2МХ, I5ХМ, I2ХIМФ, I5ХIМIФ, 20ХМФЛ)

3.5.I Условия электролиза

В перлитных сталях в процессе термообработки и эксплуатационного старения образуются фазы типа Me_3C, Me_7C_3, $Me_{23}C_6$, MeC, Me_2C. Для изолирования фаз из хромомолибденовых и хромомолибденованадиевых сталей применяют электролит следующего состава: 75 г/дм^3 хлористого калия, 5 г/дм^3 лимонной кислоты; температура электролита - IC-I6^{0}C; плотность тока C,02-C,05 А/см^2, продолжительность электролиза 2-3 ч.

В этом электролите при соблюдении указанных условий электролиза изолируются все вышеперечисленные фазы. Для изоли-



I- фарфоровый стакан; 2 – катод из нержавеющей стали; 3 – коллодиевый мешочек; 4 – исследуемый образец; 5 – стеклянный каркас для коллодиевого мешочка; 6 – амперметр; 7 – реостат; 8 – селеновый выпрямитель

Рисунок 3 – Схема для установки для электролитического растворения параллельно соединенных образцов для фазового анализа:

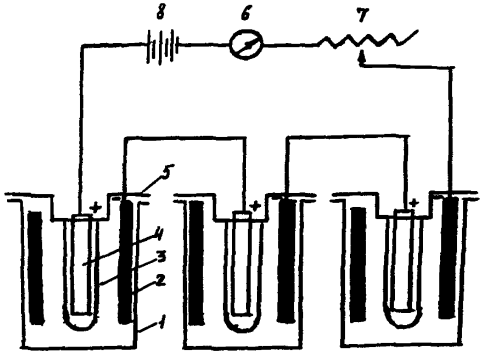


Рисунок 4 – Схема установки для электролитического растворения последовательно соединенных образцов для фазового анализа

(пояснения к рисунку см. рисунок 3).

рования мелко дисперсных фаз и сохранения их в процессе электролиза в осадке необходимо понижать температуру электролита до $0^{o}C$.

Для отделения изолированных фаз одну от другой применяют химическую обработку выделенного осадка соответствующими реагентами в зависимости от того, какие фазы надо сохранить в осадке, а какие - растворить.

3.5.2 Реактивы

Электролит: 75 г/дм^3 хлористого калия, 5 г/дм^3 лимонной кислоты.

Калий пиросернокислый.

Кислота серная пл. I,84; I:4, I:I.

Кислота фосфорная, пл. I,7.

Кислота азотная, пл. I.4.

Смесь кислот; к 800 см^3 воды осторожно при перемешивании прибавляют I20 см^3 серной кислоты пл. I,84 и после охлаждения 80 см^3 фосфорной кислоты пл. I,7.

Аммиак, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм^3.

Серебро азотнокислое, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм^3.

Аммоний надсернокислый, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3.

Натрий хлористый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3.

Двойная сернокислая соль закиси железа и аммония (соль Мора), раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм^3, приготовление см. п. 2.I2.2.

Калий марганцовокислый, стандартный раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм^3.

Кислота фенилантраниловая, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм^3; приготовление см. п. 2.14.2.

Кислота щавелевая, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3.

Тиомочевина, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3, свежеприготовленный.

Аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм^3, свежеприготовленный.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), раствор с массовой концентрацией 1,24 г/дм^3; приготовление см. п. 2.10.2.

Кислота сульфосалициловая, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

3.5.3 Проведение анализа

Исследуемый образец взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака и растворяют в выбранном электролите.

Силу тока рассчитывают в зависимости от площади поверхности исследуемого образца.

По окончании электролиза выключают ток, образец вынимают из коллодиевого мешочка, опускают в стакан с водой. В другой стакан сливают электролит из мешочка с остатками осадка. Осадок с образца тщательно счищают стеклянной палочкой с резиновым наконечником, последние остатки осадка снимают кусочками влажной фильтровальной бумаги. Электролит с остатками осадка и

раствор с осадком поочередно переносят на двойной фильтр "синяя лента" диаметром II мм. Осадок на фильтре промывают водой до отрицательной реакции на ион хлора (проба с азотнокислым серебром). Фильтр с осадком переносят в фарфоровый или платиновый тигель и высушивают. Фильтр озоляют, осадок прокаливают в муфельной печи при температуре 700°С и сплавляют с 2-3 г пиросернокислого калия. После охлаждения тигель с расплавом помещают в стакан вместимостью 200 $см^3$ и растворяют расплав в 40 $см^3$ серной кислоты I:4 при нагревании. Полученный раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 100-200 $см^3$, доводят до метки водой и перемешивают. Из полученного раствора (А) отбирают аликвотные части.

Образец после электролиза промывают спиртом, высушивают на воздухе и взвешивают на аналитических весах. Разность масс образца до и после электролиза является массой навески растворенного металла, и ее значение используют при расчетах процентного содержания элементов в анодном осадке.

3.5.4 Определение хрома

3.5.4.I Проведение анализа

Аликвотную часть раствора А в количестве 20-40 $см^3$ (в зависимости от содержания хрома) переносят в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, прибавляют 40-50 $см^3$ смеси кислот и воды, чтобы общий объем раствора в колбе составил 100 $см^3$. Содержимое колбы нагревают, прибавляют 10 $см^3$ раствора азотнокислого серебра с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$, 15-25 $см^3$ раствора аммония надсернокислого с массовой концентрацией 200 $г/дм^3$ и

кипятят 20 мин до полного разрушения избытка надсернокислого аммония. Появление малиновой окраски от марганцовой кислоты указывает на полное окисление трехвалентного хрома в шестивалентный. О разложении надсернокислого аммония судят по исчезновению мелких пузырьков при кипении раствора.

К раствору приливают 5 $см^3$ раствора хлористого натрия с массовой концентрацией 50 $г/дм^3$, нагревают до исчезновения окраски марганцовой кислоты и коагуляции осадка хлорида серебра, охлаждают до комнатной температуры, прибавляют из бюретки точно отмеренное количество титрованного раствора соли Мора, необходимое для полного восстановления хромовой кислоты, о чем судят по изменению цвета от желтого до зеленовато-голубого, и еще 5–10 $см^3$. Избыток соли Мора оттитровывают раствором марганцовокислого калия до розовой окраски, не исчезающей в течение 1 мин.

3.5.4.2 Расчет результатов анализа

Содержание хрома (Cr) в процентах вычисляют по формуле

$$Cr = \frac{T \cdot (K \cdot V_1 - V_2) \cdot 100}{m}, \qquad (25)$$

где T – титр раствора марганцовокислого калия, $г/см^3$;

K – соотношение титрованных растворов марганцовокислого калия и соли Мора;

V_2 – объем раствора марганцовокислого калия с массовой концентрацией эквивалента 0,02 $моль/дм^3$, израсходованный на титрование избытка соли Мора, $см^3$;

V_1 – объем раствора соли Мора с массовой концентрацией эквивалента 0,02 $моль/дм^3$, взятой для титрования, $см^3$;

m – навеска растворенной стали, соответствующая взятой

аликвотной части раствора А, г.

3.5.5 Определение хрома фотоколориметрическим методом с дифенилкарбазидом

3.5.5.1 Сущность метода

Дифенилкарбазид в сернокислых растворах восстанавливает шестивалентный хром до двухвалентного состояния. Образуется растворимое соединение, окрашенное в красно-фиолетовый цвет.

3.5.5.2 Реактивы

Смесь кислот; 420 $см^3$ воды, 40 $см^3$ серной кислоты пл. 1,84 охлаждают и прибавляют 40 $см^3$ фосфорной кислоты пл. 1,7.

Серебро азотнокислое, раствор с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$.

Дифенилкарбазид, раствор с массовой концентрацией 1,5 $г/дм^3$ в этиловом спирте. Для приготовления 100 г раствора - 0,15 г дифенилкарбазида растворяют в 100 г этилового спирта при нагревании до 40-50°С. Раствор пригоден в течение 1-2 дней.

Аммоний надсернокислый, раствор с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$.

Двухромовокислый калий, стандартный раствор: 0,1132 г перекристаллизованного и высушенного при температуре 130-150°С двухромовокислого калия растворяют в 200 $см^3$ воды в мерной колбе вместимостью 2 $дм^3$ и доводят до метки водой. В 1 $см^3$ раствора содержится 0,00002 г хрома.

3.5.5.3 Проведение анализа

В мерную колбу вместимостью 100 $см^3$ отбирают пипеткой аликвотную часть раствора - 5-10 $см^3$, прибавляют 10 $см^3$ смеси кислот, 2 $см^3$ раствора азотнокислого серебра с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$, 5 $см^3$ раствора аммония надсернокислого с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$, осторожно кипятят в течение 3-5 мин до полного окисления хрома (появления малинового окрашивания). Раствор охлаждают, доводят до метки водой, перемешивают. Из этой колбы отбирают в зависимости от содержания хрома 5-10 $см^3$ раствора в другую мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, прибавляют 40 $см^3$ воды, 10 $см^3$ спиртового раствора дифенилкарбазида с массовой концентрацией 1,5 $г/дм^3$ и выдерживают 3 мин для развития окраски, затем доливают до метки водой и колориметрируют на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете рабочей длиной 50 мм.

Для холостого опыта используют воду.

Содержание хрома рассчитывают по калибровочному графику.

3.5.5.4 Расчет результатов анализа

В мерные колбы вместимостью по 100 $см^3$ отбирают из микробюретки стандартный раствор бихромата калия 1; 2; 3...10 $см^3$, приливают 10 $см^3$ смеси кислот (см. п. 2.12.2), 2 $см^3$ раствора азотнокислого серебра с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$, 5 $см^3$ раствора аммония надсернокислого с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$, осторожно кипятят в течение 3-5 мин до полного окисления хрома. Растворы в колбах охлаждают, доводят до метки водой и перемешивают. Из этих колб отбирают по 10 $см^3$ раствора в

другие мерные колбы вместимостью по 100 $см^3$, приливают в них по 10 $см^3$ спиртового раствора дифенилкарбазида с массовой концентрацией 1,5 $г/дм^3$, через 3 мин доливают до метки водой и колориметрируют с зеленым светофильтром в кювете рабочей длиной 50 мм.

3.5.6 Определение ванадия

3.5.6.1 Проведение анализа

Аликвотную часть раствора А, соответствующую навеске растворенной стали не менее 1 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, приливают 50 $см^3$ смеси кислот (см. п.3.5.5.2) и 100 $см^3$ воды до общего объема 150 $см^3$. Для окисления ванадия прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия с массовой концентрацией 5 $г/дм^3$ до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 1-2 мин. Марганцовокислый калий восстанавливают одной-двумя каплями щавелевой кислоты, избегая ее избытка, и прибавляют две-три капли раствора фенилантраниловой кислоты с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$. Раствор окрашивается в темно-вишневый цвет, его выдерживают 1-2 мин и титруют ванадий раствором соли Мора с массовой концентрацией эквивалента 0,02 $моль/дм^3$.

3.5.6.2 Расчет результатов анализа

Содержание ванадия (V) в процентах вычисляют по формуле

$$V = \frac{T \cdot V \cdot 100}{m}, \qquad (26)$$

где T - титр раствора соли Мора, $г/см^3$;

V - объем раствора соли Мора, израсходованного на титро-

вание, $см^3$;

m – навеска растворенной стали, соответствующая взятой аликвотной части раствора, А, г.

3.5.7 Определение молибдена

Аликвотную часть раствора А в количестве 0,5–10 $см^3$ (в зависимости от содержания молибдена) помещают в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, прибавляют 50 $см^3$ смеси кислот (см. п. 2.16.2), 1 $см^3$ раствора сернокислой меди с массовой концентрацией 10 $г/дм^3$, 10 $см^3$ раствора тиомочевины с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$, перемешивают. Через 5 мин прибавляют раствор роданистого аммония с массовой концентрацией 250 $г/дм^3$, выдерживают 5–7 мин, доводят до метки водой, перемешивают и через 30 мин колориметрируют с синим светофильтром в кювете рабочей длиной 30 мм.

Для холостого опыта берут воду с добавлением всех реактивов.

Содержание молибдена рассчитывают по калибровочному графику. Построение калибровочного графика см. п. 2.16.5.

3.5.8 Определение марганца (объемный персульфатно-серебряный метод)

3.5.8.1 Проведение анализа

Аликвотную часть раствора А в количестве 15–30 $см^3$ помещают в коническую колбу вместимостью 250 $см^3$, прибавляют 40–50 $см^3$ смеси кислот (см. п. 2.10.2) и 100 $см^3$ воды до

150 $см^3$. Раствор нагревают до кипения, приливают 10 $см^3$ раствора азотнокислого серебра с массовой концентрацией 2 $г/дм^3$, 15-20 $см^3$ раствора надсернокислого аммония с массовой концентрацией 200 $г/дм^3$, снова кипятят в течение 0,5-1,0 мин до образования крупных пузырьков по всему объему раствора и затем охлаждают в проточной воде до комнатной температуры.

Охлажденный раствор титруют раствором тиосульфата натрия, с массовой концентрацией 1,24 $г/дм^3$ сначала быстро до перехода фиолетовой окраски в розовую, затем медленно (по каплям) до исчезновения розовой окраски. Появление желто-зеленой окраски указывает на окончание титрования.

3.5.8.2 Расчет результатов анализа

Содержание марганца (Mn) в процентах определяют по формуле

$$Mn = \frac{V \cdot T \cdot 100}{m}, \qquad (27)$$

где V - объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование марганцевой кислоты, $см^3$;

T - титр раствора тиосульфата натрия, $г/см^3$;

m - навеска растворенной стали, соответствующая аликвотной части раствора А, г.

3.5.9 Определение содержания железа (фотоколориметрический метод с сульфосалициловой кислотой)

3.5.9.1 Проведение анализа

Аликвотную часть раствора А в количестве 1–10 $см^3$ переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, прибавляют 20 $см^3$ воды, 10 $см^3$ раствора сульфосалициловой кислоты с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$ и 5 $см^3$ раствора аммиака с массовой концентрацией 250 $г/дм^3$, доливают до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность с синим светофильтром в кювете рабочей длиной 50 мм.

Для холостого опыта берут воду с добавлением всех реактивов.

3.5.9.2 Приготовление титрованного раствора железа

Спектрально чистое железо в количестве 0,1 г растворяют при нагревании в 30 $см^3$ соляной кислоты 1:1, переносят в мерную колбу вместимостью 1 $дм^3$, разбавляют до метки водой и перемешивают. Титр железа равен 0,0001 $г/см^3$.

3.5.9.2 Расчет результатов анализа

Содержание железа (Fe) в процентах вычисляют по формуле

$$Fe = \frac{T \cdot V_{ст.} \cdot D_{изм.} \cdot 100}{D_{ст.} \cdot m}, \qquad (28)$$

где Т - титр стандартного раствора железа, г/см^3;

$V_{ст}$ - объем стандартного раствора железа, см^3;

$D_{изм}$ - оптическая плотность исследуемого раствора;

m - навеска растворенной стали, соответствующая взятой аликвотной части раствора А, г.

Примечание. Содержание значительных количеств марганца в анодном осадке может вызвать помутнение растворов сульфосалицилата железа; для предотвращения этого в колориметрируемый раствор добавляют 10 см^3 раствора солянокислого гидроксиламина с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

3.6 ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ (ЭИ257, ЭИ695, ЭИ756 и др.)

3.6.1 Общие положения

Исследование фазового состава аустенитных сталей методом физико-химического фазового анализа проводят в сочетании с рентгеноструктурным методом анализа фаз, исследованием структуры металлографическим методом с применением световой и электронной микроскопии, что позволяет судить о распределении фаз в сплаве, их дисперсности и тонкой структуре.

Выбор состава электролита и режима электролиза обусловливается термодинамической устойчивостью основы сплава и присутствующих в нем фаз (приложение 2).

Широкое распространение для изолирования фаз $Me_{23}C_6$, MeC, $Me(CN)$, Me_7C_3, σ, получил электролит следующего состава: 300 г/дм^3 хлористого калия, 50 г/дм^3 аммония лимоннокислого, 50 см^3/дм^3 соляной кислоты пл. 1,19 при плотности тока

0,3-0,5 А/см^2 площади поверхности образца.

Для изолирования γ'-фазы на основе Ni_3Al или $Ni_3(AlTi)$ и других аналогичных им фаз применяют электролит следующего состава: 10 г/дм^3 лимонной кислоты, 10 г/дм^3 аммония сернокислого при плотности тока 0,07 А/см^2 площади поверхности образца. Установку для электролитического выделения фаз, подготовку образцов для анализа, снятие осадков, озоление, сплавление выделенных фаз и растворение расплава ведут по п. 3.5.3.

При анализе анодных осадков, выделенных из сплавов, легированных вольфрамом, молибденом и ванадием, расплав обрабатывают следующим образом: охлаждают, растворяют в стакане вместимостью 300-400 см^3 в смеси соляной и азотной кислот (60 см^3 соляной кислоты 1:1 и 5 см^3 азотной кислоты 1:1); раствор выпаривают до пастообразного состояния, осадок осторожно подсушивают. К сухому остатку прибавляют 40 см^3 соляной кислоты 1:4, нагревают в течение 1 ч, приливают 100 см^3 воды и нагревают еще в течение 1 ч. Выделившийся осадок вольфрамовой кислоты отфильтровывают и промывают раствором соляной кислоты 1:10 до отрицательной реакции на ион двухвалентного никеля. К солянокислому фильтрату прибавляют 15 см^3 серной кислоты пл. 1,84, выпаривают до появления белых паров серной кислоты, охлаждают, приливают 150 см^3 воды и вновь нагревают до полного растворения солей.

Если при этом выделится дополнительный осадок вольфрамовой кислоты, его отфильтровывают, промывают на фильтре раствором серной кислоты 1:100. Фильтрат после отделения вольфрама переносят в мерную колбу вместимостью 200 см^3, разбавляют до метки водой и перемешивают. В этом фильтрате определяют содержание легирующих элементов, входящих в состав анодных осадков. Спре-

деление каждого элемента производят из аликвотных частей фильтрата. Хром определяют титриметрическим персульфатно-серебряным методом (см. пп. 2.I2 или 3.5.4), титан - фотоколориметрическим методом с диантипирилметаном (см. п. 2.I7), молибден - фотоколориметрическим методом с роданистым аммонием (см. п. 2.I6), ниобий - фотоколориметрическим методом (см. п. 2.2I).

В оставшемся осадке можно определить вольфрам гравиметрическим методом, но, так как гидролизом не всегда удается достигнуть полноты выделения вольфрамовой кислоты, дополнительно из аликвотной части фильтрата определяют содержание вольфрама колориметрическим методом.

Практика показала, что для определения содержания вольфрама в анодном осадке лучше отдельно выделить электролитический осадок.

3.6.2 Подготовка анодного осадка для определения вольфрама

Анодный осадок отфильтровывают и отмывают от электролита несколько раз водой. Фильтр с осадком помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$ с 20 $см^3$ раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией I00 $г/дм^3$ и выдерживают 20 мин, добавляют 20 $см^3$ раствора лимонной кислоты с массовой концентрацией 200 $г/дм^3$, отфильтровывают и отмывают водой от гидроксида натрия - проба с фенолфталеином.

Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель, осторожно подсушивают, озоляют и сплавляют с пиросернокислым калием.

В стакане вместимостью 250-300 $см^3$ плав выщелачивают водой

и для отделения вольфрама от сопутствующих элементов нейтрализуют раствором гидроксида натрия с массовой концентрацией 200 г/дм^3 до начала выделения осадка гидрооксидов, который растворяют в нескольких каплях серной кислоты пл. 1,84. Прозрачный раствор нагревают и осторожно при постоянном помешивании переливают в мерную колбу вместимостью 200 см^3, содержащую 20 см^3 горячего раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией 200 г/дм^3. Раствор охлаждают, разбавляют водой до метки, перемешивают и отфильтровывают через сухой плотный фильтр в сухой стакан. Из аликвотной части полученного фильтрата определяют содержание вольфрама фотоколориметрическим методом (см. п.2.26).

3.7 ДИФФЕРЕНЦИРОВАННЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СТАЛИ Х18Н12Т

В состоянии поставки в стали Х18Н12Т присутствуют карбиды и нитриды титана – TiC, TiN. Длительное старение или эксплуатация при температуре 500–800°С приводит к образованию в стали σ-фазы состава $FeCr$, карбида $Me_{23}C_6$, двойного карбида $(TiNi)_6C$.

В структуре стали Х18Н12Т наблюдаются следующие комбинации карбидных и интерметаллидных фаз:

$TiC + Me_{23}C_6$;

$TiC + \sigma$-фаза;

$TiC + \sigma$-фаза $+ (TiNi)_6C$;

$TiC + \sigma$-фаза $+ Me_{23}C_6$;

$TiC + \sigma$-фаза $+ Me_{23}C_6 + (TiNi)_6C$

Для определения количества и состава фаз используется метод двух электролитов.

Первый электролит - 300 г/дм^3 хлористого калия, 50 см^3/дм^3 соляной кислоты пл. 1,19, 30 г/дм^3 лимонной кислоты; плотность тока 0,7 А/см^2 площади поверхности образца, температура электролита - 0-5^{0}С, продолжительность растворения 10-15 мин. В анодный осадок (I) переходят фазы: TiC, σ-фаза, $Me_{23}C_6$, $(TiNi)_6C$. Анализируя осадок (I), определяют общее количество легирующих элементов в фазах.

Второй электролит - соляная кислота 1:2, 10 г/дм^3 лимонной кислоты; плотность тока 0,05-0,08 А/см^2 площади поверхности образца, температура электролита 18-20^{0}С, продолжительность растворения 1,5-2 ч. В анодный осадок (2) переходят только карбидные фазы. σ-фаза не изолируется.

Анализ двух анодных осадков позволит установить количество легирующих элементов в выделенных фазах; количество σ-фазы находят по разности содержания хрома и железа в осадках (I) и (2), количество карбида $Me_{23}C$ - по содержанию хрома и железа в осадке (2). Наличие двойного карбида $(TiNi)_6C$ - по содержанию никеля и титана в осадке (2).

В анодном осадке, выделенном из стали Х18Н12Т или Х18Н10Т, определяют: хром - титриметрическим персульфатно-серебряным методом с фенилантраниловой кислотой (см. п. 2.12); железо - фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой (см. п. 2.5.9), никель - с диметилглиоксимом (см. п. 2.19); титан - с диантипирилметаном (см. п. 2.17) или с перекисью водорода.

Для фотометрического метода определения титана с перекисью водорода отмеренную часть раствора в количестве 5-20 см^3

переносят в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, прибавляют 20 $см^3$ воды, I $см^3$ фосфорной кислоты пл. I,7, 2 $см^3$ перекиси водорода, доводят объем до метки водой, перемешивают. Растворы надгитановой кислоты нестойки во времени. Фотометрируют с синим светофильтром в кюветах рабочей длиной 30 мм. Нуль гальванометра устанавливают по холостой пробе.

Содержание гитана (T_i) в процентах рассчитывают по стандартному раствору гитана методом сравнения.

$$T_i = \frac{D_{исп.} \cdot T \cdot m_{ст.} \cdot 100}{D_{ст.} \cdot m_A}, \qquad (29)$$

где $D_{исп.}$ - оптическая плотность исследуемого раствора;

$D_{ст.}$ - оптическая плотность стандартного раствора;

T - титр стандартного раствора, $г/см^3$;

$m_{ст.}$ - навеска стандартного раствора, г;

m_A - навеска растворенной стали, соответствующая взятой аликвотной части, г.

Стандартный раствор гитана готовят из двуокиси гана: 0,1663 г двуокиси гитана сплавляют в платиновом тигле с 2-3 г пиросернокислого калия. Плав выщелачивают в 100 $см^3$ серной кислоты I:I, переводят в мерную колбу вместимостью I $дм^3$, доводят до метки водой, перемешивают.

Титр гитана равен 0,I мг/$см^3$.

В колбы вместимостью по 50 $см^3$ отбирают по I-3 $см^3$ стандартного раствора гитана. Интервал концентрации гитана в объеме 50 $см^3$ составляет 0,I25; 0,I5; 0,I75; 0,3 мг. Оптическую плотность растворов измеряют в кювете рабочей длиной 30 мм, она не должна превышать значения 0,24.

Определение никеля (фотоколориметрический метод с диметил-

глиоксимом):

Аликвотную часть раствора А в количестве 2-20 $см^3$ (в зависимости от содержания никеля в анодном осадке) переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, куда добавляют при перемешивании реактивы в следующем порядке:

20 $см^3$ воды;

10 $см^3$ раствора сегнетовой соли с массовой концентрацией 200 $г/дм^3$;

10 $см^3$ раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$;

10 $см^3$ раствора надсернокислого аммония с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$;

10 $см^3$ раствора диметилглиоксима с массовой концентрацией 10 $г/дм^3$, приготовленного на растворе гидроксида натрия с массовой концентрацией 50 $г/дм^3$.

После пятиминутной выдержки растворы разбавляют водой до метки, перемешивают и через 5-10 мин колориметрируют с синим светофильтром в кюветах рабочей длиной 30 мм. Лучшая сходимость результатов получается при колориметрировании слабоокрашенных растворов при содержании никеля 0,01-0,05 мг в 100 $см^3$. Нуль гальванометра устанавливают по холостой пробе, для этого к аликвотной части раствора А прибавляют последовательно все реактивы, кроме диметилглиоксима, который заменяют 5 $см^3$ раствора гидроксид натрия с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$.

Содержание никеля (N_i') в процентах рассчитывают по стандартному раствору никеля методом сравнения

$$N_i = \frac{D_{исп} \cdot T \cdot m_{ст} \cdot 100}{D_{ст} \cdot m_{н}}, \qquad (30)$$

где $D_{ист.}$ – оптическая плотность исследуемого раствора;

$D_{ст.}$ – оптическая плотность стандартного раствора;

T – титр стандартного раствора никеля, г/см^3;

$m_{ст}$ – навеска стандартного раствора, соответствующая аликвотной части, г;

$m_{в}$ – навеска растворенной стали, соответствующая взятой аликвотной части, г.

Стандартный раствор никеля готовят следующим образом: 0,1 г металлического никеля высокой чистоты растворяют в 20 см^3 соляной кислоты 1:4, прибавляют три-пять капель азотной кислоты пл. 1,40. Раствор кипятят до удаления окислов азота, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм^3, доливают водой до метки, перемешивают; 1 см^3 такого раствора содержит 0,00001 г никеля. Содержание никеля можно также определять по калибровочному графику. Для его построения в мерные колбы вместимостью до 100 см^3 приливают из микробюретки 0,5; 1,0; 1,5...8,0 см^3 стандартного раствора, содержащего 0,00001 г никеля в 1 см^3.

В каждую колбу при перемешивании прибавляют реактивы, указанные в ходе анализа. Через 5 мин растворы в колбах доливают до метки водой, перемешивают и колориметрируют с синим светофильтром в кюветах рабочей длиной 30 мм.

Примечание. В случае появления в колориметрируемых растворах диметилглиоксимата никеля мути или осадка перед доведением раствора до метки водой прибавляют по каплям раствор гидроксида натрия с массовой концентрацией 300 г/дм^3 до полного осветления раствора.

3.8 ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СТАЛЕЙ 12Х1МФ И 15Х1М1Ф МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ

3.8.1 Реактивы и приспособления

Кислота серная, 1:6.

Кислота лимонная, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Смесь кислот: 750 см^3 воды и 200 см^3 серной кислоты пл. 1,84 охлаждают, прибавляют 50 см^3 соляной кислоты пл. 1,19.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3.

Тиомочевина, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм^3.

Калий или аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм^3.

Калий пиросернокислый.

Шабер.

Магнит для сбора стружки.

Пробирки для отбора проб емкостью по 20 см^3.

Химические стаканы вместимостью по 50 см^3.

Воронки диаметром 30 мм.

Фильтры "синяя лента".

Колбы мерные вместимостью 25 см^3, 50 см^3 и 100 см^3.

Тигли фарфоровые № 5.

3.8.2 Отбор проби для анализа

С анализируемого участка отбирают пробу стали в виде стружки. Предварительно шлифовальной машинкой зачищают исследуемое место размером 100х40 мм, обезжиривают спиртом или эфиром.

Шабером снимают стружку в количестве 0,4-0,6 г и собирают ее магнитом в пробирку или мешочек из лощеной бумаги или кальки. Записывают место отбора пробы.

Отбор пробы можно производить с помощью пневмосверлилки, на которую надевается специальная фреза.

3.8.3 Определение молибдена

Навеску (стружку) массой 0,2 г растворяют без нагревания в химическом стакане вместимостью 50 $см^3$ в 20 $см^3$ серной кислоты 1:6. После растворения стружки карбидный осадок фильтруют через двойной фильтр "синяя лента" диаметром 9 см. Промывают два раза водой, затем два-три раза раствором лимонной кислоты с массовой концентрацией 10 $г/дм^3$ и снова водой.

Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель № 5, сжигают в муфельной печи при температуре 500-600°С и сплавляют с 1-2 г пиросернокислого калия. При полном сплавлении осадка плав становится прозрачным. Плав выщелачивают водой и переводят в мерную колбу вместимостью 25 $см^3$. Аликвотную часть раствора от 1 до 15 $см^3$ (в зависимости от содержания молибдена в карбидном осадке) переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, прибавляют 40 $см^3$ смеси кислот, 2 $см^3$ раствора сернокислой меди с массовой концентрацией 20 $г/дм^3$, 10 $см^3$ раствора тиомочевины с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$ и через 2-3 мин 4 $см^3$ раствора роданистого аммония с массовой концентрацией 250 $г/дм^3$. Через 30 мин измеряют оптическую плотность тока с синим светофильтром в кювете рабочей длиной 30 мм.

Содержание молибдена рассчитывают по калибровочному графику, построенному по стандартному образцу с содержанием молиб-

дена 0,5% (см. п. 2.16).

Для определения содержания молибдена в твердом растворе надо взять соответствующую аликвотную часть из фильтрата после отделения карбидного осадка и сделать анализ на содержание молибдена.

3.8.4 Определение хрома

Для выделения карбидов хрома 0,2 г отобранной пробы (стружки) растворяют в 20 $см^3$ азотной кислоты 1:4, охлажденной до температуры 10-15°С. Осадок отфильтровывают на фильтр "синяя лента", если остается нерастворенная стружка, ее помещают в стакан и наливают свежую порцию азотной кислоты. После полного растворения стружки осадок карбидов фильтруют через тот же фильтр. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель, подсушивают, озоляют и сплавляют с пиросернокислым калием; плав выщелачивают в 20 $см^3$ серной кислоты 1:4. Содержание хрома определяют персульфатно-серебряным методом из всей навески. Этот метод пригоден для определения хрома в стали марки 12ХНМФ. Из стали марки 15ХНМФ данным методом можно выделить только 60-70% карбидов хрома.

Расчет результатов анализа см. п. 3.5.4.2.

4 ПОРЯДОК УЧЕТА РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА И ХРАНЕНИЯ ПРОБ

4.1 Образец, поступающий в лабораторию на анализ, регистрируется в книге учета раздельно на химический и физико-химический фазовый анализы по форме (таблица 1).

Таблица 1 – Форма регистрационного журнала для образца

Номер п/п дата	Клеймо	Наименование ТЭЦ или фамилия и инициалы заказчика	Место отбора пробы, дата отбора	Марка стали по сертификату	Определяемые элементы, %										
					C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	V	Ti	Ni	и т. д.

(При фазовом анализе определяются следующие элементы: Mo, *Cr*, *V*, *W*, *Ti*, *Mn*, *Fe* ...).

Для записей в ходе исследования ведут рабочую тетрадь, в которую заносятся: наименование ТЭС или фамилия, инициалы заказчика, регистрационный номер образца в книге учета, элементы, подлежащие определению.

В рабочей тетради для фазового анализа записывают также условия электролиза: состав электролита, плотность тока, масса растворенной стали, объем растворения, определяемые элементы, аликвотные части, взятые для анализа.

Запись хода и результатов анализа подписывает лицо, производившее анализ.

Пробы металла после выполнения исследования хранятся в лаборатории в течение 6 мес. со дня поступления.

Оборудование, необходимое для химических лабораторий служб металлов, приведено в приложении 3.

4.2 Заказчику выдают заключение о результатах анализа, содержащее следующие сведения:

а) наименование ТЭС (или иного заказчика);

б) марка стали;

в) клеймо;

г) место отбора пробы, дата отбора;

д) обозначение и наименование методик (методов), по которым был проведен анализ;

е) отклонения, допущенные или замеченные в ходе анализа;

ж, результаты анализа по каждому элементу.

Заключение подписывают заведующий лабораторией и исполнитель анализа.

Приложение I

Справочное

ДОПУСТИМЫЕ РАСХОЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СТАЛИ

Определяемый элемент	Метод анализа	Массовая доля элемента, %	Допускаемые расхождения между результатами двух измерений, %
I	2	3	4
Углерод, графит	Газообъемный, кулонометрический	от 0,05 до 0,10 вкл.	0,010
		-"- 0,10 -"- 0,20 -"-	0,015
		-"- 0,20 -"- 0,50 -"-	0,020
Сера	Сжигание в токе кислорода	от 0,01 до 0,025 вкл.	0,004
		-"- 0,025 " 0,05 "	0,006
		" 0,05 " 0,10 "	0,008
Фосфор	Фотоколориметрический	от 0,01 до 0,02 вкл.	0,0025
		" 0,02 " 0,05 "	0,004
		" 0,05 " 0,10 "	0,006
Марганец	Титриметрический персульфатный	от 0,10 до 0,20 вкл.	0,01
		" 0,20 " 0,40 "	0,02
		" 0,40 " 1,00 "	0,03
		" 1,00 " 1,50 "	0,04
Кремний	Гравиметрический, фотоколориметрический	от 0,05 до 0,10 вкл.	0,01
		" 0,10 " 0,20 "	0,02
		" 0,20 " 0,50 "	0,03
		" 0,50 " 1,00 "	0,04
Молибден	Фотоколориметрический	от 0,10 до 0,25 вкл.	0,03
		" 0,25 " 0,60 "	0,04
		" 0,60 " 1,00 "	0,05
		" 1,00 " 2,00 "	0,07

I	2	3	4
Хром	Фотоколориметрический	от 0,01 до 0,025 вкл.	0,005
		" 0,025 " 0,05 "	0,007
		" 0,05 " 0,10 "	0,010
		" 0,10 " 0,20 "	0,015
Хром	Титриметрический персульфатный	от 0,20 до 0,50 вкл.	0,02
		" 0,50 " 1,0 "	0,03
		" 1,0 " 2,0 "	0,05
		" 2,0 " 5,0 "	0,07
		" 5,0 " 10,0 "	0,10
Никель	Фотоколориметрический	от 0,08 до 0,15	0,015
		св. 0,15 до 0,3	0,02
		св. 0,3 до 0,5	0,03
Никель	Гравиметрический	от 0,50 до 1,0	0,05
		св. 1,0 до 2,0	0,06
		св. 2,0 до 4,0	0,08
		св. 4,0 до 8,0	0,12
		св. 8,0 до 15,0	0,16
		св. 15,0 до 25,0	0,20
Ванадий	Титриметрический	от 0,10 до 0,25	0,03
		св. 0,25 до 0,5	0,04
		св. 0,5 до 1,0	0,06
Вольфрам	Фотоколориметрический	от 0,10 до 0,4	0,02
		св. 0,4 до 0,5	0,04
		св. 0,5 до 1,0	0,06
		св. 1,0 до 2,0	0,1
Титан	Фотоколориметрический	от 0,05 до 0,1	0,02
		св. 0,1 до 0,2	0,03
		св. 0,2 до 0,5	0,04
		св. 0,5 до 1,0	0,07

I	2	3	4
Ниобий	Фотоколориметрический	от 0,09 до 0,1	0,01
		св. 0,1 до 0,5	0,03
		св. 0,5 до 1,0	0,05
		св. 1,0 до 3,0	0,08
Медь	Фотоколориметрический	от 0,01 до 0,02	0,005
		св. 0,02 до 0,05	0,008
		св. 0,05 до 0,1	0,01
		св. 0,1 до 0,25	0,02

Приложение 2

Рекомендуемое

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ ИЗОЛИРОВАНИЯ ФАЗ ИЗ СТАЛЕЙ С КАРБИДНЫМ И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ УПРОЧНЕНИЯМИ

Состав электролита	Режим электролиза		Класс стали	Изолируемые фазы
	Плотность тока, А/см^2	Температура электролита, °С		
I	2	3	4	5
Калий хлористый, раствор с массовой концентрацией 75 г/дм^3; кислота лимонная с массовой концентрацией 50 г/дм^3	0,02–0,05	от -5 до 0	Углеродистая, низколегированная, перлитная и мартенситная	Me_3C, Me_7C_3, $Me_{23}C_6$, MeC
Калий бромистый, раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,2 моль/дм^3; натрий лимоннокислый, раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,5 моль/дм^3; аскорбиновая кислота с массовой концентрацией 5 г/дм^3	–	–	Низколегированная, углеродистая	Me_3C, Me_7C_3, VC
Натрий лимоннокислый, раствор с массовой концентрацией 50–100 г/дм^3; калий хлористый или иодистый, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм^3	–	–	Сталь, содержащая менее 5% хрома	Карбиды, нитриды, интерметаллиды
Натрий лимоннокислый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм^3; калий бромистый, р-р с массовой концентрацией 12 г/дм^3; дибензилсульфоксид, р-р с мас-	–	–	Графитосодержащая, углеродистая и легированные чугуны	Карбиды, нитриды, графит, окислы, сульфиды

I	2	3	4	5
совой концентрацией 0,25 г/дм^3; калий иодистый, раствор с массовой концентрацией 6 г/дм^3; натрий фтористый, раствор с массовой концентрацией I,I г/дм^3				
Аммоний хлористый, раствор с массовой концентрацией 300 г/дм^3; сахароза, раствор с массовой концентрацией IC г/дм^3	C,C3	+IC	Железо-алюминий-кремний-углерод	$\mathcal{E}$-фаза Fe_3AlC_x
Аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией IC г/дм^3; магний уксуснокислый, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм^3	C,C2	-5÷+IC	9Г29ЮС8М	K-фаза $(Fe,Mn)_3AlC_x$
Калий хлористый, раствор с массовой концентрацией 75 г/дм^3; кислота соляная, раствор с массовой концентрацией эквивалента C,C2 моль/дм^3; глицерин, раствор с массовой концентрацией ICC г/дм^3	C,CI	-5÷-3	Аустенитная высокомарганцовистая	Me_3C, Me_7C_3
Кислота соляная, раствор с объемной концентрацией 2C см^3/дм^3; глицерин, спиртовой раствор с массовой концентрацией 5C г/дм^3	C,C5	-	Низколегированная марганцовистая	$\gamma(C,N)$, γC α-феррит
Калий хлористый, раствор с массовой концентрацией 75 г/дм^3; тиомочевина, раствор с массовой концентрацией 2-3 г/дм^3; кислота соляная, раствор с объемной концентрацией 50-500 см^3/дм^3	C,C2	+2C	Мартенситная с I2% Cr, аустенитная с карбидным упрочнением	$Me_{23}C_6$, $Me_2(C,N)$, Me_2C, Me_7C_3, $MeCZ$, $Me(C,N)$, $Me_2'Me''$, Me_6C

I	2	3	4	5
Натрий хлористый, раствор с массовой концентрацией 150 г/дм^3; кислота винная, раствор с массовой концентрацией 25 г/дм^3	0,07-1,2	+20	Мартенситная с 12% Cr, аустенитная с карбидным упрочнением	MeC, Me_7C_3, Me_6C, G, $Me(C,N)$, Me'_2Me
Натрий лимоннокислый, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3; натрий хлористый, раствор с массовой концентрацией 30 г/дм^3; кислота аскорбиновая, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3	-	-	Аустенитная	Карбиды, окислы
Натрий фтористый, раствор с массовой концентрацией 20-30 г/дм^3; кислота лимонная, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм^3; кислота соляная, раствор с объемной концентрацией 50-100 см^3/дм^3	0,02	+20	Нержавеющая	MeC, Me_7C_3, Me_6C, $Me_{23}C_6$, $NiBe$, Me_3P_2
Кислота соляная, спиртовой раствор с объемной концентрацией 50 см^3/дм^3	0,02-0,10	+20	Высоколегированная: мартенситная с 12% Cr, штамповая, мартенситно-стареющая, аустенитная с карбидным упрочнением	$Me_{23}C_6$, Me_7C_3, Me_6C, $Me_2(C,N)$, MeC, Me'_2Me^0, G, χ, M, R
Кислота соляная, раствор с объемной концентрацией 250 см^3/дм^3; кислота лимонная, раствор с массовой концентрацией 30 г/дм^3	0,02	+20	Сталь переходного класса и высокохромистая	Me_6C, $Me(C,N)$, $Me_{23}C_6$, G, χ
Калий хлористый, раствор с массовой концентрацией 300 г/дм^3; кислота лимонная, раствор с массовой концентрацией 20-50 г/дм^3; кислота со-	0,1-1,0	0	Нержавеющая коррозионностойкая	$Me_{23}C_6$, MeC, $Me(C,N)$, Me_7C_3, Me'_2Me^0, G

1	2	3	4	5
ляная, раствор с объемной концентрацией 50 $см^3/дм^3$				
Кислота соляная, раствор с объемной концентрацией 50 $см^3/дм^3$; глицерин в метиловом спирте, раствор с массовой концентрацией 100 $г/дм^3$	0,07	-5÷-7	Все классы сталей	Me_7C_3, $Me_{23}C_6$, TiB_2, $Me_2'Me''$, G', Me_7W_6, X, Me_3B_2, Z
Соляная кислота, раствор с объемной концентрацией 30–100 $см^3/дм^3$	0,02–0,05	20	Быстрорежущая	Me_6C, $Me_{23}C_6$, MeC
Литий хлористый, раствор с массовой концентрацией 100–400 $г/дм^3$; кислота лимонная, раствор с массовой концентрацией 30 $г/дм^3$; кислота соляная, раствор с объемной концентрацией 100 $см^3/дм^3$	0,02	-1÷-18	Быстрорежущая	MeC, Me_7C_3, Me_6C, $Me_{23}C_6$ и др.
Кислота щавелевая, раствор с массовой концентрацией 5 $г/дм^3$; кислота соляная, раствор с объемной концентрацией 200 $см^3/дм^3$	0,05	20	Нержавеющая коррозионностойкая	MeC, $Me(C,N)$, $Me_{23}C_6$, G', $Me_2'Me''$
Аммоний сернокислый, раствор с массовой концентрацией 10 $г/дм^3$; кислота лимонная, раствор с массовой концентрацией 10–40 $г/дм^3$	0,01–0,08	+5÷+20	Аустенитная хромоникельтитановая с интерметаллидным упрочнением	Ni_3AC, $Ni_3(AC,Ti)$ β-Ni_3Ti, Ni_3Nb, NeC, $Me_{23}C_6$, $Me_7(W,Mo)_6$
Аммоний сернокислый, раствор с массовой концентрацией 5 $г/дм^3$; кислота лимонная, раствор с массовой концентрацией 35 $г/дм^3$; кислота азотная, раствор с объемной концентрацией 15 $см^3/дм^3$	0,01–0,08	+5÷+20	То же	То же

I	2	3	4	5
Кислота фосфорная, раствор с объемной концентрацией 100-200 $см^3/дм^3$	0,01-0,08	+5÷+20	Аустенитная хромоникельтитановая с интерметаллидным упрочнением	
Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 50 $г/дм^3$; натрий лимоннокислый, раствор с массовой концентрацией 30-80 $г/дм^3$; спирт метиловый, раствор с объемной концентрацией 100 $см^3/дм^3$	0,01-0,03	+1÷+15	-"-	-"-
Железо сернокислое, раствор с массовой концентрацией 30 $г/дм^3$; натрий хлористый, раствор с массовой концентрацией 35 $г/дм^3$; кислота серная, раствор с объемной концентрацией 50 $см^3/дм^3$	0,05	+20	Аустенитная хромоникельтитановая с интерметаллидным упрочнением	Ni_3Al, Me_7C_3, $Ni_3(Al,Ti)$, MeC, Me_6C, $Me_{23}C_6$
Калий роданистый, раствор с массовой концентрацией 2-3 $г/дм^3$; кислота серная, раствор с объемной концентрацией 50 $г/дм^3$, кислота лимонная, раствор с массовой концентрацией 1 $г/дм^3$	0,01-0,05	+0+10	То же	$Ni_3(Al,Ti)$, Ni_3Ti, MeC, $Me_{23}C_6$

Приложение 3

Рекомендуемое

ОБОРУДОВАНИЕ, НЕОБХОДИМОЕ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ СЛУЖБ МЕТАЛЛОВ

Для выполнения аналитических работ по методикам, включенным в данные Методические указания, необходимо следующее оборудование и приборы:

Вытяжной шкаф.

Лабораторные столы.

Столы с амортизаторами для аналитических весов или полка на кронштейнах, вмонтированных в капитальную стену.

Весы аналитические любого типа с точностью взвешивания до 0,0002 г и пределом взвешивания 200 г.

Весы технические с пределом взвешивания 1 кг.

Фотоэлектроколориметры ФЭК-М, ФЭК-Н-56 или КФК-2.

Муфельная лабораторная электропечь типа СНОЛ.

Трубчатая печь с карборундовыми нагревателями и терморегулятором.

Аппарат для газообъемного определения углерода газоанализатор ГОУ-1.

Экспресс-анализатор на углерод типа АН-7529.

Штативы лабораторные (школьные).

Сушильный шкаф типа СНОЛ.

Аппарат для перегонки воды 795АА-1.

Холодильник бытовой.

Электроплиты с закрытой спиралью и регулятором температуры нагрева.

Выпрямители ВСА-6А, ВСА-4А и др.

Амперметры на I-3 А и на IС-30 А.

Реостаты.

Центрифуга ЦЛН-2.

Приложение 4
Справочное

Перечень нормативных документов, на которые даны ссылки в РД 34.17.414-95

Обозначение стандарта	Наименование стандарта	Номер пункта, приложения, таблицы, на которые даны ссылки
1	2	3
ГОСТ 7122-81	Швы сварные и металл наплавленный. Методы отбора проб для определения химического состава	2.1
ГОСТ 7565-81	Чугун, сталь и сплавы. Метод отбора проб для химического состава	2.1
ГОСТ 12345-88	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения серы	2.5
ГОСТ 12346-78	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения кремния	2.6
ГОСТ 12347-77	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения фосфора	
ГОСТ 12348-78	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения марганца	2.11
ГОСТ 12349-83	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения вольфрама	2.20
ГОСТ 12350-78	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения хрома	2.13
ГОСТ 12351-81	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения ванадия	2.14

I	2	3
ГОСТ I2352-8I	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения никеля	2.I8, 2.I9
ГОСТ I2354-8I	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения молибдена	2.I6
ГОСТ I2356-8I	Стали легированные и высоколегированные. Метод определения титана	2.I7
ГОСТ 22536.I-88	Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения общего углерода и графита	2.2. 2.3, 2.4
ГОСТ 22536.3-88	Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения фосфора	2.8
ГОСТ 22536.4-88	Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения кремния	2.7
ГОСТ 22536.5-87	Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения марганца	2.I0
ГОСТ 22536.8-87	Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения меди	2.22

С Г Л А В Л Е Н И Е

Стр.

I. Общие требования к подготовке и проведению химического и физико-химического фазового анализов сталей 4

2. Химический анализ сталей 6

2.I. Отбор проб сталей для выполнения химического анализа 6

2.2. Определение общего углерода 7

2.3. Определение общего углерода кулонометрическим методом I4

2.4. Определение свободного углерода I6

2.5. Определение серы иодометрическим методом I9

2.6. Определение кремния 24

2.7. Определение кремния фотоколориметрическим методом 26

2.8. Определение фосфора фотоколориметрическим методом в углеродистых и низколегированных сталях 29

2.9. Определение фосфора фотоколориметрическим методом в сталях с титаном, ниобием, вольфрамом и ванадием 3I

2.I0. Определение марганца в сталях с содержанием хрома менее 2% и кобальта менее 0,I% 34

2.II. Определение марганца в сталях с содержанием хрома более 2% 37

2.I2. Определение хрома в сталях, не содержащих ванадий 38

2.I3. Определение хрома в сталях, содержащих ванадий 4I

2.I4. Определение ванадия с фенилантраниловой кислотой 45

2.I5. Определение марганца, хрома и ванадия из одной навески 48

2.I6. Определение молибдена фотоколориметрическим методом 50

2.17. Определение титана фотоколориметрическим методом с диантипирилметаном 53

2.18. Определение никеля при его содержании в стали 0,6-30% 56

2.19. Определение никеля фотоколориметрическим методом 58

2.20. Определение вольфрама фотоколориметрическим методом 61

2.21. Определение ниобия фотоколориметрическим методом с цианформазаном-2 64

2.22. Определение меди фотоколориметрическим методом 67

3. Фазовый анализ энергетических сталей 68

3.1. Общие положения 68

3.2. Подготовка образцов для фазового анализа 69

3.3. Изготовление коллодиевого мешочка 70

3.4. Электролитический метод фазового анализа с изготовлением специального образца 70

3.5. Фазовый анализ перлитных сталей (12МХ, 15ХМ, 12Х1МФ, 15Х1М1Ф, 20ХМФЛ) 72

3.6. Фазовый анализ аустенитных сталей (ЭИ257, ЭИ695, ЭИ756 и др.) 84

3.7. Дифференцированный фазовый анализ стали Х18Н12Т 87

3.8. Фазовый анализ сталей 12Х1МФ и 15Х1М1Ф методом химического растворения 92

4. Порядок учета результатов анализа и хранения проб 94

Приложение 1. Допустимые расхождения результатов химического анализа стали 97

Приложение 2. Составы электролитов, применяемые для изолирования фаз из сталей с карбидным и интерметаллидным упрочнением 100

Приложение 3. Оборудование, необходимое для химических лабораторий служб металлов 105

Приложение 4. Перечень нормативных документов..... 107

Подписано в печать 11.09.95

Зак. № 143 Тираж 200 экз. Уч.-изд. л. 5,0.

gost.e-ecolog.ru