МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

БРОНЗЫ ЖАРОПРОЧНЫЕ

Методы определения кремния

ГОСТ 23859.2—79

Bronze fire-resistance.
Methods for the determination of silicon

ОКСТУ 1709

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16 октября 1979 г. № 3937 срок введения установлен

с 01.01.81

Ограничение срока действия снято по протоколу № 5—94 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 11-12—94)

Настоящий стандарт устанавливает гравиметрический, фотометрический методы определения кремния (при массовой доле кремния от 0,1 до 0,9 %) и экстракционно-фотометрический метод определения кремния (при массовой доле кремния от 0,005 до 0,1 %) в жаропрочных медных сплавах.
(Измененная редакция, Изм. № 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования — по ГОСТ 25086—87 с дополнением по ГОСТ 23859.1—79, разд. 1.
(Измененная редакция, Изм. № 2).

2. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

2.1. Сущность метода

Метод основан на выделении кремния в виде кремниевой кислоты, прокаливании осадка до двуокиси кремния и последующем удалении кремния в виде тетрафторида. Содержание кремния рассчитывают по разности массы осадка до и после обработки фтористоводородной кислотой.

2.2. Реактивы и растворы

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:1 и 1:4.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:100.

Кислота фтористоводородная (плавиковая) по ГОСТ 10484—78.

Смесь кислот для растворения: смешивают одну часть концентрированной азотной кислоты с двумя частями концентрированной соляной кислоты.

Калий железистосинеродистый по ГОСТ 4207—75, раствор 30 г/дм^3.

Калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332—76.

2.3. Проведение анализа

Навеску бронзы массой 2 г при массовой доле кремния от 0,1 до 0,5 % и 1 г при массовой доле от 0,4 до 0,9 % помещают в стакан вместимостью 300 см^3, приливают 30 см^3 смеси кислот, накрывают часовым стеклом и растворяют при нагревании. После растворения ополаскивают стекло и стенки стакана водой, добавляют 20 см^3 серной кислоты, разбавленной 1:1, и упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты.

После охлаждения ополаскивают стенки стакана водой и повторяют упаривание до начала выделения белого дыма серной кислоты. Остаток охлаждают, добавляют 3—5 см^3 концентрированной соляной кислоты, 150—200 см^3 воды и нагревают до полного растворения солей. Отфильтро-

Издание официальное **Перепечатка воспрещена**

★

Издание с Изменениями № 1, 2, утвержденными в июне 1985 г., марте 1990 г. (ИУС 9—85, 7—90).

gost.e-ecolog.ru

вывают выделившийся осадок на фильтр средней плотности и промывают горячей соляной кислотой, разбавленной 1:100, до отрицательной реакции промывных вод на медь (проба с раствором железистосинеродистого калия). После этого осадок промывают 3—4 раза горячей водой. Фильтрат упаривают до начала выделения белого дыма серной кислоты.

После охлаждения стенки стакана ополаскивают и повторяют упаривание до начала выделения белого дыма серной кислоты. После охлаждения добавляют 150—200 $см^3$ воды, нагревают до полного растворения солей и фильтруют. Осадок на фильтре промывают, как указано выше. Оба осадка вместе с фильтрами помещают в платиновый тигель, высушивают, постепенно обугливают во избежание образования карбида кремния, озоляют и прокаливают при 1000—1100 °С до постоянной массы. К прокаленному осадку прибавляют 1—2 капли воды, 1 $см^3$ фтористоводородной кислоты, 2—3 капли концентрированной серной кислоты, осторожно выпаривают досуха и остаток прокаливают при 1000—1100 °С в течение 15—25 мин. После охлаждения в эксикаторе тигель снова взвешивают.

Если после удаления двуокиси кремния в тигле остается черный осадок, его сплавляют с безводным углекислым калием-натрием при 1000—1100 °С. Тигель помещают в стакан вместимостью 300 $см^3$, добавляют 25—30 $см^3$ серной кислоты, разбавленной 1:4, и растворяют плав при нагревании. Тигель вынимают, ополаскивают его водой, а раствор упаривают до выделения густого белого дыма серной кислоты. После охлаждения приливают 150—200 $см^3$ горячей воды и нагревают до полного растворения солей. Отфильтровывают выделившийся осадок на фильтр средней плотности и далее поступают, как указано выше.

Одновременно через весь ход анализа проводят контрольный опыт и в найденное содержание кремния вводят соответствующую поправку.

2.2, 2.3. **(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).**

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 0{,}4672 \cdot 100}{m_2},$$

где m — масса тигля с осадком двуокиси кремния до обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_1 — масса тигля с осадком после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_2 — масса сплава, г;

0,4672 — коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний.

2.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений d (d — показатель сходимости), вычисленных по формуле

$$d = 0{,}01 + 0{,}05X,$$

где X — массовая доля кремния, %.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости) не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = 0{,}014 + 0{,}07X,$$

где X — массовая доля кремния, %.

2.4.4. Контроль точности результатов анализа проводится по Государственным стандартным образцам жаропрочных (хромистых) бронз в соответствии с ГОСТ 25086—87.

2.4.3, 2.4.4. **(Введены дополнительно, Изм. № 2).**

2.5. Метод применяется при разногласиях в оценке качества жаропрочных бронз.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

3. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

3.1. Сущность метода

Метод основан на образовании кремнием желтой молибдокремневой кислоты и измерении оптической плотности окрашенного раствора.

3.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

pH-метр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:2 и 2:1.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77, разбавленная 1:3 и 1:99.

Смесь кислот соляной и азотной в соотношении 2:3.

Кислота фтористоводородная по ГОСТ 10484—78.

Кислота борная по ГОСТ 18704—78, насыщенный раствор: около 60 г борной кислоты растворяют в 1 $дм^3$ горячей воды и охлаждают до комнатной температуры.

Аммиак водный по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный, раствор 50 $г/дм^3$. Проводят перекристаллизацию молибденовокислого аммония: 250 г молибденовокислого аммония растворяют в 400 $см^3$ воды при нагревании до 70—80 °С, добавляют раствор аммиака до явного запаха и горячий раствор фильтруют два раза через один и тот же плотный фильтр в стакан, содержащий 300 $см^3$ этилового спирта. Раствор охлаждают до 10 °С и дают отстояться в течение 1 ч. Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронку Бюхнера под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом. Кристаллы промывают 2—3 раза этиловым спиртом порциями по 20—30 $см^3$ и высушивают на воздухе.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87.

Калий-натрий углекислый по ГОСТ 4332—76.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.

Стандартный раствор кремния: 0,2143 г прокаленной двуокиси кремния сплавляют в платиновом тигле с 2 г натрия-калия углекислого. Плав выщелачивают водой, переносят в мерную колбу вместимостью 500 $см^3$, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор немедленно переносят в полиэтиленовый сосуд.

1 $см^3$ раствора содержит 0,0002 г кремния.

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Навеску бронзы массой 1 г (при массовой доле кремния от 0,1 до 0,5 %) и 0,5 г (при массовой доле кремния свыше 0,5 %) помещают в полиэтиленовый или тефлоновый, или фторопластовый стакан вместимостью 100 $см^3$, добавляют 30 капель фтористоводородной кислоты, 10—15 $см^3$ смеси кислот, накрывают полиэтиленовой или фторопластовой крышкой и растворяют на холоде (можно оставить на ночь), а затем на водяной бане при нагревании до 60 °С и выдерживают при этой температуре 20—30 мин, затем открывают крышку и держат еще 15 мин. После растворения раствор охлаждают, добавляют 30 $см^3$ борной кислоты, через 20 мин смесь переносят через полиэтиленовую воронку в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, содержащую 30 $см^3$ борной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор немедленно переносят в стакан, в котором проводили растворение. Аликвотную часть раствора 10 $см^3$ помещают в стакан вместимостью 50 $см^3$, добавляют 10 $см^3$ серной кислоты (1:99), 5 $см^3$ раствора аммония молибденовокислого и устанавливают pH=1,0—1,2 на pH-метре, применяя раствор аммиака или прокипяченную азотную кислоту (1:2). В раствор с pH=1,0—1,2 добавляют 10 $см^3$ серной кислоты (1:3), переносят раствор в мерную колбу вместимостью 50 $см^3$, до метки доливают водой и перемешивают. Через 15 мин измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с фиолетовым светофильтром или на спектрофотометре при 400 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 5 см. В качестве раствора сравнения используют раствор той же пробы без добавления молибденовокислого аммония.

Из полученного значения оптической плотности вычитают значения оптической плотности раствора контрольного опыта, проведенного через все стадии анализа и измеренного относительно воды.

3.3.2. *Построение градуировочного графика*

В шесть полиэтиленовых или тефлоновых, или фторопластовых стаканов вместимостью по 50 $см^3$ помещают 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 и 2,5 $см^3$ стандартного раствора кремния, растворы разбавляют водой до 10 $см^3$, добавляют по 10 $см^3$ серной кислоты (1:99) и далее анализ ведут, как указано в п. 3.3.1. В качестве раствора сравнения используют раствор, не содержащий кремния.

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{(m_1 - m_2)}{m} \cdot 100,$$

где m_1 — масса кремния в растворе анализируемой пробы,найденная по градуировочному графику, г;

m_2 — масса кремния в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику,;г

m — масса навески,соответствующая аликвотной части раствора,г.

3.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений d (d — показатель сходимости), вычисленных по формуле

$$d = 0{,}01 + 0{,}05X,$$

где X — массовая доля кремния в сплаве, %.

3.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях (D — показатель воспроизводимости) не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = 0{,}014 + 0{,}07X,$$

где X — массовая доля кремния в сплаве, %.

3.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам жаропрочных (хромистых) бронз в соответствии с ГОСТ 25086—87.

Разд. 3. **(Измененная редакция, Изм. № 2).**

4. ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ

4.1. Сущность метода

Метод основан на образовании кремнемолибденовой кислоты, экстракции ее бутиловым спиртом, восстановлении ее в экстракте до кремнемолибденовой сини и измерении интенсивности образовавшейся окраски.

4.2. Аппаратура, реактивы и растворы

Спектрофотометр или фотоэлектроколориметр.

pH-метр.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 и разбавленная 1:2 (прокипяченная).

Кислота серная по ГОСТ 4207—75, разбавленная 1:9.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 и разбавленная 1:1.

Смесь кислот соляной и азотной концентрированных в соотношении 2:3.

Кислота фтористоводородная, ос. ч.

Кислота лимонная по ГОСТ 3852—93, раствор 500 г/дм^3.

Кислота борная по ГОСТ 9656—75, насыщенный раствор, приготовленный как указано в п. 3.2.

Аммиак водный ос. ч. по ГОСТ 3760—79, разбавленный 1:1 и 1:1000.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, перекристаллизованный, раствор 100 г/дм^3. Перекристаллизацию проводят см. п. 3.2.

Спирт этиловый ректификованный по ГОСТ 18300—87.

Олово двухлористое по ТУ 6—09—5384—88, раствор 100 г/дм^3, готовят: 10 г двухлористого олова растворяют в 100 см^3 соляной кислоты (1:1) при нагревании до 80—90 °С.

Промывной раствор: к 50 см^3 серной кислоты добавляют 1,5 см^3 раствора молибденовокислого аммония.

Натрия гидроокись по ГОСТ 4328—77, раствор 0,1 моль/дм^3.

Натрий углекислый по ГОСТ 83—79, раствор 50 г/дм^3.

Натрий кремнекислый мета по ТУ 6—09—5337—87.

Спирт бутиловый нормальный по ГОСТ 6006—78.

Кремния двуокись по ГОСТ 9428—73.

Стандартные растворы кремния

Приготовление из кремнекислого натрия: 0,5 г кремнекислого натрия растворяют в 20 см^3 раствора углекислого натрия в платиновой чашке, охлаждают, помещают в полиэтиленовый сосуд, разбавляют водой до 500 см^3 и перемешивают.

1 см^3 раствора А содержит 0,001 г кремния.

Точное содержание кремния устанавливают гравиметрическим методом.

Приготовление из двуокиси кремния

Раствор А: 0,2143 г прокаленной двуокиси кремния сплавляют в платиновом тигле с 2 г натрия-калия углекислого. Плав выщелачивают водой, переносят в мерную колбу вместимостью 500 см^3, доливают до метки водой, перемешивают и немедленно переносят в полиэтиленовый сосуд.

1 см^3 раствора содержит 0,0002 г кремния.

Точное содержание кремния устанавливают гравиметрическим методом.

Раствор Б: 25 см^3 раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 50 см^3, до метки доливают раствором гидроокиси натрия и перемешивают. Раствор немедленно переносят в полиэтиленовый сосуд.

1 см^3 раствора Б содержит 0,0001 г кремния.

4.3. Проведение анализа

4.3.1. Навеску бронзы (см. таблицу) помещают в полиэтиленовый или тефлоновый или фторопластовый стакан вместимостью 100 см^3, добавляют 30 капель фтористоводородной кислоты, 15 см^3 смеси кислот, накрывают полиэтиленовой или фторопластовой крышкой и растворяют на холоде (можно оставить на ночь), а затем на водяной бане при нагревании до 60 °С и выдерживают при этой температуре 20—30 мин, затем открывают крышку и держат еще 15 мин. После растворения раствор охлаждают, добавляют 30 см^3 борной кислоты, через 20 мин смесь переносят через полиэтиленовую воронку в мерную колбу вместимостью 100 см^3, содержащую 30 см^3 борной кислоты, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор немедленно переносят в стакан, в котором проводили растворение.

Массовая доля кремния,%	Масса навески,г	Объем аликвотной части раствора,см^3	Масса навески,соответствующая аликвотной части раствора,г
От 0,005 до 0,01 включ.	1	50	0,5
Св. 0,01 » 0,025 »	0,5	20	0,1
» 0,025 » 0,05 »	0,5	10	0,05
» 0,5 » 0,01 »	0,25	10	0,025

Предварительно устанавливают pH в растворах аликвотных частей на pH-метре: в полиэтиленовый стакан вместимостью 50 см^3 помещают аликвотную часть раствора (см. табл.), добавляют воды до объема 50 см^3 и с помощью раствора аммиака (ос. ч.) устанавливают pH=1,0—1,2, добавляя раствор аммиака по каплям, фиксируя число капель, израсходованных на операцию. Аликвотную часть раствора (см. таблицу) для анализа помещают в делительную воронку вместимостью 200 см^3, доливают воды до 50 см^3 и устанавливают pH=1,0—1,2, используя предварительные данные. В раствор по каплям при перемешивании добавляют 5 см^3 раствора молибденовокислого аммония и оставляют стоять 10 мин. Затем добавляют 5 см^3 лимонной кислоты, 10 см^3 прокипяченной азотной кислоты (1:2), 30 см^3 бутилового спирта и экстрагируют кремнемолибденовую гетерополикислоту, осторожно переворачивая воронку 30 раз. После расслоения водный слой отбрасывают и к органическому слою добавляют 50 см^3 промывной жидкости и промывают, переворачивая воронку 10—15 раз. Водный слой отбрасывают, а органический переносят в мерную колбу вместимостью 50 см^3, добавляют бутиловый спирт, 7—8 капель раствора двухлористого олова, доливают до метки бутиловым спиртом и энергично встряхивают. В течение 5 мин измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре с красным светофильтром ($\lambda_{эф}$ = 600 — 630 нм) или на спектрофотометре при 635 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см. В качестве раствора сравнения используют бутиловый спирт. Одновременно через все стадии анализа проводят контрольный опыт и найденное в нем значение оптической плотности вычитают из значения оптической плотности пробы.

4.3.2. *Построение градуировочного графика*

В пять из шести полиэтиленовых, тефлоновых или фторопластовых стаканчиков помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см^3 стандартного раствора кремния (0,0001 г/см^3). Во все стаканчики добавляют 15 капель фтористоводородной кислоты, 7—8 см^3 смеси кислот, помещают на водяную баню, нагревают до 60 °С и далее поступают, как указано в п. 4.3.1.

Аликвотная часть раствора, взятая на измерение, для каждой точки градуировочного графика составляет 10 см^3.

В качестве раствора сравнения используют раствор, не содержащий кремния.

Градуировочный график строится из расчета его массовой доли в аликвотной части раствора.

4.4. Обработка результатов

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

$$X_1 = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 100}{m},$$

где m_1 — масса кремния в анализируемой пробе, найденная по градуировочному графику, г;

m_2 — масса кремния в растворе контрольного опыта, найденная по градуировочному графику, г;

m — масса навески, соответствующая аликвотной части раствора, г.

4.4.2. Расхождения результатов трех параллельных определений не должны превышать значений допускаемых расхождений d (d — показатель сходимости), вычисленных по формуле

$$d = 0{,}002+0{,}08X,$$

где X — массовая доля кремния в сплаве, %.

4.4.3. Расхождения результатов анализа, полученных в двух различных лабораториях, или двух результатов анализа, полученных в одной лаборатории, но при различных условиях, (D — показатель воспроизводимости) не должны превышать значений, вычисленных по формуле

$$D = 0{,}003+0{,}1X,$$

где X — массовая доля кремния в сплаве, %.

4.4.4. Контроль точности результатов анализа проводят по Государственным стандартным образцам жаропрочных (хромистых) бронз или методом добавок в соответствии с ГОСТ 25086—87.

Разд.4. **(Введен дополнительно, Изм. № 2).**

gost.e-ecolog.ru