

НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ
ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
И КОТЕЛЬНЫХ

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

РД 34.17.414—95

М 1995

НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ
ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
И КОТЕЛЬНЫХ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
ПО ХИМИЧЕСКОМУ
И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ
ФАЗОВОМУ АНАЛИЗУ
МЕТАЛЛА ЭНЕРГОСБОРУДОВАНИЯ
ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

РД 34.17.414- 95

М 1995

РАЗРАБЕТАНЫ Всероссийским дважды ордена Трудового Красного
Знамени теплотехническим научно-исследовательским
институтом (АОСТ "ВТИ")

ИСПОЛНИТЕЛИ Т.А.Мещерякова

УТВЕРЖДЕНЫ Департаментом науки и техники РАС "ЕЭС России"

"11" сентября 1995 г.

Первый заместитель начальника

А.П.Берсенев

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

ОТРАСЛЕВОЙ РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

РД 34.Г7.4Г4-95

ПО ХИМИЧЕСКОМУ И

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОМУ

ФАЗОВОМУ АНАЛИЗАМ

Взамен РД 34.Г7.4Г4-83

МЕТАЛЛА ЭНЕРГООБОРУДОВАНИЯ

ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

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 легированных 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

© АССТ "ЭТИ" 1995 г.

Настоящий отраслевой руководящий документ не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения РАС "ЭС 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.

1 ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ПОДГОТОВКЕ И ПРОВЕДЕНИЮ АНАЛИЗОВ СТАЛИ

1.1 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.

1.2 Для приготовления водных растворов всех реактивов и проведения анализе применяют дистиллированную воду.

1.3 Содержание элемента определяют в 2-х навесках (два определения), взвешенных с точностью до $\pm 0,0002$ г. Определения должны выполняться одним испытателем, на одном и том же оборуд-

повании 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 содержащихся 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

2.1 СТЕПЬ ПРОСВ СТАЛЕЙ ДЛЯ АНАЛИЗА

(по ГОСТ 7565 и ГОСТ 7122)

2.1.1 Подготовка поверхности и отбор проб

Поверхность металла для отбора проб тщательно очищается от окислов и механических загрязнений. Пробы в одинаковом количестве отбирают в нескольких местах по длине или сечению сверлами до 15 мм или специально заточенным резцом. Твердость сверла или резца должна превышать твердость металла, из которого берут пробы, примерно в 1,5 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 избежание попадания в пробу окислов.

Литые или толстостенные детали сверлят по поперечному сечению на расстоянии $1/2$ радиуса для круглых деталей или $1/4$ диаметра для квадратных деталей, из боковых поверхностей - на $1/2$ толщины образца.

Недопустимо попадание на отбираемую пробу масла или охлаждающей эмульсии.

2.1.2 Маркировка и упаковка проб

Для проведения анализа отбирают 20-30 г стружки на чистый лист железа с краями, загнутыми на 8-10 см (использовать бумаж-

ную или деревянную подстилки не допускается) и тщательно перемешивают.

Собранную пробу укладывают в пакет из плотной глянцевой без ворса бумаги (гляда 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^oC с последующим поглощением образующегося диоксида углерода раствором гидроксида 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/дм³ в растворе гидроксида калия (натрия) с массовой концентрацией 400 г/дм³ (для очистки кислорода).

Кислота серная, плотностью 1,84, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³ и разбавленная 4:1.

Калия (натрия) гидроксид, раствор с массовой концентрацией 400 г/дм³ (для заполнения поглотительного сосуда).

Калий двухромовоокислый, 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 .

Загорная 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 $1-1,5 \text{ г}$ плавня.

Для проведения анализа используются фарфоровые лодочки неглазурованные № 1 и № 2. Перед применением их прокаливают в муфельной печи типа СНСЛ или любого другого типа при температуре не ниже 900°C 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 необходимости перед анализом лодочки прокаливают в токе кислорода при рабочей температуре в течение 3-5 мин.

2.2.3 А п п а р а т у р а

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

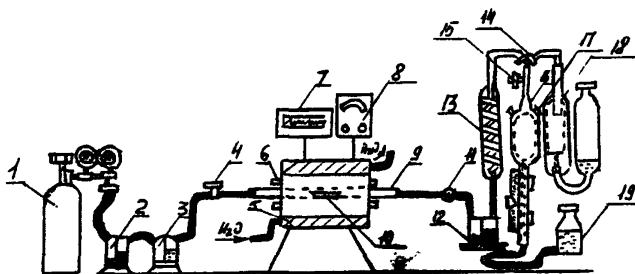


Рисунок I

кислородопровода, снабженного редукционными вентилями для пуска и регулирования тока кислорода I; промывной склянкой Тищенко, наполненной раствором марганцовокислого калия с массовой концентрацией 40 г/дм^3 в растворе гидроксида калия (нагретая) с массовой концентрацией 400 г/дм^3 2; промывной склянкой, наполненной концентрированной серной кислотой для поглощения паров воды 3; стеклянного крана, с помощью которого регулируют скорость тока кислорода 4; грубчатой горизонтальной печи с силикатными нагревателями 5; металлического кожуха, в который заключена печь 6; герморегулятора типа РСР или другого подобного типа 7; регулятора напряжения типа РНС-250-10 или другого подобного типа 8; фарфоровой или огнеупорной муллитокремнеземистой грубки 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 грубки с расширением, запол-

ненной ватой для удержания твердых оксидов, уносимых из печи током кислорода II; промывной склянки с раствором двуххромовокислого калия в серной кислоте I2; газоанализатора ГСУ-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 соединения 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} трубку, все соединения и краны. Для этого по системе пропускают кислород в течение 1-2 мин, затем перекрывают его краном 4, а краном I4 соединяют печь с эвдиомет-

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

Если уровень жидкости в эвдиометре понизившись, покрывается 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. Вагу в расширении стеклянной трубки II меняют по мере загрязнения.

2.2.5 П р о в е д е н и е а н а л и з а

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 1,5%. Содержание углерода в количестве 1,5-2,0% определяют эвдиометром со шкалой, рассчитанной до 4% (в отсутствии такой бюретки можно пользоваться эвдиометром со шкалой до 1,5%, соответственно уменьшив при этом массу навески образца).

Перед началом работы через фарфоровую трубку 9, нагретую до температуры 1250-1350°C, 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 побелости не допускается), предварительно промытую этиловым спиртом или ацетоном и высушенную, помещают в лодочку 10, прибивают сверху равномерным слоем 1-1,5 г плавня. Лодочку 10 с помощью специального крышка закрывают по направлению движения кислорода в наиболее накалившую часть трубки 9, которую сразу же закрывают резиновой пробкой. Через 10-20 с начинают пропускать кислород через склянки 2 и 3 со скоростью пропускания 0,2-0,4 $\text{дл}^3/\text{мин}$. 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 негоревших 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 10 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 1-1,5 ч температуру газа в эвдиометре и атмосферное давление. В полученный результат вводят поправку на температуру и атмосферное давление в соответствии с таблицей, приведенной в приложении к описанию газоанализатора.

2.2.3 Расчет результатов анализа

Содержание углерода (C) в процентах вычисляют по формуле

$$C = \frac{a \cdot k}{m_{\text{чел}}} \quad (1)$$

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

k - поправочный коэффициент на температуру и атмосферное давление (из таблиц);

$m_{\text{чел}}$ - масса навески исследуемого образца, г.

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

$$C = \frac{(a - a_1) \cdot k}{m_{\text{чел}}} \quad (2)$$

где a_1 - показание шкалы эвдиометра, соответствующее процентному содержанию углерода в плаве.

2.3 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМА УГЛЕРОДА

(кулонометрический метод по
ГОСТ 22536.1)

2.3.1 Сущность метода

Метод основан на сжигании навески стали в токе кислорода при 1250–1350⁰С с последующим поглощением образовавшегося диоксида углерода поглотительным раствором с определенным начальным значением рН и последующем измерении на установке для кулонометрического титрования, необходимого для восстановления исходного значения рН 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.

Свянец гранулированный.

Шлаки – 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 мулитокремнеземистые

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

Лодочки фарфоровые неглазурованные № 1 или № 2 (см. п. 2.2.2).

2.3.3 А п п а р а т у р а

Кулонометрическая установка типа АН 7529, АН 756С со всеми принадлежностями (кулонометр, поглотительные сосуды, рН-метр, корректор массы) или любого другого типа, обеспечивающая необходимую точность результатов анализа.

Горизонтальная трубчатая печь любого типа, обеспечивающая нагрев до температуры 1400°C.

2.3.4 П о д г о т о в к а к а н а л и з у

Прибор подготавливают к работе в соответствии с инструкцией и проводят настройку анализатора, которая включает следующие операции, выполняемые последовательно: 1) 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 22536.1)

2.4.1 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 (1:1, 1:2, 1:3) азотной кислоты, в которой растворяются карбиды. При раст-

ворении 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 Р е а к т и в ы

Кислота азотная, разбавленная 1:2.

Кислота фтористоводородная, плотностью 1,12.

Кислота соляная, плотностью 1,19.

Асбест мелковолоконистый.

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 прокалывают при температуре 800-850°C в течение 0,5-1,0 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 см³ в 50 см³ 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 приливает раствор фтористоводородной кислоты по 0,5 см³ на 1 г навески и кипятят 8–10 мин для образования растворимой кремнефтористоводородной кислоты. Содержимое стакана разбавляют горячей водой до 100 см³.

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 12345)

2.5.1 Сущность метода

При сжигании навески стали с плавнем в токе кислорода при температуре не ниже 1250–1300°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 10 г/дм³; для приготовления 100 г раствора – 1 г крахмала растворяют в 20 см³ воды, вливают в 80 см³ кипящей воды, кипятят 5 мин и охлаждают.

Йод кристаллический; для приготовления титрованного раствора 1,9845 г иода взвешивают в стаканчике с притертой пробкой, пересыпают в колбу, содержащую 15 г иодистого калия и 60 см³ воды, колбу закрывают притертой пробкой. После растворения иода раствор переливают в склянку из темного стекла, разбавляют водой до 5 дм³ 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 йода (T) в граммах в кубическом сантиметре вычисляют по формуле

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

где C - содержание серы в стандартном образце, %;

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

V - объем раствора йода, помещенного на титрование, см³.

Раствор йода можно приготовить из 0,01-нормального фиксояла йода. Для этого содержимое ампулы растворяют в 1 дм³ воды, отбирают 330 см³ раствора и разбавляют его до 1 дм³ водой. Раствор йода следует хранить в плотно закрытой темной банке. Титр раствора йода 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 А п п а р а т у р а

Установка для определения серы методом сжигания (рисунк 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/дм³, склянка 3 - сухим хлористым кальцием, поверх которого имеется прослойка из стеклянной ваты, а на ней слой натрнной извести); крана 4 для регулирования скорости поступления кислорода в рубчатую печь 5 с силиковыми стержнями, допускающими нагрев до температуры не ниже 1450°С; фарфо-

ровой неглазурированной трубки 6 внутренним диаметром 20–22 мм, концы которой должны выступать из печи на 160 мм (трубку перед работой прокачивают при температуре 1250–1300°C 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 бюретка 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°C закрывают трубку с обеих сторон пробками, в которые вставлены стеклянные трубки с резиновыми шлангами, наливают в поглотительный аппарат 70–75 см³ воды и 5 см³ 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.

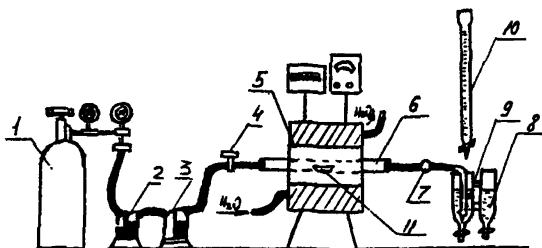


Рисунок 2

2.5.5 Проведение анализа

Навеску стали (или стандартного образца) массой 0,5–1 г помещают в фарфоровую лодочку II, покрывают сверху равномерным слоем плавни 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 бюреткой 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 дм³/мин. Смесь газов, поступающая из печи в поглотительный сосуд, обезжелезывает 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 1 мин.

Лодочку II вынимают из печи, и выливают раствор из поглотительного сосуда. При полном выгорании плав равномерно расположен по дну лодочки плотной массой, коричневого 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

$$S = \frac{VT100}{m_{исл}}, \quad (4)$$

где V - объем раствора иода, израсходованного на титрование, см³;

T - титр раствора иода, г/см³;

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

Примечания: 1. Занижённые 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 Сущность метода

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 Реактивы

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/дм³.

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 см³ в 50 см³ 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 см³ соляной кислоты пл. 1,19, нагревают, прибавляют 100 см³ горячей дистиллированной воды и снова нагревают в течение 10 мин при температуре 50–70°C 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°C. 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 см³ 10%-ной фтористоводородной кислоты. Содержание тигля осторожно выпаривают досуха. Сухой остаток прокаливают при температуре 1000–1050°C. Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

2.6.4 Расчет результатов анализа

Содержание кремния (S_i) в процентах определяют по формуле

$$S_i = \frac{(A-B) \cdot 0,4674 \cdot 100}{m_{\text{чсл}}}, \quad (5)$$

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

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

$C, 4674$ – коэффициент пересчета диоксида кремния на кремний;

$m_{\text{чсл}}$ – навеска исследуемого образца, г.

Примечание. В присутствии вольфрама осадок прокаливает при температуре не выше 800°C 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 глюкозой в присутствии сернокислой меди. Молибденовая синь представляет собой сложное соединение и дает возможность определять кремний в высоколегированных

сталих 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 Р е а к т и в ы

Кислота серная, разбавленная 1:8.

Кислота азотная, пл. 1,4.

Аммоний молибденовокислый, перекристаллизованный из спирта, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 4 г/дм³ в серной кислоте, разбавленной 1:3.

Тиомочевина, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

2.7.3 П р о в е д е н и е а н а л и з а

Навеску стали (сгружку) массой 0,1-0,2 г растворяют в 15 см³ серной кислоты (1:8) в конической колбе вместимостью 100 см³. 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 см³, доводят до метки водой.

На анализ отбирают по 5-10 см³ прозрачного раствора (если сталь содержит вольфрам или ниобий, отфильтровывают часть раствора) в мерную колбу вместимостью 100 см³ прибавляют 10 см³ раствора молибденовокислого аммония, перемешивают и до полного развития желтой окраски раствору дают отстояться 15 мин. Затем

добавляют 10 см³ раствора сернокислой меди, перемешивают, добавляют 5 см³ раствора тиомочевны, 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 реагентами, 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 (S_i) в процентах

$$S_i = \frac{c \cdot D_{исл} \cdot m_{ст}}{D_{ст} \cdot m_{исл}}, \quad (6)$$

где c — содержание кремния в стандартном образце, %;

$D_{исл}$ — оптическая плотность исследуемого раствора;

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

$m_{ст}$ — навеска стандартного образца, соответствующая aliquотной части, г;

$m_{исл}$ — навеска исследуемого образца, соответствующая aliquотной части, г.

При одинаковых навесках стандартного и исследуемого образцов, взятых для анализа, $m_{ст}$ и $m_{исл}$ 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 тиомочевинной в присутствии сернокислой меди до синего комплексного соединения.

2.8.2 Реактивы

Азотная кислота, разбавленная 1:1.

Соляная кислота, пл. I, I9 и пл. I, I05.

Калий марганцовокислый, раствор с массовой концентрацией 40 г/дм³.

Натрий азотистокислый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Аммиак водный, разбавленный 1:1.

Аммоний молибденовокислый, перекристаллизованный, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Восстановительная смесь: 150 см³ раствора сернокислой меди с массовой концентрацией 10 г/дм³ смешивают с 700 см³ раствора тиомочевинны с массовой концентрацией 80 г/дм³. 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 см³ горячей азотной кислоты (1:1) в стакане вместимостью 200 см³. После растворения навески прибавляют по каплям раствор марганцевокислого 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 см³ соляной кислоты (пл. 1,19) и опять выпаривают досуха. Затем приливают 15 см³ соляной кислоты (пл. 1,19), растворяют при нагревании соли, прибавляют 20–30 см³ воды, охлаждают и отфильтровывают раствор от кремниевой кислоты в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают раствор до метки и перемешивают.

На анализ отбирают 10 см³ раствора в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 15 см³ 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 см³ в избыток. Затем прибавляют 10 см³ восстановительной смеси (раствор обесцвечивается), через 1–2 мин прибавляют 10 см³ раствора соляной кислоты (пл. 1,105) и по каплям, непрерывно перемешивая, 8 см³ 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 кюветках 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.

2.3.4 Расчет результатов анализа

Содержание фосфора (Р) в процентах вычисляют по формуле

$$P = \frac{c \cdot D_{исл}}{D_{ст}} \quad (7)$$

где С - содержание фосфора в стандартном образце, %;

$D_{исл}$ - 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 молибдамом аммония желтую фосфорномолибденовую гетерополиоксислоту. 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 Р е а к т и в ы

Смесь кислот: 3 части соляной кислоты пл. I, I9 и 1 часть азотной кислоты, пл. I, 4.

Кислота фтористоводородная, пл. I, I2.

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/дм³ в растворе серной кислоты с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Перекись водорода, раствор с массовой концентрацией 30 г/дм³.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Тиамоочевина, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Аммоний молибденовокислый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

2.9.3 П р о в е д е н и е а н а л и з а

Навеску стали (сгруппку) массой 1 г растворяют в 30 см³ смеси кислот в конической колбе вместимостью 250 см³. 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 см³ 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 см³ фтористоводородной кислоты, перемешивают 10 с; приливают еще 2 см³ фтористоводородную кислоту, перемешивают 10 с; приливают 5 см³ 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 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Часть раствора фильтруют через двойной фильтр "синяя лента" и отбирают 10 см³ раствора в мерную колбу вместимостью 50 см³. Прибавляют 1 см³ 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 см³. Затем добавляют 1 см³ раствора сернокислой меди, 10 см³ раствора тиомочевинны и по каплям, непрерывно перемешивая, 4 см³ молибденовокислого аммония.

Ровно через 17 мин разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным или оранжевым светофильтром в кюветках 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 тиомочевинны работают не более, чем с шестью колбами, т.к. в присутствии раствора сернокислой меди при длительном стоянии раствора 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

$$P = \frac{C \cdot D_{исл.}}{D_{ст.}} \quad (8)$$

где С - содержание фосфора в стандартном образце, %;

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

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

2.10 СПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В СТАЛЯХ С СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА МЕНЕЕ 2% И КОБАЛЬТА МЕНЕЕ 0,1%

(по ГОСТ 22536.6)

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.

2.10.2 Р е а к т и в ы

Кислота серная, пл. 1,84, 1:5.

Кислота фосфорная, пл. 1,7.

Кислота азотная, пл. 1,4.

Смесь кислот: к 700 см³ воды осторожно при непрерывном перемешивании приливают 125 см³ серной кислоты, пл. 1,84, после охлаждения - 175 см³ фосфорной кислоты пл. 1,7.

Серебро азотнокислое, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³.

Аммиак водный, разбавленный 1:1.

Аммоний надсернистый (персульфат), раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³.

Оксид цинка, суспензия, 150 г/дм³.

Натрий серноватистокислый, раствор с массовой концентрацией 1,24 г/дм³. Приготовление: 1,24 г натрия серноватистокислого (гипосульфата натрия) растворяют в 1 дм³ свежeproкипяченной 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 марганцовой кислоты титрование следует вести медленно, титрованный раствор прибавлять по каплям и хорошо перемешивать. Титр раствора (Т) в граммах в кубическом сантиметре вычисляют по формуле

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

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 .

2.10.3 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 10-15 мин, разбавляют 60-70 см^3 горячей воды, приливают 10 см^3 раствора азотнокислого серебра, 20 см^3 раствора персульфата аммония, быстро нагревают до кипения и кипятят 0,5-1,0 мин; раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет. Колбу снимают с плиты, раствору дают отстояться 2-3 мин для окончания процесса окисления марганца в марганцевую кислоту, затем быстро охлаждают в проточной воде до температуры 15-18°C. Схлажденный раствор титруют тиосульфатом натрия до полного исчезновения фиолетово-красной окраски.

2.10.4 Расчет результатов анализа

Содержание (M_{Mn}) в процентах определяют по формуле

$$M_{Mn} = \frac{V \cdot T \cdot 100}{M_{исл.}}, \quad (10)$$

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

T - титр раствора тиосульфата натрия, $\text{г}/\text{см}^3$;

$M_{\text{нм}}$ - навеска исследуемого образца, г.

2.II ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА В СТАЛЯХ С СОДЕРЖАНИЕМ ХРОМА БОЛЕЕ 2% (по ГОСТ 12348 .)

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 1:5 и умеренно нагревают до растворения навески. Приливают по каплям азотную кислоту пл. 1,4 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 гидроксидов 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. Собирают аликвотную часть фильтрата, соответствующую навеске стали массой 0,2 г, переносят в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 30 см³ смеси кислот (см. п. 2.10.2), разбавляют 60-70 см³ горячей воды и заканчивают определение, как в п. 2.10.3.

2.11.4 Расчет результатов

Анализ 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 марганцевой кислоты хлористым натрием хромовую кислоту титруют раствором соли Мора. В качестве индикатора применяют фенилантрапиловую кислоту.

2.12.2 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 160 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 надсернистый (персульфат), раствор с массовой концентрацией 200 г/дм^3 .

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

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

Приготовление 100 см^3 раствора: $0,2 \text{ г}$ растворяют при нагревании в 100 см^3 воды, содержащей $0,2 \text{ г}$ углекислого безводного натрия.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора), раствор с массовой концентрацией эквивалента $0,02 \text{ моль/дм}^3$.
Приготовление: 8 г соли Мора растворяют в $200-300 \text{ см}^3$ воды, прибавляют 50 см^3 раствора серной кислоты пл. I, 84, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1 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

$$T = \frac{C \cdot M_{\text{кр}}}{V \cdot 100} \quad (II)$$

где C - содержание хрома в стандартном образце, %;

$M_{\text{кр}}$ - навеска стандартного образца, г;

V - объем раствора соли Мора, помещенного на титрование хромовой кислоты, см³.

2.12.3 Проведение анализа

Для определения содержания хрома в стали берут следующие навески:

1,0-0,5 г при содержании хрома 0,2-0,5%;

0,5-0,2 г то же 0,6-2,0%;

0,2-0,1 г "- 2,1-10%;

0,1 г "- более 10%.

Взятую навеску помещают в коническую колбу вместимостью 250-750 см³ и растворяют при нагревании в 40 см³ смеси кислот. Раствор окисляют тремя-пятью каплями азотной кислоты пл. 1,4 и кипятят до полного разрушения карбидов и удаления оксидов азота. Приливают 100 см³ горячей воды, 20 см³ раствора азотнокислого серебра, 40 см³ 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 продолжается в течение 5-10 мин. Для разрушения марганцевой кислоты приливают 5 см³ раствора хлористого натрия и кипятят до полного восстановления марганцевой 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 (C_x) в процентах вычисляют по формуле

$$C_x = \frac{V \cdot T \cdot 100}{M_{исл}} , \quad (12)$$

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

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

$M_{исл}$ - навеска исследуемого образца, $г$.

2.13 СПРЕДЕЛЕНИЕ 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 марганцевой кислоты служит признаком полного окисления хрома. После разрушения марганцевой кислоты хлористым натрием хромовую кислоту восстанавливают раствором соли Мора и избыток соли Мора

оттитровывают раствором марганцовокислого калия.

2.13.2 Р е а к т и в ы

Смесь кислот: к 760 см³ воды осторожно при непрерывном перемешивании приливают 160 см³ серной кислоты пл. 1,84, охлаждают - 80 см³ фосфорной кислоты пл. 1,7 и перемешивают.

Кислота азотная, разбавленная 1:1.

Аммоний надсернистый (персульфат), раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³.

Серебро азотнокислое, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³.

Натрий хлористый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора), раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³: 8 г соли Мора растворяют в 200-300 см³ воды, содержащей 50 см³ серной кислоты пл. 1,84, охлаждают и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают до метки, тщательно перемешивают.

Калий марганцовокислый, раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³: 0,63 г марганцовокислого калия растворяют в 1 дм³ воды в склянке из темного стекла и оставляют отстаиваться в темном месте на 8-10 дней. Стоявшийся раствор переливают сифоном в другую склянку из темного стекла так, чтобы осадок оксидов марганца остался на дне первой склянки.

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

250 см³, содержащую 60 мм серной кислоты 5:95, приливают из бюретки 25 см³ раствора соли Мора и титруют раствором марганцовокислого калия до появления слабо-розовой окраски, устойчивой в течение 1 мин. Соотношение между объемами этих растворов (K) вычисляют по формуле

$$K = \frac{V_2}{V_1} \quad (13)$$

где V_2 - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованного на титрование, см³;

V_1 - объем раствора соли Мора, взятого для титрования, см³.

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 (T) в граммах в кубическом сантиметре вычисляют по формуле

$$T = \frac{C \cdot m_{ст}}{(V_1 \cdot K - V_2) \cdot 100} \quad (14)$$

где C - содержание хрома в стандартном образце, %;

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

V_1 - объем раствора соли Мора, взятого для титрования, см³;

K - соотношение раствора марганцовокислого калия и соли Мора;

V_2 - объем раствора марганцовокислого калия, израсходованного на титрование, см³.

2.13.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 0,2-1 г (в зависимости от содержания в ней хрома) растворяют в 40 см³ смеси кислот в конической колбе вместимостью 500 см³. Раствор окисляют азотной кислотой пл. I, 4, кипятят до разрушения карбидов и удаления оксидов азота. Добавляют 200 см³ горячей воды, 20 см³ раствора азотнокислого серебра, 40 см³ раствора надсернического аммония, нагревают до кипения и кипятят 5-10 мин. После небольшого охлаждения приливают 5 см³ 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 см³ 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 5-10 см³. Избыток соли Мора титруют раствором марганцовокислого калия до появления розового оттенка, устойчивого в течение 1 мин, а в присутствии ванадия - в течение 3 мин.

2.13.4 Расчет результатов анализа

Содержание хрома (C_x) в процентах определяют по формуле

$$C_x = \frac{T \cdot (K \cdot V_1 - V_2) \cdot 100}{M_{\text{исл}}}, \quad (15)$$

где T – титр раствора марганцовокислого калия, г/см³, устанавливают по стандартному образцу стали;

K – соотношение растворов марганцовокислого калия и соли Мора;

V_1 – объем раствора соли Мора, взятого для титрования, см³;

V_2 – объем раствора марганцовокислого калия, израсходованного на титрование, см³;

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

П р и м е ч а н и е . Если в стали содержание хрома превышает 5%, для обратного титрования применяют раствор марганцовокислого калия с массовой концентрацией эквивалента $0,05$ моль/дм³ ($1,58$ г марганцовокислого калия в 1 дм³ воды) и раствор соли Мора с массовой концентрацией эквивалента $0,05$ моль/дм³ (20 г соли Мора растворяют в растворе серной кислоты с массовой концентрацией 100 г/дм³).

2.14 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАНАДИЯ ТИТРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

С ФЕНИЛАНТРАНИЛСКОЙ 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 азотистой кислотой нагревом, с последующим титрованием раствором соли Мора в присутствии фенолантраниловой кислоты. Сокончание титрования определяют по исчезновению красно-фиолетовой окраски раствора.

2.14.2 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 см³ воды осторожно при перемешивании добавляют 150 см³ серной кислоты пл. I,84, охлаждают и прибавляют 100 см³ фосфорной кислоты пл. I,7.

Кислота щавелевая, раствор с массовой концентрацией 25 г/дм³.

Кислота фенилантраниловая, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³; 0,2 г растворяют при нагревании в 100 см³ воды, содержащей 0,2 г углекислого безводного натрия.

Соль закиси железа и аммония двойная серноокислая (соль Мора), раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³: 8 г соли Мора растворяют в 300 см³ воды, содержащей 50 см³ серной кислоты пл. I,84, охлаждают и переносят в мерную колбу 1 дм³ доливают до метки и перемешивают.

Калий марганцовокислый, раствор с массовой концентрацией 30 г/дм³.

Кислота фенилантраниловая; 0,2 г растворяют при нагревании в 100 см³ воды, содержащей 0,2 г углекислого натрия.

Соль Мора, 0,02 - нормальный раствор; 8 г соли Мора растворяют в 300 см³ воды, прибавляют 50 см³ серной кислоты пл. I,84 и разбавляют водой до 1 дм³.

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

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

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 фенилантрапиновой 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.

2.14.4 Расчет результатов анализа

Содержание ванадия (V) в процентах вычисляют по формуле

$$V = \frac{T \cdot V \cdot 100}{M_{исл.}}, \quad (17)$$

где T - титр раствора соли Мора, г/см³;

V - объем титрованного раствора соли Мора, израсходованного на титрование, см³;

$M_{исл.}$ - навеска исследуемого образца, г.

2.15 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРТАНЦА, ХРОМА И ВАНАДИЯ ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

2.15.1 Сущность метода

См. пп. 2.10.1; 2.13.1 и 2.14.1.

2.15.2 Реактивы

См. пп. 2.10.2; 2.13.2 и 2.14.2.

2.15.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 1 г растворяют в 40 см³ смеси кислот (см. п. 2.13.2) в конической колбе вместимостью 250-750 см³, прибавляют 1-2 см³ азотной кислоты пл. 1,4 и кипятят до разрушения карбидов и удаления оксидов азота. Добавляют 100 см³ горячей воды, 20 см³ раствора азотнокислого серебра и 40 см³ персульфата аммония. Раствор быстро охлаждают в проточной воде, добавляют 2 см³ фосфорной кислоты пл. 1,7 и оттитровывают марганцевую кислоту титрованным раствором тиосульфата натрия. Для

разложения избытка тиосульфата натрия раствор кипятят и повторяют окисление персульфатом аммония с добавлением раствора азотнокислого серебра. Образовавшуюся марганцовую кислоту разрушают добавлением 5 см³ раствора хлористого натрия при нагревании. После охлаждения оттитровывают хром и ванадий титрованным раствором соли Мора в присутствии индикатора - раствора фенилантрахиновой кислоты (V_1 - объем раствора соли Мора (см³), 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 фенилантрахиновой кислоты и титруют раствором соли Мора, с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³ (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.

2.16 ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(по ГОСТ 12354)

2.16.1 Сущность метода

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

2.16.2 Реактивы

Кислота серная, пл. I,84, I:4.

Кислота азотная, пл. I,4.

Кислота соляная, пл. I,19.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Гидромочевина, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Аммоний роданистый, с массовой концентрацией 250 г/дм³, свежеприготовленный.

Смесь кислот; к 750 см³ воды, осторожно помещивая, добавляют 200 см³ серной кислоты пл. I,84, охлаждают и добавляют 50 см³ соляной кислоты пл. I,19.

2.16.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 0,25 г растворяют при умеренном нагревании в 40-50 см³ серной кислоты I:4 в стакане вместимостью 200 см³, окисляют одновременно каплями азотной кислоты, выпари-

вают до паров серной кислоты и охлаждают. Затем приливают 10-15 см³ воды и снова нагревают до паров серной кислоты. После охлаждения приливают 15-20 см³ воды, омывая ею стенки стакана и, накрыв стакан часовым стеклом, кипятят несколько минут для растворения солей. Охлажденный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки водой и перемешивают. Отбирают аликвотную часть раствора 2-5 см³ - в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 40 см³ смеси кислот, 1 см³ раствора сернистой меди, 10 см³ раствора глюкозы и через 5 мин - 4 см³ раствора роданистого аммония. После прибавления каждого реактива раствор тщательно перемешивают. Через 30 мин окрашенный раствор фотокolorиметрируют 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 (M_o) в процентах вычисляют по формуле

$$M_o = \frac{D_{ис.} \cdot C \cdot M_{ст.}}{D_{ст.} \cdot M_{ис.}}, \quad (18)$$

где M_o - содержание молибдена в исследуемом образце, %;

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

C - содержание молибдена в стандартном образце, %;

$M_{ст.}$ - масса стандартного образца, соответствующая аликвотной части, г;

Def. - оптическая плотность стандартного раствора;

Мис. - навеска исследуемого образца, соответствующая аликвотной части, г.

Расчет можно производить также по градуировочному графику.

2.16.5 Построение градуировочного графика

Стандартный образец массой 1 г с содержанием молибдена 0,5% растворяют в 50 см³ серной кислоты (1:4), дважды упаривают до паров серной кислоты, охлаждают, приливают 20 см³ воды для растворения солей и переводят в мерную колбу вместимостью 250 см³. В десять мерных колбочек вместимостью по 100 см³ вливают из микробюретки аликвотные части стандартного раствора 0,5; 1,0; 1,5...5,0 см³. Далее анализ проводят по п. 2.16.3.

Примечание: 1. При наличии в стали вольфрама для растворения солей прибавляют 10 см³ раствора лимоннокислого аммония двузамещенного с массовой концентрацией 30 г/дм³ и строят градуировочный график с учетом присутствия вольфрама.

2. Содержание вольфрама до 1 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 см³ 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 ДИАНТИПЕРИЛМЕТАНОМ
(по ГОСТ 12356)

2.17.1 Сущность метода

Четырехвалентный титан образует с диантиперилметаном 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/дм³.

Диантиперилметан, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³, свежеприготовленный. Приготовление: 10,0 г диантиперилметана растворяют в 30-40 см³ воды, содержащей 15 см³ серной кислоты пл. 1,84. Раствор фильтруют в мерную колбу вместимостью 1 дм³.

разбавляют водой до метки и перемешивают.

Кислота фосфорная, пл. I,7.

2.17.3 Пр о в е д е н и е а н а л и з а

Навески стали массой 0,5 г при содержании титана 0,1-1,0% помещают в стакан вместимостью 200-250 см³ и растворяют в 25 см³ серной кислоты 1:4. Если проба не растворяется, берут другую навеску и растворяют в 15 см³ смеси кислот. Прибавляют 15 см³ серной кислоты (1:1) и выпаривают раствор до паров серной кислоты.

Раствор переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают. Часть раствора отфильтровывают через два сухих фильтра "белая лента", отбрасывая первые порции фильтрата.

Аликвотную часть раствора, равную 5 см³ при содержании титана 0,5% и 10 см³ при 0,2%, помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, добавляют 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают и оставляют на 5-7 мин до полного восстановления железа и ванадия; прибавляют 10 см³ соляной кислоты (1:1) для разрушения окрашенного соединения титана с аскорбиновой кислотой и 25 см³ раствора диангиперилметана, доливают до метки водой и перемешивают. Оптическую плотность полученного раствора измеряют через 1 ч на фотоколориметре с синезеленым 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 диангиперилметана.

2.17.4 Расчет результатов анализа

Содержание титана (T_i) в процентах вычисляют по формуле

$$T_i = \frac{C \cdot D_{исл.}}{D_{ст.}} \quad (19)$$

где C - содержание титана в стандартном образце, %;

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

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

2.17.5 Построение градуировочно- го графика

Стандартный образец массой 1 г, близкий по содержанию титана к исследуемым пробам, растворяют, как описано в п. 2.17.3. Из микробюретки берут аликвотные части стандартного раствора, равные 5,0; 6,0...15 см³, переводят в мерные колбы вместимостью по 100 см³, прибавляют 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты. 10 см³ соляной кислоты (1:1), 25 см³ раствора диантиперилметана. Доливают водой до метки, тщательно перемешивают и измеряют оптическую плотность в кюветах рабочей длиной 50 мм с срезанным фильтром.

Примечание. Оставшийся раствор после отбора аликвотной части для определения титана может быть использован для определения марганца, хрома, никеля методами, описанными в пп. 2.11, 2.12, 2.13 и 2.19.

2.18 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
ПРИ ЕГО СОДЕРЖАНИИ В СТАЛИ С, 6-30%
(по ГОСТ 12352)

2.18.1 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.

2.18.2 Реактивы

Кислота соляная, пл. 1:19; 1:1, 1:100.

Кислота азотная, пл. 1,4.

Аммиак водный.

Кислота винная, раствор с массовой концентрацией 25 г/дм³.

Диметилглиоксим, спиртовой раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³. Приготовление: 10 г диметилглиоксима растворяют в 750 см³ спирта, приливают 250 см³ горячей воды и перемешивают (или 10 г диметилглиоксима растворяют в гидроксиде натрия с массовой концентрацией 50 г/дм³ или аммиака водного, разбавленного 1:1).

Метилловый оранжевый, раствор с массовой концентрацией 1 г/дм³.

2.18.3 Проведение анализа

Для определения никеля в стали берут навески:

1 г при содержании никеля до 1,5%;

0,5 г то же 1,5-5,0%;

0,2 г при содержании никеля 5,1-18%;

0,1 г то же более 18%.

Навеску стали (стружку) помещают в коническую колбу вместимостью 750 см³ и растворяют при умеренном нагревании в 30 см³ соляной кислоты (1:1). После растворения стружки осторожно по каплям прибавляют азотную кислоту пл. 1,4 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 1% раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 30 см³ соляной кислоты пл. 1,19 и 100 см³ воды, осадок отфильтровывают на фильтре "белая лента", промывают водой и отбрасывают.

Если сталь содержит не более 1% вольфрама, ниобия и кремния, после выделения бурых паров оксида азота, раствор разбавляют водой до 300 см³, прибавляют 20-30 см³ раствора винной кислоты и осторожно нейтрализуют водным раствором аммиака до слабого запаха. В нагретом до температуры 60°C растворе осаждают никель диметилглиоксимом, прибавляя его в количестве 30-40 см³. 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 (1:1) и собирают в колбу, в которой производилось осаждение; фильтр хорошо промывают горячей водой. Раствор разбавляют водой до 200–300 см³ и повторно прибавляют 20 см³ раствора винной кислоты, нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому до слабо щелочной реакции, приливают 30 см³ раствора диметилглиоксима и аммиак до его явного запаха. Тщательно перемешивают и дают отстояться в течение 15–20 мин.

Осадок отфильтровывают, промывают 8–10 раз теплой водой и переносят во взвешенный тигель; просушивают при температуре 110–120°C, осторожно озоляют и прокалывают при температуре 800–825°C до постоянной массы.

2.18.4 Расчет результатов анализа

Содержание никеля (Ni) в процентах вычисляют по формуле

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

где A – масса осадка закиси никеля, г;

0,7858 – коэффициент пересчета закиси никеля на никель;

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

2.19 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

(по ГОСТ 12352)

2.19.1 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 музь. Можно отделить никель от мешающих элементов осаднением его диметилглиоксимом с последующим растворением осадка в соляной кислоте и определением никеля фотокolorиметрическим методом.

2.19.2 Р е а к т и в ы

Кислота соляная, 1:1.

Кислота азотная, пл. 1,4; 1:3.

Кислота серная, 1:4.

Сегнетова соль, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³.

Натрия гидроксид, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Персульфат аммония, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Диметилглиоксим, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³, в растворе гидроксида натрия с массовой концентрацией 50 г/дм³.

2.19.3 П р о в е д е н и е а н а л и з а

Навеску стали массой 0,1-0,2 г растворяют при нагревании в 10-25 см³ азотной кислоты (1:3) и кипятят до удаления оксида азота. Сталь, плохо растворимые в азотной кислоте, растворяют в 10-20 см³ соляной кислоты (1:1) с последующим окислением азотной кислотой пл. 1,4. Сталь с большим содержанием хрома (10% и

более) растворяют в серной кислоте 1:4, после полного растворения навески окисляют 5-10 каплями азотной кислоты. Полученный раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют водой до метки.

Для определения никеля в мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают аликвотную часть раствора, содержащую 0,01-0,1-0,2 мг никеля, прибавляют 10 см³ раствора селеновой соли, 10 см³ раствора гидроксида натрия, 10 см³ раствора персульфата аммония и 10 см³ 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 кюветках рабочей длиной 50 мм или 5 мм при содержании никеля соответственно от 0,1 до 10% или от 10 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.

2.19.4 Расчет результатов анализа

Содержание никеля (N_i) в процентах определяют по формуле

$$N_i = \frac{D_{исл.} \cdot C \cdot M_{ст}}{D_{ст.} \cdot M_{исл.}}, \quad (21)$$

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

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

C - содержание никеля в стандартном образце, %;

Мет. - навеска стандартного образца, соответствующая аликвотной части, г;

Иск. - 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 см³ азотной кислоты 1:1, охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 0,5 дм³, доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Отбирают в две мерные колбы вместимостью по 1 дм³ аликвотные вне части: 25 см³ с титром 0,00001 г никеля в 1 см³ для построения градуировочного графика при определении никеля от 0,1 до 15% и 250 см³ с титром 0,0001 г никеля в 1 см³ при определении никеля от 15 до 60%.

В мерные колбочки вместимостью по 100 см³ приливают от 0,5 до 8 см³ стандартного раствора с интервалами в 0,5 см³. 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, окрашен-ного в зеленовато-желтый цвет. Катионы железа, хрома и никеля, мешающие определению, отделяют едким натром.

2.20.2 Р е а к т и в ы

Кислота соляная, пл. I, I9; I:I.

Кислота азотная, пл. I, 4.

Аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³.

Натрия гидроксид, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³.

Титан треххлористый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³ в растворе соляной кислоты, разбавленной I:I. Приготовление: 5 см³ треххлористого титана разбавляют до 100 см³ соляной кислотой I:I или 1 г металлического титана растворяют в 60 см³ соляной кислоты (I:I), раствор переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³ и разбавляют водой до метки.

2.20.3 П р о в е д е н и е а н а л и з а

Навеску стали массой 0,25 г помещают в стакан вместимостью 300 см³ и растворяют в 30 см³ соляной кислоты I:I, окисляют азотной кислотой. Прибавляют 3 см³ серной кислоты пл. I, 84, выпаривают до появления белых паров серной кислоты, охлаждают и прибавляют 50 см³ дистиллированной воды. Растворение солей ведут при нагревании, затем нейтрализуют раствором гидроксида натрия до появления осадка, который растворяют в нескольких каплях серной кислоты I:4, раствор переливают в мерную колбу

емкостью 200 см³, содержащую 30 см³ раствора гидроксида натрия, осторожно перемешивают. Гидроксиды железа, никеля, хрома и титана выпадают в осадок. Раствор охлаждают и разбавляют водой до метки. Отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр, первые порции фильтра отбрасывают.

Затем в мерную колбу емкостью 50 см³ отбирают пипеткой 5-20 см³ фильтра в зависимости от предполагаемого содержания вольфрама, прибавляют 20 см³ соляной кислоты (1:1), охлаждают, прибавляют 2-3 см³ раствора роданида аммония, выдерживают 5 мин и прибавляют пять капель раствора гексхлористого титана до исчезновения окраски комплексного соединения молибдена с роданидом и избыток его пять капель до появления зеленовато-желтой окраски. Доливают до метки соляной кислотой (1:1), 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

$$W = \frac{C \cdot D_{исл.}}{D_{ст.}} \cdot 100, \quad (22)$$

где C - содержание вольфрама в стандартном образце, %;

$D_{исл.}$ - 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 см³ раствора гидроксида натрия, разбавляют дистиллированной водой до 1 дм³ и перемешивают. В мерные колбочки вместимостью по 50 см³ отбирают из микробюретки стандартный раствор вольфрама от 0,2 до 3,0 см³ с интервалом 0,2 см³. Прибавляют по 1 см³ раствора гидроксида 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 ЦИАНОФОРМАЗАНОМ-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/дм³.

Калий пироксерноокислый.

Кислота винная, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³.

Трилон Б, раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³.

Цианформазан-2, раствор с массовой концентрацией 3 г/дм³.

2.21.3 Пр о в е д е н и е а н а л и з а

Навеску стали массой 0,3 г растворяют в 30 см³ смеси кислоты. После полного растворения навески раствор выпаривают досуха и слегка высушивают осадок; добавляют 15 см³ соляной кислоты пл. 1,19 и растворяют осадок при нагревании. Раствор с осадком разбавляют горячей водой температурой 75°C до 200 см³ и нагревают до кипения. Приливают 40 см³ раствора фениларсоновой кислоты для доосаждения ниобия и оставляют на ночь. Выделившийся осадок отфильтровывают на двойной плотный фильтр с бумажной массой и промывают горячей разбавленной 1:25 соляной кислотой. Осадок помещают в гнзель, озоляют, сплавляют с 2-3 г пироксернокислого калия и выдерживают 10 мин при температуре 700°C. Плава выщелачивают в 15-20 см³ раствора винной кислоты.

Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляют водой до метки и перемешивают. Если при выщелачивании в винной кислоте раствор получился мутный, его отфильтровывают.

Для анализа 2 см³ раствора вливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 10 см³ раствора соляной кислоты

(1:10), 1 см³ раствора трилона Б для связывания мешающих определению компонентов, 2 см³ водного раствора цидноформаза-2 и добавляю до метки раствором соляной кислоты (1:10) и перемешиваю.

Раствор нагревают на водяной бане в течение 30 мин при температуре 60°C, охлаждают до комнатной температуры и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным светофильтром в кюветках рабочей длиной 30 мм.

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

2.21.4 Расчет результатов анализа

Содержание ниобия (*Nb*) в процентах вычисляют по формуле

$$Nb = \frac{c \cdot D_{ис.}}{D_{ст.}}, \quad (23)$$

где *c* – содержание ниобия в стандартном образце, %;

D_{ис.} – оптическая плотность исследуемого раствора;

D_{ст.} – оптическая плотность стандартного раствора.

2.21.5 Построение градуировочного графика

Для построения градуировочного графика 0,3 г стандартного образца растворяют в 30 см³ смеси кислот. Для построения графика отбирают аликвотные части 0,5; 1,0...5,0 см³ и проводят через весь ход анализа (см. п. 2.21.3).

2.22 СПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ФОТОКОЛОРИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ (ГОСТ 22536.3)

2.22.1 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, 1:3.

Кислота соляная, пл. 1,19.

Нагрый пирофосфорнокислый, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Аммиак, водный раствор.

Желатина, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм³.

Диэтилдитиокарбамат натрия, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм³.

2.22.3 Проведение анализа

Навеску стали массой 0,25 г растворяют при нагревании в 20 см³ азотной кислоты 1:3. После растворения прибавляют 5 см³ соляной кислоты пл. 1,19 и выпаривают досуха. К сухому осадку прибавляют 15 см³ соляной кислоты пл. 1,19, 10 см³ воды и нагревают до полного растворения осадка. Раствор охлаждают, переливают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки

водой и перемешивают. Затем 10 см³ раствора переносят в другую мерную колбу вместимостью 100 см³, приливают 20 см³ воды, 20 см³ раствора пирофосфата натрия, 10 см³ водного раствора аммиака, 10 см³ раствора желатина, 10 см³ 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 (C_u) в процентах вычисляют по формуле

$$C_u = \frac{C \cdot D_{ис.}}{D_{ст.}}, \quad (24)$$

где C - содержание меди в стандартном образце, %;

$D_{ис.}$ - 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 карбидов 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 окалина), без грубых рыхлос.

3.3 ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОЛЛОИДНЕГО 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. Коллоидную 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 целостности 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 служат пластмасса 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 —

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

Электролиз ведут в фарфоровом стакане или кружке вместимостью 1 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 (хлорным калием, хлористым натрием и другими), располагая охлаждающую смесь вокруг электролитического сосуда. Образец во время электролиза располагают в центре коллоидного 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 $0,02-0,05 \text{ А/см}^2$ площади поверхности образца и 10-15 мин при плотности тока $0,3-0,5 \text{ А/см}^2$. 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 подает 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. Осадки с образцов снимают механическим путем стеклянной палочкой с резиновым наконечником или ультразвуком.

Примечания: 1. Установка для электролитического выделения анодного осадка, методы подготовки образцов для анализа и снятия осадка - одинаковые для всех марок стали.

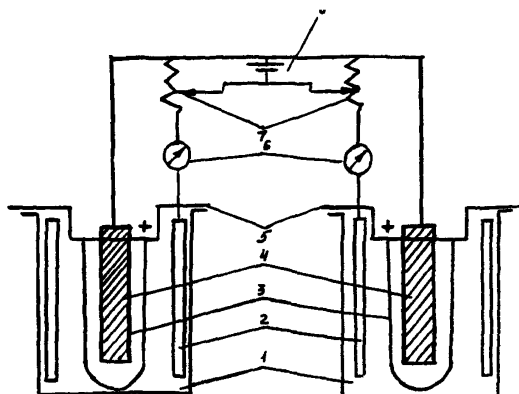
2. Электролитическая установка должна быть снабжена вентиляцией.

3.5 ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ ПЕРЛИТНЫХ СТАЛЕЙ (12МХ, 15ХМ, 12Х1МФ, 15Х1МФ, 20ХМФ)

3.5.1 Условия электролиза

В перлитных сталях в процессе термообработки и эксплуатационного старения образуются фазы типа Me_3C , Me_7C_3 , $Me_{23}C_4$, MeC , Me_2C . Для изолирования фаз из хромомолибденовых и хромомолибденоникелевых сталей применяют электролит следующего состава: 75 г/дм³ хлористого калия, 5 г/дм³ лимонной кислоты; температура электролита - 10-16°C; плотность тока 0,02-0,05 А/см², продолжительность электролиза 2-3 ч.

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



1 - фарфоровый стакан; 2 - катод из нержавеющей стали; 3 - коллоидный мешочек; 4 - исследуемый образец; 5 - стеклянный каркас для коллоидного мешочка; 6 - амперметр; 7 - реостат; 8 - селеновый выпрямитель

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

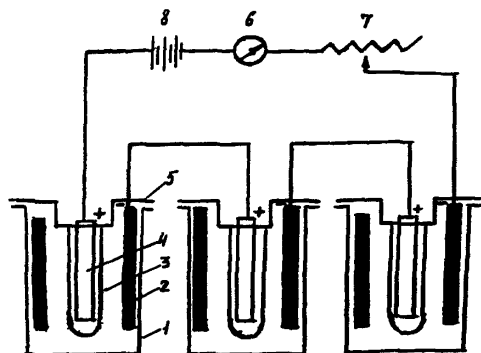


Рисунок 4 - Схема установки для электролитического растворения последовательно соединенных образцов для фазового анализа

(пояснения к рисунку см. рисунок 3).

рования мелко дисперсных фаз и сохранения их в процессе электролиза в осадке необходимо понижать температуру электролита до 0°С.

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 Р е а к т и в ы

Электролит: 75 г/дм³ хлористого калия, 5 г/дм³ лимонной кислоты.

Калий пироксернокислый.

Кислота серная пл. I,84; I:4, I:I.

Кислота фосфорная, пл. I,7.

Кислота азотная, пл. I.4.

Смесь кислот; к 800 см³ воды осторожно при перемешивании прибавляют 120 см³ серной кислоты пл. I,84 и после охлаждения 80 см³ фосфорной кислоты пл. I,7.

Аммиак, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³.

Серебро азотнокислое, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³.

Аммоний надсернокислый, раствор с массовой концентрацией 200 г/дм³.

Натрий хлористый, раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³.

Двойная сернокислая соль закиси железа и аммония (соль Мора), раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³, приготовление см. п. 2.12.2.

Калий марганцовокислый, стандартный раствор с массовой концентрацией эквивалента $C, C2$ моль/дм³.

Кислота фенилантраниловая, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³; приготовление см. п. 2.14.2.

Кислота щавелевая, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³.

Тимочевина, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³, свежеприготовленный.

Аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³, свежеприготовленный.

Натрий серноватистокислый (тиосульфат натрия), раствор с массовой концентрацией $1,24$ г/дм³; приготовление см. п. 2.10.2.

Кислота сульфосалициловая, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

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 11 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°C и сплавляют с 2-3 г пироксернокислого калия. После охлаждения тигель с расплавом помещают в стакан вместимостью 200 см^3 и растворяют расплав в 40 см^3 серной кислоты 1:4 при нагревании. Полученный раствор охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью $100-200\text{ см}^3$, 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

3.5.4.1 Проведение анализа

Аликвотную часть раствора А в количестве $20-40\text{ см}^3$ (в зависимости от содержания хрома) переносят в коническую колбу вместимостью 250 см^3 , прибавляют $40-50\text{ см}^3$ 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 , $15-25\text{ см}^3$ раствора аммония надсернокислого с массовой концентрацией 200 г/дм^3 и

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

К раствору приливают 5 см³ раствора хлористого натрия с массовой концентрацией 50 г/дм³, нагревают до исчезновения окраски марганцовой кислоты и коагуляции осадка хлорида серебра, охлаждают до комнатной температуры, прибавляют из бюретки точное 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 см³. 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 (C_x) в процентах вычисляют по формуле

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

где T – титр раствора марганцовокислого калия, г/см³;

K – соотношение титрованных растворов марганцовокислого калия и соли Мора;

V_2 – объем раствора марганцовокислого калия с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³, израсходованный на титрование избытка соли Мора, см³;

V_1 – объем раствора соли Мора с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³, взятой для титрования, см³;

m – навеска растворенной стали, соответствующая взятой

алжквотной 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 см³ воды, 40 см³ серной кислоты пл. I, 84 охлаждают и прибавляют 40 см³ фосфорной кислоты пл. I, 7.

Серебро азотнокислое, раствор с массовой концентрацией 2 г/дм³.

Дифенилкарбазид, раствор с массовой концентрацией 1,5 г/дм³ в этиловом спирте. Для приготовления 100 г раствора - 0,15 г дифенилкарбазид растворяют в 100 г этилового спирта при нагревании до 40-50°C. Раствор пригоден в течение 1-2 дней.

Аммоний надсернокислый, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Духромовокислый калий, стандартный раствор; 0,1132 г перекристаллизованного и высушенного при температуре 130-150°C двухромовокислого калия растворяют в 200 см³ воды в мерной колбе вместимостью 2 дм³ и доводят до метки водой. В 1 см³ раствора содержится 0,00002 г хрома.

3.5.5.3 Проведение анализа

В мерную колбу вместимостью 100 см³ отбирают пипеткой aliquотную часть раствора - 5-10 см³, прибавляют 10 см³ смеси кислот, 2 см³ раствора азотнокислого серебра с массовой концентрацией 2 г/дм³, 5 см³ раствора аммония надсернохислого с массовой концентрацией 100 г/дм³, 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 см³ раствора в другую мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 40 см³ воды, 10 см³ спиртового раствора дифенилкарбозида с массовой концентрацией 1,5 г/дм³ 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 см³ отбирают из микропипетки стандартный раствор бихромага калия 1; 2; 3...10 см³, приливают 10 см³ смеси кислот (см. п. 2.12.2), 2 см³ раствора азотнокислого серебра с массовой концентрацией 2 г/дм³, 5 см³ раствора аммония надсернохислого с массовой концентрацией 100 г/дм³, 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 см³ раствора в

другие мерные колбы вместимостью по 100 см³, приливают в них по 10 см³ спиртового раствора дифенилкарбазида с массовой концентрацией 1,5 г/дм³, 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 см³, приливают 50 см³ смеси кислот (см. п.3.5.5.2) и 100 см³ воды до общего объема 150 см³. Для окисления ванадия прибавляют по каплям раствор марганцовокислого калия с массовой концентрацией 5 г/дм³ 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 бензилантрахилоновой кислоты с массовой концентрацией 2 г/дм³. Раствор окрашивается в темно-вишневый цвет, его выдерживают 1-2 мин и титруют ванадий раствором соли Мора с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³.

3.5.6.2 Расчет результатов анализа

Содержание ванадия (V) в процентах вычисляют по формуле

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

где T - титр раствора соли Мора, г/см³;

V - объем раствора соли Мора, израсходованного на титро-

ванде, см³;

M - навеска растворенной стали, соответствующая взятой aliquотной части раствора, А, г.

3.5.7 Определение молибдена

Aliquotную часть раствора А в количестве 0,5-10 см³ (в зависимости от содержания молибдена) помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 50 см³ смеси кислот (см. п. 2.16.2), 1 см³ раствора сернокислой меди с массовой концентрацией 10 г/дм³, 10 см³ раствора гиомочевины с массовой концентрацией 100 г/дм³, перемешивают. Через 5 мин прибавляют раствор роданистого аммония с массовой концентрацией 250 г/дм³, 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

Aliquotную часть раствора А в количестве 15-30 см³ помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³, прибавляют 40-50 см³ смеси кислот (см. п. 2.10.2) и 100 см³ воды до

150 см³. Раствор нагревают до кипения, приливают 10 см³ раствора азотнокислого серебра с массовой концентрацией 2 г/дм³, 15-20 см³ раствора надсерникового аммония с массовой концентрацией 200 г/дм³, 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/дм³ 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

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

где *V* - объем титрованного раствора тиосульфата натрия, израсходованного на титрование марганцевой кислоты, см³;

T - титр раствора тиосульфата натрия, г/см³;

m - навеска растворенной стали, соответствующая аликвотной части раствора *A*, 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 см³ переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 20 см³ воды, 10 см³ раствора сульфосалициловой кислоты с массовой концентрацией 100 г/дм³ и 5 см³ раствора аммиака с массовой концентрацией 250 г/дм³, доводят до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность с экраном светофильтра в кювете рабочей длиной 50 мм.

Для холостого опыта берут воду с добавлением всех реактивов.

3.5.9.2 Приготовление тигрованного раствора железа

Спектрально чистое железо в количестве 0,1 г растворяют при нагревании в 30 см³ соляной кислоты 1:1, переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, разбавляют до метки водой и перемешивают. Титр железа равен 0,0001 г/см³.

3.5.9.2 Расчет результатов анализа

Содержание железа (*Fe*) в процентах вычисляют по формуле

$$Fe = \frac{P \cdot V_{\text{ст.}} \cdot D_{\text{ст.}} \cdot 100}{D_{\text{пр.}} \cdot M}, \quad (28)$$

где T - титр стандартного раствора железа, г/см³;

$V_{ст}$ - объем стандартного раствора железа, см³;

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

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

Примечание. Содержание значительных количеств марганца в анодном осадке может вызвать помутнение растворов сульфосалицилата железа; для предотвращения этого в колориметрируемый раствор добавляют 10 см³ раствора солянокислого гидроксилamina с массовой концентрацией 100 г/дм³.

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 обуславливается 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/дм³ хлористого калия, 50 г/дм³ аммония лимоннокислого, 50 см³/дм³ соляной кислоты пл. I,19 при плотности тока

0,3-0,5 А/см² площади поверхности образца.

Для изолирования δ' -фазы на основе Ni_3Re или $Ni_3(AlTi)$ и других аналогичных им фаз применяют электролит следующего состава: 10 г/дм³ лимонной кислоты, 10 г/дм³ аммония сернокислого при плотности тока 0,07 А/см² площади поверхности образца. Установку для электролитического выделения фаз, подготовку образцов для анализа, снятие осадков, озоланье, 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 см³ в смеси соляной и азотной кислот (60 см³ соляной кислоты 1:1 и 5 см³ азотной кислоты 1:1); раствор выпаривают до пастообразного состояния, осадок осторожно подсушивают. К сухому остатку прибавляют 40 см³ соляной кислоты 1:4, нагревают в течение 1 ч, приливают 100 см³ 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 см³ серной кислоты пл. 1,84, выпаривают до появления белых паров серной кислоты, охлаждают, приливают 150 см³ 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 см³, 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. 2.12 или 3.5.4), ванадий – фотоколориметрическим методом с диантиперилметаном (см. п. 2.17), молибден – фотоколориметрическим методом с роданистым аммонием (см. п. 2.16), ниобий – фотоколориметрическим методом (см. п. 2.21).

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 см³ с 20 см³ раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией 100 г/дм³ и выдерживают 20 мин, добавляют 20 см³ раствора лимонной кислоты с массовой концентрацией 200 г/дм³, отфильтровывают и отмывают водой от гидроксида натрия – проба с фенолфталеином.

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

В стакане вместимостью 250–300 см³ плав выщелачивают водой

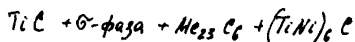
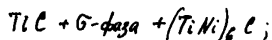
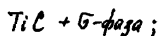
и для отделения вольфрама от сопутствующих элементов нейтрализуют раствором гидроксида натрия с массовой концентрацией 200 г/дм^3 до начала выделения осадка гидроксидов, который растворяют в нескольких каплях серной кислоты пл. I, 84. Прозрачный раствор нагревают и осторожно при постоянном помешивании 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

XI8H12T

В состоянии поставки в стали XI8H12T присутствуют карбиды и нитриды титана - TiC , TiN . Длительное старение или эксплуатация при температуре $500-800^\circ\text{C}$ приводит к образованию в стали α -фазы состава FeC_2 , карбида $Me_{23}C_6$, двойного карбида $(TiNi)_6C$.

В структуре стали XI8H12T наблюдаются следующие комбинации карбидных и интерметаллидных фаз:



Для определения количества и состава фаз используется метод двух электролитов.

Первый электролит - 300 г/дм³ хлористого калия, 50 см³/дм³ соляной кислоты пл. I, I9, 30 г/дм³ лимонной кислоты; плотность тока 0,7 А/см² площади поверхности образца, температура электролита - 0-5°C, продолжительность растворения 10-15 мин. В анодный осадок (I) переходят фазы: TiC , \tilde{C} -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/дм³ лимонной кислоты; плотность тока 0,05-0,08 А/см² площади поверхности образца, температура электролита 18-20°C, продолжительность растворения 1,5-2 ч. В анодный осадок (2) переходят только карбидные фазы. \tilde{C} -фаза не изолируется.

Анализ двух анодных осадков позволит установить количество легирующих элементов в выделенных фазах; количество \tilde{C} -фазы находят по разности содержания хрома и железа в осадках (I) и (2), количество карбида $Me_{23}C_6$ - 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 X18Ni2T или X18Ni1T, определяют: хром - титриметрическим персульфатно-серебряным методом с фенолантрохиновой кислотой (см. п. 2.12); железо - фотокolorиметрическим методом с сульфосалициловой кислотой (см. п. 2.6.9), никель - с диметилглиоксимом (см. п. 2.19); титан - с триэтилперилметаном (см. п. 2.17) или с перекисью водорода.

Для фотоколориметрического метода определения титана с перекисью водорода электролитную часть раствора в количестве 5-10 см³

переносят в мерную колбу вместимостью 50 см³, прибавляют 20 см³ воды, 1 см³ фосфорной кислоты пл. 1,7, 2 см³ перекиси водорода, доводят объем до метки водой, перемешивают. Растворы надтитановой кислоты нестойки во времени. Фотометрируют с синим светофильтром в кюветах рабочей длиной 30 мм. Нуль гальванометра устанавливают по холостой пробе.

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

$$T_i = \frac{D_{исп.} \cdot T \cdot M_{ст.} \cdot 100}{D_{ст.} \cdot M_{исп.}}, \quad (29)$$

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

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

T — титр стандартного раствора, г/см³;

$M_{ст.}$ — навеска стандартного раствора, г;

$M_{исп.}$ — навеска растворенной стали, соответствующая желтой аликвотной части, г.

Стандартный раствор титана готовят из двуокиси титана:

0,1663 г двуокиси титана сплавляют в платиновом тигле с 2–3 г пиросерникозистого калия. Плав выщелачивают в 100 см³ серной кислоты 1:1, переводят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доводят до метки водой, перемешивают.

Титр титана равен 0,1 мг/см³.

В колбы вместимостью по 50 см³ отбирают по 1–3 см³ стандартного раствора титана. Интервал концентрации титана в объеме 50 см³ составляет 0,125; 0,15; 0,175; 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 см⁵ (в зависимости от содержания никеля в анодном осадке) переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, куда добавляют при перемешивании реактивы в следующем порядке:

20 см³ воды;

10 см³ раствора селитровой соли с массовой концентрацией 200 г/дм³;

10 см³ раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией 100 г/дм³;

10 см³ раствора надсернистого аммония с массовой концентрацией 100 г/дм³;

10 см³ раствора диметилглиоксима с массовой концентрацией 10 г/дм³, приготовленного на растворе гидроксида натрия с массовой концентрацией 50 г/дм³.

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 см³. Нуль гальванометра устанавливают по холостой пробе, для этого к аликвотной части раствора А прибавляют последовательно все реактивы, кроме диметилглиоксима, который заменяют 5 см³ раствора гидроксида натрия с массовой концентрацией 100 г/дм³.

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

$$N_i = \frac{D_{\text{исп}} \cdot T \cdot m_{\text{ст}}}{D_{\text{ст}} \cdot m_{\text{исп}}} \cdot 100, \quad (36)$$

где $D_{исл}$ - оптическая плотность исследуемого раствора;
 $D_{ст}$ - оптическая плотность стандартного раствора;
 T - титр стандартного раствора никеля, г/см³;
 $M_{ст}$ - навеска стандартного раствора, соответствующая али-
квотной части, г;
 $M_{л}$ - навеска растворенной стали, соответствующая взятой
аликвотной части, г.

Стандартный раствор никеля готовят следующим образом:

0,1 г металлического никеля высокой чистоты растворяют в 20 см³
соляной кислоты 1:4, прибавляют три-пять капель азотной кисло-
ты пл. 1,40. Раствор кипятят до удаления оксидов азота, охлаж-
дают и переносят в мерную колбу вместимостью 1 дм³, доливают
водой до метки, перемешивают; 1 см³ такого раствора содержит
0,0001 г никеля. Содержание никеля можно также определять по
калибровочному графику. Для его построения в мерные колбы вме-
стимостью до 100 см³ приливают из микробюретки 0,5; 1,0;
1,5...8,0 см³ стандартного раствора, содержащего 0,0001 г ни-
келя в 1 см³.

В каждую колбу при перемешивании прибавляют реактивы,
указанные в ходе анализа. Через 5 мин растворы в колбах долива-
ют до метки водой, перемешивают и колориметрируют с синим эле-
ментальным фильтром в кюветах рабочей длиной 30 мм.

П р и м е ч а н и е . 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/дм³ до полного осветления раствора.

3.8 ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СТАЛЕЙ I2XIM6 И I5XIM16 МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ

3.8.1 Реактивы и приспособления

Кислота серная, 1:6.

Кислота лимонная, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Смесь кислот; 750 см³ воды и 200 см³ серной кислоты пл. I,84 охлаждають, прибавляют 50 см³ соляной кислоты пл. I,19.

Медь сернокислая, раствор с массовой концентрацией 20 г/дм³.

Тюмоочевина, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³.

Калий или аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией 250 г/дм³.

Калий пироксерноокислый.

Шабер.

Магнит для сбора стружки.

Пробирки для отбора проб емкостью по 20 см³.

Химические стаканы вместимостью по 50 см³.

Воронки диаметром 30 мм.

Фильтры "синяя лента".

Колбы мерные вместимостью 25 см³, 50 см³ и 100 см³.

Тигли фарфоровые № 5.

3.8.2 Сбор пробы для анализа

С анализируемого участка отбирают пробу стали в виде стружки. Предварительно шлифовальной машинкой зачищают исследуемое место размером 100x40 мм, обезжиривают спиртом или эфиром.

Шабром 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 см³ в 20 см³ 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/дм³ и снова водой.

Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель № 5, сжигают в муфельной печи при температуре 500–600°C и сплавляют с 1–2 г пиросульфата калия. При полном сплавлении осадка плав становится прозрачным. Плав выщелачивают водой и переводят в мерную колбу вместимостью 25 см³. Аликвотную часть раствора от 1 до 15 см³ (в зависимости от содержания молибдена в карбидном осадке) переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, прибавляют 40 см³ смеси кислот, 2 см³ раствора сернистой меди с массовой концентрацией 20 г/дм³, 10 см³ раствора глюкомы с массовой концентрацией 100 г/дм³ и через 2–3 мин 4 см³ раствора роданистого аммония с массовой концентрацией 250 г/дм³. Через 30 мин измеряют оптическую плотность гока 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 aliquотную 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 (стружка) растворяют в 20 см³ азотной кислоты 1:4, охлажденной до температуры 10–15°C. 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, озолят и сплавляют с пироксерническим калием; плав выщелачивают в 20 см³ серной кислоты 1:4. Содержание хрома определяют персульфатно-серебряным методом из всей навески. Этот метод пригоден для определения хрома в стали марки 12Х1МФ. Из стали марки 15Х1М1Ф 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 Сбросец, поступающий в лабораторию на анализ, регистрируется в книге учета отдельно на химический и физико-химический фазовый анализ по форме (таблица 1).

(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, приложено 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, %
1	2	3	4
Углерод, гра- фит	Газообъемный, ку- лонометрический	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	Фотоколориметри- ческий	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, фотоколориметри- ческий	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	Фотоколориметри- ческий	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

1	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 0,02 до 0,15	0,015
		св. 0,15 до 0,3	0,02
		св. 0,3 до 0,5	0,03
Никель	Гравиметрический ²	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 ²	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

1	2	3	4
Ниобий	Фотоколориметри- ческий	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	Фотоколориметри- ческий	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

СОСТАВЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ
ИЗЪЕМЛЕНИЯ ФАЗ ИЗ СТАЛЕЙ С КАРБИДНЫМ
И ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ УПРЧЧЕНИЯМИ

Состав электролита	Режим элект- ролиза		Класс стали	Изолируемые фазы
	Плот- ность, г/см ³	Темпе- ратура электро- лиза, °С		
1	2	3	4	5
Калий хлористый, рас- твор с массовой концент- рацией 75 г/дм ³ ; кисло- та лимонная с массовой концентрацией 50 г/дм ³	0,02- 0,05	от -5 до 0	Углеродистая, низколегиро- ванная, пер- литная и марганцевая	Me ₂ C, Me ₇ C ₃ , Me ₂₃ C ₆ , MeC
Калий бромистый, рас- твор с массовой концент- рацией эквивалента 0,2 моль/дм ³ ; натрий лимоннокислый, раствор с массовой концентра- цией эквивалента 0,5 моль/дм ³ ; аскорбиновая кислота с массовой кон- центрацией 5 г/дм ³	-	-	Низколегиро- ванная, углеродистая	Me ₂ C, Me ₇ C ₃ , Fe
Натрий лимоннокислый, раствор с массовой концентрацией 50-100 г/дм ³ ; калий хлористый для иодистый, раствор с массовой концентра- цией 20 г/дм ³	-	-	Сталь, содер- жащая менее 5% хрома	Карбиды, нитриды, интерметал- лиды
Натрий лимоннокислый, раствор с массовой кон- центрацией 50 г/дм ³ ; калий бромистый, р-р с массовой концентра- цией 12 г/дм ³ ; дибензил- сульфоксид, р-р с мас-	-	-	Графитосодер- жащая, угле- родистая и легированные чугуны	Карбиды, нитриды, графит, окислы, сульфиды

I	2	3	4	5
---	---	---	---	---

совой концентрацией 0,25 г/дм³; калий йодистый, раствор с массовой концентрацией 6 г/дм³; натрий фтористый, раствор с массовой концентрацией 1,1 г/дм³

Аммоний хлористый, раствор с массовой концентрацией 300 г/дм³; сахара, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³

Железо-алюминий-кремний-углерод E-фаза Fe₃AlC₂

Аммоний роданистый, раствор с массовой концентрацией 10 г/дм³; магний уксуснокислый, раствор с массовой концентрацией 5 г/дм³

0,02 -5+ +10

9P23FC8M K-фаза (Fe, Mn)₃AlC₂

Калий хлористый, раствор с массовой концентрацией 75 г/дм³; кислота соляная, раствор с массовой концентрацией эквивалента 0,02 моль/дм³; глицерин, раствор с массовой концентрацией 100 г/дм³

0,01 -5+-3

Аустенитная высокомарганцовистая Fe₃C, Me₂Cr₃

Кислота соляная, раствор с объемной концентрацией 20 см³/дм³; глицерин, спиртовой раствор с массовой концентрацией 50 г/дм³

0,05 -

Низколегированная марганцовистая δ (c,n), δ c δ -феррит

Калий хлористый, раствор с массовой концентрацией 75 г/дм³; глиомочевина, раствор с массовой концентрацией 2-3 г/дм³; кислота соляная, раствор с объемной концентрацией 50-500 см³/дм³

0,02 +20

Мартенситная с 12% O₂, аустенитная с карбидным упрочнением Me₂Cr₃, Me₂(c,n), Me₂C, Me₂Cr₃, Me₂C₂, Me(c,n), Me₂Me¹, Me₂C

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% С _ε , аустенитная с карбидным упрочнением	MeC, Me ₂ C ₃ , Me ₂ C, G, Me(C,N), Me ₂ Me
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 ₂ C ₃ , Me ₂ C, Me ₂₃ C ₆ , Ni ₃ Be, Me ₂ B ₂
Кислота соляная, спиртовой раствор с объемной концентрацией 50 см ³ /дм ³	0,02- 0,10	+20	Высоколегированная: мартенситная с 12% С _ε , штамповая, мартенсито-старящая, аустенитная с карбидным упрочнением	Me ₂₃ C ₆ , Me ₇ C ₃ , Me ₂ C, Me ₂ (C,N), MeC, Me ₂ Me ^o , G, X, 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 ₂ C, Me(C,N), Me ₂₃ C ₆ , G, X
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 коррозионно-стойкая	Me ₂₃ C ₆ , MeC, Me(C,N), Me ₇ C ₃ , Me ₂ Me ^o , G

I	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 C, Me ₇ C ₃ , Me ₂₃ C ₆ , Ti B ₂ , Me ₂ Me ⁰ , G, Me ₇ W ₆ , X, Me ₃ B ₂ , Z
Соляная кислота, раствор с объемной концентрацией 30-100 см ³ /дм ³	0,02- 0,05	20	Высборезушая	Me C, Me ₂₃ C ₆ , Me C
Легкий 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	-I+ -I8	Высборезушая	Me C, Me ₇ C ₃ , Me ₆ C, 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 коррозионно-стойкая	Me C, Me (C, H), Me ₂₃ C ₆ , G, Me ⁰ Me ⁰
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 хромоникель-титановая с интерметаллидным упрочнением	Ni ₃ Al, Ni ₃ (Al, Ti) β-Ni ₃ Ti, Ni ₃ Nb, Me C, 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	С, С1- С, С8	+5+ +2С	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	С, С1- С, С3	+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	С, С5	+2С	Аустенитная хромоникельтитановая с интерметаллидным упрочнением	<i>Ni₃Al, Me₇C₃, Ni₃(Al, Ti), MeC, Me₂C, Me₂₃C₆</i>
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	С, С1- С, С5	+С+ +1С	То же	<i>Ni₃(Al, Ti), Ni₃Ti, MeC, Me₂₃C₆</i>

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.

Стол с амортизаторами для аналитических весов или полка на кронштейнах, смонтированных 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 КЭК-2.

Муфельная лабораторная электропечь типа СНСЛ.

Трубчатая печь с карбуродовыми нагревателями и терморегулятором.

Аппарат для газообъемного определения углерода газоанализатор ГОУ-1.

Экспресс-анализатор на углерод типа АН-7529.

Штабеты лабораторные (школьные).

Сушильный шкаф типа СНСЛ.

Аппарат для перегонки воды 795АА-1.

Холодильник бытовой.

Электроплиты с закрытой спиралью и регулятором температуры нагрева.

Выпрямители БСА-6А, БСА-4А и др.
Амперметры на I-3 А и на IC-30 А.
Реостаты.
Центрифуга ЦНН-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 металлы наплавленные. Методы отбора проб для определения химического состава	2.I
ГОСТ 7565-81	Чугун, сталь и сплавы. Метод отбора проб для химического состава	2.I
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.II
ГОСТ 12349-83	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения вольфрама	2.20
ГОСТ 12350-78	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения хрома	2.I3
ГОСТ 12351-81	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения ванадия	2.I4

1	2	3
ГОСТ 12352-81	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения никеля	2.18, 2.19
ГОСТ 12354-81	Стали легированные и высоколегированные. Методы определения молибдена	2.16
ГОСТ 12356-81	Стали легированные и высоколегированные. Метод определения титана	2.17
ГОСТ 22536.1-88	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	2.10
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.
1. Общие требования к подготовке и проведению химического и физико-химического фазового анализов сталей	4
2. Химический анализ сталей	6
2.1. Сбор проб сталей для выполнения химического анализа	6
2.2. Определение общего углерода	7
2.3. Определение общего углерода кулонометрическим методом	14
2.4. Определение свободного углерода	16
2.5. Определение серы йодометрическим методом	19
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	31
2.10. Определение марганца в сталях с содержанием хрома менее 2% и кобальта менее 0,1%	34
2.11. Определение марганца в сталях с содержанием хрома более 2%	37
2.12. Определение хрома в сталях, не содержащих ванадия	38
2.13. Определение хрома в сталях, содержащих ванадий	41
2.14. Определение ванадия с бензилантрахиноновой кислотой	45
2.15. Определение марганца, хрома и ванадия из одной навески	48
2.16. Определение молибдена фотоколориметрическим методом	50

2.17. Определение титана фотокolorиметрическим методом с диангидриперилметаном	53
2.18. Определение никеля при его содержании в стали 0,6-30%	56
2.19. Определение никеля фотокolorиметрическим методом	58
2.20. Определение вольфрама фотокolorиметрическим методом	61
2.21. Определение ниобия фотокolorиметрическим методом с цианформазаном-2	64
2.22. Определение меди фотокolorиметрическим методом	67
3. Фазовый анализ энергетических сталей	68
3.1. Общие положения	68
3.2. Подготовка образцов для фазового анализа	69
3.3. Изготовление коллоидного мешочка	70
3.4. Электролитический метод фазового анализа с изготовлением специального образца	70
3.5. Фазовый анализ перлитных сталей (12МХ, 15ХМ, 12ХМФ, 15ХМ1Ф, 20ХМФ)	72
3.6. Фазовый анализ аустенитных сталей (ЭИ257, ЭИ695, ЭИ756 и др.)	84
3.7. Дифференцированный фазовый анализ стали X18Ni2T	87
3.8. Фазовый анализ сталей 12ХМФ и 15ХМ1Ф 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 карбиджак 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.