

СТАЛИ ЛЕГИРОВАННЫЕ И ВЫСОКОЛЕГИРОВАННЫЕ

Методы определения кремния

Alloyed and high-alloyed steels.
Methods of silicon determination**ГОСТ****12346—78*****(СТ СЭВ 484—77)**

Взамен

ГОСТ 12346—66,**кроме общих указаний**

ОКСТУ 0809

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 23 ноября 1978 г. № 3081 срок введения установлен

с 01.01.80

Проверен в 1984 г. Постановлением Госстандарта от 15.08.84 № 2877 срок действия продлен

до 01.01.90**Несоблюдение стандарта преследуется по закону**

Настоящий стандарт устанавливает фотометрический метод определения кремния (при массовой доле кремния от 0,05 до 0,80%), гравиметрический метод определения кремния (при массовой доле кремния от 0,2 до 6,0 %).

Стандарт полностью соответствует СТ СЭВ 484—77.
(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1. Общие требования к методам анализа—по ГОСТ 20560—81.

2. ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ (0,05—0,80 %)**2.1. Сущность метода**

Метод основан на образовании желтого кремнемолибденового комплекса в солянокислом растворе, восстановлении этого соединения аскорбиновой кислотой до кремнемолибденовой сини и измерения оптической плотности окрашенного раствора.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

★

* Переиздание март 1986 г. с Изменениями № 1, 2, утвержденными в августе 1980 г., августе 1984 г. (ИУС 11—80; 11—84)

ИЗМ № 3 (ИУС 8—88)

Мешающее влияние фосфорномолибденового комплекса устраняется добавлением щавелевой кислоты. Мышьяково-молибденовый комплекс образуется только при температуре кипения раствора.

Метод применим при определении кремния в сталях, содержащих менее 3% вольфрама и 2% ниобия.

2.2. Аппаратура и реактивы

Спектрофотометр типа СФ-16 или фотоэлектроколориметр.

Кислота соляная по ГОСТ 3118—77 или по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1, 1:3, 1:50.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77 или по ГОСТ 11125—84.

Кислота серная по ГОСТ 4204—77 или по ГОСТ 14262—78, разбавленная 4:5 или 1:1.

Кислота фтористоводородная (плавиковая) по ГОСТ 10484—78.

Кислота щавелевая по ГОСТ 22180—76, 8%-ный раствор.

Кислота аскорбиновая, 2%-ный раствор; готовят непосредственно перед употреблением.

Железо карбонильное особой чистоты.

Аммоний молибденовокислый по ГОСТ 3765—78, 5%-ный раствор, приготовленный из перекристаллизованного реактива.

Перекристаллизация молибденовокислого аммония. 250 г реактива растворяют в 400 см³ воды при нагревании до 70—80°C. Осторожно добавляют аммиак до явного запаха. Раствор фильтруют через фильтр «синяя лента», охлаждают до 20—25°C и приливают при перемешивании 300 см³ этилового спирта. Осадку дают отстояться 1 ч и отфильтровывают его на фильтр «белая лента», помещенный в воронку Бюхнера, пользуясь водоструйным насосом. Осадок промывают 2—3 раза этиловым спиртом и высушивают на воздухе.

Спирт этиловый по ГОСТ 18300—72.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79, х.ч.

Допускается применение реактива при содержании кремния не более 0,003%.

Калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332—76.

Двуокись кремния по ГОСТ 9428—73.

Натрий кремнекислый, стандартные растворы А и Б.

Приготовление раствора А. 0,2139 г двуокиси кремния, прокаленной до постоянной массы при 1000—1100°C, помещают в платиновый тигель, прибавляют 2 г углекислого натрия или углекислого калия-натрия, перемешивают, закрывают крышкой и сплавляют при 1000—1100°C. Тигель охлаждают, ополаскивают снаружи водой, помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 50—60 см³ воды и нагревают до полного растворения плава.

Раствор кремнекислого натрия фильтруют в мерную колбу вместимостью 500 см³, фильтр промывают 3—5 раз горячей водой

и отбрасывают. Раствор в колбе охлаждают, доливают до метки водой и перемешивают. Раствор кремнекислого натрия хранят в полиэтиленовой или кварцевой посуде; 1 см³ раствора А содержит 0,0002 г кремния.

Определение массовой концентрации стандартного раствора А.

Солянокислотный метод. 50 см³ раствора А помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и приливают 20—25 см³ соляной кислоты 1:1. Раствор в стакане выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5—7 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха.

Сухой остаток нагревают 1 ч при 130—140°C. Приливают 8—10 см³ соляной кислоты и нагревают 3—5 мин; приливают 80—100 см³ горячей воды, стакан накрывают часовым стеклом и раствор нагревают до кипения. Кремниевую кислоту отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы. Осадок промывают 3—5 раз горячей соляной кислотой 1:20 и еще 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат и промывную жидкость переносят в стакан, в котором проводили первое осаждение кремниевой кислоты, и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5—7 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают 1 ч при 130—140°C. К сухому остатку приливают 8—10 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин, приливают 80—100 см³ горячей воды, нагревают до растворения солей и затем почти до кипения. Кремниевую кислоту отфильтровывают на фильтр «белая лента», с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы. Осадок промывают 3—5 раз горячей соляной кислотой 1:20 и 2—3 раза горячей водой. Фильтры с основным и дополнительно выделенным осадками помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 1000—1100°C.

Тигель с осадком охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 3—4 капли серной кислоты 1:1, 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и, не давая раствору кипеть, осторожно выпаривают содержимое тигля досуха. Остаток в тигле прокаливают при 1000—1100°C, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

В обоих случаях осадок в тигле прокаливают до постоянной массы.

Сернокислотный метод. 50 см³ раствора А помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 25—30 см³ серной кислоты 1:2, нагревают до появления ее паров, нагревают еще 3—5 мин, после чего охлаждают. Осторожно прибавляют 10 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин и охлаждают. При перемешивании прибавляют небольшими порциями 80—100 см³ горячей воды. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают раствор почти до кипения.

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы. Осадок на фильтре промывают 3—5 раз горячей соляной кислотой 1:20 и 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют. Фильтрат и промывную жидкость переносят в стакан, в котором производили первое осаждение кремниевой кислоты, нагревают до появления паров серной кислоты, нагревают еще 3—5 мин, после чего охлаждают. Прибавляют 10 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин и осторожно, при перемешивании приливают небольшими порциями 80—100 см³ горячей воды.

Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают раствор почти до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы, промывают 3—5 раз горячей соляной кислотой 1:20 и еще 2—3 раза горячей водой. Фильтры с основным и дополнительно выделенным осадками помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют.

Осадок прокаливают при 1000—1100°С. После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 3—4 капли серной кислоты 1:1, 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и, не давая раствору кипеть, осторожно выпаривают досуха. Остаток в тигле прокаливают при 1000—1100°С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

В обоих случаях осадок в тигле прокаливают до постоянной массы.

Массовую концентрацию кремния, г, содержащегося в 1 см³ раствора кремнекислого натрия (T) вычисляют по формуле

$$T = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0,4674}{50}$$

где m_1 —масса тигля с осадком двуокиси кремния, г;

m_2 —масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_3 —масса тигля с осадком в контрольном анализе, г;

m_4 —масса тигля с остатком в контрольном анализе после обработки фтористоводородной кислотой, г;

0,4674—коэффициент пересчета двуокиси кремния на кремний;

50—объем стандартного раствора А, взятого для анализа, см³.

Раствор А готовят перед употреблением. 10 см³ стандартного раствора А помещают в мерную колбу вместимостью 100 см³, доливают до метки водой и перемешивают.

1 см³ раствора Б содержит примерно 0,00002 г кремния.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.3. Проведение анализа

0,1 г стали помещают в стакан вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты 1:3 и нагревают, не допуская кипения раствора, 3—5 мин. Приливают 1 см³ азотной кислоты и продол-

жают нагревание до полного растворения навески. Затем приливают 10 см³ воды и кипятят 2—3 мин до удаления окислов азота.

Раствор фильтруют через фильтр «белая лента» в мерную колбу вместимостью 100 см³ и промывают осадок на фильтре 3—4 раза небольшими порциями горячей воды.

Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаляют при 900—1000°C. После охлаждения в эксикаторе содержимое тигля сплавляют с 0,5 г улекислого натрия при 1000—1100°C.

Тигель с плавом охлаждают, ополаскивают внешние стенки тигля водой и помещают в стакан вместимостью 200 см³. Плавы выщелачивают в 20—25 см³ воды при нагревании. Раствор охлаждают и присоединяют к основному фильтрату; доливают до метки водой и перемешивают. Полученный раствор фильтруют через сухой фильтр «белая лента» в коническую колбу вместимостью 150—200 см³, отбрасывая первые порции раствора, предварительно ополоснув ими колбу.

В две мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 20 см³ раствора, если в стали содержится 0,05—0,40% кремния, или по 10 см³ раствора и по 1 см³ соляной кислоты 1:3, если в стали содержится 0,40—0,80% кремния. В колбы приливают по 50 см³ воды и в одну из них добавляют 10 см³ раствора молибденовокислого аммония. Раствор второй колбы используют в качестве раствора сравнения. Появление осадка или легкой опалесценции при добавлении молибденовокислого аммония свидетельствует о рН 1,3—1,5, необходимом для образования кремнемолибденового комплекса.

Через 15 мин после добавления раствора молибденовокислого аммония приливают в указанном порядке: по 5 см³ серной кислоты 4:5, по 5 см³ 8%-ного раствора щавелевой кислоты и по 5 см³ 2%-ного раствора аскорбиновой кислоты. После добавления каждого реактива растворы перемешивают. Растворы доливают водой до метки, перемешивают и выдерживают в течение 30 мин при (20±4)°C.

Величину оптической плотности растворов измеряют на спектрофотометре при $\lambda=810$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм или на фотоэлектроколориметре при $\lambda=(630\pm 10)$ нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

Количество кремния в миллиграммах с учетом поправки контрольного опыта определяют по градуировочному графику.

2.3.1. Построение градуировочного графика

В семь мерных колб или стаканов вместимостью 100 см³ помещают по 0,1 г карбонильного железа, приливают по 10 см³ соляной кислоты 1:3 и нагревают, не допуская кипения раствора, 3—5 мин. Приливают по 1 см³ азотной кислоты и продолжают нагревание до полного растворения железа. Затем приливают по 10 мл воды и кипятят 2—3 мин до удаления окислов азота. Растворы охлаждают.

К растворам приливают определенные количества миллилитров стандартного раствора Б кремнекислого натрия, содержащие 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40 мг кремния. Седьмая мерная колба или стакан служит для проведения контрольного анализа. При растворении навесок в стаканах растворы переносят в мерные колбы вместимостью 100 см³, доливают водой до меток и перемешивают. Полученные растворы фильтруют через сухие фильтры «белая лента» в конические колбы вместимостью 150—200 мл, отбрасывая первые порции раствора, предварительно ополоснув ими колбы.

В две мерные колбы вместимостью 100 см³ помещают по 20 см³ фильтрата, приливают по 50 см³ воды и в одну из них добавляют 10 мл раствора молибденовоокислого аммония. Раствор второй колбы используют в качестве раствора сравнения. Появление осадка или легкой опалесценции при добавлении молибденовоокислого аммония свидетельствует о рН 1,3—1,5, необходимом для образования кремнемолибденового комплекса.

Через 15 мин после добавления раствора молибденовоокислого аммония приливают при перемешивании в указанном порядке: по 5 см³ серной кислоты 4:5, по 5 см³ раствора щавелевой кислоты и по 5 см³ раствора аскорбиновой кислоты. Доливают водой до меток, перемешивают и выдерживают 30 мин при (20±4)°С.

Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре при λ=810 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм или на фотоэлектроколориметре при λ=(630±10) нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 мм.

Из значений оптической плотности анализируемых растворов вычитают значение оптической плотности раствора контрольного опыта.

По найденным значениям оптической плотности и соответствующим им значениям массовых долей кремния строят градуировочный график.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m},$$

где m —масса навески стали, соответствующая аликвотной части раствора, мг;

m_1 —масса кремния, найденная по градуировочному графику, мг.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

2.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 1.

Таблица 1

Массовая доля кремния, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,05 до 0,10	0,01
Св. 0,10 » 0,20	0,02
» 0,20 » 0,50	0,03
» 0,50 » 0,80	0,04

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3. ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ (0,20—6,00 %)

3.1. Сущность метода

Метод основан на выделении кремния в виде полимеризованной кремниевой кислоты из кислого раствора, ее дегидратации и взвешивании полученной двуокиси кремния.

3.2. Реактивы и растворы

Кислота соляная по ГОСТ 14261—77 и разбавленная 1:1, 1:10, 1:50.

Кислота азотная по ГОСТ 4461—77.

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

Кислота фтористоводородная (плавиковая) по ГОСТ 10484—78.

Кислота хлорная.

Аммоний роданистый, по ГОСТ 19522—74, 50 г/дм³; 5 %-ный раствор.

Натрий углекислый безводный по ГОСТ 83—79.

Калий-натрий углекислый безводный по ГОСТ 4332—76.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.3. Проведение анализа

3.3.1. Масса навески и количество кислот, применяемых для ее растворения, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Массовая доля кремния, %	Навеска, г	Количество кислоты, см ³		
		HCl (1:1)	HClO ₄ пл. 1,65	H ₂ SO ₄ (1:4)
От 0,2 до 2	1	40	30	60
Св. 2 » 3	0,5	30	20	40
» 3 » 6	0,25	30	20	40

(Измененная редакция, Изм. № 1).

3.3.2. Определение кремния в сталях, содержащих до 0,5 % титана, до 0,5 % ниобия и до 2 % молибдена, солянокислотным методом

Навеску стали (п. 3.3.1) помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают соляную кислоту и содержимое стакана нагревают 5—7 мин. Затем небольшими порциями приливают 5—7 см³ азотной кислоты и продолжают нагревание до полного разложения навески.

Раствор выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5—7 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют еще раз. Сухой остаток нагревают 1 ч при 130—140°C.

К сухому остатку приливают 15—20 см³ соляной кислоты, нагревают в течение 3—5 мин, добавляют 130—150 см³ горячей воды, стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения солей и затем почти до кипения.

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы, промывают горячей соляной кислотой 1:20 до отсутствия в промывной жидкости ионов трехвалентного железа (по реакции с роданистым аммонием) и затем 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат и промывную жидкость переносят в стакан, в котором проводили растворение навески, и выпаривают досуха. Сухой остаток смачивают 5—7 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Эту операцию повторяют еще раз. Сухой остаток нагревают 1 ч при 130—140°C. К сухому остатку приливают 15—20 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин, добавляют 130—150 см³ горячей воды, стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до растворения солей и затем почти до кипения.

Кремниевую кислоту отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы.

Осадок промывают горячей соляной кислотой 1:20 до отсутствия в промывной жидкости ионов трехвалентного железа (по реакции с роданистым аммонием) и затем 2—3 раза горячей водой.

Фильтры с основным и дополнительно выделенным осадками помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 1000—1100°C до постоянной массы.

Если осадок имеет зеленоватую или серую окраску, его смешивают с 10—15-кратным количеством углекислого калия-натрия и сверху помещают слой этого реактива. Тигель накрывают платиновой крышкой и сплавляют его содержимое при 950—1000°C. Охлажденный тигель ополаскивают снаружи водой, помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 50—60 см³ горячей воды и нагревают до выщелачивания плава. Тигель с крышкой извлекают из раствора и ополаскивают водой. В стакан приливают 40 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Стакан охлаждают, приливают 15—20 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают при 130—140°C 1 ч.

Стакан охлаждают, к сухому остатку приливают 10—15 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин и приливают 100—120 см³ горячей воды. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают раствор почти до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы, промывают 6—7 раз горячей соляной кислотой 1:20 и еще 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат и промывную жидкость переносят в стакан, в котором проводили выщелачивание плава, и выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают 1 ч при 130—140°C.

Стакан охлаждают, к сухому остатку приливают 10—15 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин и приливают 100—120 см³ горячей воды. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают раствор почти до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы, промывают 6—7 раз горячей соляной кислотой 1:20, затем 2—3 раза горячей водой.

Фильтры с основным и дополнительно выделенным осадками помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 1000—1100°C до постоянной массы.

После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 3—4 капли серной кислоты 1:1 (при наличии в осадке окислов вольфрама, ниобия и др. добавляют 4—6 капель серной кислоты 1:1), 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и, не давая раствору кипеть, осторожно выпаривают содержимое тигля досуха.

Остаток в тигле прокаливают при 1000—1100°C (если в стали содержится более 0,5 % вольфрама, осадок в тигле прокаливают при 750—800°C), охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

В обоих случаях осадок в тигле прокаливают до постоянной массы.

{Измененная редакция, Изм. № 2}.

3.3.3. Определение кремния в сталях, содержащих до 5 % вольфрама и до 10 % хрома, сернокислотным методом

Навеску стали (п. 3.3.1) помещают в стакан вместимостью 250—300 см³ и приливают серную кислоту, 1:4. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают до полного разложения навески. К раствору приливают небольшими порциями 3—5 см³ азотной кислоты, выпаривают при умеренном нагревании до появления паров серной кислоты и нагревают еще 3—5 мин.

Если навеска не растворяется в серной кислоте, ее растворяют в 30—50 см³ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1. Затем приливают 40—60 см³ серной кислоты 1:4, нагревают до появления ее паров и нагревают еще 3—5 мин.

Стакан охлаждают, прибавляют 10 см³ соляной кислоты и осторожно при перемешивании приливают небольшими порциями 130—150 см³ горячей воды. Стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до растворения солей и затем почти до кипения.

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы. Осадок на фильтре промывают горячей соляной кислотой 1:20 до отсутствия в промывной жидкости ионов трехвалентного железа (по реакции с роданистым аммонием) и 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат и промывную жидкость переносят в стакан, в котором проводили растворение навески, нагревают до появления паров серной кислоты и нагревают еще 3—5 мин.

Стакан охлаждают, прибавляют 10 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин и осторожно при перемешивании приливают небольшими порциями 130—150 см³ воды. Стакан накрывают часовым стеклом, нагревают до растворения солей и затем почти до кипения.

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы, промывают горячей соляной кислотой 1:20 до отсутствия в промывной жидкости ионов трехвалентного железа (по реакции с роданистым аммонием) и 2—3 раза горячей водой.

Фильтры с основным и дополнительно выделенным осадками помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокачивают при 1000—1100°C.

Если осадок двуокиси кремния имеет зеленоватую или серую окраску, его смешивают с 10—15-кратным количеством углекислого калия-натрия и сверху помещают слой этого реактива. Тигель накрывают платиновой крышкой и сплавляют его содержимое при 950—1000°C. Охлажденный тигель ополаскивают снаружи водой, помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 50—60 см³ горячей воды и нагревают до выщелачивания плава. Тигель с крышкой извлекают из раствора и ополаскивают водой. В стакан приливают 40 см³ соляной кислоты и выпаривают досуха. Охлаждают, приливают 15—20 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают при 130—140°C в течение 1 ч. Стакан охлаждают, к сухому остатку приливают 10—15 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин и приливают 100—120 см³ горячей воды. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают раствор почти до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы, промывают 6—7 раз горячей соляной кислотой 1:20 и еще 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат и промывную жидкость переносят в стакан, в котором проводили выщелачивание плава, и выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают 1 ч при 130—140°C. Стакан охлаждают, к сухому остатку приливают 10—15 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин и приливают 100—120 см³ горячей воды; стакан накрывают часовым стеклом и нагревают раствор почти до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы, промывают 6—7 раз горячей соляной кислотой 1:20 и еще 2—3 раза горячей водой. Фильтры с основным и дополнительно выделенным осадками помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 1000—1100°C до постоянной массы.

После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Осадок смачивают 2—3 каплями воды, добавляют 3—4 капли серной кислоты 1:1 (при наличии в осадке окислов вольфрама, ниобия и др. добавляют 4—6 капель серной кислоты 1:1), приливают 3—5 см³ фтористоводородной кислоты и, не давая раствору кипеть, осторожно выпаривают содержимое тигля до удаления паров серной кислоты. Остаток в тигле прокаливают при 1000—1100°C, (если в стали содержится более 0,5% вольфрама, осадок в тигле прокаливают при 750—800°C), охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

В обоих случаях осадок в тигле прокаливают до постоянной массы.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

3.3.4. Определение кремния в сталях, содержащих до 1 % вольфрама, хлорнокислотным методом

Навеску стали (п. 3.3.1) помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 20—30 см³ смеси соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 или 40 см³ смеси соляной кислоты, разбавленной 1:1, и азотной кислоты, разбавленной 3:1, и нагревают до полного разложения навески. Приливают 20—30 см³ хлорной кислоты плотностью 1,65 и нагревают до появления ее паров. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают 15—20 мин.

Раствор охлаждают, осторожно, при перемешивании, приливают 120—130 см³ горячей воды, нагревают до растворения солей и затем почти до кипения.

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы. Осадок промывают горячей соляной кислотой 1:20 до отсутствия в промывной жидкости ионов трехвалентного железа (по реакции с роданистым аммонием) и еще 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат и промывную жидкость переносят в стакан, в котором проводили растворение навески. Раствор выпаривают до появления паров хлорной кислоты и нагревают 15—20 мин. Стакан охлаж-

дают, осторожно, при перемешивании, приливают 120—130 см³ горячей воды, нагревают до растворения солей и затем почти до кипения.

Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы. Осадок на фильтре промывают горячей соляной кислотой 1:20 до отсутствия в промывной жидкости ионов трехвалентного железа (по реакции с роданистым аммонием), затем 2—3 раза горячей водой.

Фильтры с основным и дополнительно выделенным осадками помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 1000—1100°C до постоянной массы.

Если осадок двуокиси кремния имеет зеленоватую или серую окраску, его смешивают с 10—15-кратным количеством углекислого калия-натрия и сверху помещают слой этого реактива. Тигель накрывают платиновой крышкой и сплавляют его содержимое при 950—1000°C. Охлажденный тигель ополаскивают снаружи водой, помещают в стакан вместимостью 250—300 см³, приливают 50—60 см³ горячей воды и нагревают до выщелачивания плава. Тигель с крышкой извлекают из раствора и ополаскивают водой. В стакан приливают 40 см³ соляной кислоты.

Содержимое стакана выпаривают досуха. Охлаждают, приливают 15—20 см³ соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают 1 ч при 130—140°C.

Стакан охлаждают, к сухому остатку приливают 10—15 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин и приливают 100—120 см³ горячей воды. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают его содержимое почти до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы, промывают 6—7 раз горячей соляной кислоты 1:20 и еще 2—3 раза горячей водой. Фильтр с осадком сохраняют.

Фильтрат и промывную жидкость переносят в стакан, в котором проводили выщелачивание плава, и выпаривают досуха. Сухой остаток нагревают 1 ч при 130—140°C.

Стакан охлаждают, к сухому остатку приливают 10—15 см³ соляной кислоты, нагревают 3—5 мин и приливают 100—120 см³ горячей воды. Стакан накрывают часовым стеклом и нагревают раствор почти до кипения. Осадок отфильтровывают на фильтр «белая лента» с добавлением небольшого количества беззольной фильтробумажной массы, промывают 6—7 раз горячей соляной кислотой 1:20 и еще 2—3 раза горячей водой.

Фильтры с основным и дополнительно выделенным осадками помещают в платиновый тигель, высушивают и озоляют. Осадок прокаливают при 1000—1100°C до постоянной массы. После охлаждения в эксикаторе тигель с осадком взвешивают. Осадок сма-

чивают 2—3 каплями воды, добавляют 3—4 капли серной кислоты 1:1 (при наличии в осадке окислов вольфрама, ниобия и др. добавляют 4—6 капель серной кислоты 1:1) приливают 3—5 см³ фтористоводородной кислоты, и не давая раствору кипеть, осторожно выпаривают содержимое тигля до удаления паров серной кислоты. Тигель прокаливают при 1000—1100°C (если в стали содержится более 0,5% вольфрама, осадок в тигле прокаливают при 750—800°C), охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

В обоих случаях осадок прокаливают до постоянной массы.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4. Обработка результатов

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

$$X = \frac{[(m_1 - m_2) - (m_3 - m_4)] \cdot 0,4674 \cdot 100}{m},$$

где m —масса навески, г;

m_1 —масса тигля с осадком двуокси кремния, г;

m_2 —масса тигля с остатком после обработки фтористоводородной кислотой, г;

m_3 —масса тигля с осадком, полученным в контрольном опыте, г;

m_4 —масса тигля с остатком, полученным в контрольном опыте после обработки фтористоводородной кислотой, г;

0,4674—коэффициент пересчета двуокси кремния на кремний.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

3.4.2. Абсолютные допускаемые расхождения между крайними из трех параллельных результатов при доверительной вероятности $P=0,95$ не должны превышать значений, указанных в табл. 3.

Таблица 3

Массовая доля кремния, %	Абсолютные допускаемые расхождения, %
От 0,2 до 0,4	0,03
Св. 0,4 » 1,0	0,04
» 1,0 » 2,0	0,08
» 2,0 » 5,0	0,12
» 5,0 » 6,0	0,18

(Измененная редакция, Изм. № 1).

Изменение № 3 ГОСТ 12346—78 Стали легированные и высоколегированные. Методы определения содержания кремния**Утверждено и введено в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 05.06.89 № 1425**Дата введения 01.01.90

На обложке и первой странице под обозначением стандарта дополнить обозначением: (ИСО 439—82, ИСО 4829/1—86).

По всему тексту стандарта заменить слова: «контрольный анализ» на «контрольный опыт» (пп. 2.2, 2.3.1).

Вводная часть. Заменить значения: «от 0,2 до 6,0 %» на «от 0,1 до 7,0 %»; второй абзац дополнить словами: «стандартам ИСО 439—82, ИСО 4829/1—86».

Пункт 2.1. Первый абзац после слов «в солянокислом растворе» дополнить словами: «(оптимальное значение рН 1,3—1,5)».

Пункт 2.2. Приготовление раствора А. Второй абзац. Заменить слова: «в мерную колбу вместимостью 500 см³» на «в мерную колбу вместимостью 1 дм³», «1 см³ раствора А содержит 0,0002 г кремния» на «1 см³ раствора А содержит 0,0001 г кремния»;

последний абзац. Заменить слова: «1 см³ раствора Б содержит 0,00002 г кремния» на «1 см³ раствора Б содержит 0,00001 г кремния»;

заменить ссылку: ГОСТ 18300—72 на ГОСТ 18300—87.

Пункт 2.3. Первый абзац изложить в новой редакции: «0,1 г стали помещают в стакан или колбу вместимостью 100 см³, приливают 10 см³ соляной кислоты (1:3) и 1 см³ азотной кислоты при массовой доле кремния до 0,40 % или 20 см³ соляной кислоты (1:3) и 1 см³ азотной кислоты при массовой доле кремния 0,40—0,80 %. Накрывают стакан или колбу часовым стеклом и нагревают до растворения навески, не допуская кипения. Приливают 10 см³ воды и кипятят 2—3 мин до удаления окислов азота.

Если сталь не растворяется в указанных кислотах, навеску можно растворять в смеси соляной и азотной кислот (1:1), (3:1) или в смеси азотной и соляной кислот (1:6), (1:8).

(Продолжение см. с. 56)

Количество прибавленной для растворения навески соляной и азотной кислот не должно превышать вышеуказанного»;

четвертый абзац. Заменить слова: «в коническую колбу вместимостью 150—200 см³» на «в коническую колбу вместимостью 100 см³»;

пятый абзац. Исключить слова: «и по 1 см³ соляной кислоты 1:3».

Пункт 2.3.1. Последний абзац изложить в новой редакции: «По найденным значениям оптической плотности и соответствующим значениям массы кремния строят градуировочный график».

Раздел 3. Наименование. Заменить значения: (0,20—6,00 %) на (0,10—7,00 %).

Пункт 3.2. Пятый абзац изложить в новой редакции: «Кислота хлорная плотностью не менее 1,54 г/см³».

Пункт 3.3.1. Таблицу 2 изложить в новой редакции:

Таблица 2

Массовая доля кремния, %	Навеска, г	Количество кислоты, см ³	
		HClO ₄	H ₂ SO ₄ (1:4)
От 0,1 до 0,2	2	30	60
Св. 0,2 > 2	1	30	60
> 2 > 3	0,5	20	40
> 3 > 7	0,25	20	40

Пункт 3.3.2 исключить.

Пункт 3.3.3. Девятый, десятый абзацы исключить.

Пункт 3.3.4. Шестой — одиннадцатый абзацы исключить.

Пункт 3.4.2. Таблица 3. Графа «Массовая доля кремния, %». Заменить значения: 0,2 на 0,1; 6,0 на 7,0.

(ИУС № 8 1989 г.)

В. МЕТАЛЛЫ И МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ

Группа В39

**Изменение № 4 ГОСТ 12346—78 Стали легированные и высоколегированные.
Методы определения кремния**

Утверждено и введено в действие Постановлением Комитета стандартизации
и метрологии СССР от 23.10.91 № 1640

Дата введения 01.03.92

Пункт 1.1. Заменить ссылку: ГОСТ 20560—81 на ГОСТ 28473—90.

Пункты 2.2, 3.2. Заменить слова: «Калий-натрий углекислый безводный» на
«Калий углекислый-натрий углекислый».

Пункты 2.4.2, 3.4.2 изложить в новой редакции: «2.4.2. Нормы точности и
нормативы контроля точности определения массовой доли кремния указаны в
табл. 1.

(Продолжение см. с. 32)

(Продолжение изменения к ГОСТ 12346—78)

Таблица 1

Массовая доля кремния, %	Погрешность результатов анализа Δ , %	Допускаемые расхождения, %			
		двух средних результатов анализа, вы- полненных в различных условиях d_k	двух парал- лельных опреде- лений d_2	трех парал- лельных опреде- лений d_3	результатов анализа стандартного образца от аттестован- ного значе- ния δ
От 0,05 до 0,1 включ.	0,008	0,010	0,008	0,010	0,005
Св. 0,1 » 0,2 »	0,016	0,020	0,016	0,020	0,010
» 0,2 » 0,5 »	0,020	0,030	0,025	0,030	0,015
» 0,5 » 1,0 »	0,03	0,04	0,03	0,04	0,02
» 1,0 » 2,0 »	0,06	0,08	0,07	0,08	0,04
» 2,0 » 5,0 »	0,10	0,12	0,10	0,12	0,06
» 5,0 » 7,0 »	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1

3.4.2. Нормы точности и нормативы контроля точности определения массовой доли кремния указаны в табл. 1».

(ИУС № 1 1992 г.)