

ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ, КРЕМНИЯ И ЖЕЛЕЗА В
АЗОТИРОВАННОМ ФЕРРОСИЛИЦИИ

Ходаковская И.В., Фокина Л.С., Тиунова С.В.
ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия. E-mail: analitik@icrm-ekb.ru

ЗАО «ИСО» с 1963 года выпускает стандартные образцы состава металлургических материалов. Повышенный интерес металлургической промышленности к азотированным ферросплавам, и в частности, к ферросилицию азотированному, стали причиной выпуска стандартного образца состава азотированного ферросилиция [1].

Азотированный ферросилиций имеет ценные эксплуатационные свойства, активно используется в качестве легирующей добавки. Основа азотированного ферросилиция – нитрид кремния, который определяет его физические и химические свойства [2]. Si₃N₄ – единственное химическое соединение кремния с азотом, полученное синтетическим путем (методом СВС) [3,4]. Нитрид кремния – устойчив к воздействию минеральных кислот.

В каталог ЗАО «ИСО» включены СО утвержденного типа ферросилиция Ф1в, ИСО Ф2г, Ф3в, Ф4б [5]. Аттестованные значения элементов в указанных СО приведены в Таблице 1.

Таблица 1
Аттестованные значения массовой доли элементов А и границы абсолютных погрешностей аттестованных значений ±Δ для доверительной вероятности 0,95 в СО ферросилиция

Номер СО		Si	C	Mn	Cr	S	P	Ni	Al	Cu	Ti	Ca	Zn
ГСО 1942 -88П Ф1в	A	24,5	0,499	0,510	0,361	0,0027	0,042	-	0,74	-	0,072	(0,01)	-
	±Δ	0,1	0,007	0,006	0,007	0,0003	0,002	-	0,02	-	0,003	-	-
ГСО 10392 -2014 ИСО Ф2г	A	44,3	0,045	0,302	0,242	0,0024	0,031	-	0,83	-	-	0,032	-
	±Δ	0,1	0,002	0,001	0,005	0,0001	0,001	-	0,01	-	-	0,002	-
ГСО 1376 -92П Ф4б	A	74,1	0,023	0,140	0,119	(0,002)	0,024	0,061	0,076	0,073	0,094	(0,03)	0,0013
	±Δ	0,2	0,001	0,003	0,004	-	0,001	0,001	0,002	0,002	0,003	-	0,0002
ГСО 345 -90П Ф3в	A	77,7	0,049	0,122	0,095	0,0023	0,025	-	1,96	-	0,121	0,40	-
	±Δ	0,2	0,001	0,003	0,004	0,0001	0,001	-	0,03	-	0,005	0,01	-

Примечание: В скобках указаны ориентировочные значения массовой доли элементов

В ферросилиции азотированном, выпущенном АО «Новотроицким заводом хромовых соединений», по ТУ 24.1012.110-37-05762312-2022, содержание азота составляет 23 - 31 %, кремния – не менее 45 %. Выпуск СО азотированного ферросилиция ИСО Ф53 запланирован ЗАО «ИСО» на сентябрь 2024 года.

В таблице 2 представлены сведения о методиках анализа ферросилиция по ГОСТ 13230 и нормативных документов института (НДИ), аттестованных ЗАО «ИСО».

Таблица 2
Обзор методов определения массовой доли титана, алюминия, кремния в ферросилиции

Элемент	ГОСТ/НДИ	Метод анализа	Способ разложения	Массовая доля, %
Титан	ГОСТ 13230.9-93	Фотометрический с диантипирилметаном	Растворение в HF, окисление HNO ₃ в присутствии H ₂ SO ₄ (без доплавления)	0,01 - 0,2
		Атомно-абсорбционный		0,05 - 0,2
	НДИ МХ-0125-98 [6]	Фотометрический с диантипирилметаном	Способ 1 Растворение в HF, окисление HNO ₃ в присутствии H ₂ SO ₄ с доплавлением нерастворимого остатка с K ₂ S ₂ O ₇ .	0,05- 0,2
			Способ 2 Сплавление со смесью Na ₂ CO ₃ и Na ₄ B ₂ O ₇ в соотношении 3:1	
Алюминий	ГОСТ 13230.7-93	Атомно-абсорбционный	Растворение в HF, окисление HNO ₃ в присутствии HClO ₄ , доплавление нерастворимого остатка со смесью K ₂ CO ₃ :H ₃ BO ₃ в соотношении 3:1.	0,05 - 5
		Фотометрический с алюминоном	Растворение в HF, окисление HNO ₃ в присутствии H ₂ SO ₄ . доплавление нерастворимого остатка с K ₂ S ₂ O ₇ .	0,02 - 0,05
		Комплексонометрический с трилоном Б		0,5 - 5
	НДИ МХ-0144-98 [7]	Фотометрический с алюминоном	Способ 1 Растворение в HF, окисление HNO ₃ в присутствии H ₂ SO ₄ или HClO ₄ , доплавление с Na ₂ CO ₃	0,05-1,5
Кремний	ГОСТ 13230.1-93	Гравиметрический сернокислотный (в присутствии желатина или поливинилового спирта) или хлорнокислотный	Сплавление с NaOH или KOH	8 - 95
	НДИ 01.04.182-2019 [8]	Гравиметрический хлорнокислотный	Способ 1 Спекание с Na ₂ CO ₃ и последующее сплавление с H ₂ O ₂ Способ 2 Сплавление со смесью Na ₂ CO ₃ : Na ₄ B ₂ O ₇ в соотношении 2:1	20-80

Примечание. данные по определению железа отсутствуют.

Межгосударственные стандарты (таблица 2) не распространяются на азотированные материалы. Применение кислотного разложения не дает полного растворения пробы, поэтому имеющиеся стандарты не могут быть применены для химического анализа этого материала [10, 11]. Сотрудниками аналитической лаборатории Испытательного аналитического центра (ИЦ) ЗАО «ИСО» проведена методическая работа по выбору способов разложения азотированного ферросилиция, с учетом полученных данных разработаны методики измерений.

СПОСОБЫ РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕРРОСИЛИЦИЯ
АЗОТИРОВАННОГО

Для разработки методик определения титана, алюминия, кремния в ферросилиции азотированном использованы НДИ МХ-0125-98 «Ферросилиций. Определение массовой доли титана. Фотометрический метод», МХ-0144-98 «Ферросилиций. Определение массовой доли алюминия. Фотометрический метод», НДИ 01.04.182-2019 «Ферросилиций. Определение массовой доли кремния. Гравиметрический метод». Методическая работа заключалась в выборе способов разложения материала в связи с повышенным содержанием азота.

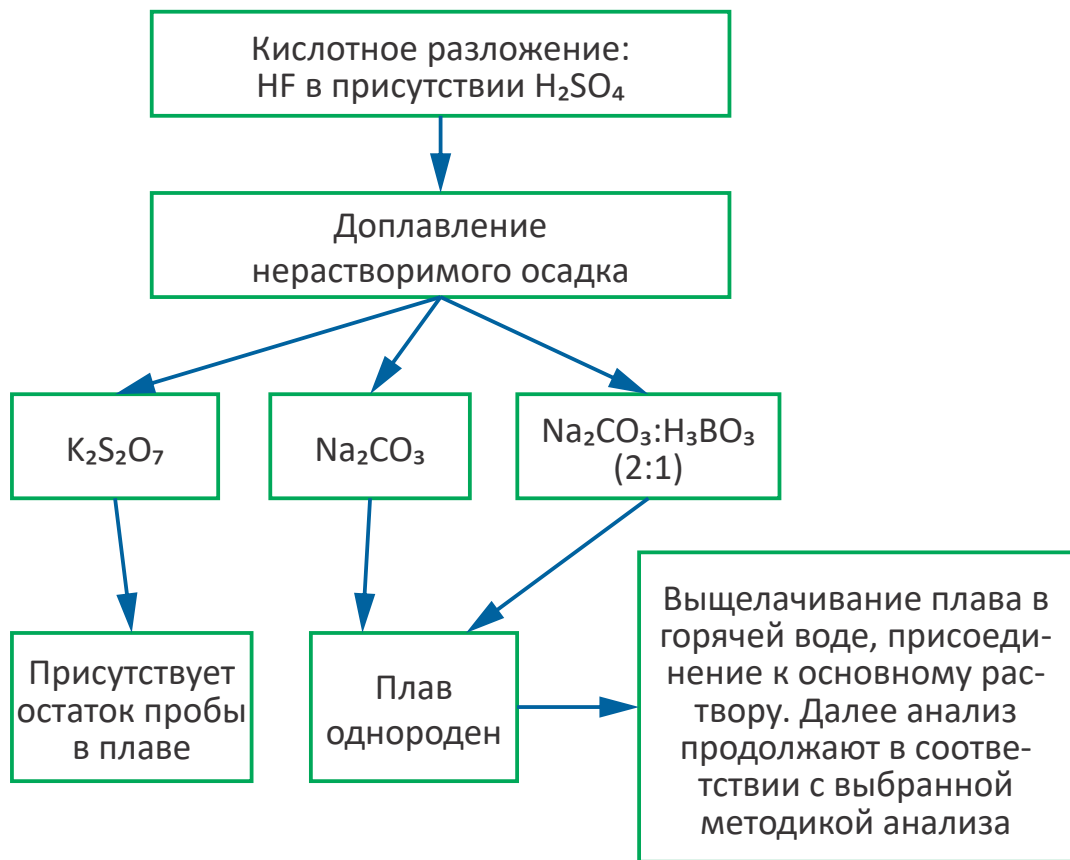


Рис. 1
Кислотное разложение ИСО Ф53

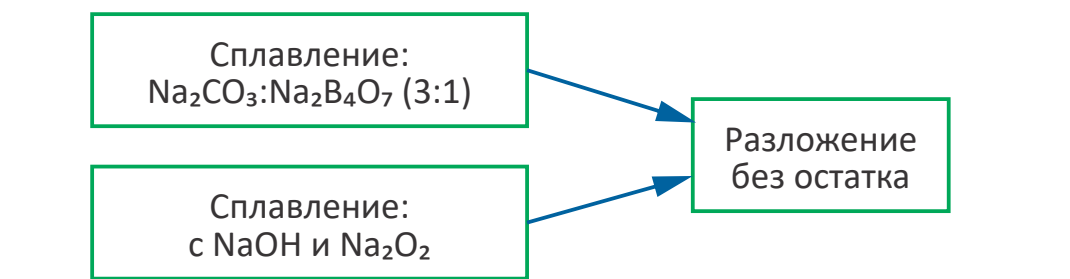


Рис. 2
Разложение ИСО Ф53 методом сплавления

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Ti, Al, Si И Fe

Для определения массовой доли титана и алюминия фотометрическим методом в азотированном ферросилиции валидированы и аттестованы методики измерений НДИ МХ-0125-2023 «Ферросилиций. Ферросилиций азотированный. Определение массовой доли титана. Фотометрический метод», НДИ МХ-0144-2023 «Ферросилиций. Ферросилиций азотированный. Определение массовой доли алюминия. Фотометрический метод» [6,7]. Впервые разработана, валидирована и аттестована методика определения массовой доли железа в азотированном ферросилиции НДИ 01.04.195-2023 титриметрическим методом [9].

В НДИ 01.04.182-2019 на гравиметрический метод определения массовой доли кремния внесены изменения с целью ее распространения на азотированный ферросилиций. Методикой предусмотрен вариант разложения навески путем щелочного сплавления со смесью для сплавления (2 части натрия углекислого и 1 часть натрия тетраборнокислого прокаленного), при выполнении особых условий сплавления [8].

В качестве образцов для оперативного контроля точности выполнения измерений использовали ГСО ферросилиция, выпущенные ЗАО «ИСО» (таблица 1), и СО нитрида ферросилиция 58FZB63108, выпущенный компанией “Well Group Scientific (USA) Ltd.” (табл. 3).

Таблица 3
Аттестованные значения массовой доли элементов А и расширенная неопределенность U0,95(A) в CRM 58A ZB63108

	C	S	P	Ca	Al	Fe	Ti	Si	N	Si3N4
A	0,52	0,019	0,018	0,45	0,72	15,08	0,071	49,67	29,65	74,24
U0,95(A)	0,02	0,005	0,001	0,03	0,04	0,10	0,002	0,14	0,40	1,00

Таблица 4
Разработанные методики для количественного химического анализа ферросилиция азотированного

Элемент	Условия разложения	НДИ	Диапазон измерений, %	Метод количественного анализа
Ti	Кислотное разложение: HF в присутствии H ₂ SO ₄ .	НДИ МХ-0125-2023	0,05-0,5	Фотометрический с диантипирилметаном
	Сплавление: Na ₂ CO ₃ :Na ₂ B ₄ O ₇ (3:1)			
Al	Кислотное разложение: HF в присутствии H ₂ SO ₄ или HClO ₄ , доплавление: Na ₂ CO ₃ .	НДИ-МХ-0144-2023	0,05-1,5	Фотометрический с алюминоном
	Сплавление: Na ₂ CO ₃ :Na ₂ B ₄ O ₇ (2:1)			
Si	Сплавление: Na ₂ CO ₃ :Na ₂ B ₄ O ₇ (2:1)	НДИ 01.04.182-2019	20-80	Гравиметрический
Fe	Кислотное разложение: HF в присутствии H ₂ SO ₄ .	НДИ 01.04.195-2023	10,0-25,0	Титриметрический бихроматный

ВЫВОДЫ

В результате проведенной работы выбраны оптимальные условия разложения азотированного ферросилиция (кислотное растворение с доплавлением и щелочное сплавление). В процессе аттестации СО ферросилиция азотированного разработаны и внесены в реестр методики выполнения измерений для определения титана, алюминия и кремния, предназначенные для контроля качества продукции и установления химического состава стандартных образцов.



ЛИТЕРАТУРА

- Марьина Г.Е., Доронина М.С. Современное состояние аналитического контроля ферросплавов // Аналитика. 2023. Т.13, №2. С. 114-122.
- Зиятдинов М.Х., Шатохин И.М. Перспективы производства и применения СВС-нитрида ферросилиция // Сталь. 2008. №1. С. 26-31.
- Манашев И.Р., Гаврилова Т.Ю., Шатохин И.М., Зиятдинов М.Х. Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Теория и технология металлургического производства. 2019. №4(31). С. 4-12.
- Сердобинцев Ю.П., Харьков М.Ю., Наззал Анан Се. Обзор и анализ применения керамических материалов в различных отраслях промышленности //Современные проблемы науки и образования. Электронный журнал. 2014. №1. <http://science-education.ru/pdf/2014/1/299.pdf>
- Каталог. Стандартные образцы сырья и материалов металлургического производства. <https://icrm-ekb.ru/images/iso/katalog/katalog-16.08.2024.pdf>
- НДИ МХ-0125-2023 Ферросилиций, Ферросилиций азотированный. Определение массовой доли титана. Фотометрический метод
- НДИ-МХ-0144-2023 Ферросилиций, Ферросилиций азотированный. Определение массовой доли алюминия. Фотометрический метод
- НДИ 01.04.182-2019 (с изменением №1) Ферросилиций, Ферросилиций азотированный. Определение массовой доли кремния. Гравиметрический метод
- НДИ 01.04.195-2023 Ферросилиций, Ферросилиций азотированный. Определение массовой доли железа. Титриметрический метод
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.
- Степин В.В., Курбатова В.И., Сташкова Н.В., Федорова Н.Д. Химические и физико-химические методы анализа ферросплавов. М.: Металлургия, 1991. 282 с.