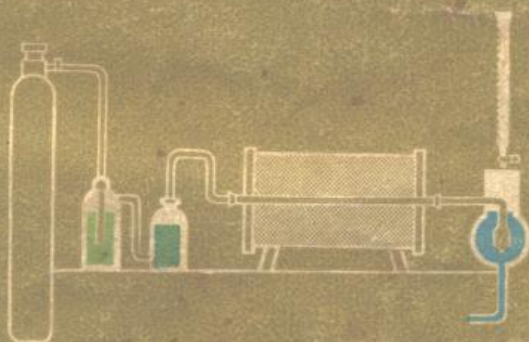


合金钢化学分析



冶金工业出版社

合金鋼化学分析

成文、慧敏、方平、吴晔 编

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书主要介绍合金钢中碳、硫、磷、硅、锰、镍、铬、钨、钼、钒、钛、铝、钴、铌、钽、锆(铪)、稀土元素、铈、铜、铅、砷、锡、铋、锑、锌、化合氮的化学分析方法。此外,在附录部分介绍了不锈钢系统、普通钢系统、铬钢系统、钨钢系统、高速钢系统的快速分析方法;还介绍了常用的pH指示剂及其溶液的配制,铜试剂、铜铁试剂沉淀和萃取金属离子的条件以及一些试剂的萃取和回收方法。

合 金 钢 化 学 分 析

成文、慧敏、方平、吴晔 编

*

冶金工业出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印刷

*

开本小32 印张10 $\frac{1}{2}$ 字数241千字

1973年4月第一版 1973年4月第一次印刷

印数00,001~40,400册

统一书号:15062·3043 定价(科四)0.90元

毛主席语录

路线是个纲，纲举目张。

人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

抓革命，促生产，促工作，促战备。

编者说明

在毛主席“**独立自主、自力更生**”的方针指引下，我国合金钢分析领域取得了很大的成就，积累了丰富的经验。特别是伟大的无产阶级文化大革命以来，彻底批判了刘少奇一类骗子的反革命修正主义路线，我国合金钢分析工作又有了新的进展。

随着我国科学技术的迅速发展，国防以及机械、化工、建筑、交通等许多国民经济部门，对合金钢的质量提出越来越高的要求。合金钢的生产、科研和使用部门广大分析工作者迫切要求提高技术水平和掌握新的方法，尤其是需要提供行之有效的快速而准确的分析方法来鉴定钢的质量，以满足生产需要。为此，我们根据多年来工作中积累的一些经验，参考国外近年来发表的有关资料，编写成《合金钢化学分析》一书，供合金钢分析工作者参考。

在编写本书过程中，力求联系实际，本着少而精的精神，在方法选择上，力求快、准，既考虑到标准分析的要求，又考虑到现场实际日常分析工作的需要。书中对钢中各元素的分析方法作了扼要的叙述，对于重点推荐的方法的原理、分析条件及操作要领作了较详细的阐述，力求适应多种合金钢的分析。

本书初稿于1963年写成，1971年又作了全面的修改、补充。在修改过程中，得到了冶金部钢铁研究院有关领导及许多同志的热诚指导和帮助，并由抚钢审阅，使本书顺利地脱稿，编者在此表示感谢。

30653

I

由于编者水平有限，书中可能有不少缺点错误和不妥之处，希望读者批评指正。

成文、慧敏、方平、吴晔

1971年8月于北京

目 录

第一章 碳	1
§ 1 燃烧—容积法.....	4
§ 2 电导法.....	8
§ 3 非水滴定法	10
第二章 硫	13
§ 1 燃烧—碘量法	15
§ 2 硫酸钡重量法	20
第三章 磷	24
§ 1 酸碱容量法	26
§ 2 正丁醇—三氯甲烷萃取比色法	33
§ 3 氟化钠—氯化亚锡直接比色法	37
§ 4 乙醚—钼蓝萃取比色法	39
第四章 硅	42
§ 1 重量法	43
§ 2 钼蓝比色法	46
§ 3 萃取—比色法	50
第五章 锰	53
§ 1 过硫酸铵容量法	55
§ 2 磷酸—三价锰容量法	61
§ 3 过碘酸盐比色法	64
第六章 镍	68
§ 1 丁二肟重量法	71

§ 2	EDTA 容量法	75
§ 3	丁二肟比色法	77
第七章	铬	82
§ 1	过硫酸铵容量法	85
§ 2	二苯卡巴肼比色法	89
第八章	钨	93
§ 1	酸解重量法	95
§ 2	氯化四苯砷盐—三氯甲烷萃取比色法	100
§ 3	硫氰酸盐直接比色法	104
§ 4	对苯二酚比色法	106
第九章	钼	109
§ 1	安息香二肟重量法	112
§ 2	抗坏血酸—硫氰酸盐直接比色法	115
§ 3	硫氰酸盐—萃取比色法	119
第十章	钒	122
§ 1	容量法	124
§ 2	钼试剂(<i>N</i> -苯甲酰苯基羟胺)萃取比色法	129
第十一章	钛	133
§ 1	二安替比林甲烷比色法	135
§ 2	过氧化氢比色法	138
第十二章	铝	142
§ 1	冰晶石—羟基喹啉重量法	146
§ 2	EDTA 容量法	149
§ 3	铬天菁 S 比色法	152
第十三章	钴	159
§ 1	铁氰化钾电位滴定法	163
§ 2	亚硝基-R 盐法	166

§ 3 1-亚硝基-2-萘酚—苯萃取比色法	170
第十四章 钕	174
§ 1 PAR 比色法	177
§ 2 氯代磺酚 S 比色法	180
§ 3 二甲酚橙比色法	183
第十五章 钽	188
§ 1 孔雀绿—苯萃取比色法	190
§ 2 结晶紫—苯萃取比色法	193
第十六章 铈(铈)	196
§ 1 偶氮胂Ⅲ比色法	199
§ 2 邻苯二酚紫比色法	203
第十七章 稀土元素	206
§ 1 偶氮胂Ⅲ直接比色法	209
§ 2 铜试剂沉淀分离—偶氮胂Ⅲ比色法	210
§ 3 PMBP 萃取—偶氮胂Ⅲ比色法	213
第十八章 铈	217
偶氮胂Ⅲ比色法	220
第十九章 硼	223
§ 1 酸碱滴定容量法	226
§ 2 次甲基蓝—1,2-二氯乙烷萃取比色法	229
第二十章 铜	235
§ 1 碘容量法	237
§ 2 双环己酮草酰二脲(BCO)比色法	240
§ 3 铜试剂(二乙氨基二硫代甲酸钠)—萃取比 色法	242
第二十一章 铅	246
打萨宗—萃取比色法	248

第二十二章 砷	253
钼蓝比色法	255
第二十三章 锡	259
§ 1 邻苯二酚紫比色法	262
§ 2 氧化苏木素比色法	264
第二十四章 铋	267
打萨宗—苯萃取比色法	269
第二十五章 锑	273
结晶紫—甲苯萃取比色法	275
第二十六章 锌	279
锌试剂比色法	281
第二十七章 化合氮	283
§ 1 酸碱容量法	286
§ 2 纳氏试剂比色法	290
附录	292
1. 不锈钢系统快速分析	292
2. 普通钢系统快速分析	294
3. 铬钢系统快速分析	296
4. 钨钢系统快速分析	298
5. 高速钢系统快速分析	300
6. 常用的 pH 指示剂及其溶液的配制	303
7. 酸、氨的百分浓度(克)、当量浓度(N) 及比重(d_4^{20})	305
8. 用二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂)沉 淀金属离子的条件	305
用铜铁试剂沉淀金属离子的条件	306
用二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTG)萃取	

金属离子的条件	307
用铜铁试剂萃取金属离子的条件	309
9. 常用缓冲剂及缓冲的 pH 范围	311
10. 用甲基异丁酮萃取金属碘化物的萃取率	311
用甲基异丁酮萃取硫氰酸盐	311
11. 用乙醚和甲基异丁酮从盐酸溶液中萃取	312
用甲基异丁酮从盐酸溶液中萃取	312
12. 一些试剂的回收方法	313
13. 一九六九年国际原子量表	315

第一章 碳

碳是钢铁中的重要元素，它对钢铁的性能起决定性的作用。由于碳的存在，才能将钢进行热处理，才能调节和改变其机械性能。碳含量高时，脆性和硬度增大，含碳低的钢韧性较好，在决定钢的品级时，往往注意到碳的含量。碳的含量对冶炼过程的掌握也有较大的意义。因此，对碳的测定来说，炉前分析比炉后分析更有意义。

钢中的碳主要以 Fe_3C 状态及合金元素的碳化物状态而存在，例如 Mn_3C 、 Cr_3C_2 、 WC 、 W_2C 、 VC 等，这些统称为化合碳。在铁中碳大部分呈铁的固溶体，如无定形碳、退火碳、结晶形碳或石墨碳等，统称为游离碳。高碳钢经退火处理时也会有部分游离碳析出。

碳化铁不溶于冷的和稀的非氧化性酸（硫酸、盐酸）内，大部分碳化物以黑色或深褐色的沉淀而沉降下来，但这种沉淀在氧化剂甚至于在空气中的氧参与下却很易溶解，受到浓酸（硫酸、盐酸）作用时，碳化铁即被分解而析出不同组成的挥发性碳。

在钢样溶于冷硝酸（1:1）的过程中，碳化物以褐色沉淀而沉降下来，将这种沉淀加热时，即变为溶液，且使溶液呈褐色胶体状。旧的定碳比色法，就是基于这一原理。这种定碳方法的准确性很差，现已被淘汰。

大多数合金元素的碳化物难溶于酸内，为使其完全分解，需采取适当的措施，例如：

1. 在加热的情况下，将钢样用盐酸或硫酸处理，直至金属部分完全溶解，然后小心地加入硝酸使碳化物破坏。

2. 钢样内如含有稳定的碳化物时，在用硝酸氧化以前，先行蒸发至开始析出硫酸烟，而后再加入硝酸。

3. 如钢样中含有极稳定的碳化物，用上述方法不能溶解时，可将钢样用热盐酸或热硝酸处理，然后与高氯酸一起在高氯酸蒸发的温度下（约 200°C ）加热，这时全部碳化物即会分解。

各类钢中含碳量的大致范围如下：

普碳结构钢 $0.06\sim 0.62\%$ ；低合金结构钢 $0.08\sim 0.29\%$ ；易切结构钢 $0.08\sim 0.45\%$ ；优质碳素结构钢 $0.05\sim 0.90\%$ ；合金结构钢 $0.06\sim 0.55\%$ ；弹簧钢 $0.26\sim 0.90\%$ ；滚动轴承钢 $0.95\sim 1.15\%$ ；碳素工具钢 $0.65\sim 1.35\%$ ；合金工具钢 $0.30\sim 2.30\%$ ；高速工具钢 $0.70\sim 1.40\%$ ；耐锈耐酸钢 $0.07\sim 1.0\%$ ；耐热不起皮钢 $0.08\sim 0.50\%$ ；超低碳钢 0.03% 以下。

各种形式的碳的分离方法是很复杂的，因此，在一般实验室中通常是测定碳的总含量。化合碳的含量是由总碳量和游离碳的量之差而求得的。游离碳不和酸起作用，而化合碳溶于酸中，借此性质可分离出游离碳。

测定总碳量的方法虽有很多，但都是首先将试样中的碳，在高温下燃烧生成二氧化碳以后再加以测定的。过去常用的有：以氢氧化钾溶液吸收二氧化碳，从测得二氧化碳的体积来换算成碳的容积定碳法；以氢氧化钡溶液吸收二氧化碳，用醋酸标准溶液滴定过量氢氧化钡的容量法；以碱石棉吸收二氧化碳的重量法。

近十多年来，国内外又成功地创造了一些快速、准确同时又适用于低微量碳的测定方法。其中主要有：

电导法：在盛有氢氧化钠溶液的电导池中，当导入二氧化碳后，电导率即发生变化，由于二氧化碳的浓度改变与电导率的变化成比例关系，因而可在记录仪表上得出碳的含量。

非水滴定法：即在有机溶剂中进行中和滴定。由于二氧化碳在水中是一种很弱的酸(碳酸)，其电离常数小于 10^{-7} ，因而不能直接进行酸碱滴定。但如导入有机溶剂(非水介质)中时，则二氧化碳的酸性却大为增加，从而可进行通常的酸碱滴定。本法最适于少量碳的测定。

电弧定碳法：与上述所有的方法不同之处在于，本法在试样燃烧部分不用碳硅棒管式炉(平卧或立式)，燃烧系统是在一密闭的容器内进行的。容器的上下端为电极，一极为铜管(氧气由此管导入)，另一极为铜坩埚(试样和助熔剂即盛放于内)。燃烧时先打开氧气，使氧气充满燃烧器，接通电源，将铜管一极向下移动至与试样接触起弧。此时由于大量氧气通入，试样在瞬间内便燃烧完全。所生成的二氧化碳被氧气流带入吸收器内，然后可用非水滴定法或电导法或容积定碳法完成测定。

电源通常采用220伏交流电，调压至36伏使用，电流为8~10安培。导电性较差的镍基试样电流用10~15安培。

电弧定碳法是近年来发展的技术，它具有快速、简单、耗电量少等优点，但氧气通入流速比管式炉要大。

此外，尚有库仑法和低压法等，请参阅有关论著，这里不作叙述。

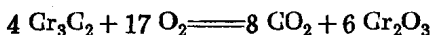
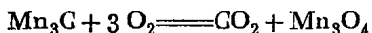
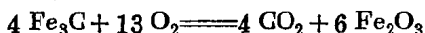
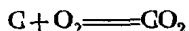
目前，钢中定碳应用较多的是燃烧—容积法^[1~3]、电导法^[4~6]和非水滴定法^[7~10]等。

在标准试样分析时，有时亦用重量法进行校验。

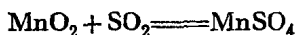
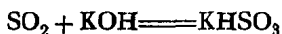
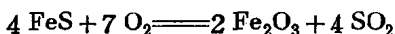
§ 1 燃烧—容积法

方法要点

将试样在高温(1100~1250°C)的氧气流中燃烧生成的二氧化碳,用氢氧化钾吸收,以吸收前后体积之差,通过换算确定碳的含量,其反应式如下:



试样在高温燃烧时,其中的硫也被氧化,生成的二氧化硫也同时被氢氧化钾所吸收,因此必须用特制的、组织疏松的二氧化锰把二氧化硫吸收除去。



此法自 1913 年应用以来,由于它的操作迅速,手续简便,分析准确度高,因而迄今仍得到广泛应用,并为国内外列为标准方法推荐。

容积定碳法使用一种专门设计的仪器来测定试样中碳的含量,在这种仪器上测出的结果实际上是二氧化碳的体积,为了把它换算成碳含量的百分率,须用下列方程式进行计算。

在标准压力与温度下每克分子二氧化碳气体所占的体积为 22260 毫升,在 16°C 及 760 毫米水银柱大气压时所占的体积为,

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$$

式中: V ——22260 毫升;

V' —— x 毫升;

P ——760 毫米;

P' ——760—13.6=746.4 毫米(13.6 为 16°C 时的水蒸汽压);

T ——273°C;

T' ——273+16=289°C。

$$x = \frac{22260 \times 760 \times 289}{746.4 \times 273} = 23994 \text{ 毫升}$$

$$\frac{12}{23994} = 0.0005 \text{ 克 C}$$

∴ 1 毫升 CO_2 = 0.05% C (1 克试样计)

气压温度的校正系数 f 按下式求得:

$$f = \frac{B-b}{273+t} \cdot 0.3872$$

式中: B ——已校正的气压(毫米水银柱);

b ——在 $t^\circ\text{C}$ 时的水蒸汽压(毫米水银柱);

t ——测定时气体的温度, $^\circ\text{C}$ 。

$$0.3872 = \frac{273+16}{760-13.6} \text{ (量气管刻度是在 } 16^\circ\text{C, } 760 \text{ 毫米水}$$

银柱条件下刻成)。

例如在 17°C , 大气压为 752 毫米水银柱时, 其校正系数为:

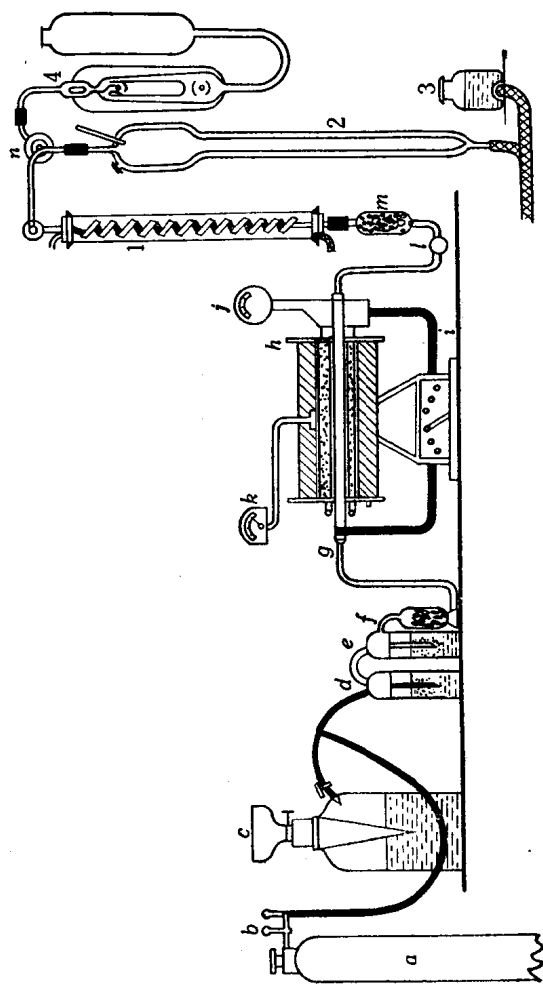
$$f = \frac{(752-2)-14.5}{273+17} \times 0.3872 = 0.9821$$

14.5 为 17°C 时的水蒸汽压; 2 为 17°C 时气压读数的校正值。

在实际操作中所有的结果都不必进行上述复杂的计算, 一般均备有专门制成的换算表, 供操作者查阅。

仪器和试剂

仪器见图。



碳的测定装置图

a—氧气瓶, b—减压活门, c—蓄气瓶, d、e—盛浓硫酸的洗瓶, f—干燥塔, g—散热玻璃管, h—管式炉, i—电阻器, j—安培表, k—球形管, l—除硫管, m—除硫管, n—三通活塞, 1—冷凝管, 2—量气管, 3—水准瓶, 4—吸收器