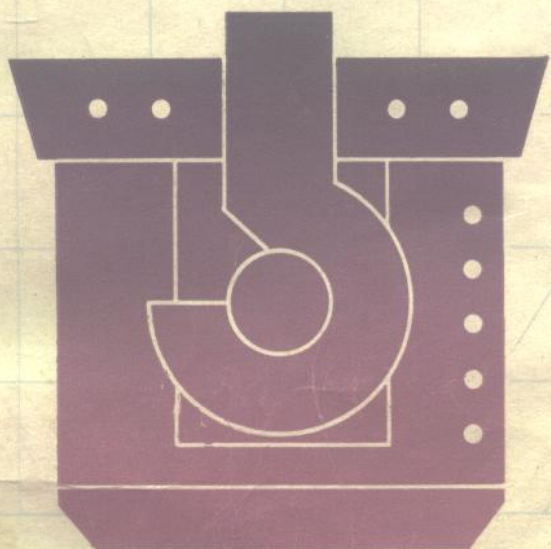


冯
难
虎
编



钢的快速分析

上海科学技术出版社

75.251
290

钢 的 快 速 分 析

冯 难 虎 编

36 13/103

1988

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书介绍了各钢种常见元素的单独分析及系统分析方法, 这些方法, 简单、快速、准确, 且不需要特殊的设备和仪器, 适用于中、小型炼钢厂炼钢炉前快速分析和机械厂钢材的快速化学鉴定等。

本书可供炼钢厂炉前化学分析人员、机械厂化验人员和工科学校有关专业师生参考。

钢 的 快 速 分 析

冯 难 虎 编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷六厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 9.5 字数 206,000

1979 年 11 月第 1 版 1979 年 11 月第 1 次印刷

印数 1—30,000

书号: 15119·2004 定价: 0.77 元

前 言

1972年,根据我国钢铁工业发展的需要,编者总结了自己多年来从事钢的快速分析的点滴体会,参考了兄弟单位的先进经验,编写了《炼钢炉前快速分析》一书(署名上海中华冶金厂化验室编)。该书出版后,得到广大钢铁化学分析人员的关心和支持,提出了许多宝贵的意见和建议。根据上述意见和建议,编者又对该书进行了一次全面的修订:除保留原书中较好的方法外,补充了近年来不断发展的分析新技术;增加了炉前取样等章节;在介绍每一具体方法时,着重讨论了在操作过程中可能出现的问题,并提出相应的解决措施,最后详细地记录了各该方法的实验结果和操作时间。在方法的选择上,考虑到各地中、小型工厂炉前化验室的设备和条件,尽量选用简单、快速、准确而又不需要特殊设备和仪器的分析方法。并将书名改为《钢的快速分析》。

本书在编写过程中,始终得到编者工作单位——上海中华冶金厂领导和化验室同志的热情支持;以及各兄弟单位化验室同志的大力协助;上海第一钢铁厂中心试验室的同志为本书提供了硼的分析方法;在此一并表示衷心的感谢。

限于编者的理论水平和实践经验,书中的错误和缺点在所难免,恳切希望广大读者继续提出批评、指正。

编 者

1979年1月

34834

目 录

前 言

1. 一般规定	1
2. 炉前试样的采取及分析样品的制备	3
3. 碳的测定	6
非水溶液滴定法	6
4. 硫的测定	15
燃烧碘量法	15
5. 碳、硫的联合测定	22
6. 锰的测定	28
(甲) 过硫酸铵氧化, 亚砷酸钠容量法	28
(乙) 硝酸溶样, 高锰酸比色法	32
(丙) 高氯酸溶样, 高锰酸比色法	34
(丁) 硝酸铵氧化, 亚铁容量法	37
7. 硅的测定	44
(甲) 硝酸溶样, 硅钼蓝比色法	44
(乙) 盐酸、过氧化氢溶样, 硅钼蓝比色法	47
(丙) 硫酸或稀王水溶样, 硅钼蓝比色法	51
8. 磷的测定	57
(甲) 硝酸溶样, 氯化亚锡还原, 磷钼蓝比色法	57
(乙) 高氯酸溶样, 磷钼蓝比色法	61
9. 锰、硅、磷的系统分析	67
10. 铬的测定	71
(甲) 高氯酸氧化, 二苯偕肼比色法	71
(乙) 高氯酸氧化, 亚铁容量法	75

(丙) 高锰酸钾氧化, 亚铁容量法	82
11. 镍的测定	88
(甲) 丁二肟比色法	88
(乙) EDTA 容量法	92
12. 钼的测定	98
(甲) 抗坏血酸还原, 硫氰酸盐比色法	98
(乙) 氯化亚锡还原, 硫氰酸盐比色法	103
13. 钛的测定	110
(甲) 变色酸比色法	110
(乙) 二安替比林甲烷比色法	113
14. 钒的测定	117
(甲) 高锰酸钾氧化, 亚铁容量法	117
(乙) 硝酸氧化, 亚铁容量法	123
(丙) 钼试剂-三氯甲烷萃取比色法	126
(丁) PAR 比色法	130
15. 铜的测定	134
(甲) 双环己酮草酰二脲 (BCO) 比色法	134
(乙) 二乙胺硫代甲酸钠 (DDTC) 比色法	137
16. 钨的测定	143
(甲) 硫氰酸盐比色法	143
(乙) 对苯二酚比色法	148
17. 铝的测定	152
(甲) 铬天青 S 直接比色法	152
(乙) Zn-CyDTA 掩蔽, 铬天青 S 比色法	155
(丙) 氢氧化钠分离, CyDTA 容量法	159
18. 钴的测定	166
(甲) 亚硝基红盐比色法	166
(乙) 亚硝基-DMAP 比色法	171
19. 铈的测定	175

(甲) PAR 比色法	175
(乙) 二甲酚橙比色法	179
20. 稀土总量的测定	183
(甲) 铜试剂分离, 偶氮胂 III 比色法	183
(乙) 偶氮氯膦 III 直接比色法	188
21. 硼的测定	192
1-羟基-4-(对甲苯胺基)-蒽醌 (HPTA) 比色法	192
22. 砷的测定	196
砷钼杂多蓝萃取比色法	196
23. 氮的测定	200
(甲) 蒸馏容量法	200
(乙) 蒸馏比色法	204
(丙) 氢氧化钠分离, 不蒸馏比色法	208
24. 低合金钢中铬、镍、钼、铜、锰、磷、钛、钒的系统 分析	212
25. 高合金钢中铬、镍、钼、铜、锰、磷、钛、钒的系统 分析	229
26. 高速钢中钨、铬、钒、锰、钼、铜的系统分析	248
附录 1 可控硅自动调压装置	262
附录 2 比色分析标准溶液的配制及标定	264
附录 3 快速分析的简易仪器	279
附录 4 分析允许公差范围表	282
附录 5 国际原子量表 (1975 年)	290

一 般 规 定

1. 试样必须干净、干燥、无油、无氧化铁皮和其他杂质。
2. 配制试剂及分析所用的水，除明确规定树脂交换水外，均为蒸馏水。
3. 方法中所用的试剂除特殊规定外，均采用优级纯（一级）、分析纯（二级）和化学纯（三级）。
4. 方法中介绍的溶液除指明溶剂外，均为水溶液。例如：5% 钼酸钠溶液，即系指 5 克钼酸钠溶解于 100 毫升水中的溶液。
5. 方法中介绍的硫酸、硝酸等，凡未指明浓度者，均为比重 1.84 的硫酸，比重 1.42 的硝酸，比重 1.19 的盐酸，比重 1.70 的磷酸，比重 0.90 的氨水，含量 40% 的氢氟酸，含量 70% 的高氯酸和含量 30% 的过氧化氢。
6. 方法中介绍的比例溶液，例如 1:2 的溶液，即指 1 份（指体积而言）硫酸（比重 1.84），或 1 份硝酸（比重 1.42），或 1 份盐酸（比重 1.19）或 1 份氨水（比重 0.90）与 2 份水混合的溶液。
7. 在分析中，因要求速度快，故大部分采用不稀释方法，因此溶解试样的锥形瓶要烘干，各种试剂的加入量务必正确，以免由于体积不准而造成误差。
8. 分析时，要经常带标准钢样一起操作，便于及时发现操作中的不正常现象。
9. 加试剂的次序应该严格按照分析方法进行，每加一种试剂都必须摇匀。

10. 比色时, 比色皿内、外壁必须清洁, 同时比色溶液一定要清晰。

11. 比色完毕后, 应立即把比色皿内的溶液倒出, 并将比色皿洗净, 以免某些试剂(如氯化亚锡、柠檬酸氢二铵等)将比色皿污损。

12. 比色中, 由于各种比色计的性能不同(特别是单光电池结构的比色计), 因此某些元素的标准曲线不是直线。应注意, 不要把这种曲线勉强地画成直线, 以免造成错误的分析结果。

13. 如被测元素的含量不在测定范围内, 则可采用改变称样重量、稀释体积或改变比色皿大小等方法来调整。

14. 为加快分析速度, 可称取不定量试样, 但其变化范围最好不超过 10%。例如: 称样 50 毫克, 其变化范围即应在 45~55 毫克之间, 不要相差过大, 以免由于其他元素的干扰而影响测定。

15. 因为各地、各个化验室的条件和情况不同, 所以方法中所介绍的标准钢样分析数据, 仅供大家工作时参考。

16. 本方法中比色时使用的仪器均为 72 型光电分光光度计(上海分析仪器厂产品)。输出电压用 10 伏。

17. 比色时, 为了保持条件一致, 应该认定盛放比较液的比色皿, 不要随意调换。

炉前试样的采取及分析样品的制备

炉前分析试样的采取和分析样品的制备十分重要，应予以足够的重视。如果取样不正确或样品制备得不恰当，即使分析结果看来颇为准确，也将不能代表炼钢炉内真实的钢水成分，往往会使炼出的钢不符合规格，从而在生产上导致严重的损失。

(一) 炉前试样的采取

1. 铸模法：待炉料及追加的金属料全部熔清后，用搅拌耙将钢液搅拌均匀，然后用样瓢（样瓢上先沾一层炉渣，否则样瓢会熔化，易改变试样的化学成分）拨开渣子，提取钢液，注入在耐火砖上用两块角铁拼成的模子内（图1，模内应先放入一些铝丝或铝屑，使钢水脱氧，否则试样内有缩孔，容易形成严重的偏析），待钢液凝固后，移去角铁，即可用钳子取出试样送化验室分析。

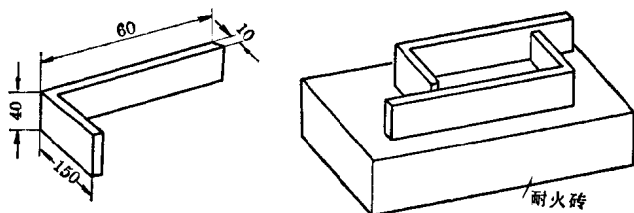


图1 铸模装置

当冶炼含碳量小于0.03%的超低碳钢种（如工业纯铁）时，如用角铁作铸模，易使试样增碳，结果偏高；此时应采用火砖管作铸模。

2. 薄片法(劈样): 取样的前道工序与铸模法基本相同, 不同的只是在提取钢液后, 立即以细流状倒下, 同时用一块稍为烘热的薄铁片, 较快地横向切过细流, 这时薄铁片上应形成一很薄的薄片, 用钳子将薄片取下即可送化验室分析。

薄片法取样简单, 速度也比较快, 但从炉前分析角度来看, 它的缺点是: (1)成分容易偏析; (2)氧化铁皮等杂质比较多; (3)称样和溶样速度比较慢; (4)保存困难。而一些较难钻取的钢种, 如: 高碳钢、高锰钢、高速钢等, 采用薄片法取样, 有一定优越性。

(二)分析试样的制备

1. 铸模试样的制备: 将车间送来的红热试样立即浸入水缸内冷却, 冷却程度根据试样中的含碳量而定, 含碳量高的试样, 不宜浸得太冷, 否则难以钻取; 而含碳量低的试样, 则可浸得冷些。冷却后的试样, 放在取样盒(图 2, 用 2~3 毫米钢板焊成, 手柄用管子焊接)内, 然后在钻床上用麻花钻或平头钻钻取试样(钻样时, 要钻取朝耐火砖一面的, 同时应抛弃表面的钻屑)。

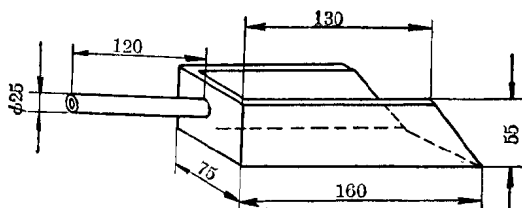


图 2 取样盒

2. 薄片试样的制备: 当车间送来薄片试样时, 应先将试样上的大部分氧化铁皮等杂质敲掉, 然后取下最薄的试样称样。

(三) 讨论

1. 车间送来的试样, 化验人员应贴上标签, 注明炉号和试样序号, 以便保存和复验。

2. 钻取试样时, 试样一定要放平整, 否则钻头容易折断, 同时钻头必须清洁干燥, 表面不沾油污, 第一次使用的钻头, 必须用酒精清洗, 如有油污, 须用干净回丝擦去。

3. 钻取试样时, 应注意钻床的转速和钻屑的轻重。如需用酸溶解以分析锰、硅、磷等元素时, 钻取试样的力就要轻些, 从而使钻屑较为轻薄, 溶解起来就比较快; 如分析碳、硫等元素时, 因不需要用酸溶解, 钻取试样时用力就可以重一些, 且须断续进行, 这样钻出的钻屑就比较厚, 但又不会卷成长条而影响以后的分析。另外, 钻取含碳量高的试样, 钻床的转速可以慢一些, 钻取含碳量低的试样, 则转速可以快一些。

4. 一般钢种的试样, 均可用麻花钻或平头钻来钻取; 但有些含碳量较高的特殊钢(如高锰钢等), 用这些钻头则难以胜任, 可改用钨钢钻头, 或用自制镶嵌硬质合金的钻头来钻取。

碳 的 测 定

非水溶液滴定法

(一) 方法提要

试样于 1200°C 左右的高温下通氧燃烧, 燃烧后生成的二氧化碳用乙醇、乙醇胺、氢氧化钾混合液(非水溶液)吸收, 以百里酚酞和百里酚蓝作指示剂; 再用非水溶液滴定, 根据非水溶液耗用量来计算碳的百分含量。

测定钢种及范围: 含碳 $0.01 \sim 1.20\%$ 的各钢种。

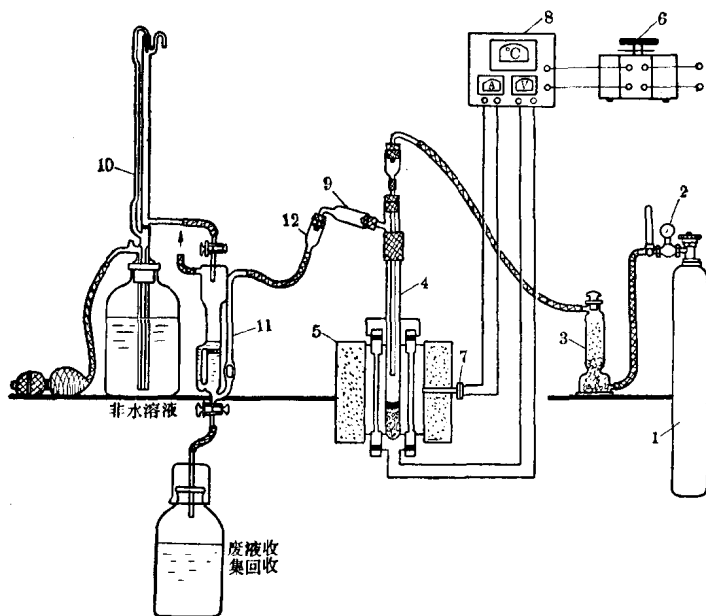


图 3 非水溶液滴定法定碳装置

(二) 试验仪器及装置

非水溶液滴定法定碳装置见图 3, 现按图中序号分别介绍如下:

1. 氧气。
2. 减压阀门(氧气开关)。
3. 干燥塔: 下置分子筛(F10 变色型), 上置烧碱石棉, 中间、底部及顶端铺以适量的玻璃棉。若分子筛变色或烧碱石棉受潮, 均须及时调换。
4. 封底燃烧管及其附件(图 4)。

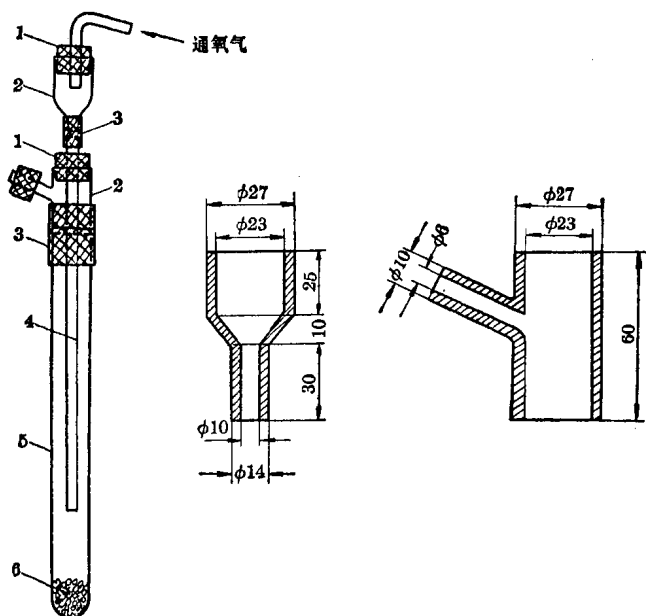


图 4 封底燃烧管及其附件

1—橡皮塞; 2—铜接头; 3—橡皮管; 4—通氧瓷管(规格: $10 \times 14 \times 700$ 毫米); 5—封底燃烧管(规格: $23 \times 27 \times 600$ 毫米); 6—碎瓷块垫底

5. 立式高温炉：将一般平卧式高温炉竖放即可，其可供温度不得低于 1200°C 。

6. 调压变压器：3~5 千伏安。

7. 铂铑热电偶。

8. 电流表(A)及电压表(V)。

9. 一球干燥管(滤气管)：内盛脱脂棉花用以阻挡气流所带出的固体物质。

10. 自动滴定管：25 毫升。

11. 定碳吸收杯(图 5)。

12. 一球干燥管(除硫管)：内盛颗粒活性二氧化锰(除硫用)。在使用过程中，当部分二氧化锰的颜色由黑色转变成灰白时，则说明这一部分的二氧化锰已失效。等到除硫管中变色的二氧化锰达 $1/3$ 后，即需重新更换。

(三)所需试剂

非水溶液：2500 毫升无水乙醇中，加入氢氧化钾 1.7 克、百里酚酞 500 毫克、百里酚蓝

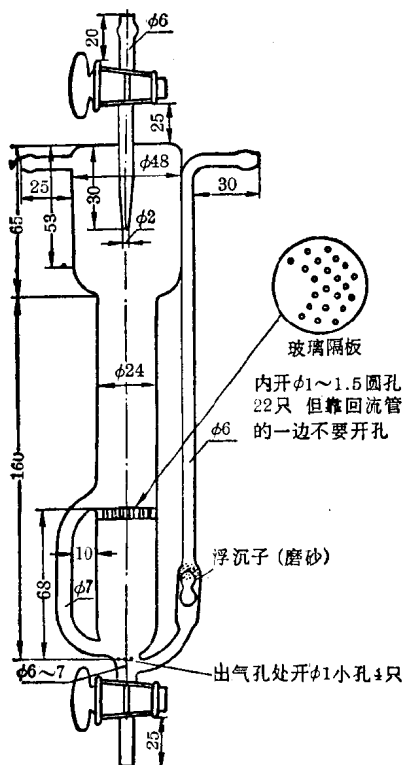


图 5 定碳吸收杯

12.5 毫克、乙醇胺 35 毫升、水 20 毫升，混匀。

(四) 分析方法

1. 分析前的准备: 将立式炉炉温升至 1200°C , 调节通氧管下端与渣面间的距离在 40 毫米左右, 向定碳吸收杯中加入非水溶液至玻璃隔板上层, 用橡皮塞紧塞管口, 检查通道是否漏气。然后轻轻地向通氧管内吹气或加入少许废试样, 通氧, 当吸收杯内蓝色消失时, 立即用非水溶液滴定, 控制色泽使呈一固定的淡蓝色(此时不计非水溶液的耗用量)。而后拔去通氧橡皮塞, 停止通氧。

2. 测定手续: 称取试样 300 毫克(含碳量在 0.65% 以上时, 称样 200 毫克; 含碳量在 0.1% 以下时, 称样 500 毫克), 倒入通氧管内, 立即用橡皮塞紧塞管口, 预加非水溶液(加入量根据含碳量而定, 一般约为滴定量的 60~70% 左右), 通氧燃烧试样, 当燃烧后放出的二氧化碳使吸收杯玻璃隔板下层的非水溶液开始褪色时, 立即继续滴加非水溶液, 至试液由苹果绿色转为起始时的淡蓝色即为终点。读取非水溶液的耗用量, 含碳量按标准钢样滴定度来计算。

3. 计算:

$$\text{碳}\% = V \times K$$

式中: V ——滴定耗用非水溶液的毫升数;

K ——每毫升非水溶液相当于碳的百分含量(用近似的标准钢样按方法操作后求得)。

K 的测求:

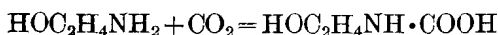
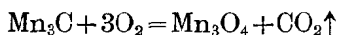
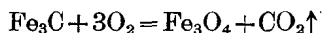
$$K = \frac{A}{V_1}$$

式中: A ——标准钢样中碳的百分含量;

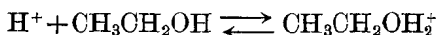
V_1 ——滴定标准钢样时所耗用的非水溶液毫升数。

(五) 讨论

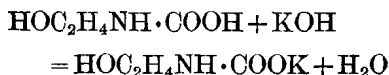
1. 试样经高温通氧燃烧后放出的二氧化碳气体, 被乙醇-乙醇胺溶液吸收, 二氧化碳与乙醇胺反应生成比较稳定的2-羟基乙基胺羧酸:



此时乙醇作为两性溶剂也产生下列质子转移反应:



由于存在上述反应, 极大地促进了弱酸(羧酸)的电离, 而使溶剂中的酸度相对增大, 然后以含乙醇胺的氢氧化钾溶液滴定2-羟基乙基胺羧酸, 反应如下:



2. 乙醇胺的存在可使二氧化碳的吸收和保留能力增强, 但是当其量超过5:100(乙醇胺:乙醇)时, 由于溶剂的粘度增大, 终点就较难观察。

3. 非水溶液中加入适量的水, 其目的在于使滴定终点更加明显。

4. 通氧速度要严格控制, 如氧气流量太大, 二氧化碳未被吸收即逸出, 将使结果偏低; 如氧气流量太小, 则燃烧不完全, 而且分析速度慢。一般控制在1.5~2.5升/分为宜。

5. 非水溶液中百里酚酞指示剂的变色范围是pH 9.4(黄色)~10.6(蓝色); 百里酚蓝指示剂的变色范围是pH 8.0(黄色)~9.6(蓝色), 这两种指示剂混合后, 其颜色能从无色~黄色~苹果绿~蓝色逐次改变。

6. 要控制非水溶液的滴定速度, 不使二氧化碳逸出。在滴定过程中, 不能使吸收杯中的吸收液全部变黄, 如全部变