

试验研究

高速钢轧辊中W、Mn、Mo等7元素的联合快速测定

傅士刚,王俊秀,张小燕,王艳芹,魏新晖

(山东鲁丽钢铁有限公司,山东 寿光 262724)

摘要:用磷酸、高氯酸统一溶解处理方法制备试液,用同一母液分别以光度法和滴定法测定W、Mn、Mo、Co、Cu、V、Cr元素的含量。通过控制测定的酸度,各元素线性良好,W、Mn、Mo、Co、Cu、V、Cr的RSD分别 $\leq 1.42\%$ 、 $\leq 1.26\%$ 、 $\leq 2.12\%$ 、 $\leq 6.72\%$ 、 $\leq 5.73\%$ 、 $\leq 3.53\%$ 、 $\leq 1.53\%$ 。该方法缩短了分析周期,精密度和准确度高,能够满足快速测定的要求。

关键词:高速钢轧辊;滴定法;光度法;联合快速测定

中图分类号:065

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2014)04-0044-04

1 前言

高速钢轧辊可改善轧材表面质量和提高轧机作业率,轧辊中各元素的含量对其使用寿命有直接影响,但这种轧辊中各元素的分析目前还没有国标及企业标准方法。为配合高速钢轧辊的生产和使用,通过用高速钢标样及高速钢轧辊样品进行实验,制定了高速钢轧辊中W、Mn、Mo、Co、Cu、V、Cr 7元素的联合快速分析方法^[1-5],其准确度、可靠性和误差范围均能满足生产需要,同时大大降低了分析工作者的劳动强度和化验成本,提高了分析速度。

2 实验部分

2.1 试剂

磷酸($\rho=1.70\text{ g/mL}$);高氯酸($\rho=1.67\text{ g/mL}$);硫酸($\rho=1.84\text{ g/mL}$);氯化亚锡溶液(1%):称取5 g氯化亚锡溶解于250 mL盐酸中,用水稀释至500 mL,混匀;25%硫氰酸铵溶液;三氯化钛溶液:取市售三氯化钛(TiCl_3)(15%~20%)溶液10 mL置于100 mL容量瓶中,加20 mL盐酸,用水稀至刻度,摇匀,在此溶液中加入数片锌以还原钛防止氧化;硫-磷混合酸:取硫酸150 mL于760 mL水中,冷却后,加入磷酸90 mL,混匀;0.3%硝酸银溶液;25%过硫酸铵溶液;亚0.5%硝酸钠溶液;固体尿素;N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂(0.2%):称取0.2 g N-苯代邻氨基苯甲酸和0.4 g碳酸钠于烧杯中,加水30 mL,加热溶解后用水稀释至100 mL;硫酸亚铁铵标准溶液 $[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2=0.01\text{ mol/L}]$:称取4 g硫酸亚铁铵溶解于硫酸(5+95)溶液中并以硫酸(5+95)溶液稀释至1 000 mL容量瓶中,混匀,此标准溶液需用0.01 mol/L重铬酸钾标准溶液进行标定;0.5%高锰酸钾溶液;硝酸硫混合酸:称取2 g硝酸钾溶解于800 mL水中,加入100 mL

硝酸,50 mL硫酸,50 mL磷酸,混匀;5%EDTA溶液;硫酸钛溶液:取市售硫酸钛 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]$ 15%的溶液20 mL于1 000 mL容量瓶中,边摇动边加入320 mL硫酸(1+1),用水稀释至刻度,摇匀;10%硫氰酸铵溶液;氯化亚锡-氟化铵溶液(10%):称取10 g氯化亚锡溶解于5 mL盐酸中,用水稀释至100 mL,加入2 g氟化铵,摇匀,此溶液盛于塑料瓶中;10%亚硫酸钠溶液,现配现用;柠檬酸钠溶液(30%):称取30 g柠檬酸钠($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)于适量水中(需微热溶解),然后用水稀释至100 mL,混匀;亚硝基R盐溶液:0.5%;硫酸:2+1与1+2;20%柠檬酸氢二铵溶液;氨水(1+1);双环己酮草酰二脲(0.1%):称取0.5 g双环己酮草酰二脲(简称BCO)于烧杯中,加500 mL乙醇(1+1),搅拌后如有未溶解的小颗粒,可在电炉上略微加热溶解,并用玻璃棒将它压碎,碾开,即可完全溶解。

2.2 操作步骤

2.2.1 试样母液的制备

称取0.400 0 g试样,置于100 mL钢铁两用容量瓶中,加入10 mL磷酸,9 mL高氯酸,加热待试样完全溶解后,继续加热至试液清澈,并蒸发至冒高氯酸白烟出瓶口,取下冷却,用少量水将盐类溶解后,再用水稀释至刻度,摇匀为母液(供测定W、Mn、Mo、Co、Cu、V、Cr用)。

2.2.2 硫氰酸盐光度法测定W

移取2 mL母液(2.2.1)于100 mL干燥的锥形瓶中,加入5 mL硫酸(1+4),加热煮沸后,立即加入50 mL氯化亚锡溶液,4 mL硫氰酸铵溶液,边摇动边加入1 mL三氯化钛溶液,流水冷却,用1 cm比色皿(当含W量 $< 1\%$ 时,可使用2 cm比色皿)于波长440 nm处,以水为参比液,测定吸光度,在工作曲线上查得W的质量分数。

2.2.3 银盐-过硫酸铵氧化光度法测定Mn

移取10 mL母液(2.2.1)于100 mL干燥的锥形

收稿日期:2014-04-18

作者简介:傅士刚,男,1967年生,山东鲁丽钢铁有限公司总经理,高级工程师,从事生产及全面质量管理工作。

瓶中,加入5 mL 硝磷硫混合酸,5 mL 过硫酸铵溶液,加热煮沸待红色高锰酸出现后再煮沸15 s,取下用流水冷却至室温,加10 mL 水,摇匀,将此显色溶液移入3 cm 比色皿中,于另一3 cm 比色皿中加入1、2滴EDTA溶液,然后将剩余的显色溶液倾入比色皿中,使高锰酸红色消褪,呈现6价Cr的黄色,以此作为参比液,于波长530 nm处测定吸光度,在工作曲线上查得Mn的质量分数。

2.2.4 硫氰酸盐光度法测定Mo

移取5 mL 母液(2.2.1)于100 mL 干燥的锥形瓶中,加入45 mL 混合显色剂(包括:硫酸钛溶液10 mL,硫氰酸铵溶液10 mL,氯化亚锡-氟化铵溶液10 mL,水15 mL,在临用前现混合),将此显色溶液于沸水浴中加热30 s,取下用流水冷却至室温,用3 cm 比色皿(当试样含Mo量>0.5%时,可使用2 cm 比色皿),以水为参比,于波长500 nm处测定吸光度,在工作曲线上查得Mo的质量分数。

2.2.5 亚硝基R盐光度法测定Co

移取20 mL 母液(2.2.1)于50 mL 钢铁两用容量瓶中,加热蒸发至冒高氯酸白烟出瓶口,取下冷却后加入约10 mL 水溶解盐类,滴加1-2滴亚硫酸钠溶液以还原高价Cr,然后用水稀释至刻度,摇匀为A液。

显色液:移取20 mL 试液(A液)于干燥的100 mL 锥形瓶中,加入10 mL 柠檬酸钠溶液,10 mL 亚硝基R盐溶液,于沸水浴中加热20 s,取下,加入5 mL 硫酸(1+2),混匀。

参比液:移取20 mL 试液(A液)于干燥的100 mL 锥形瓶中,加入10 mL 柠檬酸钠溶液,5 mL 硫酸(1+2),于沸水浴中加热20 s,加入10 mL 亚硝基R盐溶液,混匀。

用2 cm 比色皿,以参比液为参比,于波长520 nm处测定吸光度,在工作曲线上可查得Co的质量分数。

2.2.6 双环己酮草酰二脲光度法测定Cu

移取5 mL 母液(2.2.1)于100 mL 干燥的锥形瓶中,加入15 mL 柠檬酸氢二铵溶液,10 mL 氨水(1+1),30 mL BCO溶液,摇匀。放置30 s后,用2 cm 比色皿(当试样含Cu量>0.5%时,可使用1 cm 比色皿),以水为参比,于波长600 nm处测定吸光度,在工作曲线上查得Cu的质量分数。

2.2.7 高锰酸钾氧化-硫酸亚铁铵滴定法测定V

移取20 mL 母液(2.2.1)于250 mL 锥形瓶中,加入25 mL 硫一磷混合酸,硫酸亚铁铵标准溶液5~10 mL(视试样中含Cr量多少而定,加入硫酸亚铁铵标准溶液的目的是为了还原高价Cr,(此时试液应

呈蓝绿色),摇匀。滴加高锰酸钾溶液至试液呈现微红色,在1 min内不变加入尿素1 g,然后边摇动边滴加亚硝酸钠溶液至红色刚好消失,再过量1、2滴,放置2 min后,加入N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂2滴,立即用0.01 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液滴定至试液由樱桃红色转为绿色为终点。

2.2.8 过硫酸铵银盐氧化-硫酸亚铁铵滴定法测定Cr

移取10 mL 母液(2.2.1)于250 mL 锥形瓶中,加入10 mL 水,10 mL 硫一磷混合酸,1 mL 硝酸银溶液,8 mL 过硫酸铵溶液,加热煮沸分解过量的过硫酸铵,取下,用流水冷却至室温,加约0.8 g 尿素,滴加亚硝酸钠溶液至高锰酸红色褪去,再过量1、2滴,摇匀,加入15 mL 硫一磷混合酸,N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂2滴,立即用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至试液由樱桃红色转为绿色为终点。

2.2.9 工作曲线的绘制

因至今未见有关部门销售高速钢轧辊标样,特称取与高速钢轧辊含W、Mn、Mo、Co、Cu、V、Cr量相近似高速钢标准样4、5个,按操作步骤同样操作测定吸光度,以质量分数为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

2.2.10 分析结果的计算

从工作曲线上查得相应元素的质量分数,用滴定度计算待测定元素的质量分数。以V含量(%)的计算为例:

$$V = V_{\text{标V}} / A_{\text{标V}} \times A_{\text{样V}}$$

式中: $V_{\text{标V}}$ 为标准样品中V的质量分数,%(m/m); $A_{\text{标V}}$ 为标准样品中V滴定所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,mL; $A_{\text{样V}}$ 为待测定试样中V分别滴定所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积,mL。

3 实验结果与讨论

用与高速钢轧辊含量相近似的标准样品,测定的W、Mn、Mo、Co、Cu、V、Cr质量分数见表1。

3.1 溶解酸的选择

高速钢轧辊中含有大量W元素,因含W钢不易溶解于盐酸或硫酸,当用酸溶解试样时,金属W及碳化物的黑色粉末下沉于容量瓶底部,当用硝酸氧化后,生成钨酸沉淀,此沉淀不溶于稀的无机酸,只有在溶样时加入磷酸,使W生成磷钨酸络合物 $H_2[P(W_2O_7)_6]$,才能避免钨酸盐沉淀的出现,使试样溶解完全,为此选择磷酸、高氯酸混酸为溶解酸,并在溶样时借用高氯酸来破坏碳化物。

3.2 分析说明及注意事项

1)有些试样经高氯酸冒烟后,由于含Mn量较高试液呈紫红色,这是3价Mn的色泽,对测定没有

表1 高速钢标样测定结果 %

| 标样编号 | 元素 | 标准值 | 本法测定值(n=6) | 平均值 | SD | RSD |
|----------------------------|----|-------|--|---------|---------|-------|
| YSBC | W | 6.12 | 6.09, 6.06, 6.08, 6.05, 6.08, 6.14 | 6.08 | 0.031 | 0.051 |
| 28402-03 高速钢 | Mn | 0.296 | 0.292, 0.298, 0.290, 0.294, 0.297, 0.289 | 0.293 0 | 0.003 7 | 1.26 |
| | Mo | 5.06 | 5.12, 5.09, 5.04, 5.10, 5.12, 5.01 | 5.08 | 0.045 | 0.88 |
| | Co | 0.019 | 0.021, 0.019, 0.022, 0.023, 0.032, 0.020 | 0.020 5 | 0.001 4 | 6.72 |
| | V | 1.93 | 1.97, 1.89, 1.94, 2.03, 1.97, 2.09 | 1.98 | 0.070 | 3.53 |
| | Cr | 3.99 | 4.052, 3.960, 3.946, 3.901, 4.036, 4.036 | 3.988 | 0.061 | 1.53 |
| 80108 高速钢 | Cu | 0.122 | 0.125, 0.121, 0.125, 0.120, 0.123, 0.118 | 0.122 0 | 0.002 8 | 2.30 |
| | W | 2.046 | 2.06, 2.09, 2.08, 2.11, 2.13, 2.09 | 2.093 | 0.024 | 1.15 |
| | Mn | 0.348 | 0.352, 0.356, 0.352, 0.349, 0.359, 0.352 | 0.353 | 0.003 6 | 1.02 |
| | Mo | 3.58 | 3.64, 3.51, 3.69, 3.56, 3.64, 3.51 | 3.59 | 0.076 | 2.12 |
| | Co | 0.99 | 1.07, 1.05, 1.03, 0.96, 0.98, 0.92 | 1.00 | 0.058 | 5.80 |
| GSBH 40090-96 80109 高速钢 | V | 2.00 | 1.93, 1.98, 1.96, 1.98, 2.05, 2.03 | 1.99 | 0.044 | 2.21 |
| | Cr | 2.547 | 2.602, 2.579, 2.609, 2.581, 2.602, 2.594 | 2.595 | 0.012 | 0.46 |
| | Cu | 0.249 | 0.256, 0.253, 0.258, 0.248, 0.246, 0.256 | 0.253 | 0.004 8 | 1.90 |
| | W | 4.74 | 4.69, 4.64, 4.80, 4.64, 4.77, 4.69 | 4.705 | 0.067 | 1.42 |
| | Mn | 0.443 | 0.451, 0.450, 0.446, 0.445, 0.452, 0.456 | 0.45 | 0.004 1 | 0.91 |
| GSBH 40095-96 80110 高速钢 | Mo | 3.87 | 3.95, 3.84, 3.98, 3.86, 3.95, 3.82 | 3.90 | 0.068 | 1.74 |
| | Co | 1.52 | 1.46, 1.54, 1.49, 1.51, 1.46, 1.43 | 1.48 | 0.040 | 2.70 |
| | V | 3.043 | 3.07, 3.09, 3.13, 2.98, 2.96, 3.02 | 3.042 | 0.066 | 2.17 |
| | Cr | 3.048 | 3.099, 3.071, 3.131, 3.034, 3.054, 3.142 | 3.089 | 0.043 | 1.39 |
| | Cu | 0.203 | 0.207, 0.209, 0.197, 0.194, 0.197, 0.206 | 0.202 | 0.006 4 | 3.17 |
| GSBH 40096-96 80111 高速钢 | W | 6.246 | 6.31, 6.36, 6.25, 6.22, 6.28, 6.34 | 6.293 | 0.054 | 0.86 |
| | Mn | 0.622 | 0.629, 0.626, 0.620, 0.618, 0.629, 0.626 | 0.625 | 0.004 6 | 0.74 |
| | Mo | 4.34 | 4.39, 4.30, 4.35, 4.32, 4.35, 4.26 | 4.33 | 0.045 | 1.04 |
| | Co | 1.978 | 1.89, 1.99, 1.94, 1.91, 1.96, 1.99 | 1.947 | 0.041 | 2.11 |
| | V | 5.044 | 4.97, 4.92, 4.99, 4.92, 5.03, 4.92 | 4.958 | 0.046 | 0.93 |
| GSBH 40096-96 | Cu | 0.148 | 0.157, 0.162, 0.143, 0.168, 0.151, 0.162 | 0.157 | 0.009 | 5.73 |

影响。

2)溶解样品时试液由黑色转为蓝色,再转为橙色,这是高价Cr存在的缘故。

3)加入硫酸以提高酸度,能促进W的还原速度,同时能提高显色液的稳定性。

4)测定Mn用的参比液,滴加EDTA溶液,倾入显色液后,高锰酸的褪色速度与温度有关;室温高时褪色快,室温低时褪色慢。

5)加入EDTA后,需在5 min内测定吸光度完毕,若放置时间过长,将导致EDTA与Cr络合,使Mn测定结果偏高。

6)高速钢轧辊试样含Cr量一般低于5%,光度法测定Mo时先用亚硫酸钠还原高价Cr,方法中选用在500 nm波长比色,可以消除6价Cr与硫氰酸铵有色络合物的影响。

7)硫氰酸铵的浓度不宜太大,否则会减弱硫氰酸铵络合物的色泽强度,使吸光度降低。

8)光度法测定Mo时,由于试样溶液中含有磷酸,容易促使氯化亚锡水解而使显色液浑浊,因此在氯化亚锡溶液中加入氟化铵。另外,由于磷酸的存在,使硫氰酸铁色泽褪去较慢,故需要在沸水浴

中加热30 s。同时由于磷酸的存在,显色液的稳定性较差,一般应在5 min内比色完毕。

9)显色剂混合后最好一次加入,这样不但能加快分析速度,而且能提高硫氰酸铵络合物显色液的稳定性。

10)BCO光度法测定Cu,室温高时显色速度快,但显色液的稳定性较差;室温低时显色速度慢,但显色液的稳定性较好。

11)由于柠檬酸氢二铵的存在,将会缓慢地还原高价Cr,测定Cu时吸光度逐渐增高,因此显色液须在10 min内比色完毕。

12)试样经高氯酸溶解后,Co以2价状态进入溶液: $2\text{Co}+4\text{HClO}_4=2\text{CoCl}_2+2\text{H}_2\text{O}+7\text{O}_2\uparrow$ 。

13)亚硝基R盐光度法测定Co时,6价Cr对测定有干扰,因此需用亚硫酸钠将它还原至3价(此时溶液应呈现绿色)。同时根据含Cr量的不同,加入亚硫酸钠2、3滴即可。亚硫酸钠不易加的太多,以防Cr进一步将3价铁还原至2价(此时溶液呈棕色),因为2价铁对测定Co有干扰。

14)加入柠檬酸钠将试液酸度调节至pH值5~6.5,这是Co与亚硝基红盐生成红色络合物的最佳

酸度, pH 过低, 则显色剂与 Co 不发生反应, pH 值过高, 将导致络合物的吸光度降低。

15) 试液中如有大量铵盐存在, 会生成钴铵络合物, 使吸光度降低, 故本方法中使用钠盐, 同时钠盐也容易调节试液的 PH 值。

16) Co 与亚硝基 R 盐的有色络合物, 在室温下需 5 min 以上反应完全, 但在沸水浴中加热 20 s 即可反应完全, 且显色液也比较稳定。

17) 氧化还原法测定 V 的原理大都是基于 V 在室温条件下易于氧化及还原的特点, 将 V 氧化到 5 价后再用亚铁盐标准溶液将 5 价 V 还原到 4 价。终点的确定可借助于氧化还原指示剂。

18) Cr 的氧化-还原滴定法是基于 Cr 是一种变价元素, 利用一定量的氧化剂、还原剂来促使 Cr 发生价态变化, 通常用的氧化剂有高锰酸钾、过硫酸铵(必须在硝酸银存在下)、高氯酸等。而将 6 价 Cr 还原为 3 价, 通常使用硫酸亚铁铵。

19) V 对本方法测定 Cr 有干扰, 使 Cr 结果偏高, 但可按 1% 的 V 相当于 0.34% 的 Cr, 在计算时减去。

4 结 语

本法用同一个分析方法溶解处理试样后, 联合测定轧辊中各元素, 缩短了分析周期, 且节约试剂, 降低了分析成本, 与经典方法相比, 在满足准确度的前提下具有快速、简单的优点。本方法不能测定磷和硅, 这是因为溶解酸中使用了磷酸, 故无法测磷, 而磷酸、高氯酸高温溶样冒烟能使硅形成硅胶析出, 故无法测定硅。

参考文献:

- [1] 冶金工业部标准研究所. 钢铁及铁合金化学分析方法标准汇编(上)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.
- [2] 吴诚. 金属材料化学分析[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003.
- [3] 王际祥, 李玉梅. 高速工具钢中铬、钒、镍、钨、钴、钼的快速分析[C]//第八届全国高速分析学术交流会论文集. 大连: 中国兵器工业出版社, 2001: 116-119.
- [4] 林江海. 工厂常用材料化学分析操作[M]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- [5] 傅士刚, 王俊秀. 铸钢轧钢中 Si、P、Mn、Cr、Mo、Ni、Mg 的联合测定[J]. 山东冶金, 2011, 33(5): 120-122.

Rapid United Detection of W, Mn, Mo, Co, Cu, V and Cr in High-speed Steel Roll

FU Shigang, WANG Junxiu, ZHANG Xiaoyan, WANG Yanqin, WEI Xinhui

(Shandong Luli Iron and Steel Co., Ltd., Shouguang 262724, China)

Abstract: The test solution was prepared by phosphoric acid and perchloric acid dissolution method, then to take same solution, the photometric method and titration method were respectively used to determine the contents of W, Mn, Mo, Co, Cu, V and Cr elements. By controlling the acidity during determination, the linear of each element was good. The method has shortened the cycle, high precision and accuracy of the analysis. RSD of W, Mn, Mo, Co, Cu, V and Cr were separately less than or equal to 1.42%, 1.26%, 2.12%, 6.72%, 5.73%, 3.53%, 1.53%, being able to meet the requirements of rapid determination.

Key words: high-speed steel roll; titration; spectrophotometry method; rapid united determination

(上接第 43 页)

- [2] 田村今男, 关根宽, 田中智智. 高强度低合金钢的控制轧制与控制冷却[M]. 王国栋, 刘振宇, 熊尚武, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1992.
- [3] 段修刚, 蔡庆武, 武会宾. Ti—Mo 全铁素体基微合金高强度钢纳米尺度析出相[J]. 金属学报, 2011, 47(2): 251-256.
- [4] J.Strid, K.E.Easterling. On the chemistry and stability of complex carbides and nitrides in microalloyed steels [J]. Acta Metall,

1985, 33: 2 057-2 074.

- [5] R.Kuziak, T.Bold, Yi-Wen Cheng. Microstructure control of ferrite-pearlite high strength low alloy steels utilizing microalloying additions [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1995, 53: 225-262.
- [6] 叶宏, 沟引宁, 张春艳. 金属材料与热处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.

Phase Transformation and Second-phase Precipitation Behavior of Ti Microalloyed Steel during Continuous Cooling after Hot Deformation

HAN Jie, LIU Yanlin, SUN Qianshuang, LI Junyu

(Laiwu Iron and Steel Group Corporation, Laiwu 271104, China)

Abstract: By using thermo-mechanical simulator, OM, SEM, TEM and macroscopic hardness test, the phase transformation behavior and microstructures evolution of deformed austenite in Ti microalloyed steel during continuous cooling process was studied. The CCT curve of tested steel was determined. The effect of cooling rate on the second-phase precipitation was investigated. The results show that different microstructures are obtained in tested steel at the different cooling rates. The precipitation amount of second-phase got more and the particle size is finer with increasing of cooling rate. But if the cooling rate is too high, the precipitation will be inhibited.

Key words: Ti microalloyed steel; continuous cooling; phase transformation; second-phase