

坡莫合金的化学成份分析

许昌继电器厂 樊炎生

坡莫合金系高导磁率镍铁合金，是继电器铁芯和磁屏蔽的理想材料。

我厂应用的坡莫合金牌号为 $Ni_{70}Mo_{30}$ ，主要用于电抗器的补偿片。坡莫合金的电磁性能国家颁有严格的检验标准，而其化学成份有生产单位保证，仅作为验收参考数据。由于这种原因，坡莫合金化学成份分析目前国家没有统一的方法。近年来，我厂曾有坡莫合金材料送检，鉴定其牌号。为此，试验者查阅有关资料，参考铁镍合金材料中镍及钼的分析方法，先后进行了 $Ni_{70}Mo_{30}$ 坡莫合金中镍、钼百分含量测定的试验工作。经过系统的方法，干扰因素的试验，最后拟定了坡莫合金化学成份的分析方法。

一、钼的测定——硫氰酸钾比色法

钼在合金中与其它一些元素形成简单的和复杂的碳化物，如 Mo_2C ， MoC ， Fe_3Mo_3C 等。它能增强钢的机械性能和强度而不减弱其可塑性和韧性。一般含量（ $Mo < 5\%$ ）通常采用硫氰酸钾比色法。 $Ni_{70}Mo_{30}$ 坡莫合金大量镍的存在及其它试验因素的影响，对钼的测定都产生严重干扰，使试验进行困难。当采用有效沉淀剂将镍沉淀分离后，则试验顺利进行。

具体试验情况如下：

（一）镍的分离试验：

镍分离前，试样溶液不清晰，显色液色泽较钼标准溶液显色液深的多，且随着时间的延长而加深，这都是由于大量镍存在所造成的。当镍以丁二肟沉淀分离后，试液变得清晰透明，显色液色泽也与钼标准溶液（ $Mo\% = 4$ ）显色液色泽相近，分析结果较为理想。试验数据见表一

表一 镍分离试验结果

试液名称	原含钼 (%)	分离前			分离后		
		色泽	消光值	测得 $Mo\%$	色泽	消光值	测得 $Mo\%$
钼标准溶液	4.00	清晰	0.800	4	清晰	0.800	4
$Ni_{70}Mo_{30}$ 试样溶液	4左右	混浊	1.190	5.95	清晰	均 0.775	3.875

(二) 打底液中不等量铁的除干扰试验

$Mi_{7.8}Mo_4$ 坡莫合金中除Ni, Mo两元素外, 尚有17%左右的铁元素存在。当钼与显色剂硫氰酸钾形成红色络合物时, 铁在一定条件下也有与硫氰酸钾形成红色络合物的可能, 这样就导致显色液消光值增高而影响钼测定结果的准确性。因此, 打底液时应考虑加入定量的纯铁粉, 使打底液的铁含量与试样溶液铁含量(17%)相一致, 才能保证测得Mo%的准确性, 试验情况见表二

表二 打底液中不等量铁(%)的试验

溶液名称	以高铁量60锰碳结构钢配制			以等量纯铁粉配制			$Ni_{7.8}Mo_4$ 显色液		
	含铁(%)	显色液色泽	消光值	含铁(%)	显色液色泽	消光值	含铁(%)	显色液色泽	消光值
钼标准溶液 打底液	98	紫红	1.10	17	棕红	0.78	17	棕红	0.775

(三) 其它试验因素的影响

硫氰酸钾比色法测定钼, 显色液的稳定性与试液的酸度、硫氰酸钾显色剂的浓度, 还原剂的用量多寡有关。试液发色时应控制在: 加入硫酸(1+1)8~9毫升, 还原剂硫脲(5%)6~14毫升; 接触剂硫酸铜(1%)0.5~3.5毫升; 显色剂硫氰酸钾(5%)50毫升; 抗坏血酸0.1~0.5克, 才能保证硫氰酸钼显色液在10分钟内显色完全, 九十分钟内消光值无显著变化。

(四) 分析方法

称取试样0.1克于500毫升三角烧瓶中。加入王水($HNO_3:HCl=1:3$)10毫升, 加热使其溶解。煮沸, 驱逐氮的氧化物; 冷却。加水30毫升, 使盐类溶解。加入酒石酸(或柠檬酸)溶液(50%)2毫升; 加入浓氨水(新启封的)使试液呈弱碱性(以石蕊试纸或PH试纸试之)。如溶液混浊, 则需加热煮沸数分钟。以热水稀释试液体积至400毫升(试液温度控制在75~80°C)。在不断搅拌下, 边摇动边加入丁二肟(1%)8~10毫升, 并过量20~30毫升。以试纸检查试液 $PH>8$ 。将丁二肟镍沉淀溶液置于热处保温30~40分钟。以中速滤纸过滤, 以氨水(3+97)和水小心洗涤沉淀及滤纸7~10次。仔细合并滤液及洗涤液, 弃去沉淀。加热煮沸滤液及洗涤液至近干; 稍冷。加入硫磷混酸($H_2SO_4:H_3PO_4:水=200ml:300ml:500ml$)15毫升^①; 继续加热至冒硫酸白烟数分钟。冷却, 加水30毫升; 加热煮沸, 使盐类溶解。冷却、移试液于100毫升容量瓶中, 以水稀释至刻度, 摇匀备用。

与此同时, 称0.02克纯铁粉, 加入王水10毫升, 硫磷混酸10毫升, 加热溶解。继续加热至冒硫酸白烟数分钟, 以破坏碳化物。冷却, 加水30毫升, 加热煮沸, 使盐类溶解。冷却、移试液于100毫升容量瓶中、加水至刻度、摇匀作钼标准打底液用。

吸取试样溶液，打底液10毫升各两份于50毫升容量瓶中。即时加钼标准溶液（0.2 mg/ml）② 2 毫升于打底液中，分别处理于下；

着色液：边摇动边沿瓶壁加入混合溶液③20毫升，硫酸（1 + 1）9 毫升，硫氰酸钾（50%）溶液 3 毫升，稀释至体积。放置10~15分钟后比色。

空白液：边摇动边加入混合溶液20毫升，硫酸（1 + 1）9 毫升，以水稀释至体积，摇匀，作空白的液比色。

在72型分光光度计上进行比色。读取消光值并与标准溶液相比较，求得Mo%。

比色条件：波长 490微毫米

比色皿 1 厘米，

注：

①溶液加入15毫升硫磷混酸后，蒸发体积时应注意掌握温度，煮沸时间过长变干涸。易生成不溶性盐类。

②钼标准溶液：称取0.5044克钼酸钠于小烧杯中，加入少量水及硫酸（1+5）5毫升，待溶液清晰后移溶液于1000毫升容量瓶中以水稀释至体积，摇匀。此溶液1毫升含钼0.2毫克。用它配制钼标准打底液。

③混合溶液的配制：取硫酸铜（1%）20毫升，加入抗坏血酸3克，加水至100毫升、待溶解后，边搅拌边加入硫脲溶液（5%）100毫升，混匀备用。

二、镍的测定——EDTA容量法

Ni₇₀Mo₄坡莫合金中镍是主量元素，除4%左右的钼外，几乎不存在其它元素。测定镍的经典方法为重量法。由于重量法操作条件要求严格，而且分析周期见长，随着科学技术的不断发展，高含量镍的测定方法逐渐由络合滴定法所代替。为了避免由高含量引起的系统误差，严格控制称样量则是相当必要的。本方法控制称样量为0.05克，这样就大大减少了因滴定误差导致的镍含量误差，从而保证了试样中镍量测定的准确性。

（一）EDTA容量法测定镍的问题点是：

a. 试液酸度的调节与控制：首先应将试样溶液PH调节在7.5~8范围内，控制试液温度75~80°C，在此条件下，使丁二脒与镍尽量络合产生沉淀，必要时还要进行再沉淀，使丁二脒镍与试液分离以达到排除其它元素干扰的目的。

b. 以硝酸及高氯酸将沉液溶解，重新调节酸度，使PH=8~9；在冷溶液中使EDTA与镍进行络合，选用紫脲酸铵为指示剂，直接滴定至终点。

试样中的其它元素干扰则采用硝酸溶样，使Fe²⁺氧化为Fe³⁺，避免Fe²⁺与丁二脒产生共沉淀，继之以柠檬酸铵掩蔽Fe³⁺，三乙醇胺掩蔽钼离子，其它元素在试样中几乎不存在，干扰可不予考虑。

试验结果见下表

由表中可看出，无论镍标准溶液，还是试样Ni₇₀Mo₄坡莫合金，镍测定结果误差在误差范围（±1%）内、证明EDTA容量法是测定镍量较适宜的方法。

表 3

样品名称	样品含Ni(%)	TNi/EDTA(克/ml)	消耗EDTA(ml)		测得结果(Ni%)		误差(%)
合成镍标准液	80	0.00/3253	30.50	30.48	80.84	80.79	+0.79
			30.45		80.71		
			30.50		80.84		
Ni ₇₆ Mo ₄ 坡莫合金	79±1	0.00/3253	29.90	29.93	79.25	79.33	+0.33
			29.95		79.38		
			29.95		79.38		

(二) 分析方法

精确称取0.05克试样于500毫升烧杯中，加入硝酸(1+1)10毫升，加热溶解试样。煮沸，除去氮的氧化物，稍冷，加入柠檬酸铵(50%)溶液15毫升，加水250毫升，加热至80~90°C。以氨水(1+1)和盐酸(1+1)溶液调节酸度使PH=7.5~8，并且使溶液温度保持在75~80°C。在不断搅拌下加入了二胍(1%乙醇溶液)45毫升，继续搅拌一分钟、静置十分钟。以快速滤纸过滤，以水洗涤沉淀及滤纸七次以上。将沉淀及滤纸一并小心移于250毫升三角烧杯中①。加浓硝酸10毫升、高氯酸10毫升，仔细加热至冒高氯酸白烟至瓶口②。取下冷却、沿瓶壁加入水50毫升，三乙醇胺(1+1)溶液10毫升，用氨水(1+1)调节酸度至PH=8~9。冷却至室温，加入紫脲酸铵③指示剂少许(约0.1克)，摇匀，以EDTA(0.02M)标准溶液滴定至呈紫色即为终点。

计算公式：

$$\text{Ni}\% = \frac{T \cdot V}{G} \times 100\%$$

式中：

T——1毫升EDTA标准溶液相当镍的克数，

V——消耗EDTA标准溶液的毫升数；

G——试样称重。

注：

①转移滤纸及沉淀时，应仔细洗涤滤纸、沉淀及原烧杯壁。最好用小块滤纸擦拭烧杯壁后，一并与原滤纸移入于250毫升三角烧瓶中。

②沉淀以酸(HNO₃、HClO₄)溶解加热，先有棕红色氮的氧化物出现，此时应继续加热，直至白色高氯酸浓烟至瓶口为止。

③紫脲酸铵指示剂的配制：称取0.1克紫脲酸铵与20克硫酸钾混匀研细，贮于磨口瓶中备用。

参考文献：

- 1.《合金钢化学分析》冶金工业出版社
- 2.《钢铁化验工读本》山东科学技术出版社