**行业标准《掺锡氧化铟粉化学分析方法 第3部分：**

 **物相分析 X射线衍射分析法》**

**编制说明**

**(送审稿)**

行业标准《掺锡氧化铟粉化学分析方法》起草小组

 　 2019.4

1. **任务来源**

根据工信厅科[2017]40号《工业和信息化部办公厅关于印发2017年第一批行业标准制修订计划的通知》，全国有色金属标准化技术委员会文件“有色标委【2017】31号”《关于转发2017年有色金属国家、行业、协会标准制（修）订项目计划的通知》”，以及全国有色金属标准化技术委员会文件“有色标委【2017】95号”，“关于印发《掺锡氧化铟粉化学分析方法》等18项标准任务落实会会议纪要的通知”，《掺锡氧化铟粉化学分析方法 第3部分： 物相分析 X射线衍射分析法》行业标准由广西壮族自治区冶金产品质量检验站负责起草，第一验证单位为广西晶联光电材料有限责任公司、广西壮族自治区地质矿产测试研究中心、广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司，第二验证单位为广西壮族自治区分析测试研究中心、桂林理工大学南宁分校、南宁奥博斯检测科技有限责任公司、洛阳晶联光电材料有限责任公司。

项目计划号：2017-0137T-YS，完成时间2019年。

**二、编制过程（包括编制原则、工作分工、征求意见单位、各阶段工作过程等）** **1. 标准制订主要遵循的原则**

1) 符合性：本标准格式严格按照国家标准《标准化工作导则》GB/T 1.1-2009、标准编写规则 第4部分：试验方法标准GB/T 20001.4-2014的要求编写，并符合有色行业标准编制要求。

2) 合理性：本标准反映了国内生产、贸易、检验等企事业的技术水平，便于生产，利于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置，同时也可以起到规范和引导生产及消费市场的作用。

3) 创新性：本标准填补了国内掺锡氧化铟粉物相分析标准的空白，满足掺锡氧化铟粉生产行业的检测要求，适应高技术新材料产业的高质量发展。

**2. 工作过程**

**2.1** 立项批准

2017年4月12日，国家工业和信息化部下发《工业和信息化部办公厅关于印发2017年第一批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科[2017]40号），2017年9月11日，全国有色金属标准化技术委员会下发“关于转发2017年有色金属国家、行业、协会标准制（修）订项目计划的通知”（有色标委【2017】31号），《掺锡氧化铟粉化学分析方法 第3部分： 物相分析 X射线衍射分析法》行业标准获准立项，项目计划号：2017-0137T-YS，完成时间2019年。

批准立项后，由广西壮族自治区冶金产品质量检验站为牵头，成立了《掺锡氧化铟粉化学分析方法 第3部分： 物相分析 X射线衍射分析法》行业标准起草小组，负责该标准起草前期工作。

**2.2** 任务落实

根据国家标准化管理委员会及工业和信息化部标准计划项目的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会于2017年8月22日～8月24日在山东省泰安市召开有色标准工作会议，会议代表就行业标准《掺锡氧化铟粉化学分析方法 第3部分：物相分析 X射线衍射分析法》（项目计划号：2017-0137T-YS）起草有关问题进行讨论，全国有色金属标准化技术委员会进一步明确各责任单位（人）的具体工作安排，并形成了会议纪要：“有色标委【2017】95号”，“关于印发《掺锡氧化铟粉化学分析方法》等18项标准任务落实会会议纪要的通知”。

行业标准起草小组经与各个起草单位协商一致，并经全国有色金属标准化技术委员会同意，行业标准起草分工如下：

广西壮族自治区冶金产品质量检验站为牵头、负责起草单位，统筹协调起草各项工作；

广西壮族自治区冶金产品质量检验站负责起草的试验研究工作、起草标准文本；

广西壮族自治区冶金产品质量检验站、广西壮族自治区分析测试研究中心、广西晶联光电材料有限责任公司、广东先导稀材股份有限公司负责制备试验所用的比对样品。由广西壮族自治区冶金产品质量检验站分发给试验单位；

第一验证单位：广西晶联光电材料有限责任公司、广西壮族自治区地质矿产测试研究中心、广东省工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司；

第二验证单位：广西壮族自治区分析测试研究中心、桂林理工大学南宁分校、南宁奥博斯检测科技有限责任公司、洛阳晶联光电材料有限责任公司。

**2.3** **各阶段工作过程**

**1）**2017年10月24日至10月26日，标准起草小组人员参加了全国有色金属标准工作会议，对起草《掺锡氧化铟粉化学分析方法第3部分： 物相分析 X射线衍射分析法》行业标准进行了研讨。会后，充实了标准起草小组人员，确定了建标的工作计划和进度安排，建标工作任务落实到位。

**2）**2017年11月～2018年3月，标准起草小组收集、整理有关《掺锡氧化铟粉化学分析方法 第3部分： 物相分析 X射线衍射分析法》资料。标准起草小组在广西壮族自治区冶金产品质量检验站进行初步探索性试验研究。

**3）**2018年4月，标准起草小组在广西壮族自治区冶金产品质量检验站，召开了第一次标准起草工作会议。会议参加单位为标准起草的主要单位，有广西壮族自治区冶金产品质量检验站、广西壮族自治区分析测试研究中心、广西晶联光电材料有限责任公司、南宁奥博斯检测科技有限责任公司、桂林理工大学南宁分校、广西壮族自治区地质矿产测试研究中心等。会议讨论了分析方法的试验情况和比对样品研制等内容，并形成了标准讨论稿初稿。

**4）**2018年5月～6月，标准讨论稿初稿征求各起草单位意见，并做初步修改。标准起草小组人员到广东清远广东先导稀材股份有限公司、广西晶联光电材料有限责任公司进行调研。

**5）**2018年6月，广西壮族自治区冶金产品质量检验站、广西壮族自治区分析测试中心、广东先导稀材股份有限公司的标准起草小组人员通力合作，完成了比对样品的设计，并由广东先导稀材股份有限公司完成了比对样品的研制。

**6）**2018年3月～10月开展了分析方法试验研究、验证单位试验验证。标准讨论稿进一步修改完善，并向全国有色金属标准化技术委员会重金属分标委汇报标准起草情况。

**7）**2018年10月，标准讨论稿修改完善，形成标准预审稿，并在[www.cnsmq.com](http://www.cnsmq.com)挂网，征求意见。

**8）**2018年10月24日至26日，标准起草小组人员参加了在安徽省合肥市召开的全国有色金属标准工作会议。全国有色金属标准化技术委员会组织业内专家对《掺锡氧化铟粉化学分析方法 第3部分： 物相分析 X射线衍射分析法》行业标准进行了预审。会上，标准主起草单位广西壮族自治区冶金产品质量检验站向与会专家汇报了标准的起草过程、回答专家的质询，听取了专家的修改意见和建议。

**9）**2018年11月14日，全国有色金属标准化技术委员会下文“有色标秘[2018]63号”：“关于印发《掺锡氧化铟粉》等5项标准预审会会议纪要的通知”。

**10）**2018年11月15日，标准起草小组主要成员在广西壮族自治区冶金产品质量检验站召开了工作会议，就落实会议纪要“有色标秘[2018]63号”文精神做了安排。会后，标准起草小组成员分头开展相关工作。

**11）**2018年12月12日，全国有色金属标准化技术委员会下文“有色标秘[2018]71号”：“关于开展锡领域企业现场调研的函”。2018年12月16日至20日，全国有色金属标准化技术委员会对广西华锡集团股份有限公司、柳州百韧特先进材料有限公司、广西晶联光电材料有限责任公司、广西壮族自治区冶金产品质量检验站等单位进行了现场调研，标准起草小组主要成员参与了调研活动。

**12）**2019年1～2月，标准预审稿进一步修改完善。

**13）**2019年3月29日，标准起草小组主要成员单位广西晶联光电材料有限责任公司、广西壮族自治区分析测试研究中心、广西壮族自治区地质矿产测试研究中心在广西壮族自治区冶金产品质量检验站召开工作会议，对标准终审稿初稿集中讨论修改，形成标准终审稿。

**14）**2019年4月，标准终审稿在[www.cnsmq.com](http://www.cnsmq.com)挂网，征求意见。

**三、主要试验（或验证）的分析、综述报告**

**1、标准提出背景**

我国是铟资源大国，也是铟产品生产的主要国家，占据了世界铟年产量50%以上。金属铟具有延展性好，可塑性强，熔点低，沸点高，低电阻，抗腐蚀等优良特性，且具有较好的光渗透性和导电性，被广泛应用于宇航、无线电和电子工业、医疗、国防、高新技术、能源等领域。生产ITO靶材是金属铟的主要消费领域，占全球铟消费量的70%，ITO靶材通过磁控溅射获得的ITO导电膜作为透明电极广泛应用于笔记本电脑、电脑显示器、智能手机、液晶电视等。掺锡氧化铟粉是生产ITO靶材的主要原料，使用量日益增多，已成为当今信息产业极为重要的基础电子功能材料。掺锡氧化铟粉产品及其检测方法的规范化和标准化，对“中国制造2025”有着积极的促进作用。

目前，掺锡氧化铟粉物相分析检测鲜有报道，国内外尚未见关于掺锡氧化铟粉物相分析的方法标准，也没有直接可以引用的物相分析方法标准。为了更好推广掺锡氧化铟粉的应用，规范掺锡氧化铟粉交易双方的贸易行为，促进国内生产商的良性竞争，向国内外用户提供优质的产品，制定掺锡氧化铟粉产品物相检验标准势在必行。

掺锡氧化铟粉中可能含有的物相为：二氧化锡，三氧化二铟，铟锡固溶体。二氧化锡的晶型有三种：四方、立方、斜方，三氧化二铟的晶型有两种：立方、斜方。掺锡氧化铟粉属于高纯材料，一般以高纯金属铟、锡为原料，经共沉淀法或混合法工艺制得的掺锡氧化铟粉中二氧化锡为四方晶型；三氧化二铟为立方晶型。固溶体一般会保持溶剂物质的晶体结构（铟锡固溶体的结构基本保持三氧化二铟的结构）。

X射线衍射分析仪是当代先进的现代分析仪器之一，主要用于物质成分分析和物相分析。经调研发现，目前国内外掺锡氧化铟粉的生产企业和用户，对掺锡氧化铟粉的物相分析，基本上都采用X射线衍射法。

**2、分析方法标准研究情况**

 1）方法提要

每一种物质的晶体都有其特定的X射线衍射图谱，由此根据特征X射线射到样品表面上获得衍射图谱或数据，确定样品中所含的物相成分。

2）样品制备

A. 掺锡氧化铟粉试验样品

 鉴于掺锡氧化铟粉主要用于生产氧化铟锡靶材，选取了两种典型生产方式混合法和共沉淀法的掺锡氧化铟粉、氧化铟锡靶材、高纯In2O3、高纯SnO2五个比对样品来验证方法的准确性。掺锡氧化铟粉试验样品如下：

1#样品：质量分数99.99%的 In2O3；

2#样品：质量分数99.99%的 SnO2；

3#样品：混合法掺锡氧化铟粉（FIn90Sn10）；

4#样品：共沉淀法掺锡氧化铟粉（FIn90Sn10）；

5#样品：氧化铟锡靶材。

B. 检测上机样品制备

向玻璃样品板中加入适量样品，将样品压实、压平，使衍射面的样品表面平整、疏密度相同、且衍射面与样品面在同一平面。

3）测试条件

（1）Cu Kα辐射；

（2）X光管管压40 kV，管流40 mA；

（3）发散狭缝1/4°，散射狭缝1/2°，接收狭缝7.5 mm；

（4）扫描范围（2θ）：20°～70°；

注：条件（2）、条件（3）以及扫描速度可根据所使用X射线衍射仪使用说明书中的有关要求确定，满足定性分析要求即可。

4）试验及验证试验结果

起草单位广西壮族自治区冶金产品质量检验站，一验证单位广西晶联光电材料有限责任公司、广西壮族自治区地质矿产测试研究中心、广东省工业分析检测中心，二验证单位广西壮族自治区分析测试研究中心、桂林理工大学南宁分校、南宁奥博斯检测科技有限责任公司、洛阳晶联光电材料有限责任公司等八家单位比对验证，比对样品物相分析结果吻合。（原一验单位国标（北京）检验认证有限公司因故未提交试验验证报告）。试验及验证结果如下。

掺锡氧化铟粉中的物相衍射谱图：

（1）混合法掺锡氧化铟粉（FIn90Sn10）衍射谱图

图1 混合法掺锡氧化铟粉衍射谱图

（2） 共沉淀法掺锡氧化铟粉（FIn90Sn10）衍射谱图

图2 共沉淀法掺锡氧化铟粉衍射谱图

（3） 三氧化二铟衍射谱图

图3 三氧化二铟衍射谱图

（4） 二氧化锡衍射谱图



图4 二氧化锡衍射谱图

（5）氧化铟锡靶材衍射谱图



图5 氧化铟锡靶材衍射谱图

根据谱图，对测试的结果用分析软件进行处理（包括寻峰、检索等），并与衍射的PDF卡片库中标准谱图进行比较进而确定样品中所含的物相成分：

混合法掺锡氧化铟粉（FIn90Sn10）：物相为In2O3相和SnO2相，说明机械混合，In2O3和SnO2晶体结构没变。

共沉淀法掺锡氧化铟粉（FIn90Sn10）：谱峰与In2O3的谱峰相似，且含有微弱的SnO2的谱峰。说明共沉淀法制备的掺锡氧化铟粉在共沉淀的过程中，大部分Sn掺杂进In2O3的晶型结构中形成铟锡固溶体（InxSnyOz），并与氧化铟锡靶材相类似。

氧化铟锡靶材衍射谱图：谱峰与In2O3的谱峰一致，具有单一相，说明ITO靶材中的主要物相为铟锡固溶体（InxSnyOz）。

比对样品物相分析结果见下表1。

表1 物相分析结果

|  |  |
| --- | --- |
| 样品编号 | 分析结果 |
| 1# In2O3 | 单相：In2O3相，立方晶 |
| 2# SnO2 | 单相：SnO2相，四方晶 |
| 3#混合法掺锡氧化铟粉FIn90Sn10） | 双相：In2O3相，立方晶；SnO2相，四方晶 |
| 4#共沉淀法掺锡氧化铟粉（FIn90Sn10） | 双相：铟锡固溶体相、立方晶；SnO2相，四方晶 |
| 5#氧化铟锡靶材 | 单相：铟锡固溶体相，立方晶 |

**四、国内外同类标准的对比分析**

 目前，国内外尚未见以X射线衍射法测定掺锡氧化铟粉中物相的分析标准。

**五**、**与现行法规、标准的关系**

 本标准的制订与现行标准没有冲突，且符合国家相关法律法规的规定。

**六**、**重大分歧意见的处理经过和依据**

标准制订过程中，无重大分歧意见。

**七、标准水平**

本标准在制定过程中，以生产实际为依据，广泛征集国内生产厂家和用户意见，采用了目前国际上广泛使用的X射线衍射法，标准客观反映了目前掺锡氧化铟粉物相分析技术现状，具有适用性、准确性、指导性，填补掺锡氧化铟粉物相分析的标准空白。

本标准达到国际先进水平。

**八、下一步工作**

根据对生产企业、用户及检验单位的征求意见和建议，进一步修改、完善标准草案，尽快形成标准报批稿。

**九、附录**

标准送审稿意见汇总处理表。

附录：

标准送审稿意见汇总处理表

起草单位：广西壮族自治区冶金产品质量检验站

意见汇总处理人：李凤

电话：15977792502

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
| 123456789101112131415 | 1234、55.3（5）66.17附录A | “本部分适用于掺锡氧化铟粉中物相的分析”修改为“本部分适用于以99.99%金属铟、锡为原料生产的掺锡氧化铟粉中物相的分析”。增加引用标准“GB/T 20510 氧化铟锡靶材”。该标准被引用。“方法原理”改为“原理”。规范表述。“试样”、“仪器与测试条件”章节对调。规范表述。（5）扫描步长（2θ）0.026°，每步停留时间20.4s。删去。仪器不同，参数不同。“分析步骤”应改为“试验步骤”。规范表述。“15～30min”应改为“15 min～30min”。第二小段描述不够简练，应改为“掺锡氧化铟粉中可能含有的物相为：二氧化锡，三氧化二铟，铟锡固溶体。通常，掺锡氧化铟粉中二氧化锡为四方晶型、三氧化二铟为立方晶型、铟锡固溶体为立方晶型。”“1. 混合法掺锡氧化铟粉（三氧化二铟、二氧化锡质量比为90：10）衍射谱图”改为“1.混合法掺锡氧化铟粉（FIn90Sn10）衍射谱图”；“2. 共沉淀法掺锡氧化铟粉（三氧化二铟、二氧化锡质量比为90：10）衍射谱图”改为“2. 共沉淀法掺锡氧化铟粉（FIn90Sn10）衍射谱图”。回函同意，无意见回函同意，无意见回函同意，无意见回函同意，无意见回函同意，无意见回函同意，无意见 | 贵州省分析测试研究院中国有色金属工业标准计量质量研究所云南锡业股份有限公司金川集团股份有限公司河南豫光金铅股份有限公司阳谷祥光铜业有限公司云南驰宏锌锗股份有限公司广东邦普循环科技有限公司广西华锡集团股份有限公司格林美股份公司有研亿金新材料有限公司深圳市中金岭南有色金属股份有限公司广西大学国家有色金属质量监督检验中心大冶有色设计研究院有限公司 | 采纳。采纳。采纳采纳采纳采纳采纳采纳采纳 |  |

说明：（1）发送《送审稿》的单位数：15个；

 （2）提出修改意见的单位数：9个；

（3）回函没有意见的单位数：6个。