钴铬钨系合金粉末化学分析方法

第1部分：钴量的测定

电位滴定法

编制说明

（征求意见稿）

广东省科学院工业分析检测中心

二O二0年八月

钴铬钨系合金粉末化学分析方法

第1部分：钴量的测定电位滴定法

编制说明

1 任务来源

根据工业和信息化部标准计划项目（2018-2042T-YS~2018-2049T-YS）的安排要求，全国有色金属标准化技术委员会于2019年5月28日~30日在新疆乌鲁木齐组织召开了《钴铬钨系合金粉末化学分析方法》系列标准（共8个部分）的任务落实会，会上确定了各部分的负责起草单位、验证单位及工作进度安排。广东省科学院工业分析检测中心承担《钴铬钨系合金粉末化学分析方法第1部分：钴量的测定电位滴定法》起草任务，国家钨与稀土产品质量监督检验中心，清远佳致新材料研究院有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、中金岭南有色金属股份有限公司等单位协助起草，项目计划编号：2018-2042T-YS,完成年限2020年。

2 承担单位情况

广东省科学院工业分析检测中心是我国从事金属材料、冶金产品、化工产品、再生资源质量检测、欧盟环保（RoHS）指令的有害物质检测、金属材料综合利用检测与咨询、评价以及分析测试技术研究的专业机构。先后隶属于广州有色金属研究院、广东省工业技术研究院（广州有色金属研究院），2015年12月经广东省机构编制委员会批准成为广东省科学院属下的独立二级事业法人单位。中心拥有电子探针、透射电镜等300余台套仪器设备。实验室面积约4000平方米。中心近十年来获得省部级科技进步奖20项。累计申请专利15件。承担国家、省级各类项目50余项，主持和参与国家、行业标准200余项，发表专著5部，发表论文300余篇。

该单位为本标准的主编单位，负责该标准项目的调研、资料收集和制定试验方案，负责具体的试验，技术参数的确定以及标准资料的编写、上报等工作。

3 工作过程

3.1进度安排

1、2019年6月~7月，组建《钴铬钨系合金粉末化学分析方法》起草小组，落实标准起草小组组长及成员的任务、收集标准用样品；

2、2019年8月~2020年5月，完成相应的分析方法研究内容，形成相应的征求意见稿、研究报告、征求意见表等，

3、2020年6月，将相应分析方法标准文本、研究报告、验证样品分别寄往各验证单位（一验单位要验证全部条件试验；二验单位只做精密度试验）；

4、2020年8月，标准讨论会；

5、2020年月，标准预审会；

6、2020年月，标准审定会。

由于新型冠状病毒肺炎疫情的影响，各项工作进度延后。

3.2 实验部分

 实验部分见附件1：试验报告

4 标准编写原则和编写格式

本标准是根据GB/T1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T20001.4-2001《标准编写规则第4部分：化学分析方法》的要求进行编写的。编制本标准的目的是以能满足《钴铬钨系合金粉末化学分析方法第1部分：钴量的测定电位滴定法》准确快速测定要求为基础。编制本标准的原则是准确、具有一定的先进性和操作简单性。根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

5 标准编写的目的和意义

钴铬钨（CoCrW）合金粉末具有优异的耐磨粒磨损、耐冲蚀磨损、耐高温磨损、抗高温氧化和热疲劳等综合性能，该系列合金粉末材料在各种装备部件的表面强化和修复方面具有广泛的用途，是一种重要的高性能涂层材料，可用于火焰喷涂、等离子喷涂、等离子喷焊等。已广泛应用于机车柴油机、核电站阀门、船舶柴油机及各种航空器上。

钴铬钨（CoCrW）合金粉末主要是采用在钴铬钨（CoCrW）合金中添加一定含量的碳，使碳在合金中形成WC、W2C、M6C(Co3W3C•Co2W4C)等碳化物硬质相，这些硬质相均匀分布在合金基体中，从而获得很好的耐磨性能；增加碳的含量，可增加涂层的硬度，但同时也会降低韧性，因此可根据涂层的用途来增减碳含量，碳含量一般在1%左右。为了改善涂层的韧性，在合金中添加一定含量的Ni、Fe等合金元素。为了增加合金的流动性和抗高温氧化性，在合金中加入少量的（1%左右）Mn和Si元素。无论是在生产该合金粉末还是以该合金粉末作为原材料在选取过程中，对各元素的含量要求十分严格。钴铬钨合金粉末中钴的测定并没有现行的方法，因此亟需制定钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中钴的测定方法。

本标准采用电位滴定法测定钴铬钨系合金粉末中的钴含量，方法精密度好，准确度高。

6 国内外有关工作情况

国内外尚未查询到已发布的钴铬钨系合金粉末中钴含量的分析检测标准。目前国内外测定高含量钴的方法主要有火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法、EDTA滴定法、电位滴定法、碘量法等。由于电位滴定法有测定范围广，选择性好，方法快速，精密度好，准确度高等特点，本标准选择用电位滴定法来测定钴铬钨系合金粉末中钴含量。

7 标准适用范围

本部分适用于钴铬钨系合金粉末中钴含量的测定。测定范围：30.0%~70.0%。

**8 标准制订的主要内容与依据**

见附件1：试验报告

**9 协同试验**

**9.1 精密度试验**

根据国家标准GB/T 6379.2-2004确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法（ISO 5725-2：1994，IDT）的规定，对收到的全部数据进行统计分析。原始数据及统计结果见附件2。

9.2 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）的情况不超过5%，重复性限（*r*）按表1数据采用线性内插法或外延法求得：

表1 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wCo*/ % |  |  |  |  |
| *r*/ % |  |  |  |  |

9.3 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结

果的绝对差值不超过再现性限（*R*），超过再现性限（*R*）的情况不超过5%，再现性限（*R*）按表2数据采用线性内插法或外延法求得：

表2 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  *wCo*/ % *wFe*/ % |  |  |  |  |
| *R*/ % |  |  |  |  |

**10 标准征求意见稿意见汇总与处理**

在协同试验和标准预审过程中，征求的意见以及对意见的分析处理，详见《意见汇总表》。

**11 标准水平分析**

本标准在技术内容、文本结构上与相应的国内标准等同

**12 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准符合相关现行法律、法规和强制性国家标准，没有冲突。

**13 重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**14 贯彻标准的要求和措施建议**

建议颁布本标准为推荐性行业标准，供相关组织参考采用。

**15 废止现行有关标准的建议**

无。

**16 其他应予说明的事项**

本标准遵守下列基础标准：

GB/T 1.1标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写规则

GB/T 20001标准编写规则第4部分：化学分析方法

GB/T 17433冶金产品化学分析基础术语

GB/T 11792测试方法的精密度在重现性或再现性条件下所得测试结果可接受的检查和最终测试结果的确定。

**附件1：试验报告**

1 前言

根据工业和信息化部标准计划项目（2018-2042T-YS~2018-2049T-YS）的安排要求，2019年5月全国有色金属标准化技术委员会召开任务落实会议，广东省科学院工业分析检测中心承担《钴铬钨系合金粉末化学分析方法第1部分：钴量的测定电位滴定法》起草任务。

钴铬钨（CoCrW）合金粉末具有优异的耐磨粒磨损、耐冲蚀磨损、耐高温磨损、抗高温氧化和热疲劳等综合性能，该系列合金粉末材料在各种装备部件的表面强化和修复方面具有广泛的用途，是一种重要的高性能涂层材料，可用于火焰喷涂、等离子喷涂、等离子喷焊等。已广泛应用于机车柴油机、核电站阀门、船舶柴油机及各种航空器上。

钴铬钨（CoCrW）合金粉末主要是采用在钴铬钨（CoCrW）合金中添加一定含量的碳，使碳在合金中形成WC、W2C、M6C(Co3W3C•Co2W4C)等碳化物硬质相，这些硬质相均匀分布在合金基体中，从而获得很好的耐磨性能；增加碳的含量，可增加涂层的硬度，但同时也会降低韧性，因此可根据涂层的用途来增减碳含量，碳含量一般在1%左右。为了改善涂层的韧性，在合金中添加一定含量的Ni、Fe等合金元素。为了增加合金的流动性和抗高温氧化性，在合金中加入少量的（1%左右）Mn和Si元素。无论是在生产该合金粉末还是以该合金粉末作为原材料在选取过程中，对钴含量的要求十分严格。钴铬钨合金粉末中钴的测定并没有现行的方法，因此需制定钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中钴的测定方法。

采用电位滴定法测定钴铬钨系合金粉末中的钴含量，方法精密度好，准确度高。

2 试验部分

2.1方法提要

 试料经硝酸、盐酸、氢氟酸微波密闭溶解后，用高氯酸及磷酸冒烟除去氢氟酸，并将锰（Ⅱ）氧化成高价锰消除锰对测定钴的干扰，在有柠檬酸铵的氨性介质中，以铁氰化钾氧化钴，过量的铁氰化钾用钴标准溶液返滴定，电位突跃达到终点。根据铁氰化钾标准溶液的实际消耗量计算出钴含量。

2.2 试剂、仪器

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合GB/T 6682规定的三级水。

2.2.1硝酸（ρ1.42g/mL）。

2.2.2盐酸（ρ1.19g/mL）。

2.2.3氢氟酸（ρ1.19g/mL）。

2.2.4磷酸（ρ1.69g/mL）。

2.2.5高氯酸（ρ1.67g/mL）。

2.2.6氨水（ρ0.90g/mL）。

2.2.7硝酸（1+1）。

2.2.8柠檬酸铵溶液（300g/L）：称300g柠檬酸铵，以水溶解并稀释至1000 mL。

2.2.9硫酸铵溶液（250g/L）：称250g硫酸铵，以水溶解并稀释至1000 mL。

2.2.10钴标准滴定溶液（3.0mg/mL）：称取3.0000g金属钴（wCo≥99.95%）于400 mL烧杯中，缓慢加入30 mL硝酸（2.2.7），低温加热溶解后，吹少量水煮沸，冷却后移入1000mL容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀。此溶液1 mL含3.0 mg钴。

2.2.11铁氰化钾标准溶液(c[K3Fe(CN)6)]≈0.05mol/L)。

2.2.11.1制备

称取17g铁氰化钾置于500mL烧杯中溶解，过滤后用水稀至1000mL，贮存于棕色试剂瓶中。

2.2.11.2钴标准滴定溶液与铁氰化钾标准溶液的体积比例系数的确定

于四个500mL烧杯中，分别加入50mL柠檬酸铵溶液（2.2.8）、25mL硫酸铵溶液（2.2.9）、90mL氨水（2.2.6），用水稀释到350mL，在不断搅拌下准确加入10.00mL铁氰化钾标准溶液（2.2.11），在自动电位滴定仪上用钴标准滴定溶液（2.2.10）进行滴定，电位突跃达到终点。四次平行滴定所消耗钴标准滴定溶液体积的极差不大于0.10mL的情况下取其平均值。

按式（1）计算铁氰化钾标准溶液与钴标准滴定溶液的体积比例系数：

………………………………………….（1）

式中：

*K*——钴标准滴定溶液与铁氰化钾标准溶液的体积比例系数；

*V*——滴定时,铁氰化钾标准溶液所消耗的钴标准滴定溶液的体积，单位为毫升（mL）；

*V0*——滴定时,加入铁氰化钾标准溶液的体积，单位为毫升（mL）；

2.2.12微波溶样仪Mars6型微波消解仪（美国CEM公司）。

2.2.13自动电位滴定仪888Titrando

2.3 试验方法

于500mL烧杯中，准确加入20.00mL铁氰化钾标准溶液（2.2.4），分别加入50mL柠檬酸铵溶液（2.2.8）、25mL硫酸铵溶液（2.2.9）、90mL氨水（2.2.6），用水稀释到350mL，在不断搅拌下准确加入一定量的钴溶液，在自动电位滴定仪上用钴标准滴定溶液（2.2.10）进行滴定，电位突跃达到终点。记下消耗钴标准滴定溶液（2.2.10）的体积。

3 结果与讨论

3.1溶解实验

钴铬钨系合金粉末常压下很难被酸溶解，在常压下不同比例的氢氟酸-硝酸-盐酸均不能分解完全样品，即便采用硫酸、磷酸和硫酸-磷酸混合酸高温冒烟也不能分解完全样品，用一定比例的氢氟酸-硝酸-盐酸采用微波密闭溶解，可较好溶解样品，经溶解试验确定以下样品溶解条件，于微波溶样罐中，加15 mL盐酸（2.2.2）、5 mL硝酸（2.2.1）、2 mL氢氟酸（2.2.3），密闭。置于微波溶样仪中，设置分解条件为第一步功率800 W、温度100 ℃、升温时间10 min、恒温时间5 min和第二步功率800 W、温度220 ℃、升温时间10 min、恒温时间15 min进行分解。采用两步分解即保证了样品能够被完全溶解也避免了一步分解升温、升压过快致使刚开始反应可能剧烈的弊端。

3.2高氯酸及磷酸冒烟试验

试料经氢氟酸-硝酸-盐酸微波密闭溶解后，采用高氯酸及磷酸冒烟除去了氢氟酸，也将锰（Ⅱ）氧化成高价锰消除了锰对测定钴的干扰，试验表明高氯酸气泡刚消失，冒磷酸烟时间过长，易产生难溶的焦磷酸盐，而过量高氯酸的存在又使测定结果不稳定，因此试验冒烟至高氯酸气泡刚消失，磷酸烟从液面刚出现，立即取下为宜。

3.3铬元素干扰实验

按照实验方法，在一组500mL烧杯中，加入10.00mL钴标准滴定溶液（2.2.10），分别加入试样中存在的共存元素铬，进行元素干扰试验，试验结果表明：滴定溶液中50mg的铬不干扰钴的测定，铬的干扰试验见表1。

表1 铬的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 加入钴标准滴定溶液的体积（mL） | 加入铁氰化钾标准溶液的体积（mL） | 铬的加入量（mg） | 消耗钴标准滴定溶液的体积（mL）。 |
| 1 | 10.00 | 20.00 | 0 | 10.62 |
| 2 | 10.00 | 20.00 | 20 | 10.61 |
| 3 | 10.00 | 20.00 | 40 | 10.63 |
| 4 | 10.00 | 20.00 | 60 | 10.62 |

3.4镍元素干扰实验

按照实验方法，在一组500mL烧杯中，加入10.00mL钴标准滴定溶液（2.2.10），分别加入试样中可能存在的共存元素镍，进行元素干扰试验，试验结果表明：滴定溶液中30mg的镍不干扰钴的测定，镍的干扰试验见表2。

表2 镍的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 加入钴标准滴定溶液的体积（mL） | 加入铁氰化钾标准溶液的体积（mL） | 镍的加入量（mg） | 消耗钴标准滴定溶液的体积（mL）。 |
| 1 | 10.00 | 20.00 | 0 | 10.60 |
| 2 | 10.00 | 20.00 | 10 | 10.62 |
| 3 | 10.00 | 20.00 | 20 | 10.60 |
| 4 | 10.00 | 20.00 | 30 | 10.61 |

3.5钨元素干扰实验

按照实验方法，在一组500mL烧杯中，加入10mL钴标准滴定溶液（2.2.10），分别加入试样中可能存在的共存元素钨，进行元素干扰试验，试验结果表明：滴定溶液中30mg的钨不干扰钴的测定，钨的干扰试验见表3。

表3 钨的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 加入钴标准滴定溶液的体积（mL） | 加入铁氰化钾标准溶液的体积（mL） | 钨的加入量（mg） | 消耗钴标准滴定溶液的体积（mL）。 |
| 1 | 10.00 | 20.00 | 0 | 10.62 |
| 2 | 10.00 | 20.00 | 10 | 10.61 |
| 3 | 10.00 | 20.00 | 20 | 10.63 |
| 4 | 10.00 | 20.00 | 30 | 10.60 |

3.6锰元素干扰及消除实验

按照实验方法，在一组500mL烧杯中，加入10mL钴标准滴定溶液（2.2.10），分别加入试样中可能存在的共存元素锰，进行元素干扰试验，其中一组不经高氯酸及磷酸冒烟，另外一组经高氯酸及磷酸冒烟处理作对照试验，试验结果表明：锰不经高氯酸及磷酸冒烟对钴的测定存在干扰，经高氯酸及磷酸冒烟处理后滴定溶液中20mg的锰不干扰钴的测定，锰的干扰试验见表4。

表4 锰的干扰试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 加入钴标准滴定溶液的体积（mL） | 加入铁氰化钾标准溶液的体积（mL） | 锰的加入量（mg） | 消耗钴标准滴定溶液的体积（mL）。 |
| 1 | 10。00 | 20.00 | 0 | 10.61 |
| 2 | 10.00 | 20.00 | 5 | 9.53 |
| 3 | 10.00 | 20.00 | 20 | 6.18 |
| 4冒烟处理 | 10.00 | 20.00 | 0 | 10.62 |
| 5冒烟处理 | 10.00 | 20.00 | 5 | 10.62 |
| 6冒烟处理 | 10.00 | 20.00 | 20 | 10.60 |

3.7试样分析

3.7.1试样分析方法

称取0.50g试样，精确至0.0001g。置于微波溶样罐中，加15 mL盐酸（2.2.2）、5 mL硝酸（2.2.1）、1 mL氢氟酸（2.2.3），密闭。置于微波溶样仪中，设置溶解条件为第一步功率800 W、温度100 ℃、升温时间10 min、恒温时间5 min和第二步功率800 W、温度220 ℃、升温时间10 min、恒温时间15 min进行溶解。待溶解结束，取出微波溶样罐，冷却。将试液转入200 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10 mL磷酸（2.2.4）、5 mL高氯酸（2.2.5）置于电热板上低温加热冒高氯酸烟，直至高氯酸气泡刚消失，磷酸烟从液面刚出现，立即取下，稍冷，加入约50mL水，煮沸溶解盐类，冷却后移入200mL容量瓶中，用水定容至刻度，摇匀，制备成待测钴溶液。于500mL烧杯中，视试料钴含量的不同，用酸式滴定管准确移取相应量的铁氰化钾标准溶液（2.2.4）（以铁氰化钾标准溶液过量2 mL左右为宜），分别加入50mL柠檬酸铵溶液（2.2.8）、25mL硫酸铵溶液（2.2.9）、90mL氨水（2.2.6），用水稀释到350mL，在不断搅拌下准确加入50.00mL待测钴溶液，在自动电位滴定仪上用钴标准滴定溶液（2.2.10）进行滴定，电位突跃达到终点。记下消耗钴标准滴定溶液（2.2.10）的体积。

3.7.2精密度试验

对收集到的2个钴铬钨系合金粉末样品，采用拟定的分析方法对钴量进行测定，分别独立的进行11次测定，测定结果见表5。

表5精密度试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 测定值/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
|  |  |  |  |  |
| Co-61 | 47.36，47.03，46.91，47.39，47.11，47.20，47.25，47.38，47.59，46.97，47.53 | 47.25 | 0.23 | 0.49 |
| Co-3 | 62.61，63.44，63.45，62.63，62.74，63.05，63.11，62.97，63.45，63.22，63.57 | 63.11 | 0.29 | 0.46 |

3.7.3加标回收试验

称取Co-61样品0.50g(精确至0.0001g)，置于微波溶样仪中分解结束，移入200 mL聚四氟乙烯烧杯中，准确加入不同量的钴标准滴定溶液（2.2.10），按本文拟定的试样分析方法进行加标回收试验。结果如表6。

表6加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 试料量(g) | 试料中的量(mg) | 加入标准量(mg) | 测得量(mg) | 回收率(%) |
| Co-61 | 0.5002 | 236.3 | 75.0 | 311.7 | 100.53 |
| Co-61 | 0.5011 | 236.8 | 75.0 | 312.3 | 100.67 |
| Co-61 | 0.4964 | 234.5 | 75.0 | 309.2 | 99.59 |
| Co-61 | 0.4977 | 235.2 | 150.0 | 385.7 | 100.33 |
| Co-61 | 0.4993 | 235.9 | 150.0 | 385.8 | 99.93 |
| Co-61 | 0.4975 | 235.1 | 150.0 | 385.4 | 100.21 |

从表5、表6可以看出：针对含钴量30.0%～70.0%的钴铬钨系合金粉末样品，本方法的相对标准偏差均小于0.5%，证明该法精密度好，回收率99.5%~100.7%，说明本方法测定结果准确、可行。

4 结论

以上试验结果证明：该方法具有较好的精密度和准确度，能够满足钴铬钨系合金粉末样品30.0%～70.0%钴含量的测定。

附件2：数据处理汇总表

精密度数据：

表1广东省科学院工业分析检测中心

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 测定值/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
|  |  |  |  |  |
| Co-61 | 47.36，47.03，46.91，47.39，47.11，47.20，47.25，47.38，47.59，46.97，47.53 | 47.25 | 0.23 | 0.49 |
| Co-3 | 62.61，63.44，63.45，62.63，62.74，63.05，63.11，62.97，63.45，63.22，63.57 | 63.11 | 0.29 | 0.46 |

表2国标（北京）检验认证有限公司

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品编号 | 测定结果/% | 平均值/% | 标准偏差/% | RSD/% |
|  |  |  |  |  |
| Co-61 | 46.96，46.94，47.43，47.04，47.25，47.62，46.90，47.54，47.37  | 47.23 | 0.28 | 0.60 |
| Co-3 | 62.74，62.72，62.77，62.73，62.81，62.77，62.67，62.95，63.08  | 62.80  | 0.13 | 0.21 |

表3江西省钨与稀土产品质量监督检验中心

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 测定值/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
|  |  |  |  |  |
| Co-61 | 46.95，47.05，47.21，47.13，47.42，47.05，47.22，47.08，47.44，47.52，47.22 | 47.21 | 0.1831 | 0.39 |
| Co-3 | 62.53，62.71，62.89，62.60，63.14，63.10，63.22，62.89，63.34，62.92，62.87 | 62.93 | 0.2548 | 0.40 |

表4清远佳致新材料研究院有限公司

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 测定值/% | 平均值/% | SD/% | RSD/% |
|  |  |  |  |  |
| Co-61 | 46.286 ,46.513 ,45.777 ,47.524 ,47.264 ,47.728 ,47.559 46.930 ,47.365 | 46.994 | 0.668 | 1.421 |
| Co-3 | 63.015 ,62.642 ,62.414 ,63.182 ,63.308 ,62.970 ,62.870,62.828 ,63.193 | 62.936 | 0.285 | 0.452 |