钴铬钨系合金粉末化学分析方法

第6部分：铁、锰含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

（讨论稿）

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6部分：铁、锰含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法

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6部分 铁、锰含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》起草任务，北矿检测技术有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、广西分析测试研究中心等单位协助起草，项目计划编号：2018-2047T-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6部分 铁、锰含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》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，对各杂质元素的含量要求十分严格。钴铬钨合金粉末中铁和锰的测定并没有现行的方法，因此亟需制定钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中铁、锰的测定方法。

本标准采用电感耦合等离子体发射光谱法测定钴铬钨系合金粉末中的铁、锰含量，方法快速，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铁和锰含量的分析检测标准。目前国内外测定低含量铁和锰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，由于电感耦合等离子体原子发射光谱法有测定范围广，选择性好，方法快速，准确度高等特点，本标准选择用电感耦合等离子体原子发射光谱法来测定钴铬钨系合金粉末中铁和锰含量。

7 标准适用范围

本部分适用于钴铬钨系合金粉末中铁、锰含量的测定。测定范围：Fe 0.5%~4.0%；Mn 0.5%~2.0% 。

**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2数据采用线性内插法或外延法求得：

表2 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wFe*/ % |  |  |  |  |
| *r*/ % |  |  |  |  |
| *wMn*/ % |  |  |  |  |
| *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4数据采用线性内插法或外延法求得：

表3 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wFe*/ % *wFe*/ % |  |  |  |  |
| *R*/ % |  |  |  |  |
| *wMn*/ % |  |  |  |  |
| *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，我中心承担《钴铬钨系合金粉末化学分析方法 第6部分 铁、锰含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》 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，对铁和锰含量的要求十分严格。钴铬钨合金粉末中铁和锰的测定并没有现行的方法，因此需制定钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中铁、锰的测定方法。

采用电感耦合等离子体发射光谱法测定钴铬钨系合金粉末中的铁、锰含量，方法快速，准确度高。

2 仪器和试剂

2.1法国JY公司 ULTIMA-2型 ICP-AES 。

仪器工作条件：耐氢氟酸雾化装置，射频功率1.0 kw，冷却气流量14 L/min，护套气流量0.2 L/min，载气流量0.8 mL/min，试液提升量1.0 mL/min，入射狭缝20 μm，出射狭缝15 μm，积分时间3 s，读数3次，轴向观测。

各元素推荐的分析谱线见表1。

表1 各元素的推荐谱线

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 元素 | Fe | Mn |
| 谱线波长λ/nm | 259.940  259.837 | 257.610  279.482 |

2.2Mars6型微波消解仪（美国CEM公司）。

仪器工作条件。第一程：100℃，5min，第二程：150℃，5 min，第三程：200℃，20 min。100 mL高压消解罐；功率1000瓦；

2.3 试剂

除非另有说明，本方法所用试剂均为优级纯，水为超纯水。

盐酸(ρ1.19 g/mL)；硝酸(ρ1.42 g/mL)；氢氟酸（ρ1.15 g/mL）；王水（3体积盐酸+1体积硝酸）；100.0 μg/mL铁和锰元素混合标准贮存溶液。

3 实验方法

3.1 测定范围

本方法各元素测定范围见表2.

表2测定范围

|  |  |
| --- | --- |
| 元素 | 测定范围/% |
| Fe | 0.50～4.00 |
| Mn | 0.50～2.00 |

3.2 工作曲线的绘制

分别移取0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、8.00 mL、10.00 mL铁和锰元素混合标准贮存溶液（100.0 μg/mL）于一组100 mL容量瓶中，加入10 mL王水，用水稀释至刻度，混匀。在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，于选定的分析谱线处，测量标准系列溶液的铁、锰的发射强度。分别以被测元素的质量浓度为横坐标，发射强度为纵坐标，绘制工作曲线。经测定，标准曲线的斜率均大于0.99995，满足测定要求。

3.3 试样制备

称取试料0.20 g（精确至0.0001 g）置于消解罐内胆中，加入10 mL王水和2 mL氢氟酸，装入高压消解罐中，放入微波消解仪，200℃加热30 min，取下冷却，定容至100 mL塑料容量瓶中，混匀，并分取10.00 mL溶液到100 mL塑料容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

4 实验结果与讨论

4.1 氢氟酸加入量的选择

按照实验方法，分别在样品中加入不同量的氢氟酸，考察不同量的氢氟酸对样品分解的影响，结果显示，当样品量为0.2 g，其他条件不变，氢氟酸少于1 mL，则样品不能完全分解，氢氟酸用量大于等于2 mL时样品分解完全，本标准选择氢氟酸的加入量为2 mL。

4.2方法检出限

在选定仪器条件下，按照试验方法，对随同试样空白溶液连续11次测定，以被测元素浓度标准偏差的3倍作为方法被测元素的检出限，结果见表3。由表4可知，方法检出限低于本方法的测定下限，满足方法要求。

表3 方法检出限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 空白测定值μg/mL | 标准偏差 | 检出限μg/mL |
| Fe | 0.01 0.01 <0.01 <0.01 0.01 0.02 0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 | 0.0069 | 0.02 |
| Mn | <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 <0.01 | <0.01 | <0.03 |

4.3 基体钴、铬、钨、镍、硅对测定的影响

按照实验方法，分别配制钴、铬、钨、镍、硅基体溶液并加入铁、锰元素进行测定，考察钴、铬、钨、镍、硅基体对所测元素在所选波长处的干扰情况。由于样品中钴最大含量为70%，铬最大含量为35%，钨最大含量为15%，镍最大含量为15%，硅最大含量为3%，因此按照实验方法的最大称样量，分别配置含钴0.3 mg/mL、含铬0.15 mg/mL、含钨0.10 mg/mL、含镍0.10 mg/mL、含硅0.02 mg/mL的溶液，分别加入2.00 μg/mL的铁和锰元素，在选择的条件下测定。结果如下。由表4结果可看出，钴、铬、钨、镍、硅基体对所测元素的测定无影响。

表4 钴、铬、钨、镍、硅基体对测定元素的干扰

|  |  |
| --- | --- |
| 测定元素 | 测定浓度μg/mL |
| Fe | 2.01 1.99 2.02 |
| Mn | 2.02 2.01 2.00 |

4.4 酸度影响

按照实验方法，在三组100 mL容量瓶中分别加入5mL、10 mL、15mL的王水，加入2.00mL混合标准溶液，在选定的条件下测定铁和锰元素浓度值，结果表明，以上几种酸度对测定结果没有影响。

表5 酸度对测定元素的影响

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 测定元素 | 测定浓度μg/mL | | |
| 5mL王水 | 10 mL王水 | 15mL王水 |
| Fe | 2.01 | 2.01 | 1.99 |
| Mn | 2.00 | 1.99 | 2.01 |

4.5 铁和锰元素之间的相互影响

按照实验方法，在两组100 mL容量瓶中分别加入各共存元素，其中含钴0.30 mg/mL、含铬0.15 mg/mL、含钨0.10 mg/mL、含镍0.10 mg/mL、含硅0.02 mg/mL，一组加入铁2.00 μg/mL和锰8.00 μg/mL，考察锰元素对铁元素测定的影响，另外一组加入锰2.00 μg/mL和铁16.00 μg/mL，考察铁元素对锰元素测定的影响，在所选波长处测定铁和锰元素的质量浓度值。测定结果偏差均小于等于0.02 μg/mL，结果表明，铁和锰元素之间没有干扰。

表6 铁和锰之间干扰

|  |  |
| --- | --- |
| 测定元素 | 测定浓度μg/mL |
| Fe | 2.00 2.01 1.99 |
| Mn | 1.99 2.01 2.01 |

4.6 方法精密度

本方法通过计算相对标准偏差验证方法的精密度。由于没有收集到含锰量合适的样品，因此Co-2、Co-48、Co-61样品的锰采用加入标准溶液配制合成（原始样品中含铁和锰量：Co-2 Fe%=0.848%、Mn%=0.0120%；Co-48 Fe%=1.959%、Mn%=0.114%；Co-61 Fe%=2.366%、Mn%=0.144%）。分别称取样品0.20 g（精确至0.0001 g）置于消解罐内胆中（Co-2样中加入1.5 mL浓度为1 .0 mg/mL的锰标准溶液，Co-48样中加入3.0 mL浓度为1.0 mg/mL的锰标准溶液，Co-61样中加入3.5 mL浓度为1.0 mg/mL的锰标准溶液）,按照试验方法处理后进行测定，结果见表7。结果表明，方法精密度在0.39%～1.60%之间。

表7 精密度

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | | Fe | Mn |
| Co-2 | 11  次  测  定  值% | 0.866，0.860，0.836，0.863，0.833，0.865，0.835，0.848，0.837，0.859，0.838 | 0.756，0.750，0.748，0.745，0.756，0.760，0.765，0.753，0.745，0.748，0.756 |
| 平均值 | 0.849 | 0.753 |
| RSD% | 1.60 | 0.85 |
| Co-48 | 11  次  测  定  值% | 1.959，1.945，1.938，1.962，1.944，1.950，1.963，1.966，1.940，1.946，1.959 | 1.590，1.583，1.565，1.563，1.582，1.593，1.520，1.532，1.570，1.575，1.546 |
| 平均值 | 1.952 | 1.565 |
| RSD | 0.51 | 1.52 |
| Co-61 | 11  次  测  定  值% | 2.366，2.342，2.348，2.359，2.379，2.344，2.340，2.380，2.391，2.390，2.378 | 1.861，1.876，1.863，1.859，1.855，1.870，1.868，1.855，1.853，1.861，1.855 |
| 平均值 | 2.365 | 1.862 |
| RSD | 0.82 | 0.39 |
| Co-4 | 11  次  测  定  值% | 3.009，3.010，3.090，3.000，2.921，3.024，3.038，3.035，3.023，3.022，2.958 | —— |
| 平均值 | 3.012 | —— |
| RSD | 1.45 | —— |

4.7 加标回收率

通过计算加标回收率来验证方法的准确度。分别对Co-2号，Co-48号，Co-61号样品做加标回收试验。Co-2、Co-48、Co-61样品的锰采用加入标准溶液配制合成（原始样品中含铁和锰量：Co-2 Fe%=0.848%、Mn%=0.0120%；Co-48 Fe%=1.959%、Mn%=0.114%；Co-61 Fe%=2.366%、Mn%=0.144%）。分别称取样品0.20 g（精确至0.0001 g）置于消解罐内胆中（Co-2样中加入1.5 mL浓度为1 .0 mg/mL的锰标准溶液，Co-48样中加入3.0 mL浓度为1.0 mg/mL的锰标准溶液，Co-61样中加入3.5 mL浓度为1.0 mg/mL的锰标准溶液），按照实验方法处理测定，结果见表8。从表9中可以看出，方法加标回收率在98.0%～105.3%之间，准确度较高。

表8 加标回收率

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 样品编号 | 加入值（mg） | 测定值（mg） | 回收率  （%） | 加入值（mg） | 测定值（mg） | 回收率（%） | 加入值（mg） | 测定值（mg） | 回收率（%） |
| Fe | Co-2 | 0.50 | 2.21 | 102.0 | 1.00 | 2.68 | 98.0 | 1.50 | 3.28 | 105.3 |
| Co-48 | 2.00 | 5.88 | 99.0 | 3.00 | 7.00 | 103.3 | 4.00 | 8.00 | 102.5 |
| Co-61 | 3.00 | 7.83 | 103.3 | 4.00 | 8.65 | 98.0 | 5.00 | 9.92 | 103.8 |
| Mn | Co-2 | 0.50 | 2.00 | 98.0 | 1.00 | 2.49 | 98.0 | 1.50 | 3.09 | 105.3 |
| Co-48 | 1.00 | 4.15 | 102.0 | 2.00 | 5.10 | 98.5 | 3.00 | 6.10 | 99.0 |
| Co-61 | 2.00 | 5.80 | 104.0 | 3.00 | 6.70 | 99.3 | 4.00 | 7.70 | 99.5 |

5 结论

由以上试验结果可以看出：本方法测定钴铬钨系合金粉末中铁（0.50%～4.00%）和锰（0.50%～2.00%）含量是可行的，测定结果的相对标准偏差（RSD）在0.39%～1.60%之间，加标回收率在98.0%～105.3%之间。测定结果具有较高的精密度和准确度，能够满足钴铬钨系合金粉末中铁和锰的测定要求。

附件2：数据处理汇总表

精密度数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 广  东  省  工  业  分  析  检  测  中  心 | 元素 | | Fe | Mn |
| Co-2 | 11  次  测  定  值% | 0.866，0.860，0.836，0.863，0.833，0.865，0.835，0.848，0.837，0.859，0.838 | 0.756，0.750，0.748，0.745，0.756，0.760，0.765，0.753，0.745，0.748，0.756 |
| 平均值 | 0.849 | 0.753 |
| RSD% | 1.60 | 0.85 |
| Co-48 | 11  次  测  定  值% | 1.959，1.945，1.938，1.962，1.944，1.950，1.963，1.966，1.940，1.946，1.959 | 1.590，1.583，1.565，1.563，1.582，1.593，1.520，1.532，1.570，1.575，1.546 |
| 平均值 | 1.952 | 1.565 |
| RSD | 0.51 | 1.52 |
| Co-61 | 11  次  测  定  值% | 2.366，2.342，2.348，2.359，2.379，2.344，2.340，2.380，2.391，2.390，2.378 | 1.861，1.876，1.863，1.859，1.855，1.870，1.868，1.855，1.853，1.861，1.855 |
| 平均值 | 2.365 | 1.862 |
| RSD | 0.82 | 0.39 |
| Co-4 | 11  次  测  定  值% | 3.009，3.010，3.090，3.000，2.921，3.024，3.038，3.035，3.023，3.022，2.958 | —— |
| 平均值 | 3.012 | —— |
| RSD | 1.45 | —— |
| 北  矿  检  测  技  术  有  限  公  司 | 元素 | | Fe | Mn |
| Co-2 | 11  次  测  定  值% |  |  |
| 平均值 |  |  |
| RSD% |  |  |
| Co-48 | 11  次  测  定  值% |  |  |
| 平均值 |  |  |
| RSD |  |  |
| Co-61 | 11  次  测  定  值% |  |  |
| 平均值 |  |  |
| RSD |  |  |
| Co-4 | 11  次  测  定  值% |  | —— |
| 平均值 |  | —— |
| RSD |  | —— |
| 国  标  （北京）  检  验  认  证  有  限  公  司 | 元素 | | Fe | Mn |
| Co-2 | 11  次  测  定  值% |  |  |
| 平均值 |  |  |
| RSD% |  |  |
| Co-48 | 11  次  测  定  值% |  |  |
| 平均值 |  |  |
| RSD |  |  |
| Co-61 | 11  次  测  定  值% |  |  |
| 平均值 |  |  |
| RSD |  |  |
| Co-4 | 11  次  测  定  值% |  | —— |
| 平均值 |  | —— |
| RSD |  | —— |
| 广  西  分  析  测  试  研  究  中  心 | 元素 | | Fe | Mn |
| Co-2 | 11  次  测  定  值% |  |  |
| 平均值 |  |  |
| RSD% |  |  |
| Co-48 | 11  次  测  定  值% |  |  |
| 平均值 |  |  |
| RSD |  |  |
| Co-61 | 11  次  测  定  值% |  |  |
| 平均值 |  |  |
| RSD |  |  |
| Co-4 | 11  次  测  定  值% |  | —— |
| 平均值 |  | —— |
| RSD |  | —— |