钴铬钨系合金粉末化学分析方法

第7部分：碳含量的测定 高频燃烧红外吸收法

编制说明

（讨论稿）

广东省科学院工业分析检测中心

二零二零年八月

钴铬钨系合金粉末化学分析方法

第7部分：碳含量的测定 高频燃烧红外吸收法

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7部分 碳含量的测定 高频燃烧红外吸收法》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

2.1 广东省科学院工业分析检测中心

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。

2.2 北矿检测技术有限公司

北矿检测技术有限公司由北京矿冶研究总院测试研究所转换而来，源于1956年建立的北京矿冶研究总院分析研究室，同时为国家重有色金属质量监督检验中心、国家进出口商品检验有色金属认可实验室、中国有色金属工业重金属质检中心、科技成果检测鉴定国家级检测机构，在国内有色金属分析领域具有权威地位。依托测试研究所的国家重有色金属质量监督检验中心成立于1985年，国家进出口商品检验有色金属认可实验室成立于1988年，是我国首批获得授权的国家级质检中心及国家商检实验室之一。1995年国家科技部和原国家技术监督局授权国家重有色金属质量监督检验中心为科技成果检测鉴定国家级检测机构。2000年通过中国合格评定国家认可委员会实验室认可，实验室管理与国际接轨，检测结果得到国际互认，具有ISO/IEC17025实验室认可、国家级实验室资质认定、国家质检中心授权“三合一”资质。2007年国家重有色金属质量监督检验中心成为北京材料分析测试服务联盟成员单位；2009年成为中关村开放实验室。

该单位为本标准第一验证单位。

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/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写规则》和GB/T 20001.4-2001《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7部分碳含量的测定 高频燃烧红外吸收法》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。钴铬钨合金粉末中碳的测定并没有现行的方法，因此亟需制定钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中碳含量的测定方法。

本标准采用高频燃烧红外吸收法测定钴铬钨系合金粉末中的碳含量，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碳含量的分析检测标准。目前国内外测定合金中碳含量的方法主要有高温燃烧-气体容量法、高频燃烧红外吸收法等，由于高频燃烧红外吸收法有测定范围广，选择性好，方法快速，准确度高等特点，本标准选择用高频燃烧红外吸收法来测定钴铬钨系合金粉末中碳含量。

7 标准适用范围

本部分适用于钴铬钨系合金粉末中碳含量的测定。测定范围：C：0.20%~4.00% 。

**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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *WC* % |  |  |  |  |
| *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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  *WC* % *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**

前言

根据工业和信息化部标准计划项目2018-2047T-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，对各杂质元素的含量要求十分严格。钴铬钨合金粉末中碳的测定并没有现行的方法，因此亟需制定钴铬钨（CoCrW）系合金粉末中碳含量的测定方法。

本标准采用高频燃烧红外吸收法测定钴铬钨系合金粉末中的碳含量，方法快速，准确度高。

1.仪器和试剂

实验原理：试料于高频感应炉的氧气流中加热燃烧，生成的二氧化碳由氧气载至红外线分析器的测量室，二氧化碳吸收特定波长的红外能量，其吸收能与碳的浓度成正比，根据检测器接受能量的变化测得碳量。计算机系统根据样品重量自动计算样品中碳量，结果以百分含量显示。测定范围： 0.20%~4.00%。

1.1高频感应红外碳硫仪(CS600：美国LECO)；

1.2锡助熔剂（钢铁研究总院）：w（C）<0.000 8%，w（S）<0.000 5%，粒度≤1.2mm；

1.3纯铁助熔剂C型（钢铁研究总院）：w（C）<0.000 5%，w（S）<0.000 5%，粒度<1.25mm；

1.4钨助熔剂（钢铁研究总院）：w（C）≤0.000 8%，w（S）≤0.000 5%，粒度≤1.0mm；

1.5钨锡助熔剂（钢铁研究总院）：w（C）≤0.000 8%，w（S）≤0.000 5%，粒度≤1.0mm；

1.6氧气，纯度大于99.5%；

1.7陶瓷坩埚：使用前应在高温炉中于1100℃高温灼烧2小时，冷却后保存在干燥器中备用；

1.8标准物质，与待测样品碳含量相近。

2 分析步骤

 2.1 按仪器使用说明书调试检查仪器，使仪器处于正常稳定状态。

2.2 设置分析条件：吹扫时间10S，延迟时间20S，比较器水平2，最短时限30S。

2.3 空白试验

依次称取0.3 g纯铁助熔剂（1.3）、1.20 g钨锡助熔剂（1.5）于坩埚（1.7）内，钳取坩埚置于炉台座上，按仪器说明书操作，分析并读取结果，重复测定至空白值稳定,取三次计算平均值,并对空白进行校准。

2.4 校准试验

称取与待测试料含碳量相近的标准样品至少三份，置于预先盛有纯铁助熔剂（1.3）的坩埚内，覆盖1.2 g钨锡助熔剂（1.5），钳取坩埚置于炉台座上，按仪器说明书操作，依次进行分析，测得结果的波动应在允许误差范围内，以此建立校准，用另一标准样品验证校准，以确认系统处于正常稳定状态。

2.5 试料的测定

将称取的试料置于预先盛有0.3 g纯铁助熔剂（1.3）的坩埚内、覆盖1.2 g钨锡助熔剂（1.5），钳取坩埚置于炉台座上，开始分析并读取结果。

 3　结果与讨论

3.1　助熔剂的选择

参照现有标准方法，结合实际经验，选择称样量0.30 g进行条件试验，选择助熔剂：1.5 g钨粒、1.2 g钨锡粒、0.3 g锡粒、纯铁进行助熔剂选择试验，结果见表1。

表1 助熔剂的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 编号 | 助熔剂 | 试样熔融及出峰情况 |
| 1 | 样品+1.5 g钨粒 | 熔体不光滑，呈块状，板流低 |
| 2 | 样品+1.5 g钨锡粒 | 熔体不光滑，呈块状 |
| 3 | 0.3 g纯铁+样品+1.5 g钨粒 | 板流低，熔体未散开 |
| 4 | 0.3 g纯铁+0.3 g锡粒+样品+1.5 g钨粒 | 熔体未完全散开，释放曲线不光滑 |
| 5 | 0.3 g纯铁+样品+1.2 g钨锡粒 | 熔体光滑，释放曲线顺畅 |

综合上表可知：纯铁+钨锡助溶剂组合较为合适。

3.2　助熔剂量的选择

根据3.1选择的助熔剂种类及加入顺序，对纯铁、钨锡粒的用量进行优化，称取样品0.3g进行条件试验，结果见表2。

表2 助熔剂量的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 助熔剂加入量 | 试样熔融及出峰情况 | C/% |
| 0.2gFe+1.2g钨锡助熔剂 | 样品熔融较好，释放曲线顺畅 | 1.068 |
| 0.3gFe+1.2g钨锡助熔剂 | 样品熔融好，释放曲线顺畅 | 1.071 |
| 0.4gFe+1.2g钨锡助熔剂 | 样品熔融好，释放曲线顺畅 | 1.065 |
| 0.5gFe+1.2g钨锡助熔剂 | 样品熔融好，释放曲线顺畅，有飞溅 | 1.056 |
| 0.3gFe+1.3g钨锡助熔剂 | 样品熔融好，释放曲线顺畅 | 1.058 |
| 0.3gFe+1.5g钨锡助熔剂 | 样品熔融好，释放曲线顺畅 | 1.059 |
| 0.3gFe+1.8g钨锡助熔剂 | 样品熔融好，释放曲线顺畅，有飞溅 | 1.060 |

根据试验结果，选择最优助熔剂组合为：0.3 g纯铁+样品+1.2～1.3 g钨锡助熔剂。

3.3称样量

选取C2样品，于上述选定的实验条件下，在0.20~0.60 g之间改变称样量进行碳含量的测定。结果见表3：当称样量在0.20~0.40 g之间改变时，坩埚内熔体均光滑，峰曲线好，测定结果偏差较小，随着称样量大于0.50 g，飞溅逐渐增多；当称样量为0.60 g时，飞溅多，出峰不顺畅，峰曲线较差。

表3 称样量的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 称样量/g | C% | 现象 |
| 0.20 | 1.181 | 熔体光滑，峰形光滑，无飞溅 |
| 0.30 | 1.177 | 熔体光滑，峰形光滑，无飞溅 |
| 0.40 | 1.181 | 熔体光滑，峰形光滑，无飞溅 |
| 0.50 | 1.194 | 熔体光滑，峰形不光滑，少许飞溅 |
| 0.60 | 1.193 | 熔体光滑，峰形较差，飞溅较多 |

考虑到称样量过少代表性会较差，碳含量较高的样品不宜称样过多，最终选择称样量为0.30 g。

3.4 方法检出限和测定下限

检出限：以连续测定11次空白值的3倍标准偏差计算检出限。

测定下限：以连续测定11次空白值标准偏差10倍对应的浓度值作为分析方法测定下限。

表4 碳检出限及测定下限试验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 空白测定值/% | 平均值/% | 标准偏差/% | 检出限/% | 测定下限/% |
| 0.000753，0.000569，0.000821，0.000873，0.000821，0.000579，0.000869，0.000696，0.000687，0.000866，0.000900 | 0.000767 | 0.000113 | 0.00034 | 0.0011 |

从表4结果可知，坩埚、纯铁、钨锡中碳空白值低且稳定，测定下限能满足方法中测定下限的要求。

3.5 精密度

选取样品C1、C2和C3，进行11次平行测试，精密度数据见表5。

表5 精密度数据

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样名称 | 测定值/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| C1 | 0.5698，0.5452，0.5402，0.5580，0.5427，0.5456，0.5388，0.5360，0.5547，0.5330，0.5402 | 0.5458 | 0.0104 | 1.90 |
| C2 | 1.178，1.187，1.173，1.180，1.183，1.177，1.182，1.181，1.186，1.175，1.189 | 1.181 | 0.0048 | 0.41 |
| C3 | 2.750，2.749，2.729，2.762，2.744，2.730，2.718，2.751，2.723，2.702，2.744 | 2.737 | 0.0169 | 0.62 |

3.6 加标回收

按照实验方法，称取0.30g样品，加入标准物质进行加标回收试验，结果见表6。

表6 加标回收试验

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 样品碳含量/% | 称样量/g | 样品含碳量/μg | 标物碳含量/% | 加入标物量/g | 加入碳量/μg | 测得总碳结果/% | 测得碳量/μg | 回收碳量/μg | 回收率/% |
| C1 | 0.546 | 0.3080 | 1681.68 | 0.602 | 0.1647 | 991.49 | 0.872 | 2684.53 | 1002.85 | 101.15 |
| 0.3142 | 1715.53 | 0.602 | 0.2642 | 1590.48 | 1.070 | 3361.94 | 1646.41 | 103.52 |
| 0.3038 | 1658.75 | 0.602 | 0.5420 | 3262.84 | 1.632 | 4958.02 | 3299.27 | 101.12 |
| C2 | 1.181 | 0.3016 | 3561.90 | 3.26 | 0.0561 | 1828.86 | 1.773 | 5347.37 | 1785.47 | 97.63 |
| 0.3004 | 3547.72 | 3.28 | 0.1109 | 3637.52 | 2.360 | 7089.44 | 3541.72 | 97.37 |
| 0.3012 | 3557.17 | 3.28 | 0.2186 | 7170.08 | 3.509 | 10569.11 | 7011.94 | 97.79 |
| C3 | 2.737 | 0.3036 | 8309.53 | 3.28 | 0.1273 | 4175.44 | 4.078 | 12380.81 | 4071.28 | 97.51 |
| 0.3006 | 8227.42 | 3.28 | 0.2528 | 8291.84 | 5.502 | 16539.01 | 8311.59 | 100.24 |
| 0.3014 | 8249.32 | 3.28 | 0.5040 | 16531.20 | 8.409 | 25344.73 | 17095.41 | 103.41 |

4 结论

本方法采用红外线吸收法测定钴铬钨系合金粉中碳量，通过条件试验选定最佳的测试条件，对实际样品进行测试，精密度较好，加标回收率97.37%~103.52%，方法准确度高、检出限低、检测速度快，可推荐为行业标准方法。

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 | C |
| C1 | 测定值% | 0.5698，0.5452，0.5402，0.5580，0.5427，0.5456，0.5388，0.5360，0.5547，0.5330，0.5402 |
| 平均值 | 0.5458 |
| RSD% | 1.90 |
| C2 | 测定值% | 1.178，1.187，1.173，1.180，1.183，1.177，1.182，1.181，1.186，1.175，1.189 |
| 平均值 | 1.181 |
| RSD | 0.41 |
| C3 | 测定值% | 2.750，2.749，2.729，2.762，2.744，2.730，2.718，2.751，2.723，2.702，2.744 |
| 平均值 | 2.737 |
| RSD | 0.62 |
| 北矿检测技术有限公司 | 元素 | C |
| C1 | 测定值% |  |
| 平均值 |  |
| RSD% |  |
| C2 | 测定值% |  |
| 平均值 |  |
| RSD |  |
| C3 | 测定值% |  |
| 平均值 |  |
| RSD |  |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 元素 | C |
| C1 | 测定值% | 0.539，0.562，0.571，0.554，0.527，0.562，0.578 |
| 平均值 | 0.556 |
| RSD% | 3.2 |
| C2 | 测定值% | 1.127，1.205，1.162，1.132，1.175，1.189，1.208 |
| 平均值 | 1.171 |
| RSD | 2.8 |
| C3 | 测定值% | 2.721，2.766，2.751，2.706，2.732，2.746，2.774 |
| 平均值 | 2.741 |
| RSD | 0.94 |
| 广西分析测试研究中心 | 元素 | C |
| C1 | 测定值% | 0.5715，0.5362，0.5348，0.5287，0.5377，0.5580，0.5541 |
| 平均值 | 0.5459 |
| RSD% | 2.64 |
| C2 | 测定值% | 1.1899，1.1745，1.1319，1.1843，1.1396，1.1650，1.1295 |
| 平均值 | 1.159 |
| RSD | 2.02 |
| C3 | 测定值% | 2.7663，2.6886，2.7137，2.6993，2.8345，2.6677，2.7822 |
| 平均值 | 2.736 |
| RSD | 2.03 |
| 北矿新材料科技有限公司 | 元素 | C |
| C1 | 测定值% | 0.5403,0.5416,0.5281,0.5374,0.5558,0.5553,0.5429,0.5482,0.5371,0.5405,0.5526 |
| 平均值 | 0.5431 |
| RSD% | 1.81 |
| C2 | 测定值% | 1.161,1.174,1.165,1.165,1.178,1.174,1.170,1.165,1.172,1.167,1.176 |
| 平均值 | 1.170 |
| RSD | 0.52 |
| C3 | 测定值% | 2.715,2.716,2.704,2.702,2.730,2.728,2.722,2.713,2.725,2.733,2.712 |
| 平均值 | 2.717 |
| RSD | 0.40 |
| 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | 元素 | C |
| C1 | 测定值% |  |
| 平均值 |  |
| RSD% |  |
| C2 | 测定值% |  |
| 平均值 |  |
| RSD |  |
| C3 | 测定值% |  |
| 平均值 |  |
| RSD |  |