**钴铬钨系合金粉末化学分析方法**

第 8 部分：氧含量的测定 惰气熔融红外法

**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 8 部分：氧含量的测定 惰气熔融红外法

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）任务落实会，会上确定了各部分负责起草单位、验证单位及工作进度安排。《钴铬钨系合金粉末化学分析方法 第8部分 氧含量的测定 惰气熔融红外法》由广东省科学院工业分析检测中心承担起草任务，国标（北京）检验认证有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、北矿新材科技有限公司等单位协助起草，项目编号：2018-2049T-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、征求意见表、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8部分 氧含量的测定 惰气熔融红外法》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，氧含量过高会严重影响产品性能，《钴铬钨（CoCrW）系合金粉末》产品标准中对氧含量有要求，目前无钴铬钨系合金粉末氧含量分析方法，为规范检测市场,满足市场交易需求,起草本标准。

**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氧含量分析检测标准。目前金属、合金、粉末样品等无机材料中氧含量测定主流方法为惰气熔融红外法，该方法快速，准确度高，本标准采用惰气熔融红外法测定钴铬钨系合金粉末中氧含量,对测试条件进行了仔细研究。

**7标准适用范围**

本标准适用于钴铬钨系合金粉末中氧含量的测定。测定范围：0.0050%～0.50%。

**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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wO*/ % | 0.010 | 0.042 | 0.21 | 0.46 |
| *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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *wO*/ % *wFe*/ % | 0.010 | 0.042 | 0.21 | 0.46 |
| *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

附件2：数据处理汇总表

附件1：试验报告

**钴铬钨系合金粉末化学分析方法**

**第8部分 氧含量的测定 惰气熔融红外法**

**前言**

 根据工业和信息化部标准计划项目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8部分 氧含量的测定 惰气熔融红外法》起草任务。

1. **范围**

测定范围：0.0050%～0.50%。

1. **原理**

 将试样与助熔剂加入高温脱气石墨坩埚中，在惰性气体（氦气）保护下加热熔融，试样中氧与石墨坩埚中碳结合形成一氧化碳和少量二氧化碳，混合气体被载气载带进入红外检测器，一氧化碳直接检测或经加热的稀土氧化铜转化成二氧化碳后被检测，二氧化碳直接检测，计算系统通过与标准样品氧含量比对给出试样氧含量。

**3仪器和试剂**

 氧氮氢分析仪（ONH836，美国LECO公司）；镍囊，0.36g/个，西安科睿博新材料科技有限公司；镍箔，钢铁研究总院；锡囊，0.14g/个，北京有色金属研究总院；石墨套坩埚；纯氦，≥99.995%；电子天平，sartorius，*d* =0.0001；电子天平，METTLER，*d* =0.000001。

标准样品：GSB03-2465-2008（钢，O%：0.0038%）

 YSBC11930-2007（钢，O%：0.0197%）

 502-399（铁粉，O%：0.69%）

**4 分析步骤**

**4.1** 按仪器使用说明书检查仪器，使仪器处于正常稳定状态。

 **4.2** 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。脱气功率5800W，分析功率4800W，

**4.3** 空白试验

测试镍囊或镍箔空白值，取平均值，进行空白校正。

**4.4**校准试验

选择与样品氧含量相近的标准物质进行测试并校准。

**4.5** 样品分析

称取0.10g~0.30g样品，用镍囊或镍箔进行包裹，在设定好的方法中按仪器操作方法开始分析。

**5 结果与讨论**

**5.1　助熔剂选择**

本方法样品为金属粉末，需进行包裹进样，可考虑选用镍囊、镍箔、锡囊作为助熔剂，分别对镍囊、镍箔、锡囊本身氧含量进行考查，结果见表1。

**表1 助熔剂氧含量**

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 助熔剂 | 镍囊 | 镍箔 | 锡囊 |
| 氧含量/% | 0.001028 0.001002 0.0009265 0.001060 0.0008681 0.0009482  | 0.002332 0.002205 0.002517 0.002215 0.002231 0.002270 | 0.005602 0.007001 0.006223 0.005879 0.003597 0.003406 |
| 平均值/% | 0.0010 | 0.0023 | 0.0053 |
| RSD/% | 7.7 | 5.13 | 27.6 |

由表1结果可知，镍囊、镍箔本身氧含量较低且稳定，锡囊氧含量高且稳定性差，因此本方法用锡囊不适合。

镍囊无需清洗，在试验中使用方便；镍箔本身氧含量低，可通过修剪镍箔大小获取所需质量。称取约0.1g样品分别对镍囊、镍箔的助熔效果进行条件试验，结果见表2。

**表2 助熔剂选择**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 助熔剂 | 氧含量（%） | 出峰曲线、熔体熔融情况 |
| 镍囊 | 0.04295 0.04377 0.04359 | 峰形正常，熔体散开、表面光滑、有金属光泽 |
| 镍箔 | 0.04317 0.04289 0.04450 | 峰形正常，熔体散开、表面光滑、有金属光泽 |

从表2实验数据可知，用镍囊、镍箔对钴铬钨合金粉末进行包裹，氧含量均能完全释放，熔融效果一致，所以镍囊、镍箔均可以作为助熔剂。

**5.2　分析功率选择**

 称取0.1g样品于镍囊中，排出空气后进行包裹，在脱气功率5800W，分析功率3500W-5200W进行试验，测试结果见表3。

**表3 分析功率选择**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 分析功率/W | 镍囊 | 镍箔 |
| 氧含量（%） | 出峰曲线、熔体熔融情况 |  氧含量（%） | 出峰曲线、熔融情况 |
| 3800 | 0.043 | 峰形正常，熔体散开、表面光滑、有金属光泽 | 0.042 | 峰形正常，熔体散开、表面光滑、有金属光泽 |
| 4000 | 0.044 | 0.043 |
| 4200 | 0.044 | 0.043 |
| 4500 | 0.044 | 0.044 |
| 4800 | 0.043 | 0.043 |
| 5000 | 0.043 | 0.042 |
| 5200 | 0.044 | 0.043 |

 以上结果和试验现象表明：分析功率小于3500W时出峰不顺畅，熔体未完全散开，分析功率在3800W-5200W之间，氧含量结果无明显差异，熔融情况均良好。由于本试验采用钢铁类标准样品进行校准，为保证标准样品中氧含量完全释放，采用分析功率5000W，不同实验室根据各自仪器情况而定。

**5.3称样量选择**

 于3.2选定的分析功率条件下，分别用镍囊、镍箔包裹，改变称样量进行氧含量测定，结果见表4。

|  |  |
| --- | --- |
| 镍囊 | 镍箔 |
| 称样量/g | 氧含量/% | 熔融、出峰情况 | 镍箔/称样量 | 氧含量/% | 熔融、出峰情况 |
| 0.1 | 0.04276 0.04141 | 峰形正常，熔体散开、表面光滑、有金属光泽 | 0.1667/0.0982 | 0.04321 | 峰形正常，熔体散开、表面光滑、有金属光泽 |
| 0.2 | 0.04331 0.04278 | 0.2367/0.1075 | 0.04145 |
| 0.3 | 0.04278 0.04235 | 0.1483/0.1164 | 0.04377 |
| 0.4 | 0.04287 0.04386 | 0.1616/0.1556 | 0.04186 |
| 0.5 | 0.04402 0.04358 | 熔体边缘呈锯齿状,其它正常 | 0.1525/0.2231 | 0.04295 |
| 0.1543/0.2919 | 0.04359 |

**表4 称样量的选择**

 由试验结果可以看出，改变称样量或镍箔/称样量比例，测定结果相差不明显。考虑到金属粉末称样 量太少代表性差且空白值影响相对增大，从分析功率试验可以看出钴铬钨粉末易熔融，所以选定称样量最少0.10g；镍箔/称样量比例小于0.5时不方便包裹且容易漏样，粉末样品称量多体积大不方便包裹和排气，本试验选取称样量0.10~0.30g。

**5.4方法校准**

 选用标准样品502-399（铁粉，O%：0.69%）校准，同时测定标准样品GSB03-2465-2008（钢，O%：0.0038%）和YSBC11930-2007（钢，O%：0.0197%），氧含量结果均在不确定度范围内。

**5.5 方法检出限和测定下限**

 以镍囊为助熔剂，连续测定空白值11次，考查方法测定下限。

**表5 检出限及测定下限试验**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 助熔剂 | 空白值/% | 平均值/% | 标准偏差/% | 测定下限/% |
| 镍囊 | 0.0003851 0.0003748 0.0002598 0.0003585 0.0004699 0.0003211 0.0003508 0.0002942 0.0003441 0.0003922 0.0004995 | 0.0003682 | 0.00006994 | 0.0007 |

 从表5结果可知，本试验方法测定下限0.0007%能满足方法要求（0.0050%）。

**5.6　精密度**

 选用4个不同氧含量样品，各自连续测定11次进行精密度试验。

**表6 精密度数据**

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样 | 测定值/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| 1# | 0.01111 0.01114 0.00980 0.00983 0.01083 0.01100 0.01318 0.00982 0.01032 0.01045 0.00986 | 0.01067 | 0.000993 | 9.29 |
| 2# | 0.04276 0.04005 0.04331 0.04278 0.04235 0.04386 0.04287 0.04285 0.04140 0.04285 0.04215 | 0.04250 | 0.001019 | 2.40 |
| 3# | 0.2258 0.2143 0.2164 0.2139 0.2090 0.2146 0.2130 0.2113 0.2084 0.2167 0.2166 | 0.2145 | 0.00470 | 2.20 |
| 4# | 0.4486 0.4557 0.4630 0.4527 0.4515 0.4528 0.4547 0.4589 0.4600 0.45870.4602 | 0.4561 | 0.00443 | 0.98 |

**5.7 加标回收**

按照试验方法，在2#、3# 样品中加入标准样品（502-399）进行回收试验，结果见表7。

**表7 加标回收试验**

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 样品氧含量/% | 加入标准样品质量/g | 加入氧量/ug | 测得总氧/ug | 样品氧含量/ug | 回收氧量/ug | 回收率/% |
| 2# | 0.04250 | 0.0027 | 18.63 | 84.02 | 63.96 | 20.06 | 107.7 |
| 0.0090 | 62.10 | 112.46 | 50.70 | 61.76 | 99.5 |
| 0.0217 | 149.73 | 190.29 | 43.56 | 146.73 | 98.0 |
| 3# | 0.2145 | 0.0144 | 99.36 | 346.74 | 248.82 | 97.92 | 98.6 |
| 0.0323 | 222.87 | 504.09 | 272.84 | 231.25 | 103.8 |
| 0.0540 | 372.60 | 615.00 | 222.22 | 392.78 | 105.4 |

 加标回收率在 98.0%~107.7%之间，回收率较好。

**6 结论**

 采用惰气熔融红外法测定钴铬钨系合金粉末中氧含量，通过条件试验选定最佳测试条件，称取0.10g~0.30g样品，用镍囊或镍箔进行包裹测定，方法精密度好，加标回收率98.0%~107.7%，检出限低、检测速度快，推荐为行业标准方法。

附件2：数据处理汇总表

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 单位 | 试样名称 | 氧测定值/% | 平均值/% | 标准偏差 | RSD/% |
| 广东省科学院工业分析检测中心 | 1# | 0.01111 0.01114 0.00980 0.00983 0.01083 0.01100 0.01318 0.00982 0.01032 0.01045 0.00986 | 0.01067 | 0.000993 | 9.29 |
| 2# | 0.04276 0.04005 0.04331 0.04278 0.04235 0.04386 0.04287 0.04285 0.04140 0.04285 0.04215 | 0.04250 | 0.001019 | 2.40 |
| 3# | 0.2258 0.2143 0.2164 0.2139 0.2090 0.2146 0.2130 0.2113 0.2084 0.2167 0.2166 | 0.2145 | 0.00470 | 2.20 |
| 4# | 0.4486 0.4557 0.4630 0.4527 0.4515 0.4528 0.4547 0.4589 0.4600 0.4587 0.4602 | 0.4561 | 0.00443 | 0.98 |
| 国标（北京）检验认证有限公司 | 1# | 0.0123 0.0118 0.0126 0.0125 0.0129 0.0114 0.0121 0.0129 0.0112 0.0119 0.0116 | 0.0121 | 0.000656 | 5.4 |
| 2# | 0.0441 0.0434 0.0422 0.0443 0.0426 0.0441 0.0426 0.0413 0.0426 0.0433 0.0434 | 0.0431 | 0.00092 | 2.2 |
| 3# | 0.210 0.196 0.201 0.205 0.210 0.209 0.209 0.215 0.212 0.2070.206 | 0.207 | 0.0053 | 2.6 |
| 4# | 0.452 0.438 0.442 0.451 0.446 0.4380.461 0.453 0.450 0.4570.446 | 0.449 | 0.0074 | 1.7 |
| 国家钨与稀土产品质量监督检验中心 | 1# | 0.0102 0.0108 0.0100 0.0112 0.01170.0108 0.0101 0.0105 0.0104 0.0101 0.0104 | 0.0106 | 0.00052 | 4.91 |
| 2# | 0.0438 0.0421 0.0420 0.0424 0.0436 0.0430 0.0432 0.0415 0.0428 0.0418 0.0423 | 0.0426 | 0.00075 | 1.76 |
| 3# | 0.204 0.218 0.221 0.217 0.213 0.221 0.208 0.236 0.220 0.206 0.219 | 0.217 | 0.00890 | 4.10 |
| 4# | 0.461 0.442 0.451 0.466 0.446 0.459 0.454 0.429 0.429 0.418 0.426 | 0.444 | 0.0161 | 3.63 |
| 北矿新材科技有限公司 | 1# | 0.0113 0.0123 0.0112 0.0119 0.0111 0.0112 0.0107 0.0103 0.0115 0.0107 0.0116 | 0.01125 | 0.000570 | 5.063 |
| 2# | 0.0416 0.0429 0.0457 0.0438 0.0444 0.0424 0.0469 0.0459 0.0413 0.0430 0.0418 | 0.04361 | 0.001900 | 4.36 |
| 3# | 0.2070 0.2038 0.2263 0.2029 0.1956 0.2078 0.2272 0.2117 0.2145 0.22050.2169  | 0.2122 | 0.00999 | 4.71 |
| 4# | 0.4539 0.4445 0.4505 0.4494 0.44920.4411 0.4462 0.4603 0.4557 0.45080.4523  | 0.4504 | 0.00532 | 1.18 |