钒铝、钼铝中间合金化学分析方法

第11部分：氮量的测定

惰气熔融-热导法

编

制

说

明

（征求意见稿）

西安汉唐分析检测有限公司

2020年11月

钒铝、钼铝中间合金化学分析方法

第11部分：氮量的测定

惰气熔融-热导法

编制说明

一、 工作简况

1.1 任务来源

根据《工信厅科函〔2019〕126号》，由西安汉唐分析检测有限公司负责起草《钒铝、钼铝合金化学分析方法第11部分：氮含量的测定惰气熔融-热导法》行业标准。项目计划编号为2019-0430T-YS，完成年限为2021年，归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.2 主要参加单位和工作成员及其所作的工作

本文件起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、承德天大钒业有限责任公司、商洛天野新材料有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省工业分析测试中心、忠世高新材料股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、湖南火神仪器有限公司、内蒙古德晟金属制品有限公司。

本文件主要起草人：王宽。

西安汉唐分析检测有限公司作为标准起草负责单位，在工作前期，对钒铝、钼铝中间合金产品的检测需求和现阶段国内外检测方法现状进行了充分的调研和梳理，并制定了系统的研究方案。在标准制定过程中，完成了试验样品的搜集和分发；完成了分析方法的研究工作；撰写了标准文件、研究报告和编制说明；完成了数据分析统计工作；广泛征求了国内同行试验室及相关企业的意见。

承德天大钒业有限责任公司为第一验证单位，在标准制定过程中对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行了验证。同时，提供了试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出了相应的修改建议。

商洛天野新材料有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省工业分析测试中心、忠世高新材料股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、湖南火神仪器有限公司、内蒙古德晟金属制品有限公司均为第二验证单位，在标准制定过程中对试验样品进行了测试，提供了精密度数据，并对标准文件提出了修改建议。

1.3 主要工作过程

西安汉唐分析检测有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.3.1 起草阶段

（1）2019年12月，接到《工信厅科函〔2019〕126号》文件通知。

（2）2019年12月，在深圳有色金属标准工作会议上，形成《钒铝、钼铝合金化学分析方法第11部分：氮含量的测定惰气熔融-热导法》标准任务落实会会议纪要，确定了由承德天大钒业有限责任公司为第一验证单位，商洛天野新材料有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省工业分析测试中心、忠世高新材料股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、湖南火神仪器有限公司、内蒙古德晟金属制品有限公司为第二验证单位。

（3）2020年1月，组建《钒铝、钼铝合金化学分析方法 第11部分：氮含量的测定 惰气熔融-热导法》起草小组：撰写开题报告，落实课题组长及课题成员的任务，确定标准编审原则。

（4）2020年7月，完成相应分析方法样品的收集和相关研究工作，形成讨论稿、研究报告、征求意见表等，交承德天大钒业有限责任公司、商洛天野新材料有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省工业分析测试中心、忠世高新材料股份有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、湖南火神仪器有限公司、内蒙古德晟金属制品有限公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

（5）2020年9月，陆续收到各验证单位的研究报告及反馈意见，对参与验证单位的意见和建议进行汇总处理，对讨论稿进行修改，完善实验报告，撰写编制说明。

（6）2020年9月22日～9月24日，参加全国稀有金属标准化技术委员会在长沙召开的标准讨论会；会上宝钛集团有限公、广东省科学院工业分析检测中心、宁夏东方钽业股份有限公司、国核宝钛锆业股份公司、北矿检测技术有限公司等单位的五十余位专家代表对本标准（讨论稿）提出了修改意见。

（7）长沙会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对讨论稿进行进一步的修改完善，形成了《钒铝、钼铝合金化学分析方法 第11部分：氮含量的测定 惰气熔融-热导法》征求意见稿。

二、 标准编制原则

2.1 符合性：该标准按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

2.2 合理性：反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

2.3 先进性：本标准涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。

三、标准主要内容的确定依据

本文件是首次制定，是在充分调研了生产的实际水平后完成的。

3.1 氮元素测量范围的确定

在确定氮元素测定范围时，充分参考了国内钒铝、钼铝中间合金上下游厂家对氮元素的含量要求，并在此基础上结合日常检测样品的实际情况，最终确定出本文件中氮元素含量的测定范围为0.0030%～0.10%。

3.2 分析功率的选择

钒铝、钼铝中间合金的熔点在1600 ℃～2000 ℃，用镍蓝包裹试样能降低熔融温度。通常加热功率越高，越有利于试样中氮的释放。但温度太高，易损坏电极，因此在保证试样完全熔融，气体被充分提取的前提下，应选择较低的加热功率。

对钒铝、钼铝中间合金试样进行实验。选择分析功率分别在3.0 kW、3.5 kW、4.0 kW、4.5 kW、5.0 kW进行试验，结果见表1。

表1 试样分析功率的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 分析功率/kW | 测定结果/% | 熔融情况 |
| 3.0 | 0.0185 | 熔融物团状没有光泽 |
| 3.5 | 0.0239 | 熔融物平展有光泽 |
| 4.0 | 0.0248 | 熔融物平展有光泽 |
| 4.5 | 0.0247 | 熔融物平展有光泽 |
| 5.0 | 0.0240 | 熔融物平展有光泽 |

由表1可知：分析功率设定为3.0 kW时，样品中氮的测定值相对偏低，分析功率设定在3.5 kW～5.0 kW，样品中氮的测定值一致；

3.3 称样量的选择

试样的称样量由材料性质，熔化的难易程度，含量及建立校正曲线所用的标准物质含量等因素决定。本试验选择在不同的称样量下分别进行试验，结果见表2。

表2 称样量的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 称样量/g | 测定结果/% | 试样的熔融情况 |
| 0.05 | 0.0239 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.07 | 0.0227 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.09 | 0.0218 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.11 | 0.0214 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.13 | 0.0226 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.15 | 0.0219 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.17 | 0.0208 | 熔融物挂壁 |
| 0.19 | 0.0207 | 熔融物挂壁 |

由表2知，称样量在0.05 g～0.15 g，样品中氮的测定结果一致。

3.4 氮的积分时间

按照实验方法，用惰气熔融-热导法对钒铝/钼铝合金样品中氮含量进行测定，结果见图1。由图1可知，分析开始20 s后，氮的释放曲线逐渐开始形成，到60 s时氮的释放曲线降至水平位置，样品中氮分析此时已经完成。氮的释放曲线平滑，无拖尾。因此，选择氮积分时间为60 s。



时间/s

图1 氮的释放曲线

3.55 精密度试验

按照上述优化后的实验条件，用惰气熔融-热导法对4个钒铝、钼铝合金样品中的氮含量进行分别11次平行测定，结果见表3。由表3可知，该方法测定结果的相对标准偏差（RSD，n=11）为5.35%～16.39%。

表3 铝钒合金样品中氮的测定结果(n=11)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 编号 | 测定值% | 平均值% | 标准偏差% | 相对标准偏差% |
| 1 | 0.00177，0.00199，0.00150，0.00245，0.00179，0.00153，0.00139，0.00192，0.00187，0.00187，0.00213 | 0.00184 | 0.00030 | 16.39 |
| 2 | 0.01116，0.01038，0.01035，0.00988，0.00900，0.00907，0.00941，0.01051，0.00876，0.00888，0.00849 | 0.00963 | 0.00087 | 9.08 |
| 3 | 0.02835，0.03324，0.03222，0.02842，0.02961，0.03456，0.03029，0.02810，0.03171，0.03251，0.02864 | 0.03070 | 0.0023 | 7.36 |
| 4 | 0.06004，0.0662，0.06536，0.06259，0.06519，0.06356，0.05785，0.06752，0.06251，0.05827，0.05962 | 0.06265 | 0.0034 | 5.35 |

3.6 加标回收试验

按照上述优化后的实验条件，称取2号样品，并加入适量标样502−320（*w*N=0.035%）进行加标回收试验。测定结果见表4。从表4可见：方法的加标回收率在97.4%～114.9%之间。

表4 氮的加标回收实率

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品质量/g | 标准质量/g | 本底值/mg | 加标量/mg | 测量值/% | 测定含量/mg | 回收率/% |
| 0.0571 | 0.0077  | 0.0055  | 0.0027  | 0.0149  | 0.0085 | 111.7 |
| 0.0613 | 0.0089  | 0.0059  | 0.0031  | 0.0150  | 0.0092 | 105.7 |
| 0.0633 | 0.0094  | 0.0061  | 0.0033  | 0.0156  | 0.0099 | 114.9 |
| 0.0602 | 0.0109  | 0.0058  | 0.0038  | 0.0158  | 0.0095 | 97.4 |

3.7 主要实验（或验证）的分析、综述报告

在完成相关条件试验后，各参编单位按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则第1部分：标准化文件的结构和起草规则》中关于精密度的要求，对4个中间合金样品中氮元素的含量进行了平行测定。在汇总数据后，西安汉唐分析检测有限公司按照GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》，对十一家参编单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出各元素不同含量梯度的重复性限和再现性限。

3.7.1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，在表5给出的平均值范围内，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*）情况不超过5%。重复性限（*r*）按表5数据采用线性内插法或外延法求得。

表5 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*N/% |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |

3.7.2 再现性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表6给出的平均值范围内，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*）情况不超过5%。重复性限（*r*）按表6数据采用线性内插法或外延法求得。

表6 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*N/% |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |

四、 标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

五、 预期达到的社会效益等情况

5.1 标准的必要性

中间合金应用广泛，现阶段钛合金等多个行业通过使用中间和金解决了熔炼含熔点差异很大的合金时，难度过大的问题，因为预制备的中间合金要比单独一种金属的熔点低，保证添加的不同金属相熔。钛合金在多个领域广泛应用，如航空、航天、医疗等，几乎每一种钛合金的生产都离不开中间合金的添加。钒铝、钼铝合金作为钛合金生产的专用中间合金，因成本低、合金化均匀，目前应用广泛。氮作为钒铝合金中的杂质元素，是影响产品质量的重要控制指标，要求其含量控制在一定范围内，因此在日常生产过程中精确控制其含量是保证钒铝、钼铝合金产品质量的关键。

因此制订钒铝、钼铝合金中氮含量的分析方法行业标准，准确测定钒铝、钼铝合金中氮含量，对推动钛合金生产规模化、简单化起到非常关键的作用。

本标准采用惰气熔融-热导法测定钒铝、钼铝合金中氮量，方法稳定，灵敏度更高，测定范围：0.0030%～0.10%。充分满足现阶段生产和科研的检测要求。

5.2 标准的预期作用

本文件规范了钒铝、钼铝中间合金中氮元素的测定，有利用整个行业分析水平的提升，为钛合金大规模生产中使用中间合金提供了保证。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

六、 采用国际标准和国外先进标准的情况

6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

七、 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为行业标准，供相关组织参考采用。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了钒铝、钼铝中间合金中氮元素的测定，有利用整个行业分析水平的提升，为钛合金大规模生产中使用中间合金提供了保证。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十一、 废止现行有关标准的建议

本文件为新制定文件，无废止其它标准的建议。

十二、 其他应予说明的事项

起草单位变更说明：西安汉唐分析检测有限公司是由西北有色金属研究院和西部金属材料股份有限公司两家企业的分析检测部门联合成立，成立日期为2018年8月20日。我公司成立后，原有两家单位不保留检测业务和人员设备。本文件的制定人员均已划拨到西安汉唐分析检测有限公司。为更好的完成文件起草工作，便于文件的后续推广以及其他使用单位咨询标准相关内容，特将本文件制订工作单位由西北有色金属研究院更改为西安汉唐分析检测有限公司。

《钒铝、钼铝化学分析方法》编写组

2020年11月