钒铝、钼铝中间合金化学分析方法

第11部分：氮含量的测定

惰性气体熔融热导法

编

制

说

明

（送审稿）

《钒铝、钼铝中间合金化学分析方法》编制组

2021年4月

钒铝、钼铝中间合金化学分析方法

第11部分：氮含量的测定

惰性气体熔融热导法

编制说明

一、 工作简况

1.1 任务来源

根据《关于印发2019年第一批行业标准制修订和外文版项目计划的通知》【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做的工作

本文件主要起草单位和起草人，以及单位和工作成员分工见表1和表2。

表1 起草单位及所做工作

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 起草单位 | 所做工作 | |
| 西安汉唐分析检测有限公司 | 起草负责单位 | 调研现阶段检测需求和国内外检测方法现状，制定研究方案；完成试验样品的搜集和分发；完成分析方法研究工作；撰写标准文件、研究报告和编制说明；完成数据分析统计工作；广泛征求国内同行试验室及相关企业意见。 |
| 承德天大钒业有限责任公司 | 第一验证单位 | 对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行验证；提供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、广东省科学院工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、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 | 第二验证单位 | 提供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相应的修改建议。 |

表2 起草人及所做工作

|  |  |
| --- | --- |
| 起草人 | 所做工作 |
| 王宽、杨军红、石新层 | 标准工作整体协调和推进；标准起草前期调研、样品搜集；试验方案的确定；标准文件、研究报告和编制说明编写。重复性验证试验；修改标准文件、研究报告和编制说明。 |
| 关淑平、兰晶晶 | 对研究报告中各项参数条件、试验步骤以及试剂材料等进行全面验证；对试验样品进行测定；对标准文件、研究报告和编制说明提出修改建议。 |
| 薛丽英、郭飞、庄艾春、康燕、刘颖、王长华、颉维平、荣金相、李佩林 | 对试验样品进行测试，提供比对试验数据；对标准文件、研究报告和编制说明提出修改建议。 |

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、广东省科学院工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、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、广东省科学院工业分析检测中心、宝钛集团有限公司、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；会上宝鸡钛业股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、国核锆铪理化检测有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心、荆门市格林美新材料有限公司、青岛海关技术中心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 惰性气体熔融热导法》征求意见稿。

1.3.2 征求意见阶段

（1）编制组通过发函、中国有色金属标准质量信息网上公开和会议等形式对《钒铝、钼铝合金化学分析方法 第11部分：氮含量的测定 惰性气体熔融热导法》征求意见稿征询意见。

（2）2020年11月24日～11月26日，参加全国稀有金属标准化技术委员会在徐州召开的标准预审会。会上西部新锆核材料科技有限公司、国家钨与稀土产品质量监督检验中心等单位的二十余位专家代表，对本标准征求意见稿、编制说明、试验报告进行了细致的讨论，并提出修改意见。

（3）征求意见阶段，共向\*\*家单位发送了《钒铝、钼铝合金化学分析方法 第11部分：氮含量的测定 惰性气体熔融热导法》（征求意见稿），收到回函的单位数为\*\*家，回函并有建议或意见的单位数为\*家，详见征求意见稿意见汇总处理表。征求意见范围广泛且具代表性，编制组根据意见对征求意见稿进行修改完善，于2021年4月形成了《钒铝、钼铝合金化学分析方法 第11部分：氮含量的测定 惰性气体熔融热导法》（送审稿）。

二、 标准编制原则

2.1 符合性：本文件按照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：本文件涉及的内容，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 ℃间，用镍助熔剂包裹试样能降低熔融温度。通常加热功率越高，越有利于样品中氮的释放。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。试验分别在3.0 kW、3.5 kW、4.0 kW、4.5 kW、5.0 kW功率条件下进行试验，结果见表3。

由表中数据可知，分析功率设定为3.0 kW时，样品中氮的测定值相对偏低，分析功率在3.5 kW～5.0 kW之间，样品中氮的测定值一致。

表3 分析功率试验结果

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 分析功率  kW | 测定结果  % | 熔融情况 |
| 3.0 | 0.0185，0.1685，0.1565，0.1756，0.1842 | 熔融物团状没有光泽 |
| 3.5 | 0.0239，0.0240，0.0239，0.0229，0.0228 | 熔融物平展有光泽 |
| 4.0 | 0.0248，0.0239，0.0238，0.0245，0.0241 | 熔融物平展有光泽 |
| 4.5 | 0.0247，0.0244，0.0239，0.0238，0.0240 | 熔融物平展有光泽 |
| 5.0 | 0.0240，0.0241，0.0248，0.0239，0.0246 | 熔融物平展有光泽 |

3.3 称样量的选择

样品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4。由表中结果可知，称样量在0.04 g～0.07 g，样品中氮的测定结果最高且一致。

表4 称样量的选择

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 称样量  g | 测定结果  % | 试样的熔融情况 |
| 0.04 | 0.0235，0.0232，0.0238，0.0239，0.0234 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.05 | 0.0239，0.0238，0.0240，0.0241，0.0243 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.07 | 0.0227，0.0235，0.0239，0.0228，0.0223 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.09 | 0.0218，0.0229，0.0217，0.0226，0.0224 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.11 | 0.0214，0.0210，0.0219，0.0223，0.0228 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.13 | 0.0226，0.0224，0.0215，0.0215，0.0217 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.15 | 0.0219，0.0210，0.0218，0.0224，0.0221 | 熔融物平展有光泽 |
| 0.17 | 0.0208，0.0207，0.0201，0.0201，0.0205 | 熔融物挂壁 |
| 0.19 | 0.0207，0.0199，0.0195，0.0191，0.0201 | 熔融物挂壁 |

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、钼铝中间合金样品中的氮含量进行测定，结果见图1。由图1可知，氮的释放曲线平滑，无拖尾；分析开始20 s后，氮的释放曲线逐渐形成；到60 s时，释放曲线降至水平位置，氮分析完成。因此，试验选择氮积分时间为60 s。

.

时间/s

图1 氮的释放曲线

3.5 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11次平行测定，结果见表5。由表5可知，该方法测定结果的相对标准偏差为5.35%～16.39%。

表5 精密度试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 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 | 16.37 |
| 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 | 0.00083 | 8.63 |
| 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 | 7.40 |
| 4 | 0.06004，0.0662，0.06536，0.06259，0.06519，0.06356，0.05785，0.06752，0.06251，0.05827，0.05962 | 0.06261 | 0.0033 | 5.31 |

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6。从表中数据可见，方法的加标回收率在97.4%～114.9%之间，方法准确度可靠。

表6 加标回收实率

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品质量  g | 标样质量  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11家参编单位的试验验证数据进行统计计算。

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7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7数据采用线性内插法或外延法求得。

表7 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*N/% | 0.0030 | 0.0096 | 0.031 | 0.063 |
| *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8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8数据采用线性内插法或外延法求得。

表8 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*N/% | 0.0030 | 0.0096 | 0.031 | 0.063 |
| *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

钒铝、钼铝中间合金是生产高性能钛合金的重要中间合金，其作用包括改善合金化条件、提高合金成分均匀度、克服偏析和不熔（难熔）金属夹杂以及减少金属烧损率。随着航空航天用等高端钛合金的发展，对钒铝、钼铝中间合金的主元素波动范围和杂质元素上限含量都提出了更为严苛的要求。氮作为钒铝、钼铝合金中的微量杂质元素，是影响产品质量的重要控制指标。因此，制订钒铝、钼铝合金中氮含量的测定方法标准，准确测定钒铝、钼铝合金中氮的含量，是保证钒铝、钼铝中间合金产品质量的关键，对推动钛合金生产规模化、简单化起到非常关键的作用。

5.2 标准的预期作用

标准充分考虑了我国钒铝、钼铝中间合金生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。根据实际需求进行了大量相关实验，最终形成了本标准文件。本标准操作简便、快速，分析结果准确、可靠，代表了我国在钒铝、钼铝中间合金检测领域的最高水平。本标准颁布执行后，有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

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。

6.4 标准水平分析

本标准的建立提升了检测效率，有利于生产单位生产效率的提高，标准总体达到了国内先进水平。

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质量保证。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》编制组

2021年4月