硬质合金 总碳量的测定

高频燃烧红外吸收法

编制说明

（预审稿）

硬质合金 总碳量的测定 高频燃烧红外吸收法

编制说明

一、工作简况

1.1任务来源

根据国标委《国家标准化管理委员会关于下达2020年第二批推荐性国家标准计划的通知》（国标委发[2020]37号）文件要求，国家标准《硬质合金 总碳量的测定 高频燃烧红外吸收法》的制定工作由崇义章源钨业股份有限公司负责牵头，项目编号20202888-T-610，项目完成年限为2021年。

1.2项目情况

硬质合金的碳含量是直接影响其性能好坏的关键重要指标，甚至可以说硬质合金的生产就是一个碳平衡的过程。目前生产硬质合金的难熔金属碳化物，包括碳化钨、碳化钛、碳化铌、碳化钽、碳化钒、碳化铬和由它们组成的复式碳化物，以及这些碳化物与粘结金属形成的混合料（不含粘结剂）及烧结过或预烧结（不含粘结剂）的硬质合金产品，其总碳含量测定按照GB/T 5124.1-2008《硬质合金化学分析方法 总碳量的测定 重量法》（等同采用ISO 3907:1985，现已更新至ISO 3907:2009）测定，但是目前国内采用该方法的单位非常少。国内几个主要的碳化钨和硬质合金生产企业均有采用高频燃烧红外吸收法测定碳化物中的总碳含量，国外硬质合金生产企业几乎全部采用高频燃烧红外吸收法测定碳化物中的总碳含量，因此该方法是一种被广泛采用的方法。

随着仪器精度越来越高，重复性越来越好，高频燃烧红外吸收法测定碳化物中的总碳量，在技术上已经成熟。而且具有速度快，准确度高，分析偏差小等优点，能够很好的满足各硬质合金生产企业的质量控制需求，该方法分析尤其对于粒度大于30μm粗颗粒碳化物或复杂的碳化物固溶体、含碳化铬的碳化物具有非常好的效果，由于燃烧温度高，克服了重量法因温度不够而燃烧不完全，导致测得总碳量偏低的缺点，而采用高频燃烧法，燃烧温度在1500℃以上，试样能够充分燃烧完全，对于这一类特殊试样，准确度高。

目前国际及国内尚无关于高频燃烧频燃烧红外吸收法测定碳化物中总碳含量的标准，因此本标准的制定是十分有必要的，不仅可以彰显我国检测技术的进步，更能为硬质合金的生产及质量控制提供准确可靠的检测依据。

1.3承担单位情况

1.3.1崇义章源钨业股份有限公司

崇义章源钨业股份有限公司（以下简称“公司”），位于“世界钨都”——江西省赣州市的崇义县，始创于2000年。公司主要从事钨精矿、仲钨酸铵、氧化钨、钨粉、碳化钨粉、热喷涂粉、硬质合金制品的生产及销售。目前公司拥有6座采矿权矿山、6个探矿权矿区、4个钨冶炼及精深加工厂，4家全资子公司，1家控股子公司及2家参股公司，建立了从钨上游采矿、选矿，中游冶炼至下游精深加工的完整一体化生产体系，是国内钨行业产业链完整的厂商之一，于2010年在深交所上市（股票简称：章源钨业，股票代码：002378）。目前公司具备年产仲钨酸铵10000吨、钨粉15000吨、碳化钨粉10600吨、热喷涂粉300吨、硬质合金1500吨的生产能力。

公司系中国钨业协会主席单位，中国钨业协会硬质合金分会副会长单位。于2008年经江西省科、财、税等部门联合认定为“高新技术企业”，2011年经科技部、国资委和全国总工会联合认定为“第三批国家创新型企业”，2012年经工信部和财政部认定为“国家技术创新示范企业”。2013年公司技术中心被认定为“国家认定企业技术中心”。2015年公司获批人力资源和社会保障部“博士后科研工作站”设站单位。中国工程院、中国地质科学院、中南大学、江西理工大学分别在公司设立了院士工作站、博士后工作站、博士后研究基地、研究生教育创新基地。公司先后通过了ISO9001:2015质量管理体系、ISO14001:2015环境管理体系、ISO9001:2015党建质量管理体系、ISO45001:2018职业健康安全管理体系、GB/T29490-2013知识产权管理体系、GB/T23331-2012/ISO50001:2011能源管理体系、GB/T23001-2017信息化和工业化融合管理体系的认证。

公司开发专利专有技术130余项，授权专利56项，其中发明专利28项，主持和参与制定国家标准、行业标准26项，拥有15项省级认定的新产品、新技术、新工艺，承担国家、省级及其他重点重大科技项目30余项，荣获“国家科技进步二等奖”、“江西省科技进步一等奖”等共11项省部级以上科技奖。近年来，公司通过加大科研投入，强化科研平台建设，优化科技创新团队等措施，在钨的采、选、冶、加全产业链上均取得长足进步，其中钨的采矿、选矿、冶炼及粉末冶金工艺技术和产品质量居国内领先水平，部分达到国际领先水平，硬质合金生产技术及产品质量居国内先进。

公司始终致力于由资源优势向产业优势转化，不断延伸中下游精深加工产业链，产品范围覆盖全产业链，是商务部批准的“钨品国营贸易出口资格企业”。“章源”商标是中国驰名商标，“章源”牌钨粉、碳化钨粉系列产品是江西省名牌产品。

1.4参编单位及主要起草人工作情况

整个标准起草过程中各参编单位给予了大力的支持帮助。由崇义章源钨业股份有限公司提供了验证样品，广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、深圳注成科技有限公司、广西分析测试研究中心、南昌硬质合金有限责任公司、江苏威拉里新材料科技有限公司、中南大学粉末冶金院等单位提供了样品的数据验证。

标准主要起草人及分工见下表。

标准主要起草人及分工

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 姓名 | 单位 | 分工 |
|  | 崇义章源钨业股份有限公司 | 负责调研、验证、标准起草 |
|  | 崇义章源钨业股份有限公司 | 负责调研、验证、标准起草 |
|  | 崇义章源钨业股份有限公司 | 负责全过程的标准编制、协调工作 |
|  | 崇义章源钨业股份有限公司 | 负责标准审核、协调工作 |
|  | 广东省科学院工业分析检测中心 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 广东省科学院工业分析检测中心 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 国标（北京）检验认证有限公司 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 国标（北京）检验认证有限公司 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 深圳注成科技有限公司 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 深圳注成科技有限公司 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 广西分析测试研究中心 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 广西分析测试研究中心 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 南昌硬质合金有限责任公司 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 南昌硬质合金有限责任公司 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 江苏威拉里新材料科技有限公司 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 江苏威拉里新材料科技有限公司 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 中南大学粉末冶金院 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |
|  | 中南大学粉末冶金院 | 参与标准起草，资料收集，提供相关验证 |

1.5主要工作过程

1.5.1起草阶段

2020年8月，接到《国家标准化管理委员会关于下达2020年第二批推荐性国家标准计划的通知》（国标委发[2020]37号）。

2020年10月13日~15日全国有色金属标准化技术委员会组织在四川省雅安市召开了本标准的的任务落实会，会上确定了本标准由崇义章源钨业股份有限公司牵头制定，广东省科学院工业分析检测中心、国标（北京）检验认证有限公司、深圳注成科技有限公司、广西分析测试研究中心等单位协助起草。

崇义章源钨业股份有限公司接到《硬质合金 总碳量的测定 高频燃烧红外吸收法》标准的制定任务后，立即组织相关技术人员成立了标准编制组，进行了相关资料的查询与收集工作，制订了工作计划和进度安排。编制组首先研究确定并收集了相关验证样品，并对方法的可行性进行了大量的试验工作，在此基础上，于2021年9月形成了本标准的征求意见稿和编制说明。

1.5.2征求意见阶段

2021年9月26日~28日，全国有色金属标准化技术委员会组织在江苏省常州市召开了本标准的讨论会，来自北京当升材料科技股份有限公司、广东邦普循环科技有限公司、巴斯夫杉杉电池材料有限公司、安泰天龙钨钼科技有限公司、东睦新材料集团股份有限公司、钢铁研究总院、广东省科学院工业分析检测中心、合肥国轩高科动力能源有限公司、江苏威拉里新材料科技有限公司、荆门市格林美新材料有限公司、矿冶科技集团有限公司、南昌硬质合金有限责任公司、厦门金鹭特种合金有限公司、深圳市注成科技股份有限公司、苏州新锐合金工具股份有限公司、西北有色金属研究院、中南大学、株洲硬质合金集团有限公司、自贡硬质合金有限责任公司、广西分析测试研究中心等多家单位的专家对本标准进行了充分细致的讨论，一致认为经过修改后具备审定的条件。

二、标准的制定原则、主要内容与论据

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：反映当前国内各相关企业的检测技术水平，宜于应用，经济上合理。

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。

2.4主要试验验证情况

该方法的条件验证试验由崇义章源钨业股份有限公司和广东省科学院工业分析检测中心共同完成，样品由崇义章源钨业股份有限公司提供，验证结果如下。

2.4.1样品选择

选择以下具有代表性样品进行实验验证，样品由崇义章源钨业股份有限公司提供，分别是：

1、难熔金属碳化物类：WC、TaC、NbC、Cr3C2；

2、复式碳化物类：K32(WC-TiC(32%))；

3、混合料类：YG6(WC-Co(6%)，已脱蜡)

2.4.2助熔剂种类的确定

结合现有工作经验，总碳含量小于7.0%的样品称样量选择0.2g，总碳含量大于7.0%的样品称样量选择0.1g进行三次平行测试，结果见表1。

表1 助熔剂种类的选择（崇义章源钨业测）

| 样品 | 助熔剂种类 | 测定值/% | | | 平均值/% | RSD/% | 样品熔融及出峰情况 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cr3C2 | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 12.82 | 12.75 | 12.90 | 12.82 | 0.59 | 熔体未完全散开，出现双峰 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 12.91 | 13.06 | 12.87 | 12.95 | 0.77 | 熔体平整，峰形好 |
| NbC | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 10.91 | 10.97 | 10.30 | 10.73 | 3.46 | 熔体未完全散开，表面不平整，峰形较差 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 10.98 | 11.03 | 11.08 | 11.03 | 0.45 | 熔体平整，峰形较好 |
| TaC | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 5.86 | 6.04 | 6.06 | 5.99 | 1.85 | 熔体未完全散开，熔体不平整，出峰拖尾 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 6.15 | 6.18 | 6.15 | 6.16 | 0.28 | 熔体平整，峰形较好，少量拖尾 |
| WC | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 6.09 | 6.19 | 5.79 | 6.02 | 3.40 | 熔体表面不平整，峰形较差 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 6.14 | 6.14 | 6.13 | 6.14 | 0.05 | 熔体光滑平整，峰形好 |
| K32 | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 10.64 | 10.67 | 10.82 | 10.71 | 0.90 | 熔体未完全散开不平整，峰形一般 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 11.10 | 11.05 | 11.03 | 11.06 | 0.33 | 熔体平整，峰形好 |
| YG6 | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 5.90 | 5.93 | 5.93 | 5.92 | 0.28 | 熔体未完全散开不平整，峰形不好 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 5.92 | 5.94 | 5.94 | 5.94 | 0.18 | 熔体平整，峰形较好 |

表2 助熔剂种类的选择（广东省科学院工业分析检测中心测）

| 样品 | 助熔剂种类 | 测定值/% | | | 平均值/% | RSD/% | 样品熔融及出峰情况 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cr3C2 | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 12.86 | 12.99 | 12.90 | 12.92 | 0.52 | 熔体未完全散开，峰形一般 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 13.13 | 13.13 | 13.06 | 13.11 | 0.31 | 熔体较光滑，峰形好 |
| NbC | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 10.91 | 10.97 | 10.89 | 10.92 | 0.38 | 熔体不平整，峰形一般 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 11.04 | 11.00 | 11.05 | 11.03 | 0.24 | 熔体平整，峰形好 |
| TaC | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 6.10 | 6.10 | 6.08 | 6.09 | 0.19 | 熔体不平整，峰形一般 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 6.10 | 6.09 | 6.11 | 6.10 | 0.16 | 熔体平整，峰形好 |
| WC | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 6.09 | 6.02 | 6.00 | 6.04 | 0.78 | 熔体未完全散开，峰形好 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 6.06 | 6.07 | 6.09 | 6.07 | 0.25 | 熔体平整，峰形好 |
| K32 | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 10.70 | 10.91 | 10.96 | 10.86 | 1.27 | 熔体未完全散开，双峰 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 11.01 | 11.07 | 10.99 | 11.02 | 0.38 | 熔体平整，峰形好 |
| YG6 | W粒1.0g+Fe粒0.2g | 5.94 | 5.93 | 5.92 | 5.93 | 0.17 | 熔体未完全散开 |
| W粒1.0g+Cu粒1.0g | 5.93 | 5.99 | 5.95 | 5.96 | 0.51 | 熔体平整，峰形好 |

通过表1结果可知，除Cr3C2样品外，其余每种样品采用W粒+Cu粒的助熔剂组合结果的测试值都较W粒+Fe粒的测试值要稳定且熔融及出峰结果都更佳，而Cr3C2样品采用这两种不同的助熔剂组合测试结果的偏差接近，但W粒+Cu粒的结果熔融及出峰情况仍旧更佳，故综合来看，助熔剂组合选用W粒+Cu粒较为合适。

通过表2结果可知，采用W粒+Cu粒助熔剂组合，其熔融效果、峰形、测试结果重复性都较W粒+Fe粒助熔剂更佳，NbC、TaC、WC、YG6采用这两种不同助熔剂组合测试结果接近，但W粒+Cu粒助熔剂组合的熔融及出峰情况更佳，综合考虑助熔剂组合选用W粒+Cu粒较为合适。

综合两家验证单位的结果，助熔剂组合选用W粒+Cu粒较为合适。

2.4.3助熔剂加入量的确定

根据表1和表2的结果，对W粒及Cu粒的加入量进行对比实验，以确定最佳加入量，选择低碳代表性样品WC，称样量0.2g，高碳代表性样品Cr3C2，称样量0.1g，结果见表3和表4。

表3 助熔剂加入量的选择（崇义章源钨业测）

| 样品 | 助熔剂加入量 | 值一/% | 值二/% | 值三/% | 平均值/% | RSD/% | 样品熔融及出峰情况 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| WC | 0.5gW+1.0gCu | 6.03 | 6.06 | 6.03 | 6.04 | 0.32 | 熔体光滑平整,峰形好 |
| 0.8gW+1.0gCu | 6.12 | 6.12 | 6.11 | 6.11 | 0.05 | 熔体光滑平整,峰形好 |
| 1.0gW+1.0gCu | 6.13 | 6.11 | 6.11 | 6.11 | 0.18 | 熔体光滑平整,峰形好 |
| 1.2gW+1.0gCu | 6.21 | 6.19 | 6.15 | 6.18 | 0.47 | 熔体表面稍有不平整,峰形一般 |
| 1.5gW+1.0gCu | 6.25 | 6.23 | 6.20 | 6.22 | 0.42 | 熔体表面稍有不平整,峰形一般,出峰拖尾 |
| 1.0gW+0.5gCu | 6.10 | 6.10 | 6.12 | 6.11 | 0.16 | 熔体表面不平整,峰形较好 |
| 1.0gW+0.8gCu | 6.13 | 6.14 | 6.16 | 6.14 | 0.26 | 熔体表面稍有不平整,峰形好 |
| 1.0gW+1.2gCu | 6.20 | 6.18 | 6.16 | 6.18 | 0.36 | 熔体表面平整,峰形不好 |
| 1.0gW+1.5gCu | 6.18 | 6.15 | 6.17 | 6.16 | 0.28 | 熔体表面平整,峰形不好,出峰延迟 |
| Cr3C2 | 1.0gW+0.5gCu | 12.75 | 12.64 | 12.81 | 12.73 | 0.68 | 熔体表面不平整,峰形好 |
| 1.0gW+0.8gCu | 12.87 | 12.94 | 12.94 | 12.92 | 0.31 | 熔体平整,峰形好 |
| 1.0gW+1.0gCu | 12.89 | 12.88 | 12.88 | 12.88 | 0.04 | 熔体平整,峰形好 |
| 1.0gW+1.2gCu | 13.08 | 12.98 | 12.96 | 13.01 | 0.49 | 熔体平整,熔体溢出,峰形一般 |
| 1.0gW+1.5gCu | 13.04 | 12.98 | 13.02 | 13.01 | 0.23 | 熔体表面呈蜂窝状,熔体溢出,峰形一般 |
| 0.5gW+1.0gCu | 12.91 | 12.69 | 12.85 | 12.82 | 0.89 | 熔体平整,峰形不好 |
| 0.8gW+1.0gCu | 12.96 | 12.96 | 12.97 | 12.96 | 0.04 | 熔体呈块状,峰形一般 |
| 1.2gW+1.0gCu | 13.02 | 12.98 | 13.02 | 13.01 | 0.18 | 熔体稍有不平整,峰形一般 |
| 1.5gW+1.0gCu | 13.09 | 13.07 | 13.15 | 13.10 | 0.32 | 熔体平整,峰形一般 |

表4 助熔剂加入量的选择（广东省科学院工业分析检测中心测）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 助熔剂加入量 | 测定值/% | | | 平均值/% | RSD/% | 样品熔融及出峰情况 |
| WC | 0.5gW+1.0gCu | 6.10 | 6.06 | 6.08 | 6.08 | 0.33 | 熔体光滑，峰形好 |
| 0.8gW+1.0gCu | 6.07 | 6.10 | 6.05 | 6.07 | 0.41 | 熔体光滑，峰形好 |
| 1.0gW+1.0gCu | 6.06 | 6.12 | 6.10 | 6.09 | 0.50 | 熔体光滑，峰形好 |
| 1.2gW+1.0gCu | 6.08 | 6.12 | 6.13 | 6.11 | 0.43 | 熔体稍有不平整，峰形较好 |
| 1.5gW+1.0gCu | 6.13 | 6.10 | 6.15 | 6.13 | 0.41 | 熔体不平整，尾峰差 |
| 1.0gW+0.5gCu | 6.14 | 6.06 | 6.07 | 6.09 | 0.72 | 熔体不平整，峰形好 |
| 1.0gW+0.8gCu | 6.00 | 6.06 | 6.04 | 6.03 | 0.51 | 熔体较平整，峰形好 |
| 1.0gW+1.2gCu | 6.15 | 6.10 | 6.08 | 6.11 | 0.59 | 熔体光滑，熔体上溢 |
| 1.0gW+1.5gCu | 6.08 | 6.10 | 6.02 | 6.07 | 0.69 | 熔体光滑，熔体上溢 |
| Cr3C2 | 1.0gW+0.5gCu | 13.10 | 12.93 | 13.02 | 13.02 | 0.65 | 熔体凹凸不平，峰形好 |
| 1.0gW+0.8gCu | 13.13 | 13.05 | 13.10 | 13.09 | 0.31 | 熔体平整，峰形好 |
| 1.0gW+1.0gCu | 13.13 | 13.09 | 13.10 | 13.11 | 0.16 | 熔体平整，峰形好 |
| 1.0gW+1.2gCu | 13.17 | 13.04 | 13.12 | 13.11 | 0.50 | 熔体平整，峰形一般 |
| 1.0gW+1.5gCu | 12.89 | 12.93 | 12.98 | 12.93 | 0.35 | 熔体不光滑，出峰不畅 |
| 0.5gW+1.0gCu | 12.90 | 12.96 | 12.99 | 12.95 | 0.35 | 熔体平整，峰形差 |
| 0.8gW+1.0gCu | 13.14 | 13.08 | 13.04 | 13.09 | 0.38 | 熔体平整，尾峰稍差 |
| 1.2gW+1.0gCu | 13.17 | 13.11 | 13.08 | 13.12 | 0.35 | 熔体平整，峰形好 |
| 1.5gW+1.0gCu | 13.16 | 13.10 | 13.12 | 13.13 | 0.23 | 熔体不平整，峰形较好 |

由表3及表4结果可知，无论是高碳样品Cr3C2还是低碳样品WC，当W粒和Cu粒的用量分别为0.8g~1.0g时，测试结果稳定，偏差小，样品熔融效果好，出峰流畅，所以助熔剂的种类和用量可确定为W粒（0.8g~1.0g）+Cu粒（0.8g~1.0g）。

2.4.4称样量的确定

保持前文确定的最佳助熔剂种类及加入量不变，即W粒1.0g+Cu 1.0g，对高碳样品Cr3C2，低碳样品WC的称样量进行对比实验，以确定最佳称样量，结果见表5和表6。

表5 样品称样量的选择（崇义章源钨业测）

| 样品 | 称样量 | 值一% | 值二% | 值三% | 平均值% | RSD% | 样品熔融及出峰情况 |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| WC | 0.10 | 6.14 | 6.16 | 6.17 | 6.16 | 0.25 | 熔体平整,峰形较好 |
| 0.15 | 6.15 | 6.11 | 6.18 | 6.15 | 0.52 | 熔体平整,峰形较好 |
| 0.20 | 6.12 | 6.11 | 6.11 | 6.11 | 0.06 | 熔体平整,峰形好 |
| 0.25 | 6.06 | 6.06 | 6.07 | 6.06 | 0.06 | 熔体平整,峰形不好 |
| 0.30 | 6.05 | 6.04 | 6.02 | 6.04 | 0.23 | 熔体平整,峰形不好,出峰拖尾 |
| 0.40 | 5.97 | 6.01 | 6.00 | 5.99 | 0.32 | 熔体平整,峰形不好,出峰拖尾 |
| Cr3C2 | 0.05 | 13.24 | 13.28 | 13.14 | 13.22 | 0.55 | 熔体平整,峰形一般 |
| 0.10 | 12.96 | 13.07 | 13.08 | 13.04 | 0.50 | 熔体稍有不平整,峰形好 |
| 0.15 | 12.96 | 13.01 | 12.98 | 12.98 | 0.20 | 熔体稍有不平整,峰形一般 |
| 0.20 | 12.81 | 13.17 | 13.14 | 13.04 | 1.54 | 熔体不平整呈块状,峰形不好 |
| 0.30 | 12.96 | 13.02 | 13.01 | 13.00 | 0.26 | 熔体溢出呈块状,峰形不好 |

表6 样品称样量的选择（广东省科学院工业分析检测中心测）

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 样品 | 称样量 | 测定值/% | | | 平均值% | RSD% | 样品熔融及出峰情况 |
| WC | 0.10 | 6.08 | 6.00 | 6.04 | 6.04 | 0.66 | 熔体平整，峰形好 |
| 0.15 | 6.04 | 6.08 | 6.07 | 6.06 | 0.34 | 熔体平整，峰形好 |
| 0.20 | 6.06 | 6.10 | 6.11 | 6.09 | 0.43 | 熔体平整，峰形好 |
| 0.25 | 6.08 | 6.12 | 6.14 | 6.11 | 0.50 | 熔体平整，峰形较好 |
| 0.30 | 6.12 | 6.14 | 6.09 | 6.12 | 0.41 | 出峰不顺畅，峰尖不正 |
| 0.40 | 6.18 | 6.17 | 6.13 | 6.16 | 0.43 | 出峰不顺畅，峰形差 |
| Cr3C2 | 0.05 | 13.02 | 13.08 | 13.10 | 13.07 | 0.32 | 熔体平整，峰形好 |
| 0.10 | 13.04 | 13.08 | 13.00 | 13.04 | 0.31 | 熔体稍有不平整，峰形好 |
| 0.15 | 13.15 | 13.10 | 13.05 | 13.10 | 0.38 | 熔体不平整，拖尾 |
| 0.20 | 13.27 | 13.19 | 13.14 | 13.20 | 0.50 | 熔体不平整，呈蜂窝状，拖尾 |

由表5的结果可知，WC样品的称样量为0.2g时，结果偏差最小，熔融和出峰情况最佳。当称样量过小时，偏差会变大，称样量过多时，会出现出峰拖尾的情况，而且测试值会明显偏低，所以低碳类样品的称样量确定为0.2g。Cr3C2样品因为含碳量较高，所以称样量稍微过大，便会出现熔体熔融不完整，出峰不顺的情况，但考虑到称样量过低代表性又不够，所以高碳类样品的称样量最终确定为0.1g。

由表6的结果可知，WC样品的称样量不大于0.2g时，熔融和出峰情况最佳，当称样量过小时，偏差会变大，称样量过多时，会出现峰形差的情况，所以低碳类样品的称样量确定为0.2g。Cr3C2样品因为含碳量较高，称样量过大会出现熔融效果差，出峰不顺、拖尾导致测定结果异常的情况，同时考虑到称样量过低代表性差，所以高碳类样品的称样量最终确定为0.1g。

综上，碳含量小于7.0%的样品称样量确定为0.2g，碳含量大于7.0%的样品称样量确定为0.1g。

2.4.5方法检出限和测定下限的确定

以连续测定11次空白值的标准偏差的3倍对应的碳含量值作为方法的检出限，以连续测定11次空白值的标准偏差的10倍对应的碳含量值作为方法的测定下限。空白测试按W粒1.0g+Cu粒1.0g，称样量输入0.2g计算。结果见表7。

表7 检出限及测定下限

| 空白值测定次数 | 空白值/%（崇义章源钨业测） | 空白值/%（广东省科学院工业分析检测中心测） |
| --- | --- | --- |
| 1 | 0.00046 | 0.00176 |
| 2 | 0.00051 | 0.00158 |
| 3 | 0.00062 | 0.00160 |
| 4 | 0.00025 | 0.00166 |
| 5 | 0.00034 | 0.00154 |
| 6 | 0.00073 | 0.00160 |
| 7 | 0.00052 | 0.00179 |
| 8 | 0.00037 | 0.00171 |
| 9 | 0.00019 | 0.00180 |
| 10 | 0.00066 | 0.00163 |
| 11 | 0.00084 | 0.00177 |
| 平均值/% | 0.00050 | 0.00168 |
| 标准偏差/% | 0.00020 | 0.00009 |
| 检出限（3倍标准偏差）/% | 0.0006 | 0.0003 |
| 测定下限（10倍标准偏差）/% | 0.0020 | 0.0009 |

由表7可知，方法检出限低，满足方法要求。

2.4.6加标回收实验

选取高碳代表样品VC、Cr3C2及低碳代表样品WC进行加标回收实验，结果见表8和表9。

表8 加标回收实验（崇义章源钨业测）

| 样品 | 样品原始Ct/% | 称样量/g | 样品含C质量/mg | 标样Ct/% | 加入标样质量/g | 加入C质量/mg | 测得混合物Ct/% | 测得含C质量/mg | 回收C质量/mg | 回收率/% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| WC | 6.13 | 0.207 | 12.67 | 6.12 | 0.052 | 3.19 | 7.66 | 15.82 | 3.15 | 99 |
| 6.13 | 0.205 | 12.55 | 0.103 | 6.27 | 9.11 | 18.65 | 6.09 | 97 |
| 6.13 | 0.197 | 12.08 | 0.142 | 8.68 | 10.45 | 20.60 | 8.51 | 98 |
| Cr3C2 | 13.00 | 0.101 | 13.14 | 12.53 | 0.023 | 2.91 | 16.00 | 16.17 | 3.03 | 104 |
| 13.00 | 0.102 | 13.21 | 0.052 | 6.48 | 19.41 | 19.72 | 6.51 | 100 |
| 13.00 | 0.101 | 13.13 | 0.083 | 10.39 | 23.52 | 23.75 | 10.62 | 102 |
| VC | 15.41 | 0.104 | 16.09 | 0.026 | 3.27 | 18.73 | 19.55 | 3.46 | 106 |
| 15.41 | 0.102 | 15.78 | 0.057 | 7.18 | 22.67 | 23.22 | 7.44 | 104 |
| 15.41 | 0.103 | 15.92 | 0.083 | 10.42 | 25.66 | 26.51 | 10.59 | 102 |

表9加标回收实验（广东省科学院工业分析检测中心测）

| 样品 | 样品原始Ct/% | 称样量/g | 样品含C质量/mg | 标样Ct/% | 加入标样质量/g | 加入C质量/mg | 测得混合物Ct/% | 测得含C质量/mg | 回收C质量/mg | 回收率/% |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| WC | 6.08 | 0.202 | 12.30 | 12.53 | 0.052 | 6.52 | 9.45 | 19.12 | 6.82 | 105 |
| 0.228 | 13.87 | 0.100 | 12.49 | 11.85 | 27.04 | 13.17 | 105 |
| Cr3C2 | 13.08 | 0.097 | 12.74 | 0.050 | 6.28 | 19.78 | 19.27 | 6.53 | 104 |
| 0.098 | 12.81 | 0.081 | 10.14 | 23.96 | 23.46 | 10.65 | 105 |
| VC | 15.41 | 0.097 | 14.98 | 0.052 | 6.54 | 22.41 | 21.78 | 6.80 | 104 |
| 0.096 | 14.79 | 0.078 | 9.71 | 25.73 | 24.70 | 9.91 | 102 |

由表8和表9可知，各组加标回收实验的回收率都在97%~106%之间，回收率高。

2.4.7精密度测定

选取高碳代表样品NbC、VC、TiC、，称样量0.1g，用Cr3C2标准样品（总碳含量12.53%）校准仪器；低碳代表样品WC，称样量0.2g，用WC标准样品（总碳含量6.118%）校准仪器，助熔剂组合均为W粒1.0g+Cu粒1.0g，进行11次平行测定，八家精密度验证单位的测试结果见表10。

表10 精密度测定原始数据

| 实验室p | 水平q | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1，WC | 水平2，NbC | 水平3，VC | 水平4，TiC |
| 实验室1 崇义章源钨业 | 6.124%，6.122%  6.144%，6.125%  6.166%，6.115%  6.134%，6.113%  6.132%，6.116%  6.155% | 10.968%，10.994%  11.013%，11.023%  11.006%，11.023%  10.977%，11.011%  11.029%，11.036%  10.964% | 14.923%，14.814%  14.874%，14.821%  14.858%，14.798%  14.819%，14.904%  14.862%，14.909%  14.919% | 19.003%，18.915%  18.913%，18.916%  18.772%，18.950%  18.936%，18.944%  18.877%，18.909%  18.851% |
| 实验室2 广东分析中心 | 6.093%，6.072%  6.059%，6.112%  6.045%，6.118%  6.077%，6.090%  6.087%，6.087%  6.063% | 11.043%，11.000%  11.052%，10.978%  10.980%，11.022%  10.985%，11.035%  10.974%，11.016%  11.023% | 14.619%，14.616%  14.379%，14.443%  14.491%，14.389%  14.621%，14.506%  14.503%，14.475%  14.596% | 18.902%，18.833%  18.709%，18.933%  18.696%，18.833%  18.759%，18.774%  18.790%，18.769%  18.892% |
| 实验室3 南昌硬质合金厂 | 6.139%，6.134%  6.135%，6.123%  6.141%，6.138%  6.143%，6.120%  6.126%，6.123%  6.138% | 11.222%，11.243%  11.153%，11.223%  11.193%，11.233%  11.243%，11.193%  11.233%，11.223%  11.243% | 14.388%，14.408%  14.418%，14.338%  14.408%，14.358%  14.398%，14.378%  14.368%，14.368%  14.338% | 18.790%，18.750%  18.740%，18.780%  18.720%，18.750%  18.800%，18.680%  18.830%，18.800%  18.800% |
| 实验室4 江苏威拉里 | 6.100%，6.070%  6.110%，6.090%  6.060%，6.100%  6.110%，6.080%  6.080%，6.100%  6.090% | 10.950%，10.990%  10.960%，11.020%  11.000%，10.950%  10.960%，10.960%  11.010%，11.000%  10.980% | 14.620%，14.680%  14.580%，14.700%  14.660%，14.620%  14.700%，14.680%  14.710%，14.670%  14.680% | 18.850%，18.850%  18.800%，18.880%  18.920%，18.800%  18.920%，18.920%  18.820%，18.800%  18.810% |
| 实验室5 中南大学 | 6.084%，6.094%  6.073%，6.124%  6.131%，6.143%  6.125%，6.094%  6.084%，6.143%  6.152% | 11.230%，11.223%  11.242%，11.185%  11.194%，11.204%  11.246%，11.223%  11.250%，11.181%  11.192% | 14.604%，14.721%  14.823%，14.693%  14.593%，14.674%  14.682%，14.592%  14.711%，14.791%  14.872% | 19.762%，19.772%  19.803%，19.882%  19.644%，19.734%  19.765%，19.814%  19.834%，19.869%  19.728% |
| 实验室6 深圳注成 | 6.169%，6.141%  6.154%，6.150%  6.162%，6.166%  6.158%，6.167%  6.148%，6.147%  6.179% | 11.050%，10.960%  10.990%，11.010%  10.960%  11.070%，11.110%  11.080%，11.000%  11.090%，11.120% | 14.520%，14.530%  14.530%，14.500%  14.460%，14.510%  14.500%，14.500%  14.570%，14.470%  14.530% | 19.210%，19.250%  19.210%，19.320%  19.310%，19.220%  19.240%，19.280%  19.190%，19.370%  19.250% |
| 实验室7 广西分析中心 | 6.063%，6.186%  6.119%，6.132%  6.088%，6.093%  6.067%，6.212%  6.102%，6.115%  6.128% | 11.036%，11.008%  11.039%，11.121%  11.034%，11.024%  11.007%，11.025%  11.034%，10.876%  11.115% | 14.639%，14.365%  14.557%，14.981%  14.634%，14.575%  14.536%，14.524%  14.785%，14.618%  14.627% | 19.031%，19.011%  19.008%，18.897%  18.871%，19.025%  19.036%，19.001%  18.895%，18.924%  18.917% |
| 实验室8 国标北京 | 6.130%，6.110%  6.070%，6.140%  6.050%，6.180%  6.060%，6.120%  6.160%，6.140%  6.110% | 10.990%，11.050%  11.110%，11.090%  11.170%，11.020%  11.050%，11.040%  10.970%，11.120%  11.020% | 14.450%，14.590%  14.620%，14.560%  14.400%，14.360%  14.750%，14.510%  14.640%，14.390%  14.660% | 18.690%，18.770%  18.590%，18.700%  18.670%，18.630%  18.760%，18.570%  18.790%，18.870%  18.700% |

分别对各个实验室的每个水平求平均值，结果见表11。

表11 单元平均值

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室p | 水平q | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| yij | yij | yij | yij |
| 实验室1 崇义章源钨业 | 6.131% | 11.004% | 14.864% | 18.908% |
| 实验室2 广东分析中心 | 6.082% | 11.010% | 14.513% | 18.808% |
| 实验室3 南昌硬质合金厂 | 6.133% | 11.218% | 14.379% | 18.767% |
| 实验室4 江苏威拉里 | 6.090% | 10.980% | 14.664% | 18.852% |
| 实验室5 中南大学 | 6.113% | 11.215% | 14.705% | 19.782% |
| 实验室6 深圳注成 | 6.158% | 11.040% | 14.511% | 19.259% |
| 实验室7 广西分析中心 | 6.119% | 11.029% | 14.622% | 18.965% |
| 实验室8 国标北京 | 6.115% | 11.057% | 14.539% | 18.704% |
| 注：每个实验室每个水平的测定次数即nij皆为11。 | | | | |

分别对各个实验室的每个水平求标准差，结果见表12。

表12 单元标准差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 实验室p | 水平q | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| sij | sij | sij | sij |
| 实验室1 崇义章源钨业 | 0.017% | 0.025% | 0.046% | 0.060% |
| 实验室2 广东分析中心 | 0.022% | 0.028% | 0.090% | 0.078% |
| 实验室3 南昌硬质合金厂 | 0.008% | 0.028% | 0.028% | 0.044% |
| 实验室4 江苏威拉里 | 0.016% | 0.025% | 0.041% | 0.051% |
| 实验室5 中南大学 | 0.028% | 0.025% | 0.093% | 0.068% |
| 实验室6 深圳注成 | 0.011% | 0.058% | 0.030% | 0.055% |
| 实验室7 广西分析中心 | 0.046% | 0.064% | 0.157% | 0.064% |
| 实验室8 国标北京 | 0.041% | 0.060% | 0.127% | 0.090% |
| 注：每个实验室每个水平的测定次数即nij皆为11。 | | | | |

对表12单元标准偏差进行柯克伦检验，查阅GB/T 6379.2-2004给出的柯克伦检验临界值表得知：p=8，n=6的柯克伦5%临界值为0.360，1%临界值为0.423（该表n最大为6），检验结果见表13。

表13 柯克伦检验

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 参数 | 水平q | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| smax | 0.046% | 0.064% | 0.157% | 0.090% |
| s2max | 0.000021% | 0.000040% | 0.000245% | 0.000080% |
| ∑s2 | 0.000058% | 0.000145% | 0.000629% | 0.000339% |
| 柯克伦统计量C | 0.362 | 0.279 | 0.390 | 0.237 |
| 判断结果 | 歧离值 | 正确值 | 歧离值 | 正确值 |

由表13柯克伦检验结果可知，四个水平都不存在离群值，水平1（WC）和水平3（VC）存在歧离值，予以保留。

对表11单元标准偏差进行格拉布斯检验，查阅GB/T 6379.2-2004给出的格拉布斯的检验临界值表得知：p=8时，一个最大值（或一个最小值）的5%临界值为2.126，1%临界值为2.274%，检验结果见表14。

表14 格拉布斯检验

| 参数 | 水平q | | | |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 各水平平均值X | 6.12% | 11.07% | 14.60% | 19.01% |
| 平均值标准差s | 0.0243% | 0.0941% | 0.1480% | 0.3565% |
| 均值最大值Xmax | 6.158% | 11.218% | 14.864% | 19.782% |
| 均值最小值Xmin | 6.082% | 10.980% | 14.379% | 18.704% |
| 格拉布斯统计量Gmax | 1.670 | 1.585 | 1.786 | 2.179 |
| Gmax检验结果 | 正确值 | 正确值 | 正确值 | 歧离值 |
| 格拉布斯统计量Gmin | 1.469 | 0.948 | 1.490 | 0.847 |
| Gmin检验结果 | 正确值 | 正确值 | 正确值 | 正确值 |

由表14格拉布斯检验结果可知，四个水平的均值极值都不存在离群值，水平4（TiC）的均值最大值存在歧离值，予以保留。

总平均值和方差的计算见表15。

表15 总平均值和方差

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 参数 | 水平q | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 总平均值m | 6.118% | 11.069% | 14.599% | 19.006% |
| 重复性方差S2r | 0.0000073% | 0.0000181% | 0.0000786% | 0.0000424% |
| 实验间方差S2L | 0.0000052% | 0.0000869% | 0.0002119% | 0.0012670% |
| 再现性方差S2R | 0.0000125% | 0.0001050% | 0.0002905% | 0.0013093% |
| 重复性标准差Sr | 0.027% | 0.043% | 0.089% | 0.065% |
| 再现性标准差SR | 0.035% | 0.102% | 0.170% | 0.362% |

观察表15，m与Sr和SR的关系，可发现m与Sr不存在明显的函数关系，但m与SR存在着明显的指数函数关系，于是按函数模型lgSR=a+blgm（其中a和b常数）为对其进行拟合计算，结果见表16。

表16 m与SR的函数拟合

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 参数 | 水平q | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 总平均值m | 6.118% | 11.069% | 14.599% | 19.006% |
| 再现性标准差SR | 0.035% | 0.102% | 0.170% | 0.362% |
| lgm | -1.213 | -0.956 | -0.836 | -0.721 |
| lgSR | -3.451 | -2.989 | -2.768 | -2.441 |
| T1=∑lgm | -3.726 | / | / | / |
| T2=∑(lgm)2 | 3.604 | / | / | / |
| T3=∑lgSR | -11.650 | / | / | / |
| T4=∑(lgm)(lgSR) | 11.119 | / | / | / |
| a=(T2\*T3-T1\*T4)/(qT2-T21) | -1.053 | / | / | / |
| b=(qT4\* -T1\*T3)/(qT2-T21) | 1.9966 | / | / | / |

由表16结果可得m与SR的拟合函数关系式为lgSR=-1.053+1.9966lgm，换算成指数函数即为SR=0.0886m1.9966，因m与Sr不存在明显的函数关系，故用其平均值表示，于是本方法的精密度可引述如下：

重复性标准差Sr：Sr=0.056%

再现性标准差SR：SR=0.0886m1.9966

根据GB/T 6379.6-2009的规定，以2.8倍的重复性标准差与再现性标准差作为各水平的重复性限与再现性限，结果见表17。

表17 重复性限与再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 参数 | 水平q | | | |
| 水平1 | 水平2 | 水平3 | 水平4 |
| 重复性标准差Sr | 0.027% | 0.043% | 0.089% | 0.065% |
| 再现性标准差SR | 0.035% | 0.102% | 0.170% | 0.362% |
| r | 0.0757% | 0.1193% | 0.2482% | 0.1823% |
| R | 0.0991% | 0.2870% | 0.4772% | 1.0132% |

2.4.8结论

综合以上条件试验结果来看，采用高频燃烧红外吸收法测定硬质合金用碳化物或混合料等的最佳测试条件为：助熔剂组合及用量为W粒（0.8g~1.0g）+Cu粒（0.8g~1.0g），待测样品总碳含量小于7.0%的称样量为0.2g，待测样品总碳含量大于7.0%的称样量为0.1g，方法精密度好，检出限低、检测速度快，使用仪器设备国内普及率高且操作方便，推荐为国家标准方法。

三、标准水平分析

3.1采用国际标准和国外先进标准的程度

无。

3.2与现有标准及制订中的标准协调配套情况

本标准与现有制订中的标准无交叉重复。

3.3涉及国内外专利及处置情况

经查，本标准没有涉及国内外专利。

四、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

五、重大分歧意见的处理经过和依据

无。

六、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

建议作为推荐性国家标准。

七、贯彻标准的要求和措施建议

无。

八、废止现行有关标准的建议

本标准为新制订标准，无废止其它标准的建议。

九、预期效果

本标准规范了硬质合金中总碳含量的测定，有利于整个行业分析技术水平的提升。本标准发布执行后，建议标准主管单位积极向国内硬质合金生产企业推广使用。

十、其它应允说明的事项

标准名称变更说明：根据《国家标准化管理委员会关于下达2020年第二批推荐性国家标准计划的通知》（国标委发(2020)37号）文件精神，本标准原名称为《硬质合金 总碳量的测定 高频燃烧红外吸收法/热导法》，现将名称变更为《硬质合金 总碳量的测定 高频燃烧红外吸收法》。在专家评定过程中，统一认为本方法所用设备都是采用高频燃烧红外吸收法，而且碳硫仪仪器本身一般不带热导池检测器，热导法一般都是在测氮含量方面应用较多，故综合考虑，将本标准名称做出如上修改。

《硬质合金 总碳量的测定 高频燃烧红外吸收法》标准编制组

2021年12月