**贵金属及其合金熔化温度范围的测定热分析试验方法**

**（GB/T 1425-XXXX）**

**编制说明**

**（预审稿）**

**贵研铂业股份有限公司**

二O二O年四月

**贵金属及其合金熔化温度范围的测定热分析试验方法**

**（GB/T 1425-XXXX）**

**编制说明**

1. **工作简况**

**1.1 方法概况**

**1.1.1 项目的必要性**

贵金属及其合金具有优良的物理、化学性能，在现代工业和国防建设中发挥着重要的作用。随着高温、超高温贵金属及其合金、焊料的研发和使用，其作用及需求均显示出巨大的市场潜力，对其熔化温度范围的测试要求也越来越迫切。特别是近年来受到广泛关注的含Rh、Ir、Pt温控材料、热电偶，含Pt、Pd医用贵金属齿科材料及PdW、PtW等均涉及了1500℃~2000℃范围的熔化温度测定。现阶段，主要是利用综合同步热分析仪实现合金熔化温度范围的测定，其他测试方法均未见有标准涉及。但是现有标准GB/T 1425-1966的测试范围有所局限，适用范围的较窄，不能满足准确测定超过1500℃贵金属及其合金材料的测试要求，并且其使用的术语、仪器设置方式及操作流程都不能与现阶段主流定型仪器相统一，给使用标准的测试人员带来了极大不便。因此需要修订该标准，以适应技术的发展和产品指标的测试需求。

**1.1.2 适用范围**

本部分适用于贵金属及其合金包含：纯贵金属、贵金属合金（无限固溶体、部分固溶体、共晶、包晶、包含金属间化合物及有序无序转变等类型）的固相线温度及液相线温度的测定。

本标准也适用其他种类金属合金的相应特征温度以及能呈现明显峰形的固相转变温度的测定。

本标准的试验温度范围取决于所采用的仪器，通常为室温~2000℃。

**1.1.3可行性**

贵研铂业股份有限公司一直从事贵金属及其合金生产、研发、分析测试、经营销售等系列工作，在国内贵金属及有色金属分析领域具有权威地位。多年来，标准起草人员在对多种不同类型贵金属及其合金熔化温度范围测试中积累了大量经验，利用综合同步热分析仪在合适的仪器设定、校正及测定程序下，均能得到满意的熔化温度范围结果，该方法具有良好的准确性和重复性，仪器操作及后期数据处理易于掌握。

**1.1.4 要解决的主要问题**

原标准的适用范围为符合“熔化一致过程”，但该概念并有其他相关文献和标准的定义，热分析术语中也未提及。这使得标准适用范围受到了很大的限制。修订后的标准按照规范的贵金属及其合金分类方式来对适用范围进行重新定义，扩大了标准的适用范围。原标准测试温度只能达到1500℃，不能满足超过1500℃的测试要求。修订后，提升测试范围至2000℃。并且原标准中的热分析术语及仪器设置已经不符合新版热分析术语及定型仪器的要求。因此，对该标准进行修订是非常重要且有意义的。

**1.2任务来源**

2016年贵研铂业股份有限公司提交了修订标准GB/T 1425-1966的建议书。

2019年10月30日全国有色金属标准化技术委员会在在泰安下达了“关于印发贵金属分标准化技术委员会2019年年会会议纪要的通知” （有色标委[2019]113号）及相关会议纪要的文件精神，下达《贵金属及其合金熔化温度范围的测定热分析试验方法（GB/T1425-1996）》任务落实，计划文/号：国标委发函[2018]83号20184216-T-610项目完成年限为2020.12。技术归口单位为全国有色金属标准技术委员会。

**1.3 本标准编制单位、起草人及所做工作**

本标准由贵研铂业股份有限公司、有色金属技术经济研究院负责起草，主要起草人为陈雯，毛端，甘建壮，陈国华，赖丽君，毕勤嵩，王一晴，马媛，任传婷。主要负责本标准的方法制定、资料收集、技术参数的确定及标准条款的编写工作。

本部分参与起草单位包括贵研检测科技（云南）有限公司、北京有色金属与稀土应用研究所、西北有色金属院。参与起草人：XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX，主要负责本标准的验证工作。

验证样品于2019年9月底寄出，包含测试温度从120℃至2000℃的六种贵金属及其合金样品。在验证过程中，西北有色金属院、北京有色金属与稀土应用研究所两家验证单位由于自身设备达到不到温度要求，均未完成全部温度范围的验证。北京有色金属与稀土应用研究所完成了1600℃以下的测试四项测试。西北有色金属院完成了1100℃以下的测试三项测试。贵研检测科技（云南）有限公司完成了全部验证。

**1.4 主要工作过程**

接到标准制订任务后，根据任务落实会会议精神，组建了贵金属及其合金熔化温度范围测定热分析试验方法标准修订小组，主要由贵研铂业股份有限公司检测中心技术人员组成。

根据全国有色金属标准化技术委员会的要求，标准起草小组开展系列的实验工作，并于2020年4月完成了编制说明、实验报告及标准稿的编写。形成了讨论稿提交审定，并委托相关单位进行了验证，其征求意见如下表。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 | 备注 |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |  |

20xx年x月x日～x月x日在xx省xx市召开了讨论会，与会专家就下列条款提出了修改意见，会议纪要如下：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 |
| 1 |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |

根据专家意见进行修改，并形成了预审稿进行审定。

20xx年×月×日～×月×日在××省××市召开了预审会，与会专家就下列条款提出了修改意见，会议纪要如下：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 |
| 1 |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |

根据专家意见进行修改，并形成了送审稿进行审定。

20xx年x月x日～x月x日在xx省xx市召开了审定会，与会专家就下列条款提出了修改意见，会议纪要如下：

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 序号 | 标准章条编号 | 意见内容 | 提出单位 | 处理意见 |
| 1 |  |  |  |  |
| 2 |  |  |  |  |
| 3 |  |  |  |  |
| 4 |  |  |  |  |
| 5 |  |  |  |  |
| 6 |  |  |  |  |
| 7 |  |  |  |  |

根据专家意见进行修改，并形成了报批稿。

**二、标准编制原则和确定标准主要内容的依据**

**2.1 编制原则**

修订本标准的目的是以能满足贵金属及其合金对高温（超过1500℃）熔化温度测试要求为基础，规范GB/T1425-1996中的专业术语及操作流程。本着分析技术的先进性、适用性和可操作性，根据国情制订技术规范并力求与国外先进技术接轨。

2.1.1检测贵金属合金种类范围扩大

原标准中涉及的满足“熔化一致性过程”的概念已经被不被使用，需要修订后覆盖大部分贵金属合金，包括纯贵金属、贵金属合金（无限固溶体、部分固溶体、共晶、包晶、包含金属间化合物及有序无序转变等类型），拓宽标准的适用面。

2.1.2测试温度提升

原标准的测试温度范围为室温至1500℃，扩展为室温到2000℃的温度范围，决解了大部分含Pt、Ir、Rh的高温合金熔化温度的测定需求。

2.1.3 操作流程、设备设置、术语标准化

原标准修订时间距今较长（1996年），其中涉及的大部分设备参数已经不适用于现在主流定型的热分析仪器，现在仪器操作流程也更多偏向自动化程序的测定及多条件的选择；并且热分析术语（GB/T6425-2008）也对一些术语进行修订。对原标准的修订使其表达更加规范，与时代接轨，提升标准的通用性与可操作性。

2.1.4 增加结果谱图分析

在结果表述中增加谱图分析示例图，直观的将结果展示出来，有效的降低谱图数据分析的难度。

2.1.5细化仪器温度校准方法

将温度校正流程在附录A中细化流程和要求，让使用该标准的测试人员能更加重视仪器的温度校正，并采用有效的方法对仪器温度的偏差进行期间核查，大大的提升方法的准确度。

**2.2 确定标准主要内容的依据**

2.2.1 检测方法的确定

受贵金属特殊物理性能的影响，贵金属及其合金样品测试的温度范围普遍较高。随着航空航天、国防军工等高温材料的发展及医用齿科材料的崛起，大部分含Pd、Pt、Ir、Rh的贵金属合金熔化温度范围测定有了巨大的市场潜力。新型的贵金属及其合金也不断涌现，迫切需要一个覆盖面广、测量温度范围大、具有较好通用性和可操作性的标准来满足产品测试的需求。

——适用范围的确定。本标准是修订GB/T1425-1996，贵金属及其合金的熔化温度范围采用热分析试验方法进行测定。该方法是现阶段测试贵金属熔化温度范围唯一的标准方法。但是其规定的适用范围是符合“一致性熔化过程”，这个界定较为模糊，查阅其他标准、术语及文献中均未见提及，给标准的使用造成了一定的困扰。因此，在修订过程中，标准修订小组采用合金化分类的方式来定义标准的适用范围，将贵金属及其合金主要合金化方式所涉及的产品进行测试，得到合理的、可界定的标准适用范围。经过大量试验后，最后以确立的标准适用范围为：包括纯贵金属、贵金属合金（无限固溶体、部分固溶体、共晶、包晶、包含金属间化合物及有序无序转变等类型）

——测量范围的确定。综合同步分析仪测量范围取决于设备本身的升温上限，测试精度也随着设备的不同而有所差异。贵金属及其合金有小批量、多品种的特点，随着市场需求的变化，对测试温度的要求也在逐步攀升。调研了市面上主流定型的几个厂家，得到综合同步热分析仪现阶段可实现的最高测量温度为2400℃。标准修订小组对超过1500℃的温度段的贵金属及其合金熔化温度范围测试进行了系列的试验，积累了大量的实验数据及分析实例。试验发现超过2000℃以后的超高温的测试会大大降低测试精度，因为测试模式及计算方式与小于等于2000℃决然不同。因此，测量范围的确定在室温至2000℃。

——根据热分析术语GB/T6425-2008、热分析生产厂商调研结果，旧版标准在热分析术语、仪器部件表述与规定、测试流程设置等方面已经不适用，需采用现有规范通用的表述方法来对其进行修订。

——测试条件推荐选择。试样重量、升温速率、测试次数等条件进行了最优化试验（结果见试验报告），验证单位对温度范围、最优化条件进行了验证，得到的结论与修订版本推荐值一致（见验证报告）。推荐使用测试条件为：在进行正确有效的温度和灵敏度校正后，确保被测试样与气源、样品容器均不发生反应的前提下，试样量2~30mg，气体流量控制在10mL/min~50 mL/min的范围内，控制升温速率在5℃~20℃/min，选择升温时的DTA曲线（或DSC曲线）外推起始温度为固相线温度，同一熔化曲线的最后一个熔化峰进行热滞后修正的值作为液相线温度。试验进行三次，取后两次平均值。

——仪器的温度校正方法。熔化温度范围的测试，温度值在测试结果中是最为重要的。对仪器温度进行校正显得尤为关键。在附录A中，增加了温度校正的方法，规定至少要使用三个标准金属样品来进行校正，标准金属样的温度范围最好包含被测试样温度。若测试条件发生或硬件部分发生变化，必须重新进行温度校正。

2.2.2方法准确度[1]

选取低、中、高温段的四个试样，按试验方法处理后，在选定的仪器条件下进行测定，每个试样独立进行7次测试，RSD为0.01%～0.65%（具体测试结果见试验报告）。本标准提供的是一种对贵金属及其合金熔化温度范围的测试方法，其精密度受设备的影响较大，不同厂商对其生产仪器的灵敏度、温度有不同校正拟合方法。因此，不采用精密度作为方法准确度的主要依据。

2.2.3新旧标准水平比对表

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 条款/项目 | 新标准 | 旧标准 |
| 1.1适用范围 | 纯贵金属、贵金属合金（无限固溶体、部分固溶体、共晶、包晶、包含金属间化合物及有序无序转变等类型） | 满足“一致性熔化过程” |
| 1.3测量范围 | 室温至2000℃ | 室温至1500℃ |
| 6试样 | 推荐试样量宜为2~30mg，或少于试样容器的1/3体积。（见6.2） | 建议采用较少量（见199版6.5）；称取2~20mg的试样（见1999年版本7.2.2） |
| 7.6 | 升温速率推荐范围5~20℃/min | 升温速率10℃/min（见1996版7.2.7） |
| 8数据处理 | 谱图分析示意图 | 无 |
| 附录A | 温度校正程序及要求 | 无 |

**三、 标准水平分析**

本标准为针对GB/T 1425-1996的修订标准，除此之外，目前并未检索到国内外相关的国家标准或行业标准。本标准在适用范围、测试范围上对原标准进行了扩展，在附录A中对温度校正进行具体的要求。故本标准的修订可以填补国内关于贵金属及其合金熔化温度范围的测试热分析试样方法的国家分析方法标准的空白。

**四、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

本标准在修订过程了广泛查阅了相关热分析试验方法的标准及术语[2,3,4]，

与现行标准并无冲突。本标准完全满足现行国家法律、法规的要求，文本内容表述合理，标准格式规范。

1. **重大分歧意见的处理经过和依据**

无。

**六、标准作为强制性或推荐性标准的建议**

建议本标准为推荐性国家标准。

**七、贯彻标准的要求和措施建议**

无。

1. **废止现行有关标准的建议**

建议代替标准GB/T 1425-1996。

1. **其它应予说明的事项**

无。

1. **预期效果**
2. **参考文献**

[1]GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法；

[2]GB/T 6425-2008 热分析术语；

[3]GB/T 17802-2011 热不稳定物质动力学常数的热分析试验方法；

[4]GB/T 13464-2008 物质热稳定性的热分析试验方法；

GB/T1.1-2016 标准化工作导则第1部分：标准的结构和编写；

GB/T20001.4-2015 标准编写规则第4部分：试验方法标准。

**附录 验证单位的验证结论**

1、验证的结论性意见

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 单  位  结  论  项  目 | 贵研铂业股份有限公司 | 贵研检测科技（云南）有限公司 | 北京有色金属与稀土应用研究所 | 西北有色金属院 |
| 试样量 | 2~30mg | 2~30mg | 5~15mg | / |
| 升温速率 | 5~20k/min | 5~20k/min | 10℃/min | / |
| 测试气源 | 惰性气体 | 氩气或其他惰性气体 | 氮气 | / |
| 仪器设置及校准 | 符合推荐 | 符合推荐 | 符合推荐 | / |
| RSD | 0.01%～0.65% | 0.18~2.02% | 0.037~0.92% | / |

2、验证样品测试数据汇总

| 验  证  单  位  试  温  度  验  证  样  品 | | 贵研铂业股份有限公司 | | 贵研检测科技（云南）有限公司 | | 北京有色金属与稀土应用研究所 | | 西北有色金属院 | |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 固相线温度℃ | 液相线温度℃ | 固相线温度℃ | 液相线温度℃ | 固相线温度℃ | 液相线温度℃ | 固相线温度℃ | 液相线温度℃ |
| InSnPbAu | 1 | 124.6 | 137.5 | 125.4 | 132.4 | / | 134.64 | / | / |
| 2 | 124.2 | 138.7 | 124.2 | 138.7 | / | 133.34 | / | / |
| 3 | 124.3 | 138.3 | 124.3 | 134.2 | / | 132.76 | / | / |
| 4 | 124.1 | 138.6 | 123.5 | 138.6 | / | 132.60 | / | / |
| 5 | 123.9 | 138.7 | 123.9 | 138.5 | / | 134.03 | / | / |
| 6 | 124.3 | 138.3 | 126.7 | 138.3 | / | 135.85 | / | / |
| 7 | 124.0 | 138.8 | 125.9 | 133.8 | / | / | / | / |
| 平均值 | 124.2 | 138.4 | 124.8 | 136.4 | / | 133.71 | / | / |
| RSD/% | 0.35 | 0.19 | 0.94 | 2.02 | / | 0.92 | / | / |
| AgCu28 | 1 | 777.7 | 791.0 | 781.2 | 791.1 | 781.73 | / | / | / |
| 2 | 777.0 | 787.7 | 785.3 | 793.1 | 780.60 | / | / | / |
| 3 | 776.7 | 787.3 | 779.3 | 788.5 | 780.76 | / | / | / |
| 4 | 777.4 | 790.2 | 779.2 | 789.9 | 781.34 | / | / | / |
| 5 | 777.4 | 791.1 | 781.5 | 791.2 | 782.10 | / | / | / |
| 6 | 777.1 | 786.9 | 780.1 | 788.2 | 782.20 | / | / | / |
| 7 | 777.2 | 786.0 | 777.2 | 790.9 | / | / | / | / |
| 平均值 | 777.2 | 788.6 | 780.5 | 790.4 | 781.44 | / | / | / |
| RSD/% | 0.04 | 0.27 | 0.33 | 0.22 | 0.086 | / | / | / |
| Au | 1 | 1064.2 | 1075.5 | 1065.6 | 1077.4 | 1068.03 | / | / | / |
| 2 | 1064.1 | 1074.5 | 1066.5 | 1074.5 | 1068.74 | / | / | / |
| 3 | 1064.2 | 1074.5 | 1062.7 | 1076.2 | 1068.34 | / | / | / |
| 4 | 1064.1 | 1074.5 | 1064.4 | 1070.1 | 1068.78 | / | / | / |
| 5 | 1063.9 | 1074.5 | 1061.5 | 1068.8 | 1067.82 | / | / | / |
| 6 | 1063.7 | 1074.9 | 1066.5 | 1075.2 | 1068.02 | / | / | / |
| 7 | 1064.1 | 1074.6 | 1064.1 | 1074.6 | / | / | / | / |
| 平均值 | 1064.0 | 1074.7 | 1064.5 | 1073.8 | 1068.14 | / | / | / |
| RSD/% | 0.02 | 0.03 | 0.18 | 0.30 | 0.077 | / | / | / |
| Pd | 1 | 1554.3 | 1564.5 | 1565 | 1574.2 | 1547.34 | / | / | / |
| 2 | 1554.4 | 1564.5 | 1561.3 | 1568.8 | 1547.45 | / | / | / |
| 3 | 1554.3 | 1564.3 | 1560.5 | 1571.1 | 1546.76 | / | / | / |
| 4 | 1554.0 | 1564.3 | 1552.3 | 1564.1 | 1545.60 | / | / | / |
| 5 | 1554.0 | 1564.2 | 1557.2 | 1566.7 | 1548.09 | / | / | / |
| 6 | 1553.9 | 1564.2 | 1555.3 | 1568.5 | 1549.10 | / | / | / |
| 7 | 1553.9 | 1564.2 | 1556.8 | 1569.8 | / | / | / | / |
| 平均值 | 1554.1 | 1564.3 | 1558.3 | 1569.0 | 1547.39 | / | / | / |
| RSD/% | 0.01 | 0.01 | 0.27 | 0.20 | 0.077 | / | / | / |
| Pt | 1 | 1764.2 | 1778.0 | 1775.5 | 1789.5 | / | / | / | / |
| 2 | 1760.3 | 1779.1 | 1786.3 | 1788.8 | / | / | / | / |
| 3 | 1771.3 | 1789.8 | 1768.6 | 1779.7 | / | / | / | / |
| 4 | 1765.8 | 1782.0 | 1769.5 | 1782.0 | / | / | / | / |
| 5 | 1765.3 | 1779.3 | 1761.3 | 1788.7 | / | / | / | / |
| 6 | 1766.9 | 1788.1 | 1775.9 | 1788.1 | / | / | / | / |
| 7 | 1769.5 | 1788.6 | 1769.5 | 1791.0 | / | / | / | / |
| 平均值 | 1766.2 | 1783.6 | 1772.4 | 1786.8 | / | / | / | / |
| RSD/% | 0.20 | 0.29 | 0.44% | 0.24% | / | / | / | / |
| Rh | 1 | 1987.0 | 1999.4 | 1985.3 | 1998.1 | / | / | / | / |
| 2 | 1963.1 | 1989.0 | 1977.2 | 1997.9 | / | / | / | / |
| 3 | 1976.5 | 1991.7 | 1956.2 | 1989.0 | / | / | / | / |
| 4 | 1955.4 | 1984.8 | 1968.1 | 1984.4 | / | / | / | / |
| 5 | 1965.3 | 1989.7 | 1975.5 | 1997.0 | / | / | / | / |
| 6 | 1989.9 | 1999.3 | 1982.3 | 1994.4 | / | / | / | / |
| 7 | 1966.9 | 1988.1 | 1966.9 | 1996.3 | / | / | / | / |
| 平均值 | 1972.0 | 1991.7 | 1973.1 | 1993.9 | / | / | / | / |
| RSD/% | 0.65 | 0.28 | 0.51 | 0.26 | / | / | / | / |

注：表中“/”表示验证单位未提供测试数据。