

# 钛合金 $\beta$ 相转变温度测定

## 热分析法

编

制

说

明

(审定稿)

国标（北京）检验认证有限公司

2025年02月

# 目 录

一、工作简况 .....	1
(一) 任务来源 .....	1
(二) 目的意义 .....	1
(三) 项目编制组情况 .....	2
(四) 主要参加单位情况及其所作的工作 .....	2
(五) 主要工作过程 .....	3
二、标准编制原则 .....	4
三、标准主要内容的确定依据 .....	4
(一) 升温速率的选择试验 .....	4
(二) 试样质量的选择试验 .....	7
(三) 测试次数的选择试验 .....	8
(四) 预处理的选择试验 .....	12
四、验证试验情况分析 .....	15
(一) 验证方案制定 .....	15
(二) 验证结果分析 .....	17
(三) 验证结论 .....	34
五、方法精密度 .....	35
六、标准中涉及专利的情况 .....	35
七、预期达到的社会效益等情况 .....	35
八、采用国际标准和国外先进标准的情况 .....	36
九、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 .....	37
十、重大分歧意见的处理经过和依据 .....	37
十一、标准作为强制性或推荐性标准的建议 .....	37
十二、贯彻标准的要求和措施建议 .....	38
十三、废止现行有关标准的建议 .....	38
十四、其他应予说明的事项 .....	38

## 一、工作简况

### （一）任务来源

根据工业和信息化部及中国有色金属工业协会下达的有关标准制修订计划的（工信厅科函[2023]18号）的要求，由国标（北京）检验认证有限公司负责起草《钛合金 $\beta$ 相转变温度测定 热分析法》行业标准，计划编号为 2023-0418T-YS，计划完成年限为 2025 年 04 月，该项目归口单位为全国有色标标准化技术委员会。

### （二）目的意义

2017 年工信部、发改委、科技部、财政部联合印发《新材料产业发展指南》，明确提出“建成较为完善的新材料标准体系，形成多部门共同推进、国家与地方协调发展的新材料产业发展格局”。2018 年质检总局、工信部、发改委、科技部、国防科工局、中国科学院、中国工程院、国家认监委、国家标准委等 9 部委共同制订了《新材料标准领航行动计划（2018-2020 年）》，提出将“建立新材料评价标准体系明确作为主要行动，以建设和完善中国的材料和实验评价标准体系为目标，从应用维度开展材料指标、实验、评价等方面的标准化工作。加大先进基础材料、关键战略材料及前沿新材料标准的有效供给，充分发挥标准化对新材料产业发展和质量变革的引领作用”。高强韧钛合金作为先进基础材料，具有高比强度和优异的抗腐蚀性能，在航空航天、化工、机械和生物等领域得到越来越多的应用。为提高我国钛合金材料的质量稳定性和可靠性，推进我国新材料的国产化进程，应加快建立完善现有钛合金方法标准体系。

钛合金的相变温度通常定义为在加热过程中，钛及钛合金组织中 $\alpha$ 相正好消失的温度，是制定最佳的材料热加工变形参数和热处理规范的依据。同一牌号的钛合金由于成分的波动尤其是间隙元素含量的不同，使得不同批次的产品之间相变温度可相差 20~40℃，甚至更高。工业生产上为了使不同批次的同牌号产品具有相近的显微组织和力学性能，对每一批次钛材均测定其 $\beta$ 转变温度，并据此制订具体的加工工艺参数。

钛合金相变点的测定有金相法和物理分析法（如热分析法、电阻法、热膨胀法等）两类。金相法一般是在钛合金理论相变温度附近每隔 5℃或 10℃热处理 1 个样品，在金相显微镜下观察到无剩余 $\alpha$ 相的试样，将比该试样热处理温度和相邻较低的热处理温度的平均值计为钛合金的 $\beta$ 相转变温度。金相法由于直观、形象、可靠而在钛材工业生产上获得广泛应用，

其缺点是周期长成本高。为了缩短测试时间提高生产效率，人们一直试图采用一种方便、快速、可靠的方法来替代金相法。差热分析法（DTA）就是一种有效的测试钛合金相变温度的方法。尤其是近些年高灵敏度高温差示扫描量热法（DSC）的发展使得高温下测试微弱的固态相变的可靠性进一步提高。

### （三）项目编制组情况

2023年6月在辽宁沈阳市召开的任务落实会上，确定了编制组成员共10余家单位，根据标准编制工作任务量，确定了各家单位在验证试验中所承担的任务，见下表。

表1 项目编制组成员单位

序号	试验任务	材料提供单位	热分析验证单位	金相验证单位
(1)	方案制定-测试次数	工研院、新疆湘润	国标检验	工研院
(2)	方案制定-升温速率	工研院、新疆湘润	国标检验	工研院
(3)	方案制定-样品量	工研院、新疆湘润	国标检验	工研院
(3)	验证试验-TA4 样品	陕西天成	国标检验、宝钛公司 昆明冶金、西安汉唐	国标检验 宝钛公司 陕西天成
(4)	验证试验-TC4 样品	西部超导	国标检验、宝钛公司 昆明冶金、西安汉唐 七二五所、宝武特冶	国标检验 宝钛公司 西部超导
(5)	验证试验-TB3 样品	金航钛业	国标检验、宝钛公司 昆明冶金、西安汉唐	宝钛公司 西部超导

### （四）主要参加单位情况及其所作的工作

标准起草单位国标（北京）检验认证有限公司在标准的编制过程中，积极主动收集国内外相关技术标准，与一些有代表性的钛合金产业相关企业调研钛合金相变温度检测标准应用情况，并收集相关试验样品，通过相关试验统计数据编写试验报告和标准文本草案。

宝钛集团有限公司、有研工程技术研究院有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、陕西天成航空材料股份有限公司、宁夏中色金航钛业有限公司、中国船舶集团有限公司第七二五研究所、宝武特种冶金有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司等十家单位积极配合起草单位进行标准验证工作，并提出宝贵的修改意见，对标准的编制提供有力的支撑。

## （五）主要工作过程

国标（北京）检验认证有限公司在接到标准制订任务后，立刻成立了标准编制组，并召开了标准编制工作启动会议，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. 预研阶段

近年来，许多生产企业提出需要采用热分析法测试钛合金相转变温度的检测需求，但是苦于没有标准方法。于是单位通过组织人员检索、查询和收集国内外相关标准和文献资料和跟企业和其它检测机构互相交流，研讨了热分析法测定的相关方法，从样品制备、检测仪器的选择等方面进行了试验研究。通过讨论和试验结果确定不同钛合金采用时效处理或预烧方式前处理，并采用差示扫描量热仪进行测定，并初步确定了本文件制订的工作方案和技术路线，形成了《钛合金 $\beta$ 相转变温度测定 热分析法》的标准草案。

### 2. 立项阶段

2022年10月8日，国标（北京）检验认证有限公司向全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委全体委员会议提交了《钛合金 $\beta$ 相转变温度测定 热分析法》标准项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料，全体委员会议论证结论为同意行业标准立项。由秘书处组织委员现场投票，投票通过后转报行标委，并挂网向社会公开征求意见。

2022年7月，国家标准化管理委员会下达了制定《钛合金 $\beta$ 相转变温度测定 热分析法》国家标准的任务，计划号为20220737-T-610，完成年限为2024年5月，技术归口为全国有色金属标准化技术委员会。

### 3. 起草阶段

（1）2023年6月，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委在辽宁沈阳市召开工作会议，对《钛合金 $\beta$ 相转变温度测定 热分析法》进行了任务落实。会议确定由国标（北京）检验认证有限公司负责起草，宝钛集团有限公司、有研工程技术研究院有限公司、西部超导材料科技股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、陕西天成航空材料股份有限公司、宁夏中色金航钛业有限公司、中国船舶集团有限公司第七二五研究所、宝武特种冶金有限公司、新疆湘润新材料科技有限公司等单位协助起草。

(2) 2023年6月~2023年7月，国标（北京）检验认证有限公司成立了标准编制组，明确了标准的进度安排、任务分工，确定了工作计划和技术路线。完成了统一样品的收集和相关试验工作，形成了《钛合金 $\beta$ 相转变温度测定 热分析法》的讨论稿、试验报告、征求意见稿等，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

(3) 2024年4月28日，国标（北京）检验认证有限公司召集各参研单位进行阶段性试验讨论，各家汇报了复验试验结果、测试条件及数据处理方式，对前后两次测试差异的原因进行查找，初步分析一次升温 and 阶段升温、坩埚加盖和不加盖有明显的差别，明确了标准试验步骤。

(4) 2024年10月31日，全国有色金属标准化技术委员会稀有金属分标委会在江苏南京市召开工作会议，对《钛合金 $\beta$ 相转变温度测定 热分析法》进行了标准文稿的预审。主编单位在会上汇报了标准编制、验证试验等最新试验进展，秘书处和与会单位对汇报内容进行了质询、讨论并提出了接下来要完成的工作。下一步将进一步分析 TC4 离散数据产生的原因，同时收集 TB3 合金以补充 $\beta$ 型钛合金验证试验，在此基础上完善标准文稿和编制说明。

## 二、标准编制原则

(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) 合理性：本标准是在进行充分调研的基础上编制的，符合相关企业的需求，具有非常重要的现实意义。

## 三、标准主要内容的确定依据

试验中所用样品由起草单位于生产企业收集，包含的钛合金的牌号有 TA4、TC4、TB3 等，具有一定的代表性。样品经过均匀性检验来确保其均匀性。

### (一) 升温速率的选择试验

#### 1. 单一升温对结果影响

采用 10°C/min、20°C/min 和 30°C/min 三种升温速率对 TC4 相变点进行 DSC 测量，结果如图 1 所示。10°C/min、20°C/min 和 30°C/min 速度下的相变点温度分别为 989°C、989°C

和 1003°C。DSC 测试过程中，升温速率与样品热滞后效应呈正比，速率越大，热滞后现象越严重，而升温速率越慢，热滞后效应相对较小，分辨率越高，但灵敏度降低。当升温速率为 10°C/min 时，虽然一阶求导后相变点为 989°C，但相变吸热峰非常平缓，峰形小，灵敏度较低，热效应不明显。当升温速率升高至 20°C/min 和 30°C/min 时，相变反应峰明显，峰形尖锐，灵敏度提高，一阶求导后相变点分别为 989°C（20°C/min）和 996°C（30°C/min），20°C/min 的测量值与 10°C/min 的大致一致，30°C/min 的相变点温度相对要高，升温速度越快，热滞后效应越明显。

因此，对于钛合金相变温度验证试验，在控制测量误差和保证工作效率的前提下，验证应选择 20°C/min 作为最佳升温速率。

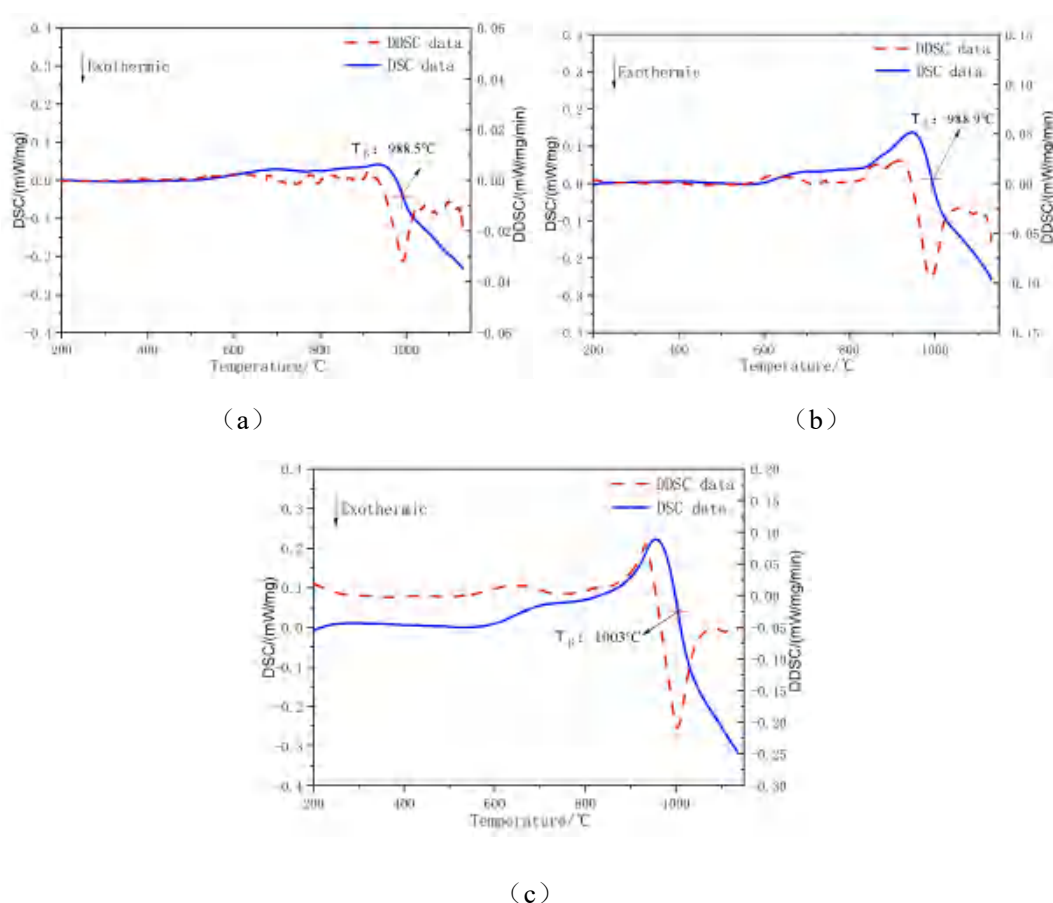


图 1 不同升温速率下 DSC 法测定 TC4 相变温度：（a）10°C/min；（b）20°C/min；  
（c）30°C/min

## 2. 阶段升温对结果影响

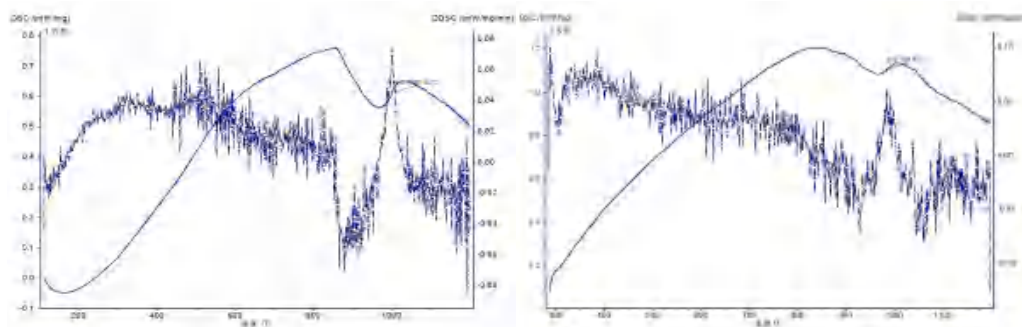
前面提到了应选择 20°C/min 作为最佳升温速率，但是对于高达 1200°C 的热分析测试来说，试验时长也达到了 1 个小时。西安汉唐起草单位针对测试时间较长，是否有可能采取分

段升温试验方案进行了设计，方案和测试结果如图 2 所示。001 样品为全程一个 20°C/min 的温度程序；002~006 样品采取的是三段升温程序，分别是快速升温、保温和慢速升温。

表 2 不同升温程序试验方案及结果

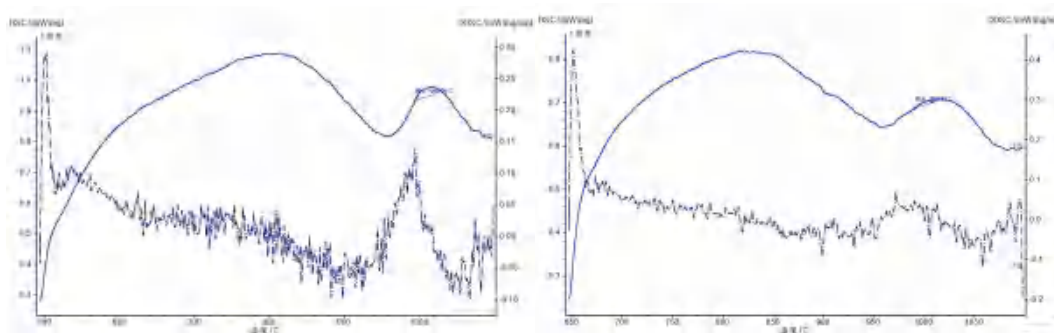
样品编号	第一段程序：升温	第二段程序：保温	第三段程序：升温	$T_{\beta}/^{\circ}\text{C}$
001	20°C/min 室温 $\longrightarrow$ 1200°C	/	/	1000.64
002	30°C/min 室温 $\longrightarrow$ 300°C	10min	20°C/min 300°C $\longrightarrow$ 1200°C	984.43
003	30°C/min 室温 $\longrightarrow$ 500°C	10min	20°C/min 500°C $\longrightarrow$ 1200°C	994.99
004	30°C/min 室温 $\longrightarrow$ 650°C	10min	20°C/min 650°C $\longrightarrow$ 1200°C	998.91
005	30°C/min 室温 $\longrightarrow$ 800°C	10min	20°C/min 800°C $\longrightarrow$ 1200°C	987.77
006	30°C/min 室温 $\longrightarrow$ 900°C	10min	20°C/min 900°C $\longrightarrow$ 1200°C	994.58

从测试结果可以看出，不同起始温度测试的结果波动范围较大，其中 002 和 005 样品测试的 984.43°C 低于材料给出的金相结果，不符合热分析法普遍高于金相法的试验规律；003、004 和 006 结果虽然很接近，但是寻找不出与其他结果存在的内在联系。



(a)

(b)



(c)

(d)



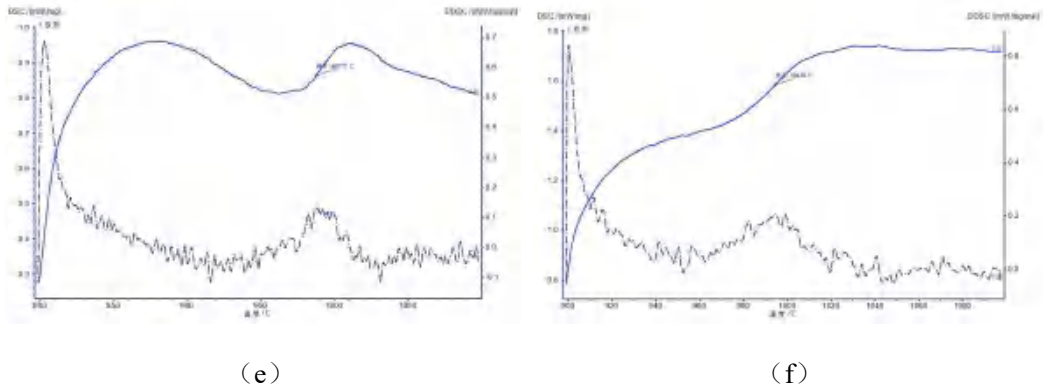


图2 不同温度下开始升温测试结果：(a) 室温；(b) 300°C；(c) 500°C；(d) 650°C (e) 800°C (f) 900°C

因此，对于钛合金相变温度验证试验，在保证不同单位测试结果具有可比性情况下，应选择全程使用 20°C/min 作为试验条件。

### (二) 试样质量的选择试验

试样厚度不宜过大，试样厚度大时会使试样内部传热慢，温度梯度大，导致峰形扩大、分辨力下降。由此，设计直径为 5mm，厚度分别为 0.6mm、0.7mm、0.8mm、0.9mm 和 1.0mm，验证不同试样厚度对结果的影响，见下表。

表3 验证试验用不同厚度热加工状态 TC4 合金列表

牌号、状态	状态	组织特征	试样厚度	试样质量	T $\beta$ : 1 次热分析/°C	T $\beta$ : 2 次热分析/°C
TC4 ( $\phi$ 150mm)	热加工态	等轴组织	0.6mm	50mg	1022.11	1003.03
	热加工态	等轴组织	0.6mm	50mg	1021.56	1002.47
	热加工态	等轴组织	0.6mm	50mg	1022.91	1002.35
TC4 ( $\phi$ 150mm)	热加工态	等轴组织	0.7mm	58mg	1022.23	1003.02
	热加工态	等轴组织	0.7mm	58mg	1015.50	999.79
	热加工态	等轴组织	0.7mm	58mg	1020.90	999.44
TC4 ( $\phi$ 150mm)	热加工态	等轴组织	0.8mm	67mg	1021.67	1000.54
	热加工态	等轴组织	0.8mm	67mg	1022.44	1000.43
	热加工态	等轴组织	0.8mm	67mg	1021.02	1000.43
TC4 ( $\phi$ 150mm)	热加工态	等轴组织	0.9mm	75mg	1021.22	1001.42
	热加工态	等轴组织	0.9mm	75mg	1023.52	1000.41

	热加工态	等轴组织	0.9mm	75mg	1021.69	1003.90
TC4 ( $\phi 150\text{mm}$ )	热加工态	等轴组织	1.0mm	88mg	1018.70	1001.81
	热加工态	等轴组织	1.0mm	88mg	1020.29	1004.20
	热加工态	等轴组织	1.0mm	88mg	1021.02	1001.46

通过对比试验结果表明,样品直径确定后,厚度无论是0.6mm还是1.0mm,质量处于50mg还是接近于90mg,热分析测试结果的一致性很好:第一次热分析结果在1020°C左右;第二次热分析结果在1000°C左右,第一次普遍高于第二遍20°C。因此,验证试验选择样品尺寸为 $\phi 5\text{mm} \times 1\text{mm}$ ,质量在88mg左右。

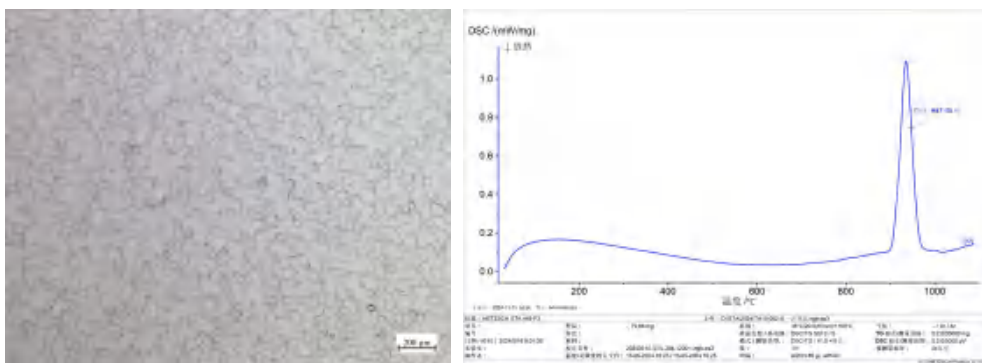
### (三) 测试次数的选择试验

对于不同钛合金类型,其显微组织相差较大,在 $\beta$ 相转变时其相变驱动力不同导致相变温度的差异,因为有必要开展不同测试次数对不同类型和不同热处理状态合金的影响分析。

#### 1. 不同类型合金

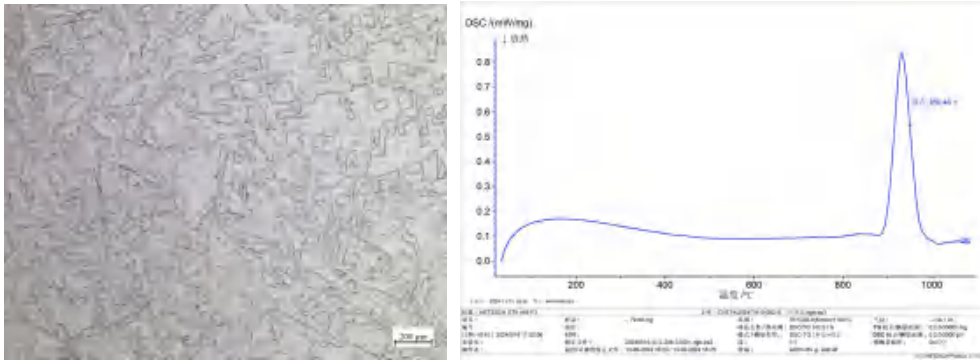
##### (1) $\alpha$ 型合金

对于热加工态的TA4合金,为 $\alpha$ 型钛合金,其显微组织以等轴晶为主,见下图。对其进行热分析测试,一次升温后标定 $T_{\beta}$ 温度点为947.05°C;试验结束后取出试样,用400号砂纸上打磨氧化皮去掉氧化层,然后再放进样品坩埚内进行二次升温测试,获得的 $T_{\beta}$ 温度点为950.46°C。由此可见,两次测试的相变温度差别不大,但是第二次结果高于第一次,这可能是由于样品氧化,氧元素含量增加导致的。



(a)

(b)



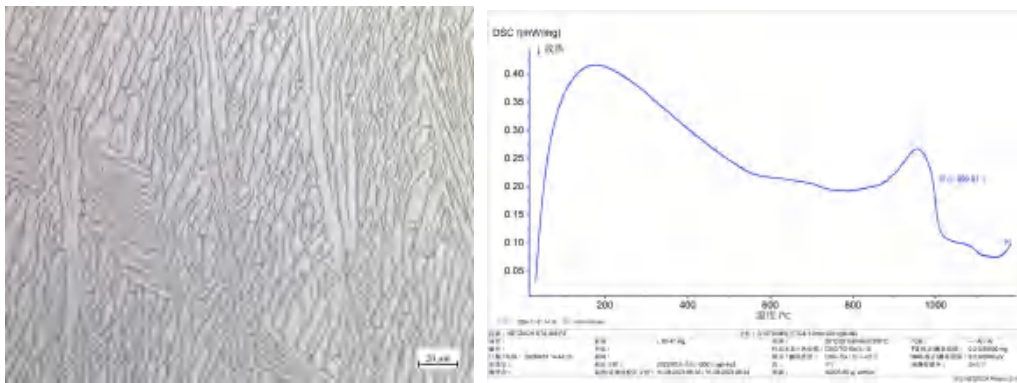
(b)

(d)

图3 热加工态 TA4 合金在不同状态下试验结果：(a) 室温显微组织；(b) 一次热分析；  
(c) 一次热分析后显微组织；(d) 二次热分析

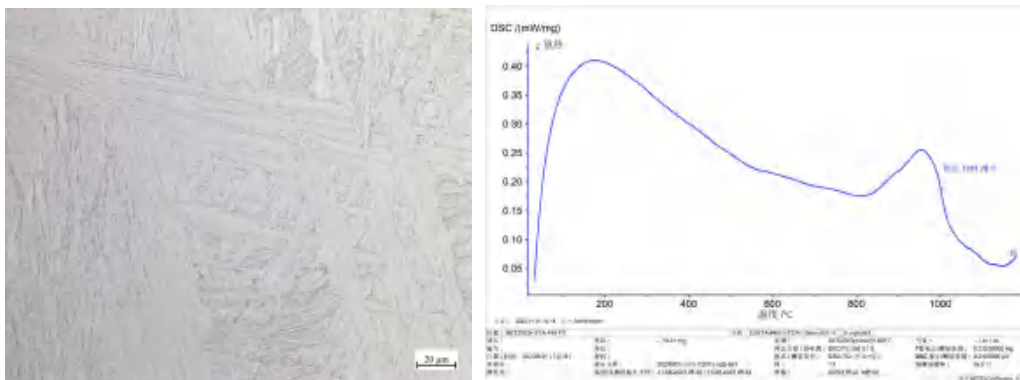
(2)  $\alpha+\beta$ 型合金

① 铸造态



(a)

(b)



(c)

(d)

图4 铸造态 TC4 合金在不同状态下试验结果：(a) 室温显微组织；(b) 一次热分析；  
(c) 一次热分析后显微组织；(d) 二次热分析

② 热加工态

对热加工状态下 TC4 样品相变点温度进行多次测量，如图 2 所示。结果显示第 1 次测量相变点温度为 1015.3°C，降温后重新升温测量，第 2 次相变点温度测试结果为 988.9°C，与第 1 次测量温度相比降低 26.4°C，第 3 次相变点温度为 988.8°C，与第 2 次无明显差别。

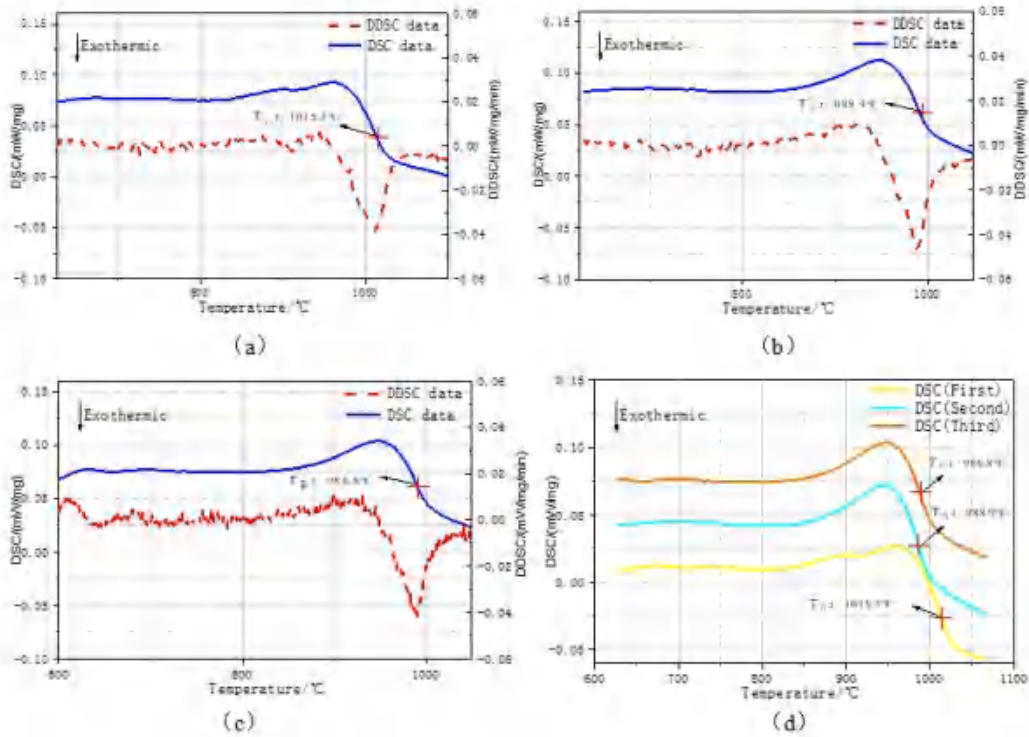


图 5 TC4 样品 DSC 多次测量数据：（a）第一次测量；（b）第二次测量；（c）第三次测量；（d）3 次测量数据对比

从测试结果可以看出，第二次测试结果普遍低于第一次，且两者相差 20°C。分别对 TC4 样品原始状态和 DSC 测量后 TC4 的显微组织进行了观察分析，显微组织照片如图 3 所示。该 TC4 样品原始状态为 R 态，即热加工态，显微组织为等轴初生 $\alpha$ 相+晶间 $\beta$ 组织（图 3a），首次 DSC 测量升温过程中，初生 $\alpha$ 相 $\rightarrow$  $\beta$ 相转变相对于次生 $\alpha$ 相 $\rightarrow$  $\beta$ 相转变需克服较大的阻力，由于 DSC 法升温过程中经历的时间较短，导致相变点温度测量偏高。样品继续加热至 1120°C（ $\beta$ 相区），钛合金的热机械历史已消除，空冷降温时从 $\beta$ 相中析出次生 $\alpha$ 相（图 3b），第 2 次重复升温后，相转变阻力大大降低，此时 $\alpha$  $\rightarrow$  $\beta$ 相变温度接近真实相变温度，继续升温至 $\beta$ 相区后空冷，显微组织不再发生变化（图 3c）。因此，钛合金第 1 次测试结果和第 2 次的相差较大，之后继续测试相变点温度将不再发生较大变化。

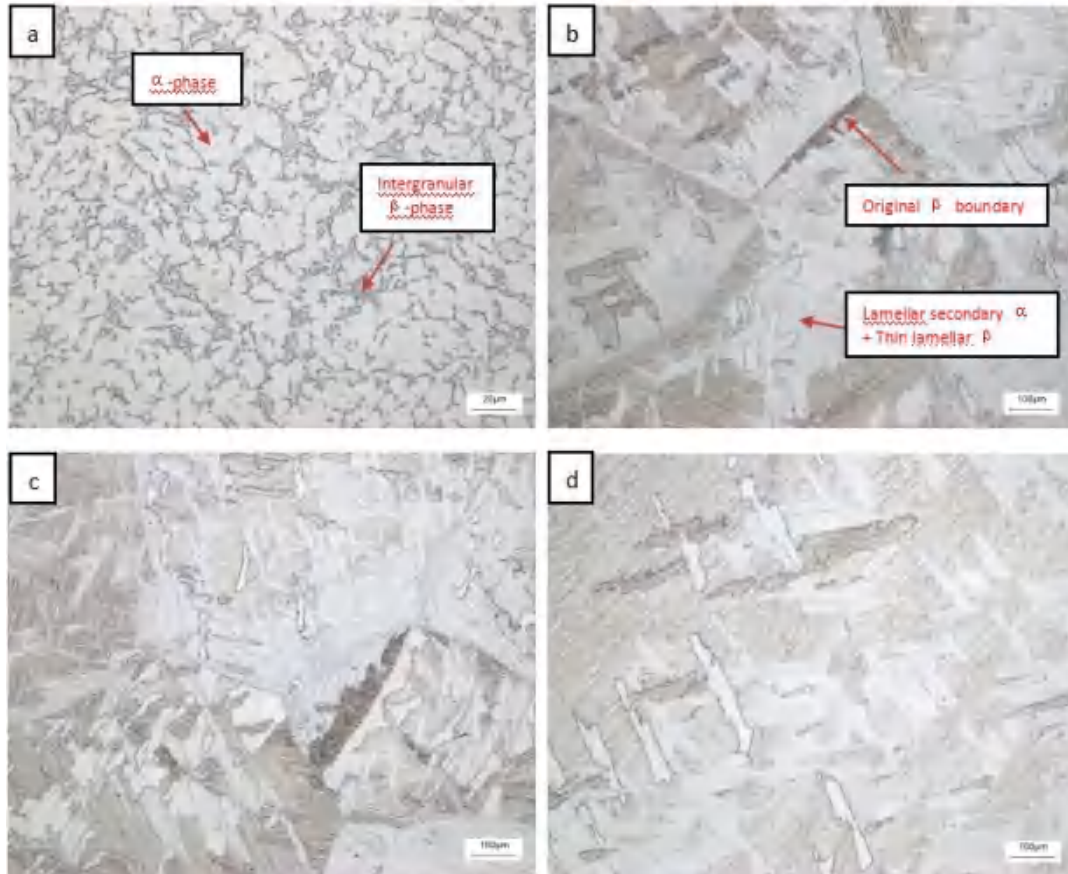


图6 TC4金相组织照片：(a)原始状态；(b)首次DSC测量后；(c)第二次DSC测量后；(d)第三次DSC测量后

由此可见，对于锻造 $\alpha+\beta$ 两相钛合金首次之后的相变点测量结果为实际相变温度，第二次结果可作为最终 $T_{\beta}$ 结果。

表4 测试次数的选择

牌号	时效处理	热处理状态	$T_{\beta}$ : 1次热分析/ $^{\circ}\text{C}$	$T_{\beta}$ : 2次热分析/ $^{\circ}\text{C}$	测试次数
TA4	/	热加工态	999.91	/	1次
TC4	/	铸造态	999.78	/	1次
TC4	/	热加工态	1015.3	988.8	2次

从实验数据可知，采用热分析法测试钛合金相变温度时，多数双相钛合金材料需要测试两次才能达到稳定数据，因此，制定标准时将根据材料牌号和状态进行试验次数的规定。

#### (四) 预处理的选择试验

##### 1. $\beta$ 型钛合金

对于 TB3 ( $\beta$ -钛合金)，DSC 曲线平缓，求导后 DDSC 曲线峰亦不明显。由于 TB3 为亚稳态 $\beta$ 钛合金，亚稳态 $\beta$ 钛合金含有临界浓度以上的 $\beta$ 稳定元素，尤其是在 $\beta$ 相变点以上进行热加工或固溶状态的 $\beta$ 钛合金，在室温下基体为 $\beta$ 相， $\alpha$ 含量较少，在升温过程中相变反应不明显，导致 DSC 信号微弱，无法识别该类材料的相变温度。

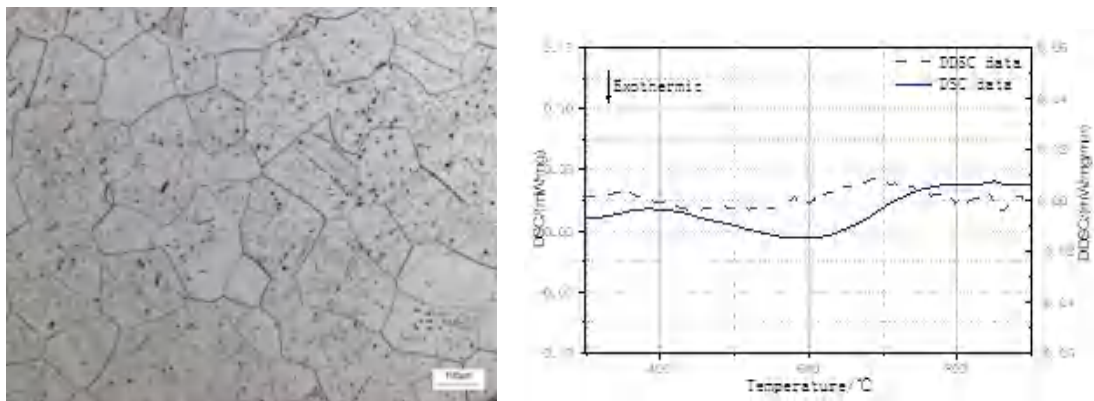


图 7 TB3 热处理前显微组织和第一次热分析测试：(a)原始组织；(b)首次 DSC 测量

为实现 DSC 法测定该类材料相变点温度的测试需求，本标准对 TB3 材料进行时效处理，根据钛合金相图采用  $650^{\circ}\text{C}/1\text{h}+550^{\circ}\text{C}/1\text{h AC}$  作为时效制度，获得合适的 $\alpha$ 相时效析出速率和大小。采用 XRD 对时效前后 $\alpha$ 含量进行测量，采用金相显微镜观察时效前后样品的金相组织，采用 DSC 对时效处理后 TB3 样品进行  $T_{\beta}$  测量，结果如下图和下表所示。可以看出，经时效处理后 TB3 样品的 DSC 曲线具有明显的吸热峰，相变温度为  $758^{\circ}\text{C}$ ，经金相观察验证，时效处理前显微组织为单相 $\beta$ 钛合金，经时效处理后，大量 $\alpha$ 相弥散析出。按照《YB/T 5320-2006 金属材料定量相分析——X 射线衍射 K 值法》计算 TB3 中 $\alpha$ 与 $\beta$ 相含量，结果见下表，经时效热处理后， $\alpha$ 相含量由初始 6%析出至 35%，大大加剧了 DSC 升温过程中 $\alpha+\beta\rightarrow\beta$ 相变反应。因此可以得出结论，DSC 法测量钛合金相变点温度适用于各种钛合金材料，对于亚稳 $\beta$ 钛合金可通过时效预处理获得理想的相变反应峰。

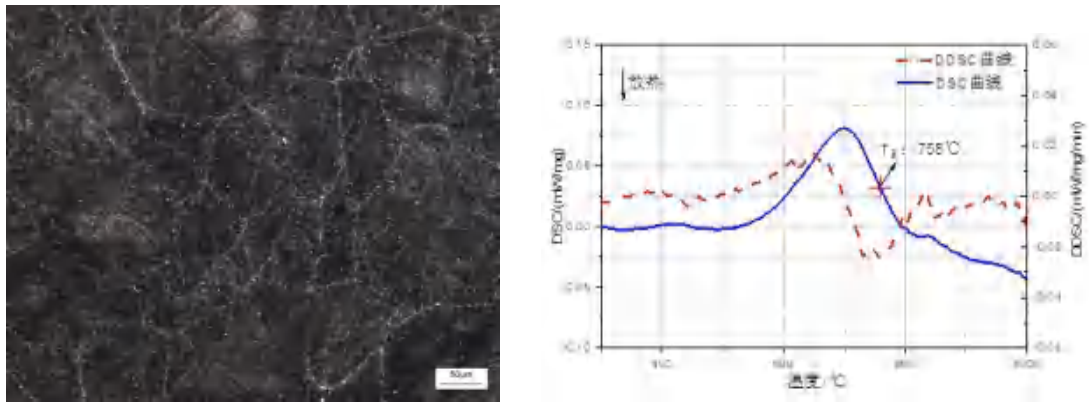


图 8 TB3 热处理后显微组织和热分析：(c)热处理后显微组织；(d)热处理后 DSC

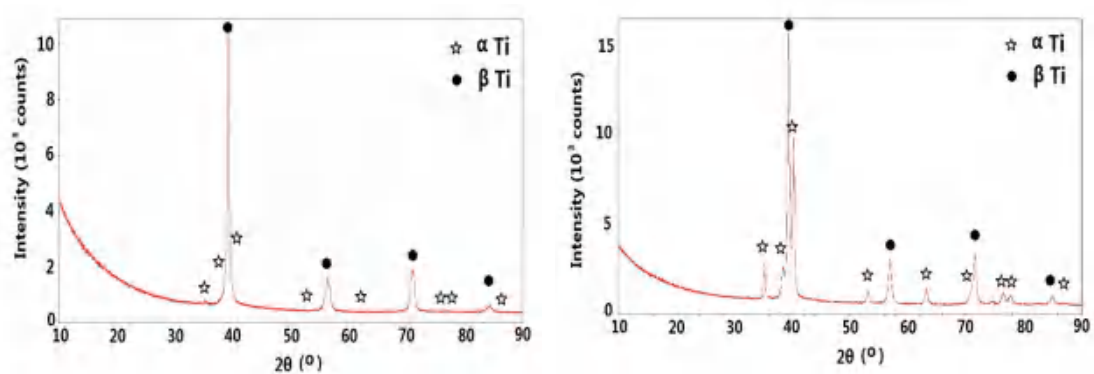


图 9 TB3 合金 XRD 结果：(a)原始状态；(b)时效热处理后

通过本部分试验，可以发现锻造钛合金组织状态对相变点影响较大，因此，选择不同组织状态验证热分析数据，见下表。结果表明，铸态组织一次热分析测试后结果接近金相法；热加工态的等轴晶组织第二次热分析后比第一次低 20°C，第二次更接近金相法；双态组织第二次测试结果也是普遍低于第一次的；无论低温还是高温退火组织，都是第二次结果更接近金相法。

## 2. 加工态的 $\alpha + \beta$ 型合金

试验次数选择已经验证了，多数加工态的  $\alpha + \beta$  型合金需要 2 次热分析，且第 2 次结果比第 1 次降低接近 20°C，能够获得更加真实和稳定的  $T_{\beta}$ ，也更加接近金相法。但此方法也存在问题，那就是样品经过一次升温后表面多少会出现氧化现象，即使第二次试验前要用砂纸打磨去掉氧化层，试验前也要抽真空，但氧化仍不可避免。这就使得第二次测试的样品中氧含量增加，相变温度可能会升高。因此，本部分将通过 1 次热处理来替代第 1 次热分析，观察第 2 次结果来判断氧化对结果是否有显著影响。

### (1) 样品

样品为 $\phi 10\text{mm} \times 15\text{mm}$  圆柱试样，状态为选择需要进行 2 次热分析的热加工态（R 态）。

(2) 试验步骤

将进行 1200°C 热处理，热处理炉温均匀性为 $\pm 3^\circ\text{C}$ ，样品放在均温区内，保温 5min 随炉冷却。采用电火花对处理后的样品进行线切割下料，为了减少热处理对结果的影响，要距离端部和边缘至少 2mm 掏出 $\phi 5\text{mm}$  的圆片样品。

(3) 试验结果

采用“2 次热分析”和“预处理+热分析”对比结果见下表。从结果可以看到，2 次升温的平均值为 1001.4°C，标准偏差为 1.46°C；热处理+热分析的平均值为 999.20°C，标准偏差为 1.13°C。两种方法相差 2.2°C，先热处理的结果更低，这说明在 2 次升温时样品仍有轻微氧化。考虑到热处理的复杂性，需要用到热处理炉及中间下料加工过程，绝大多数热分析实验室不具备这些硬件条件。因此，在确认了氧化对实验结果影响较小的情况下，见下图，本标准采用的是 2 次热分析方法。

表 5 采用两种方法测试热加工态 TC4 试验结果对比

牌号、状态	状态	原始组织特征	试样厚度	试样质量	预处理+热分析 /°C	2 次热分析 /°C
TC4 ( $\phi 150\text{mm}$ )	加工态 R	等轴组织	0.6mm	50mg	997.14	1003.03
	加工态 R	等轴组织	0.6mm	50mg	997.87	1002.47
	加工态 R	等轴组织	0.6mm	50mg	1000.25	1002.35
TC4 ( $\phi 150\text{mm}$ )	加工态 R	等轴组织	0.7mm	58mg	997.80	1003.02
	加工态 R	等轴组织	0.7mm	58mg	1000.11	999.79
	加工态 R	等轴组织	0.7mm	58mg	999.93	999.44
TC4 ( $\phi 150\text{mm}$ )	加工态 R	等轴组织	0.8mm	67mg	1000.08	1000.54
	加工态 R	等轴组织	0.8mm	67mg	1000.53	1000.43
	加工态 R	等轴组织	0.8mm	67mg	998.65	1000.43
TC4 ( $\phi 150\text{mm}$ )	加工态 R	等轴组织	0.9mm	75mg	999.62	1001.42
	加工态 R	等轴组织	0.9mm	75mg	998.24	1000.41
	加工态 R	等轴组织	0.9mm	75mg	1000.17	1003.90



平均值					999.20	1001.4
标准偏差					1.13	1.46

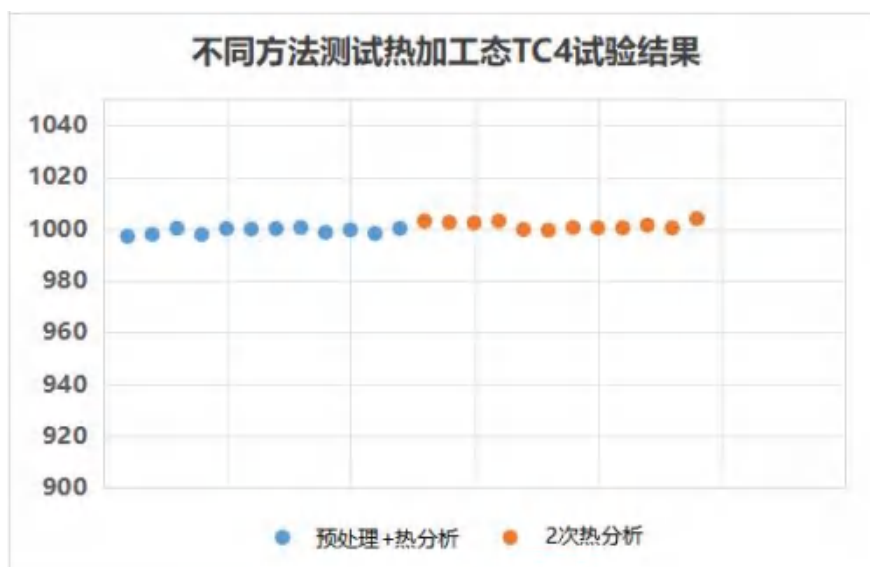


图 10 不同方法测试热加工态试验结果对比

#### 四、验证试验情况分析

##### (一) 验证方案制定

##### 1. 样品均匀性检验

对验证样品进行均匀性检验，分别取了5组样品，每组3个平行样品，样品间的自由度为4，样品内自由度为10，组内和组间按照 $F$ 检验公式进行计算， $F$ 为2.90，查表获得 $F$ 的临界值为3.48，结果判定为均匀，见下表。

表 6 验证样品 TC4 均匀性检验数据

组数	1	2	3	总和	平均值	极差
1	1003.93	1003.37	1003.25	3010.55	1003.517	0.68
2	1003.92	1000.59	1000.34	3011.50	1003.833	3.33
3	1000.84	1000.73	1000.73	3002.30	1000.767	0.11
4	1001.72	1000.71	1004.2	3006.63	1002.210	3.49
5	1003.93	1003.37	1003.25	3010.55	1003.517	0.68

总平均值	1002.33		
------	---------	--	--

表 7 验证样品 TA4 均匀性检验数据

组数	1	2	3	总和	平均值	极差
1	946.2	945.9	945.9	2838	946.000	0.3
2	944.8	945.3	945.2	2835.3	945.100	0.5
3	947.2	946.3	946.5	2840	946.667	0.9
4	946.0	945.5	946.8	2838.3	946.100	1.3
5	946.9	945.1	945.6	2837.6	945.867	1.8
总平均值	945.95					

表 8 验证样品均匀性检验结果

方差来源	自由度	平方和	均方	$F$	$F$ 临界值	结果判定
样品间	4	17.35	4.338	2.90	3.48	均匀
样品内	10	14.97	1.497			

## 2. 验证试验方案

基于对热分析测试过程中关键试验条件的分析，如升温速率、样品质量、组织状态和试验次数确定了标准验证试验方案，具体实验条件见下表。

表 9 钛合金热分析验证试验方案

牌号 状态	状态	试样规格	试样质量	升温程序	升温速率	T $\beta$ : 测试次数
TA4 ( $\phi$ 15 0mm)	热加工态	$\Phi$ 5mm $\times$ 1.0mm	88mg	全程一段	20K/min	1 次
	热加工态	$\Phi$ 5mm $\times$ 1.0mm	88mg	全程一段	20K/min	1 次
	热加工态	$\Phi$ 5mm $\times$ 1.0mm	88mg	全程一段	20K/min	1 次
TB3	热加工态	$\Phi$ 5mm $\times$ 1.0mm	88mg	全程一段	20K/min	1 次

(φ10 mm)	热加工态	Φ5mm×1.0mm	88mg	全程一段	20K/min	1次
	热加工态	Φ5mm×1.0mm	88mg	全程一段	20K/min	1次
TC4 (φ150mm)	热加工态	Φ5mm×1.0mm	88mg	全程一段	20K/min	2次
	热加工态	Φ5mm×1.0mm	88mg	全程一段	20K/min	2次
	热加工态	Φ5mm×1.0mm	88mg	全程一段	20K/min	2次

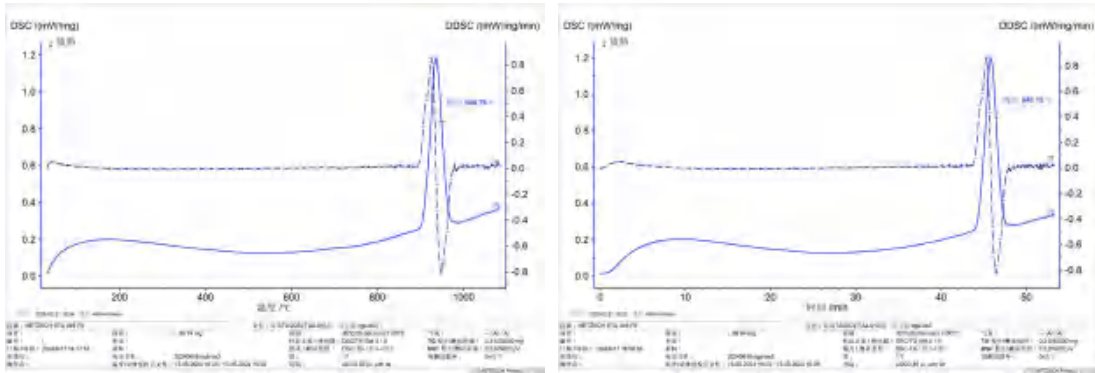
## (二) 验证结果分析

按照 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》的内容, 通过对国标(北京)检验认证有限公司、宝钛集团有限公司、中国船舶集团有限公司第七二五研究所、昆明冶金研究院有限公司、西安汉唐分析检测有限公司等单位的试验验证数据进行统计计算。

### 1. 热分析试验结果

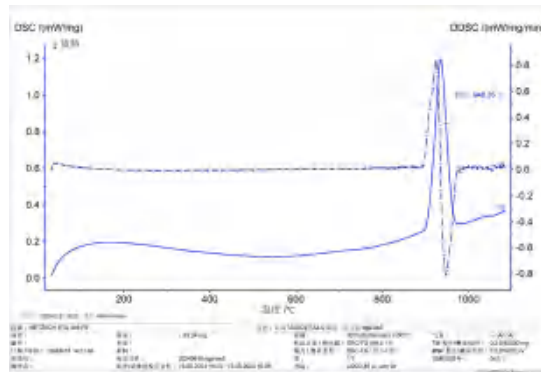
#### (1) a 型 TA4 合金热分析验证数据

##### ① 国标检验



(a)

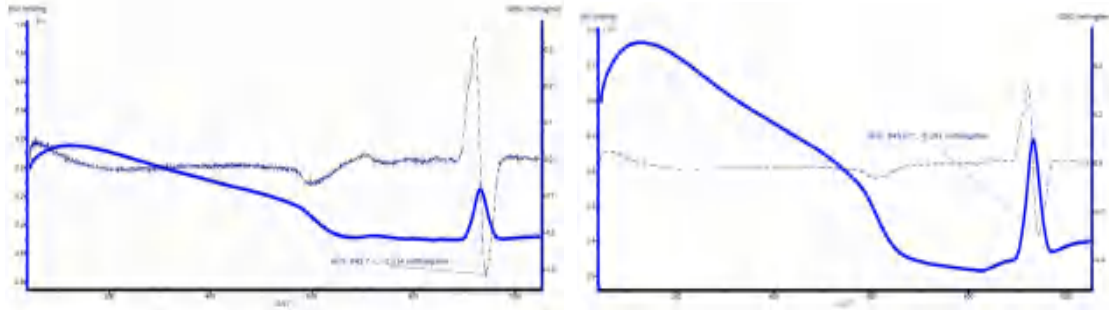
(b)



(c)

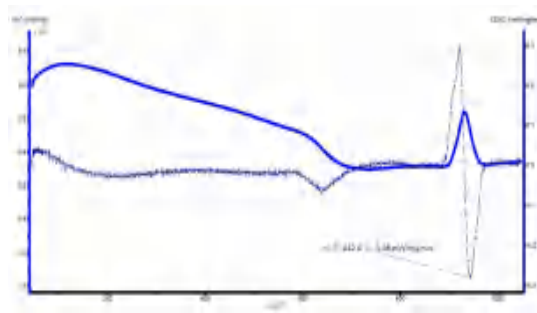
图 11 国标公司测试的 TA4 合金试验结果：948.7°C、948.2°C、948.4°C

② 宝钛公司



(a)

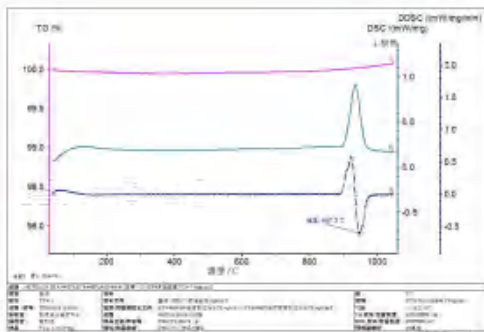
(b)



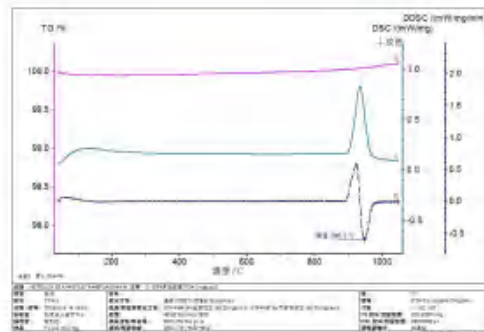
(c)

图 12 宝钛公司测试的 TA4 合金试验结果：942.7°C、945.0°C、942.6°C

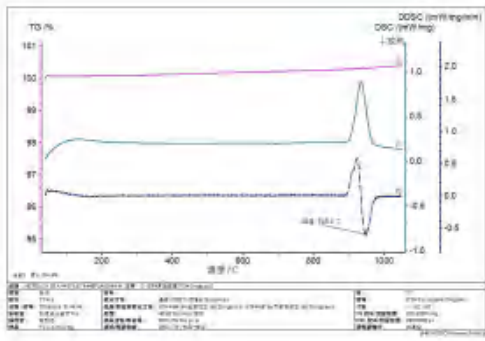
③ 昆明冶金



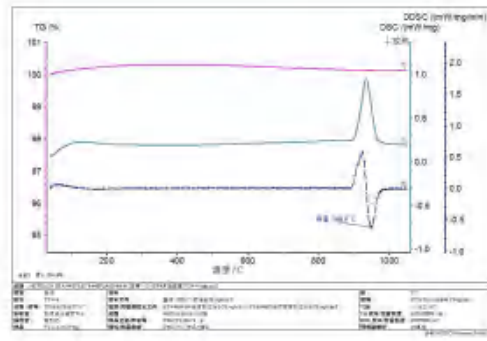
(a)



(b)



(c)



(d)

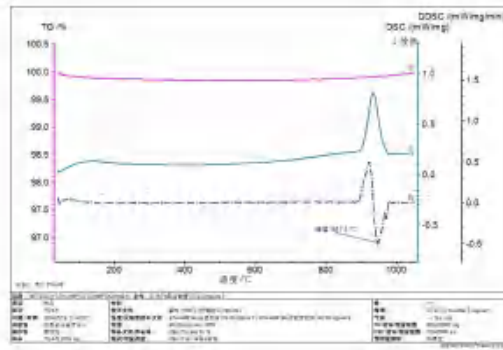
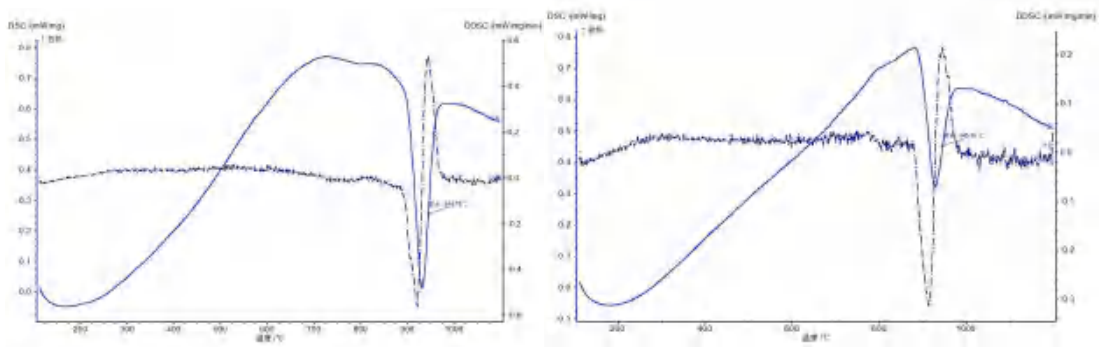


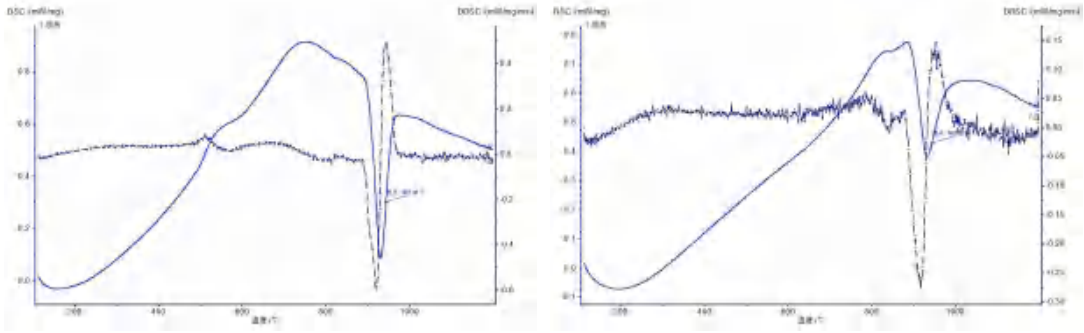
图 13 昆明冶金热分析试验结果：(a) ~ (e) 对应的  $T_{\beta}$  分别为 947.3°C、946.5°C、948.4°C、948.6°C 和 947.4°C

④ 西安汉唐



(a)

(b)



(c)

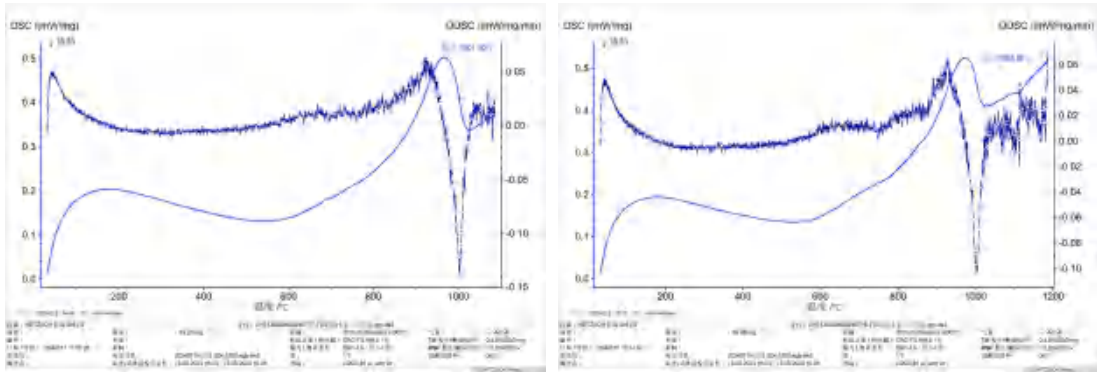
(d)

图 14 西安汉唐热分析试验结果：(a)~(d)对应的  $T_{\beta}$  分别为 944.8°C、945.9°C、943.4°C和 943.9°C

(2) a- $\beta$ 型 TC4 合金热分析验证数据

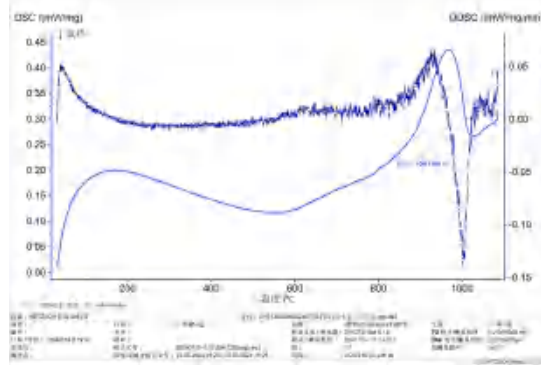
起草单位与验证单位的试验结果统计对比见表 8。从结果可以看出，数据基本比较接近，在 1000°C左右。个别材料的数据偏差较大，可能与仪器的校准、状态调节有关，这部分将在标准文本中做详细的规定。

① 国标检验



(a)

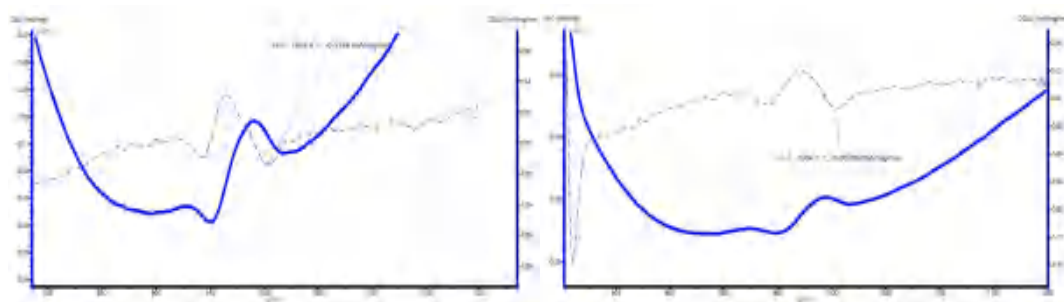
(b)



(c)

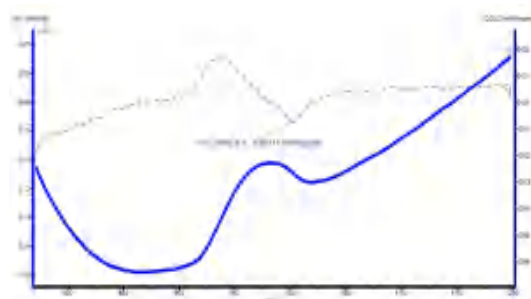
图 15 国标公司热分析试验结果：(a)~(c)对应的  $T_{\beta}$  分别为 1001.4°C、1003.9°C和 1001.7°C

② 宝钛公司



(a)

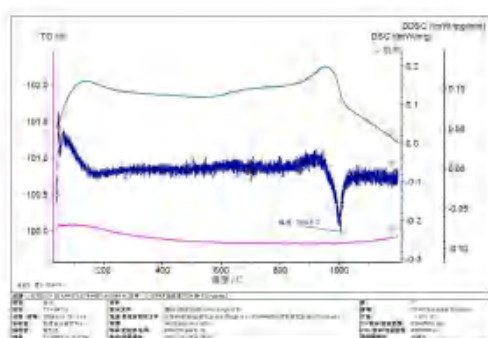
(b)



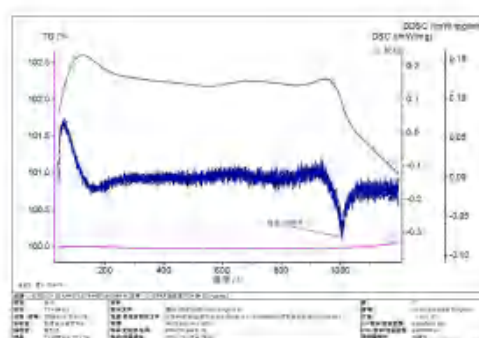
(c)

图 16 宝钛公司测试的 TC4 合金试验结果：1003.9°C、1004.1°C和 1002.4°C

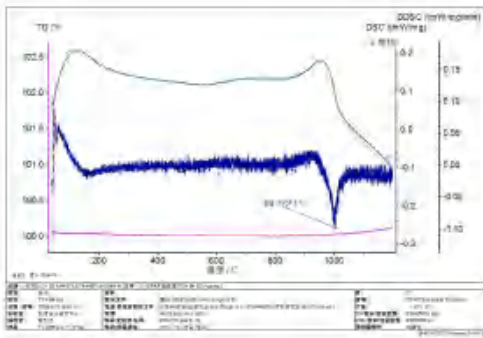
③ 昆明冶金



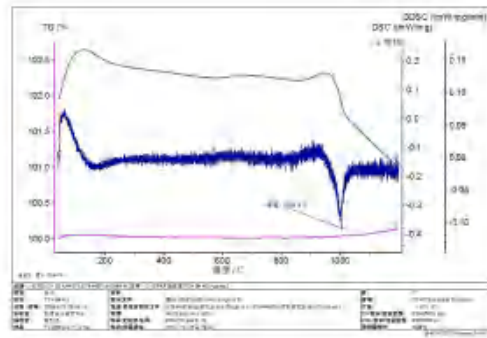
(a)



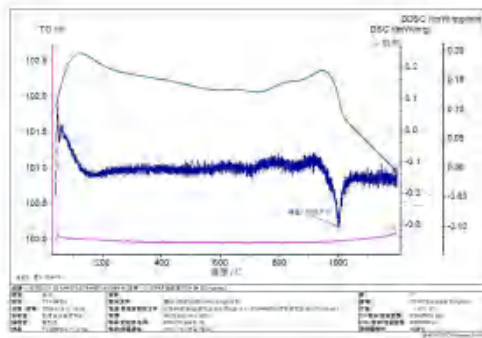
(b)



(c)



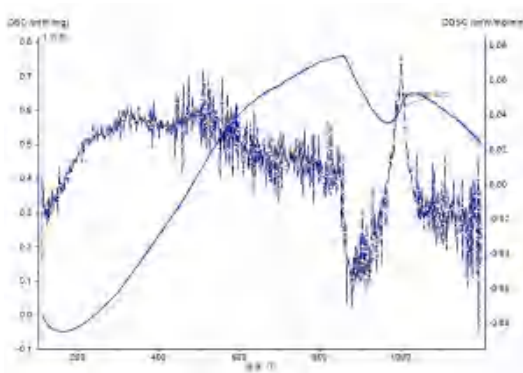
(d)



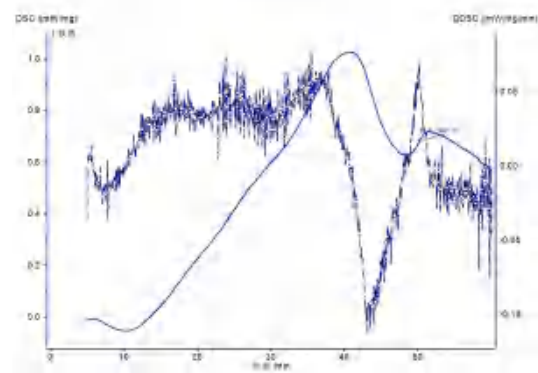
(e)

图 17 昆明冶金测试的 TC4 试验结果：(a) ~ (e) 对应的  $T_{\beta}$  分别为 1004.6°C、1006.8°C、1004.4°C、1004.4°C 和 1000.8°C

④ 西安汉唐

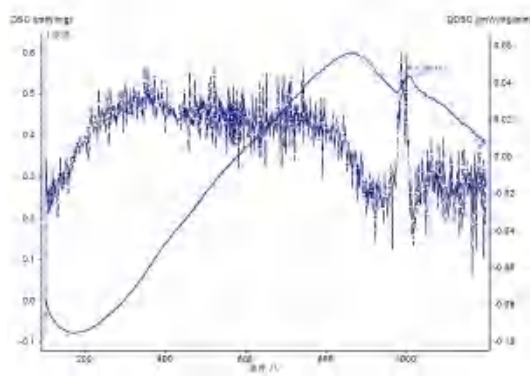


(a)



(b)



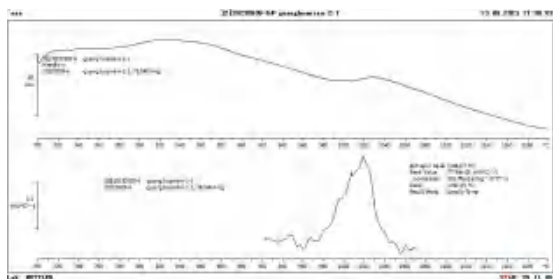


(c)

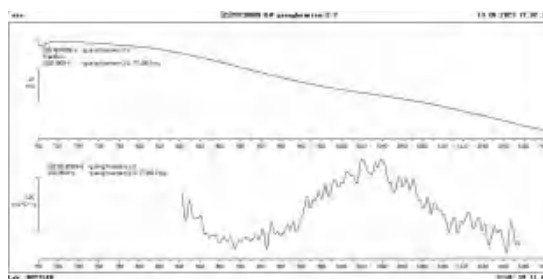
图 18 西安汉唐热分析试验结果：(a) ~ (c) 对应的  $T_{\beta}$  分别为 1000.64°C、1001.24°C 和 999.45°C

⑤ 725 所

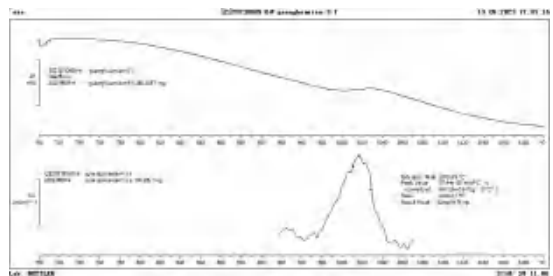
725 所和宝武特冶验证用的设备型号均是梅特勒，其他四家单位使用的是耐驰的设备。下图是使用梅特勒设备测试的结果，从曲线图可以看出，第一次加热在 850°C~1020°C 温度范围内出现一个不明显的吸热峰，类似基线迁移，相变缓慢且时间较长；再次升温的曲线已经没有任何相变峰。这与材料本征的性能是不相符的，验证的 TC4 合金原始组织为等轴晶，初始  $\alpha$  相含量有 40% 左右， $\alpha$  含量较高，第一次升温应该有明显的相变峰。一次加热后组织为魏氏体，组织内有次生  $\alpha$  相，相变驱动力降低，相变峰仍然是明显且应在较低温度下出现。出现如此大的差异可能与设备的结构设计有关，如支架放置不同等等。



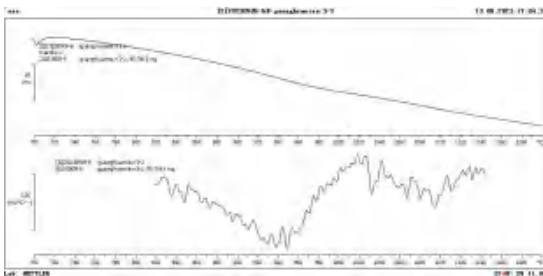
(a) 2#第 1 次热分析结果



(b) 2#第 2 次热分析结果



(c) 3#第 1 次热分析结果



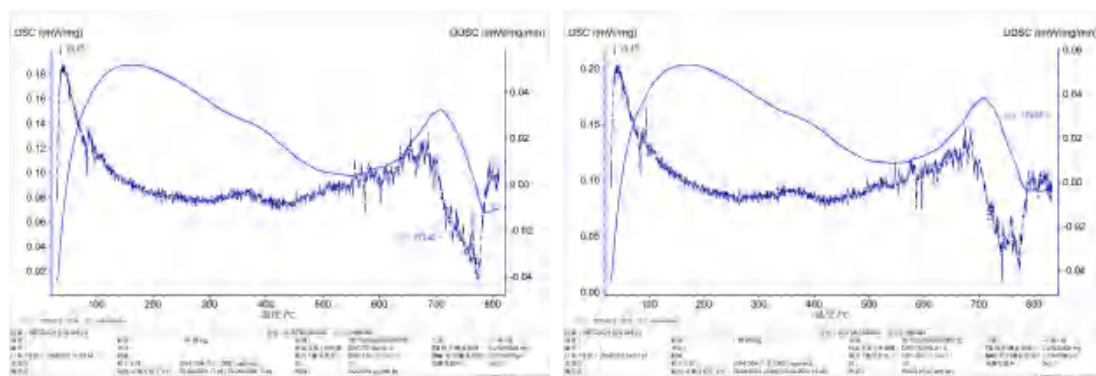
(d) 3#第 2 次热分析结果

图 19 中船 725 所热分析试验结果

(3)  $\beta$  型 TB3 钛合金

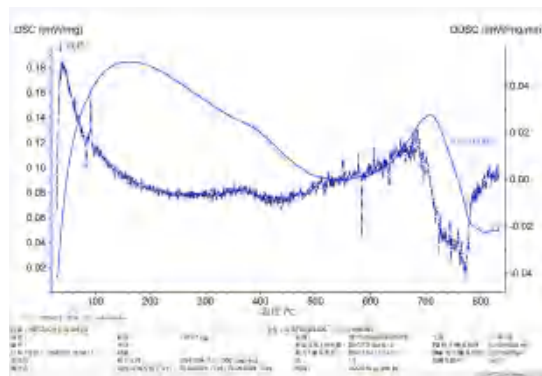
起草单位与验证单位的试验结果统计对比见表 8。从结果可以看出，数据基本比较接近，在 1000℃左右。个别材料的数据偏差较大，可能与仪器的校准、状态调节有关，这部分将在标准文本中做详细的规定。

① 国标检验



(a)

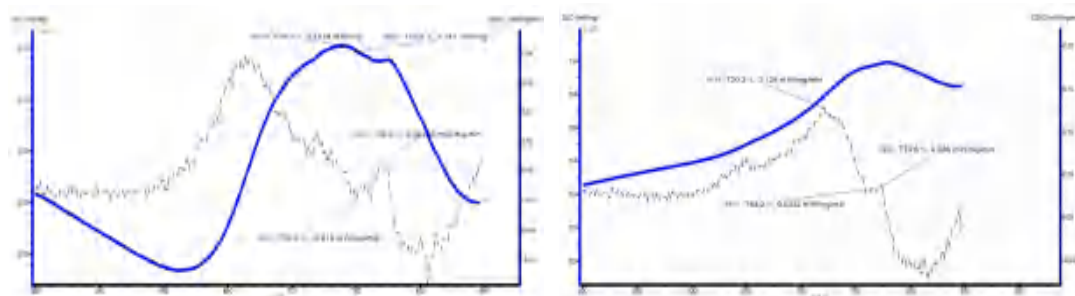
(b)



(c)

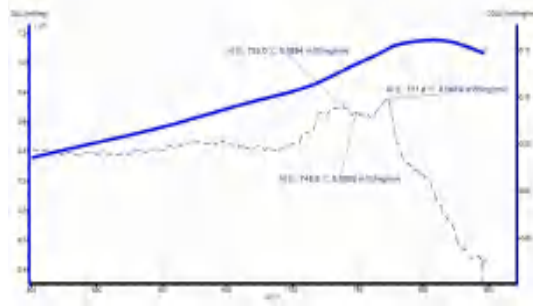
图 20 国标公司热分析试验结果：(a) ~ (c) 对应的  $T_{\beta}$  分别为 773.4℃、773.8℃和 773.4℃

② 宝钛公司



(a)

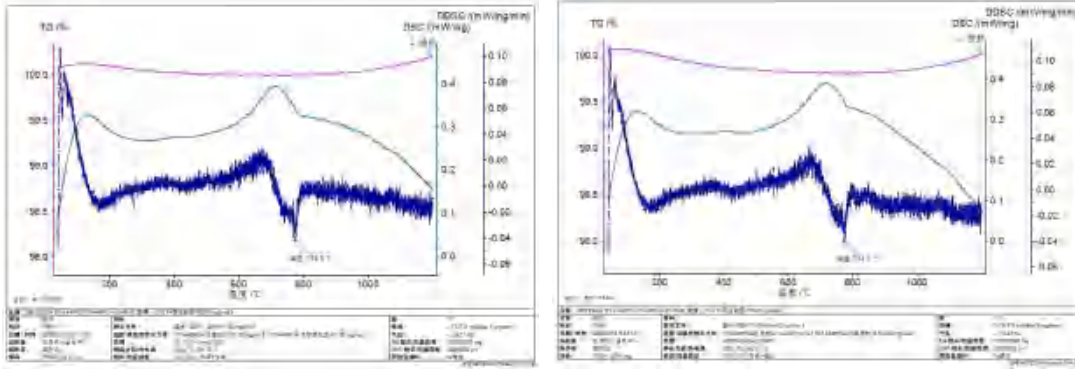
(b)



(c)

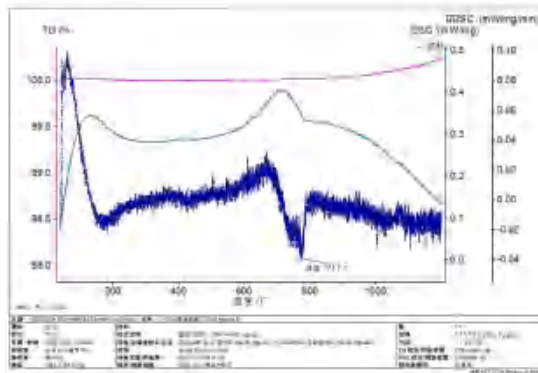
图 21 宝钛公司热分析试验结果：(a) ~ (c) 对应的  $T_{\beta}$  分别为 769.5°C、773.6°C 和 771.6°C

③ 昆明冶金



(a)

(b)



(c)

图 22 昆明冶金热分析试验结果：(a) ~ (c) 对应的  $T_{\beta}$  分别为 774.8°C、774.2°C 和 774.7°C

④ 西安汉唐

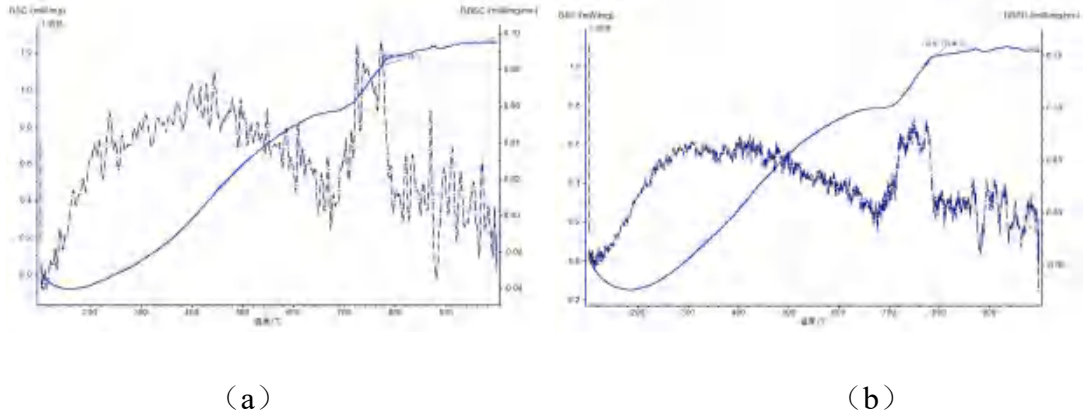


图 23 汉唐公司热分析试验结果：（a）~（b）对应的  $T_{\beta}$  分别为 771.3°C 和 773.1°C

表 10 不同单位测试钛合金 TA4 热加工态相变温度试验结果统计

试验单位	测量结果/°C			组内 均值/°C	组间 均值/°C	极差	标准偏差	相对标准 偏差	仪器类型
国标检验	948.7	948.2	948.4	946.6	945.5	5	1.76	0.19%	耐驰 STA449 F3 Pt 炉
昆明冶金	947.3	946.5	948.4	947.4					耐驰 STA449 F3 Pt 炉
宝钛公司	945.0	942.7	942.7	943.4					耐驰 DSC 404 F3 SiC 炉
西安汉唐	944.8	945.9	943.4	944.7					耐驰 STA449 F3 SiC 炉

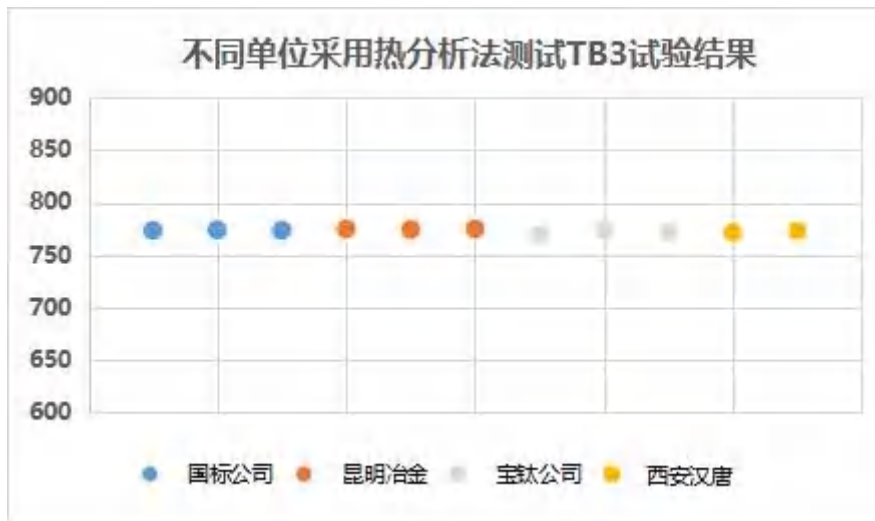
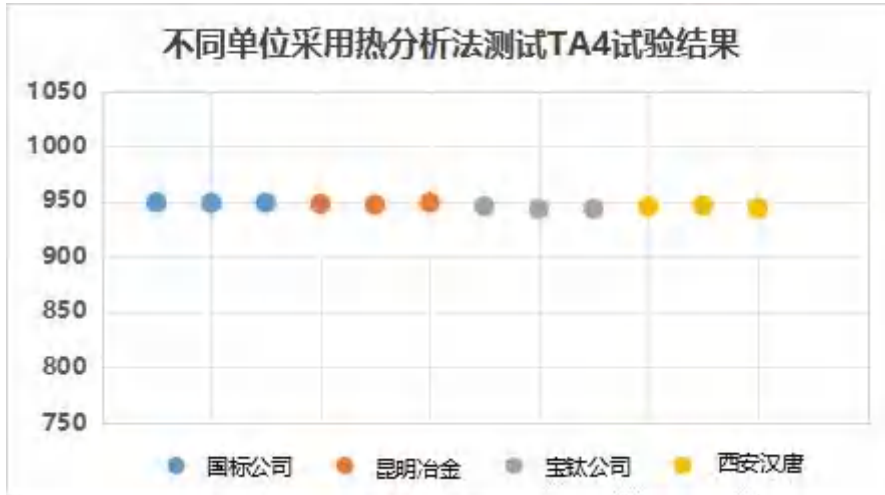
表 11 不同单位测试钛合金 TC4 热加工态相变温度试验结果统计

试验单位	测量结果/°C			组内 均值/°C	组间 均值/°C	极差/°C	标准偏差 /°C	相对标准 偏差	仪器类型
国标检验	1001.8	1004.2	1001.5	1002.5	1002.7	5.3	1.68	0.17%	耐驰 STA449 F3 Pt 炉
昆明冶金	1004.8	1004.4	1004.4	1004.5					耐驰 STA449 F3 Pt 炉
宝钛公司	1002.4	1003.5	1003.9	1003.3					耐驰 DSC 404 F3 SiC 炉
西安汉唐	1000.6	1001.2	999.5	1000.4					耐驰 STA449 F3 SiC 炉

表 12 不同单位测试钛合金 TB3 热加工态相变温度试验结果统计

试验单位	测量结果/°C			组内 均值/°C	组间 均值/°C	极差/°C	标准偏差 /°C	相对标准 偏差	仪器类型
------	---------	--	--	-------------	-------------	-------	-------------	------------	------

国标检验	773.4	773.8	773.4	773.5	773.0	3.5	1.61	0.21%	耐驰 STA449 F3 Pt 炉
昆明冶金	774.8	774.2	774.7	774.6					耐驰 STA449 F3 Pt 炉
宝钛公司	769.5	773.6	771.6	771.6					耐驰 DSC 404 F3 SiC 炉
西安汉唐	771.3	773.1	/	772.2					耐驰 STA449 F3 SiC 炉



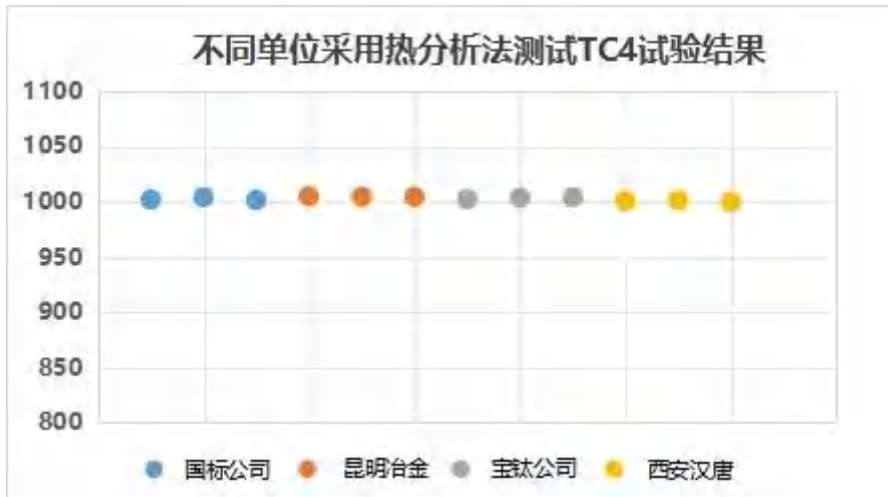


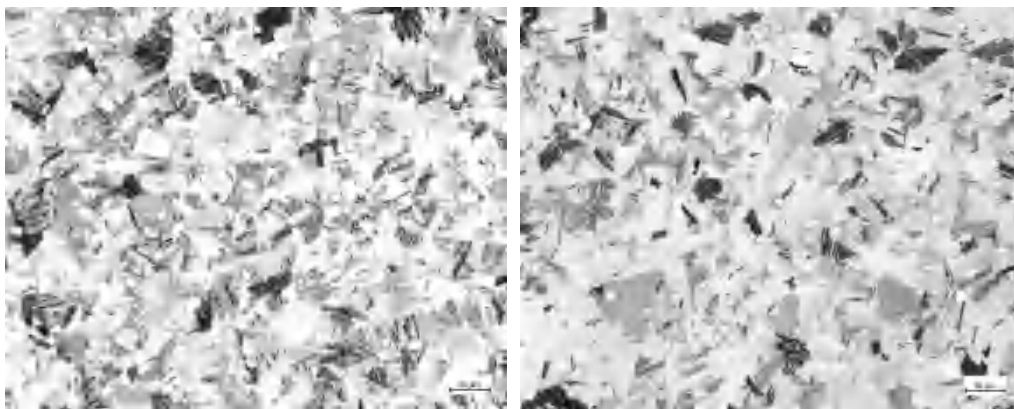
图 24 不同单位测试钛合金结果散点图

## 2. 金相试验数据

以下是采用 GB/T 23605-2020 《钛合金 $\beta$ 转变温度测定方法》的金相法测试 $\beta$ 相转变温度组织图片和结果。

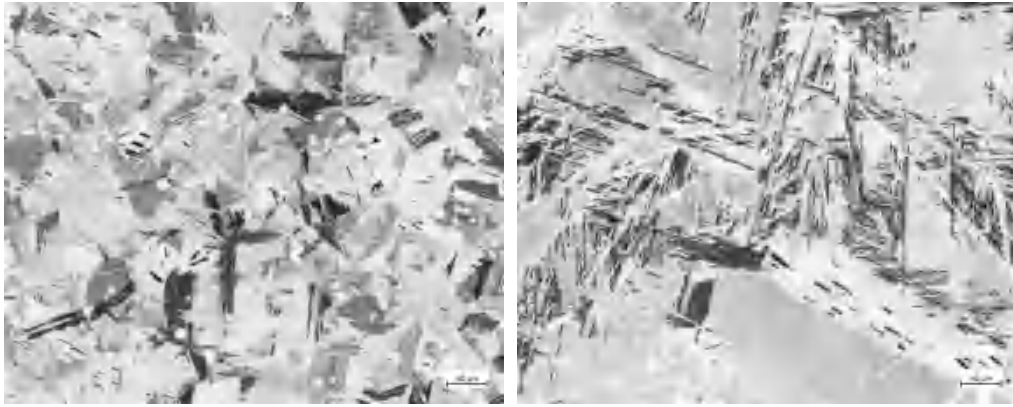
### (1) $\alpha$ 型钛合金

#### ① 陕西天成



(a) 935°C

(b) 940°C



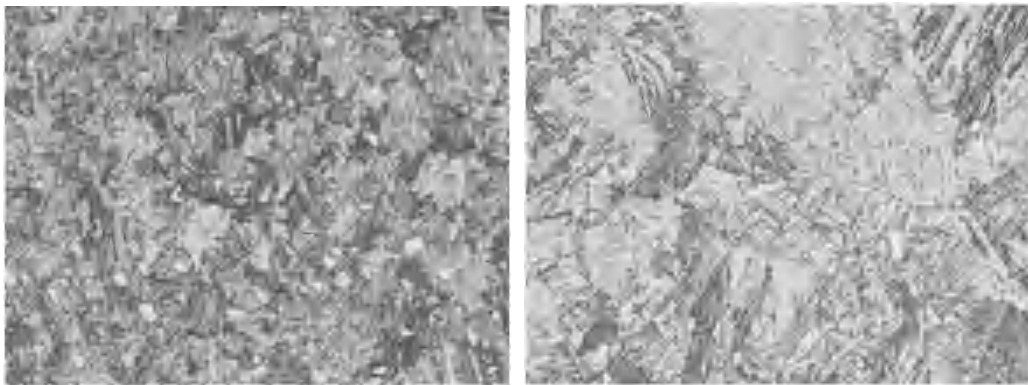
(c) 945°C

(d) 950°C

$T_{\beta}$ : 947°C

图 25 陕西天成金相法测 TA4 热加工态相转变温度组织照片

② 宝钛公司



(a) 940°C

(b) 945°C

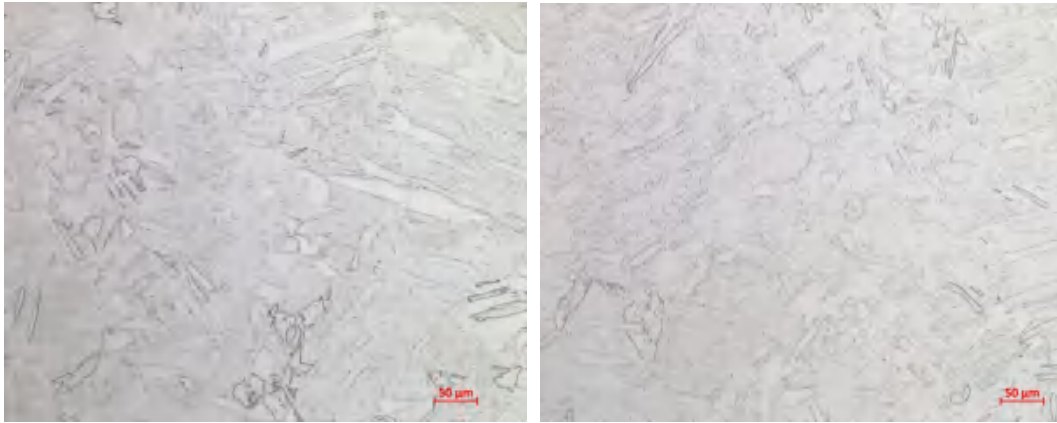


(c) 950°C

$T_{\beta}$ : 946°C

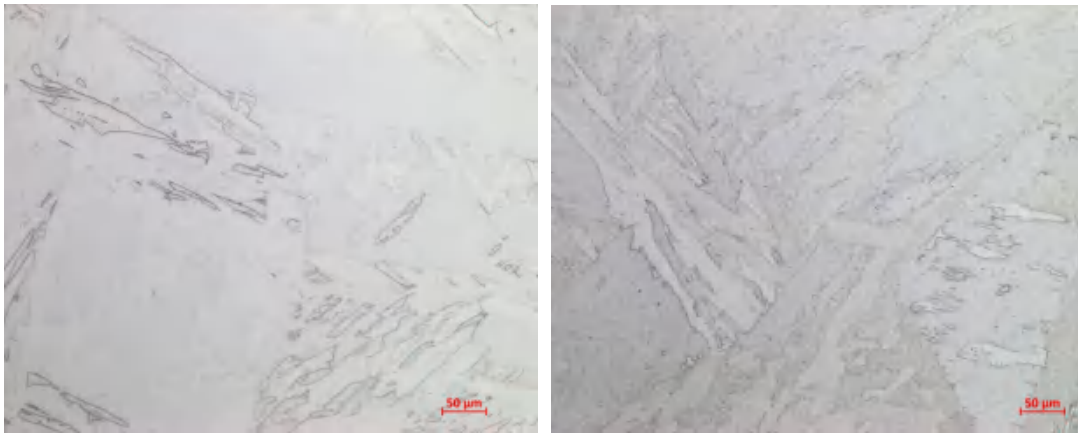
图 26 宝钛公司金相法测 TA4 相变温度组织照片

③ 国标公司



(a) 940°C

(b) 945°C



(a) 950°C

(b) 955°C

$T_{\beta}$ : 952°C

图 27 国标检验金相法测 TA4 相转变温度组织照片

将不同单位重复测试结果汇总如下，获得 TA4 热加工态平均值为 948°C。

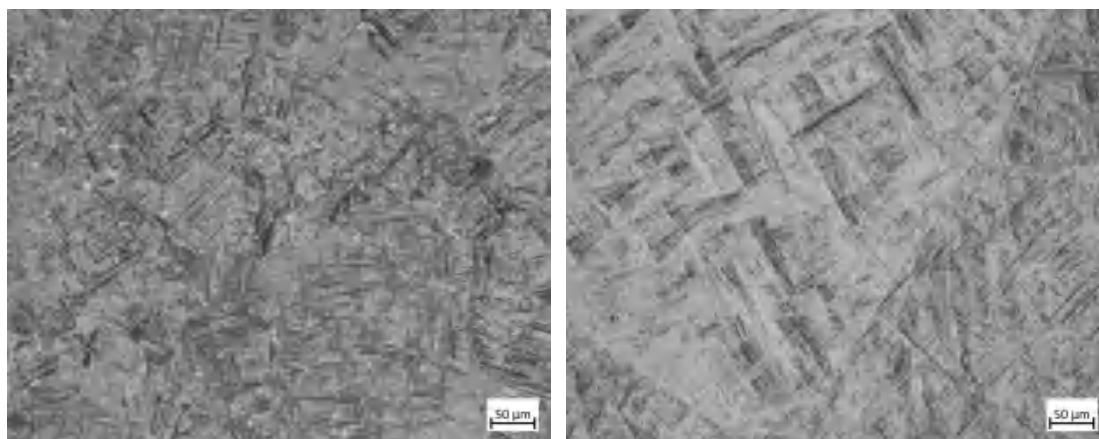
表 13 不同单位采用金相法测试 TA4 试验结果

验证单位	宝钛公司	陕西天成	国标检验	平均值
结果	946°C	947°C	952°C	948°C

(2) TC4 钛合金

① 西部超导





(a) 985°C

(b) 990°C

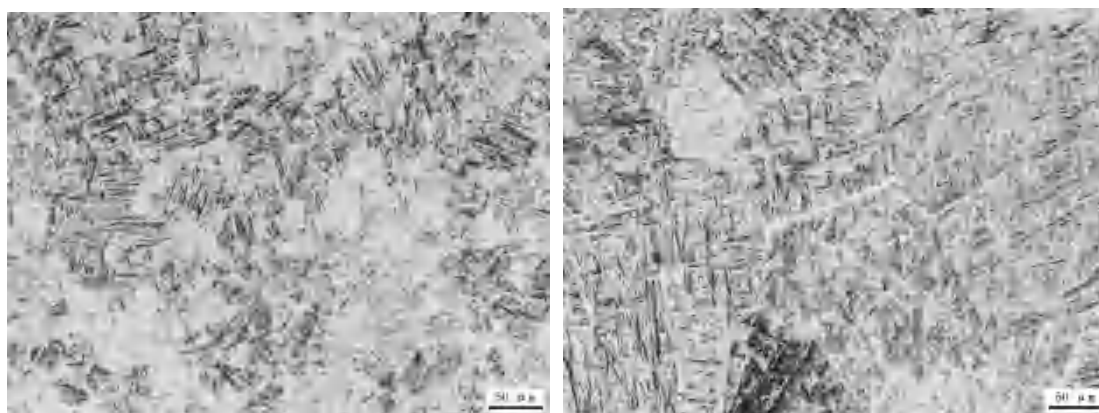


(c) 995°C

$T_{\beta}$ : 989°C

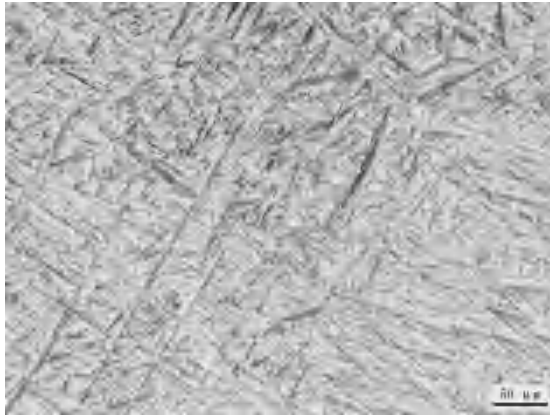
图 28 西部超导金相法测 TC4 热加工态相变温度组织照片

② 宝钛公司



(a) 985°C

(b) 990°C



(c) 995°C

$T_{\beta}$ : 993°C

图 29 宝钛公司金相法测 TC4 热加工态相变温度组织照片

③ 国标公司



(a) 990°C



(b) 995°C



(c) 1000°C

$T_{\beta}$ : 997°C

图 30 国标检验金相法测 TC4 热加工态相变温度组织照片

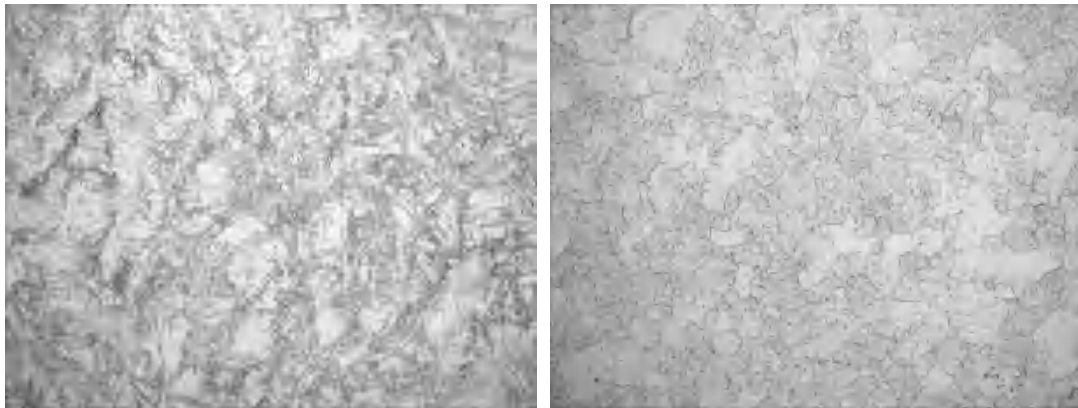
将不同单位重复测试结果汇总如下表，获得 TC4 热加工态平均值为 993°C。

表 14 不同单位采用金相法测试 TC4 试验结果

验证单位	西部超导	宝钛公司	国标检验	平均值
结果	989°C	993°C	997°C	993°C

### (3) TB3 钛合金

#### ① 金航钛业



(a) 745°C

(b) 750°C

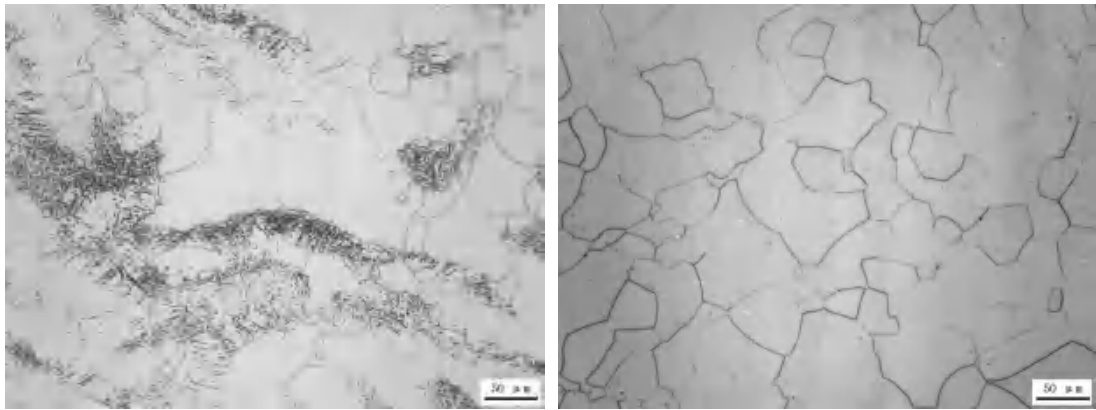


(c) 755°C

$T_{\beta}$ : 750°C

图 31 金航钛业金相法测 TB3 热加工态相变温度组织照片

#### ② 宝钛公司



(a) 745°C

(b) 750°C



(d) 755°C

$T_{\beta}$ : 748°C

图 32 宝钛公司金相法测 TB3 热加工态相变温度组织照片

表 15 不同单位采用金相法测试 TB3 试验结果

验证单位	金航钛业	宝钛公司	平均值
结果	750°C	748°C	749°C

### (三) 验证结论

采用热分析法与金相法测试结果对比见下表。

表 16 热分析和金相法测试相变温度对应关系

牌号	状态	热分析法	金相法
TA4 (1 次热分析)	热加工态	945.5	948°C
TC4 (2 次热分析)	热加工态	1002°C	993°C

TB3（1次热分析）	热加工态	773℃	749℃
------------	------	------	------

## 五、方法精密度

对TC4牌号的2个不同组织状态样品进行15次重复性试验。结果见表15。

表 17 重复性试验结果

测定次数	样品编号（测定值℃）	
	1#	2#
1	1003.03	997.14
2	1002.47	997.87
3	1002.35	1000.25
4	1003.02	997.80
5	999.79	1000.11
6	999.44	999.93
7	1000.54	1000.08
8	1000.43	1000.53
9	1000.43	998.65
10	1001.42	999.62
11	1000.41	998.24
12	1003.90	1000.17
平均值（℃）	1002.77	999.20
标准偏差（℃）	1.84	1.13
RSD（%）	0.18	0.11

## 六、标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

## 七、预期达到的社会效益等情况

### （一）标准项目的必要性

钛及钛合金产业在最近的 10 多年来得到快速发展，然而，我国钛工业产业升级的压力仍较大，钛工业产品的结构和质量仍需要提升。航空用钛合金的技术水平基本代表了结构用钛合金的技术水平，我国钛产业是否实现由“大国”向“强国”的转变主要体现在航空钛合金的技术水平上。近十几年来，我国在关键技术或瓶颈问题上开展研究，按体系化和系列化原则

发展钛合金，从综合性能优化、规范标准完善、考核验证数据充分等几个方面研制高综合性能的钛合金。建立整套的航空钛合金材料热处理工艺及理化检测标准是开展航空用钛合金材料系列化研究、使航空装备关键材料按体系发展的关键一步。而现有标准体系尚缺乏先进的准确快速的检测钛合金相转变温度的手段，来对钛合金工艺参数和热处理规范的确定作为支撑，DSC 作为常用的相变温度检测手段，亟需形成相关方法标准。

所以，从企业的需求和国家航空发展方面考虑，钛合金相变温度测定方法急需形成标准方法来统一规范。

## （二） 标准项目的可行性

针对目前行业内无法进行 $\beta$ 型钛合金相转变温度测定的现状，提出了增加测试前样品时效处理环节，使得相变热效应由基线迁移提高到明显的热效应峰，解决了行业内 $\beta$ 钛合金热分析测试的难题。

针对 $\alpha+\beta$ 型、加工状态为 R 态和 M 态的钛合金，提出了两次测试要求，并以第二遍为主。从显微组织变化分析了加热后钛合金相变驱动力对相变点影响。对准确判断钛合金相变点，减少热分析法与金相法差异起到了关键的指导作用。

## （三） 标准项目的预期作用

本文件的制定可以满足市场对钛合金相变温度检验的需求，同时新标准方法的建立有利于大家采用统一的分析方法开展产品质量检测工作，有利于市场公平交易环境的形成。

## 八、采用国际标准和国外先进标准的情况

随着近些年高灵敏度高温差示扫描量热法（DSC）的发展使得高温下测试微弱的固态相变的可靠性进一步提高，使得热分析法在钛合金、高温合金、铝合金相变测试中应用越来越多。国外知名的发动机制造厂商，如美国 GE，在原材料检验条款中就明确将热分析法作为原材料测试的重要手段之一，并指出热分析法测试的相转变温度应根据金相方法进行统计/经验来校准，提出了待评估的冶金转变（如钛合金中的 $\alpha$ - $\beta$ 转变，镍合金中的 $\gamma$ '强化相溶解）的显微组织与热分析曲线的对应关系。对于这一重要的检测方法，国内有一个航空标准 HB6623.1-92，已经实施了三十余年，无法解决 $\beta$ 相钛合金测试误差大，重复性差等技术问题，更缺少与金相结果比对的内容。本次新起草的标准，从材料微观组织-物理相变角度入手，通过大量试验研究，发现了材料微观组织演变的规律，找到了解决以上问题的方法，提出了不同类型和不同状态的钛合金所采用的热处理方法及测试技巧，成功地解释了误差的来源，

创新性地找到了两种方法之间的关联关系，填补了国内空白，与国际标准接轨。因此，标准水平是国际先进。

表 18 标准技术指标先进性分析

序号	技术条件	HB 6623.1-92 标准	本标准
(1)	样品量	100~150mg	50~100mg
(2)	试验速率	20°C/min	20°C/min
(3)	温度标定	±5°C	±3°C
(4)	样品处理	无	对于亚稳定β型钛合金，在评定其相转变温度时，应先对料坯进行时效处理，以增强其热效应，提高测试精度。
(4)	α型钛合金试验步骤	每个样品测两次，以第 2 次结果为准	对于α型钛合金：每个样品测 1 次，以第 1 次结果为准；
(5)	α+β型钛合金试验步骤		对于铸造态，每个样品测试 1 次；对于热加工态或退火态的，每个样品测试 2 次，以第 2 次结果为准。
(6)	β型钛合金试验步骤		对于β型钛合金，试验前先取料坯进行时效处理，制取无热处理影响的圆片试样进行 1 次热分析测试，以第 1 次结果为准。
(7)	数据有效性	当两次结果相差不超过±8°C时，数据有效	当两次结果相差不超过±5°C时，数据有效

#### 九、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。

#### 十、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。

#### 十一、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。

## 十二、贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了钛合金相变温度的测定，有利于整个行业市场交易的公正性。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。

## 十三、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。

## 十四、其他应予说明的事项

无