

高温合金差示扫描量热分析 (DSC) 的影响因素研究: 升降温速率和取样部位

郑亮, 许文勇, 刘娜, 刘杨, 李周, 肖程波, 张国庆

(北京航空材料研究院 先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095)

摘要: 对定向凝固 DZ22 镍基高温合金在 5~40 °C/min 不同速率下进行升、降温差示扫描量热分析 (DSC) 试验, 通过线性外推和取平均值的方法确定合金近平衡态的相变温度。对不同取样部位的 DZ22 合金进行 10 °C/min 下的升、降温 DSC 曲线的测定。结果表明, (1) DSC 试验中的升、降温速率对 DZ22 合金的相变温度测试结果包括液相线、MC 碳化物、固相线、共晶 γ' 和次生 γ' 均产生明显影响, 其中加热曲线随着升、降温速率的升高向高温方向偏移, 冷却曲线则向低温方向偏移, 峰的高度随着升、降温速率的升高而增大, 但升、降温曲线对应相变温度点平均值趋于一致, 接近合金的平衡相变温度。除液相线外, 采用升、降温曲线外推法获得的平衡态相变温度存在一定的差异, 而取升、降温曲线对应的相变温度平均值较为固定, 是确定合金近平衡相变温度的有效方法。(2) 取样部位对 DSC 加热曲线低温段中的 $\gamma+\gamma'$ 共晶和固相线温度产生明显影响, 因显微偏析导致的组织差异造成同炉定向凝固试棒的底端和顶端的共晶 $\gamma+\gamma'$ 和固相线温度分别相差 17 和 20 °C, 而对曲线高温段的液相线和 MC 碳化物溶解温度影响不大; 不同取样部位的合金加热完全熔化后组织趋于一致, 再次凝固冷却过程中相变温度也趋于一致, 因此 DSC 冷却曲线基本重合, 取样部位对 DSC 冷却曲线无明显影响。

关键词: 镍基高温合金; 差示扫描量热分析 (DSC); 升降温速率; 取样部位; DZ22; 相变; 显微组织

中图分类号: TG132.3⁺2, TG115.25

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)02-0530-08

半个世纪以来, 镍基高温合金已广泛地应用于航空发动机、地面和舰船燃气轮机、等温锻造模具、化工、核电以及海底油气开采领域^[1-5]。镍基合金在制备和成形过程中, 往往需要经历热处理和浇注凝固冷却等工艺过程, 研究其加热和冷却过程的固、液转变以及相变温度对合金部件最终的组织控制乃至最终性能至关重要。差热分析 (DTA) 和差示扫描量热分析 (DSC) 是金属凝固过程研究中应用最广泛的手段。DTA 记录的是以相同的速率加热和冷却过程中, 待测物质因相变引起的热容变化导致的与参比物质温度差别的变化, 通常得到以温度 (时间) 为横坐标, 温差为纵坐标的曲线。DTA 由于试样产生热效应时的升温速率是非线性的, 且会与参比物及试样周围的环境有较大的温差从而发生热传递, 降低热效应测量的灵敏度和精确度, 因此难以进行精确的定量分析, 通常只用来进行定性或半定量的分析工作。DSC 记录的信息是保持两种样品的温度相同时两者之间的热量之差, 得到的曲线是温度 (时间) 为横坐标, 热量差为纵坐

标的曲线。在 DSC 试验过程中, 参比物质和待测物质始终保持温度相等, 所以两者之间没有热传递, 在定量计算时精度更高。与 DTA 相比, DSC 具有比较敏感和需要样品量少等特点, 可以对热量作出更为准确的定量测量测试。近年来, DTA 和 DSC 在高温合金研究中被广泛采用^[6-12], 成为凝固行为和相变研究不可或缺的手段。此外, 为了更精确和可视化表征高温合金凝固过程以及确定未知相的析出顺序, 需采用 DTA 或 DSC 与等温凝固淬火 (ISQ) 结合的方法^[13-19]。等温凝固淬火法由于在相变敏感温度附近保温, 因此测得的结果更接近平衡态。然而, 一个合金的等温凝固淬火试验通常要制备 10 至 20 个试样, 并选择相应的等温温度点, 这些温度要选择于相变敏感温度附近, 并且还要进行试样的显微组织观察和特征相鉴别, 因此工作量很大。为了减少等温温度试验次数, 常常先对合金进行 DSC 试验, 以 DSC 曲线为基础大概确定出各相的转变温度范围, 为等温凝固试验温度选择提供依据。

收稿日期: 2017-02-18

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0701404); 国家自然科学基金 (51304177); 国家科技支撑计划 (2015BAE03B01); 重点实验室基金 (9140C430202150C43200)

作者简介: 郑亮, 男, 1979 年生, 博士, 高级工程师, 北京航空材料研究院先进高温结构材料重点实验室, 北京 100095, 电话: 010-62498268, E-mail: liang_zheng@126.com

镍基高温合金是成分最复杂的工程材料之一,通常含有10个以上的元素,组成相也较为复杂。在高温合金DSC试验时,除了测定合金液相线和固相线温度外,往往还要确定MC碳化物、共晶 $\gamma+\gamma'$ 和次生 γ' 相的溶解与析出温度等参数。DSC在确定相变温度时的影响因素也较多,通常包括升降温速率、气氛(试验条件)和试样用量、粒度、样品状态(样品特性)等。高温合金多种相变和DSC测量影响因素掺杂一起将使试验结果分析难度增大。

值得注意的是,在实际工程应用中,高温合金通常是非平衡凝固状态(较快的冷却速度)下制备,在部件服役之前往往还需经过热处理(在一定的升温速率下加热)才可以使用,因此高温合金在非平衡状态下的实际相转变温度也至关重要,这对一定升降温条件下热处理制度和凝固控制参数的选择具有指导意义,如出现偏差也将直接影响高温合金部件的质量甚至服役性能。通过研究合金不同加热和冷却条件下DSC试验的影响因素,对实际同类型高温合金的工程应用也具有一定的指导意义。

针对高温合金DSC试验的影响因素,以往有研究表明,升温速度的变化会改变镍基单晶高温合金相析出温度值^[12],研究中还采用不同升温速率下测得的相析出温度外推的方法推算出合金平衡态的相变温度。然而,该研究并没有考虑不同冷却速度下DSC曲线的情况。本研究以当前成熟应用的第1代定向凝固高温合金DZ22为研究对象,研究了该合金不同升、降温速率(5~40 °C/min)对DSC相变温度结果的影响,同时还研究了同样升温速率下不同取样部位(试棒顶部、底部)对DSC相变温度值的影响。DZ22是第一代定向凝固镍基高温合金^[20],已广泛应用于先进燃气涡轮发动机,当前,低碳DZ22合金版本也在研发当中。期望通过本研究为高温合金DSC试验升降温速率、取样部位等试验参数以及精确结果分析提供参考,同时也为高温合金热处理、热等静压和铸造等工艺参数的选择提供一定的依据。

1 实验

测试用差示扫描量热分析(DSC)试样取自同一炉真空感应熔炼后再重熔浇注并定向凝固的DZ22镍基合金试棒,分析成分如表1所示。

从试棒顶端切取 $\Phi 3\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 试样,试样的上下表面以及圆周面均采用200#和800#砂纸打磨,完全露出金属光泽,然后用乙醇和超声波清洗表面,用于DSC试验。DSC试验在NETZSCH STA409C型综合热分析仪上进行,试验气氛为高纯Ar气,Ar气流量为50 mL/min,采用 Al_2O_3 空坩埚作为参比样。

不同升、降温速率试验的试样均取自DZ22定向凝固试棒顶端靠近中轴部位,升、降温速率分别为5、10、20和40 °C/min,分别记录升温 and 冷却曲线。对升、降温曲线用外推法和取平均值法计算平衡态的相变点温度,同时确定不同升、降温速率对合金非平衡条件下相转变温度的影响。

在DZ22定向凝固试棒的顶端和底端靠近中轴部位分别取 $\Phi 3\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 试样,研究定向凝固高温合金取样部位对DSC结果的影响,升、降温速率均为10 °C/min。

2 结果与分析

2.1 升温 and 降温速率对镍基高温合金DSC结果的影响

定向凝固DZ22合金的铸态显微组织如图1所示。合金基体为 γ 、 γ' 相,主要由树枝晶组成,此外在枝晶间区域还分布有“草书状”MC碳化物、葵花状($\gamma+\gamma'$)共晶和少量 Ni_5Hf 相。在更高显微倍率下可见二次 γ' 相。

在DZ22定向凝固试棒顶端取样,采用5、10、20和40 °C/min升温 and 降温速率获得的DSC曲线如图2所示。可以看到,升、降温速率变化明显影响DSC升、降温曲线的特征峰位置(峰温)。随着升温速率的增大,升温曲线中的特征峰向高温方向偏移,并且峰的高度也随之升高(峰形),变得尖锐(图2a)。合金升温曲线中可以看到多个特征峰或拐点,它们的位置从右到左分别对应液相线(熔化结束温度, $\text{Liquidus}_{\text{melting end}}$)、MC碳化物溶解、固相线(基体熔化, $\text{Solidus}_{\text{matrix melting}}$)以及 $\gamma+\gamma'$ 共晶和二次 γ' 的溶解温度,升温曲线中二次 γ' 的溶解峰为一缓坡,峰值位置并不明显。相反,随着降温速率增大,冷却曲线峰的位置向低温方向偏移,峰的高度同样随之升高(图2b)。可以看出,冷却曲线中液相线(Liquidus)温度相差很小,其中3个速率下都是1353 °C(曲线偏离基线的拐点)。但接下来代表大量凝固析出的峰($\text{Liquidus}_{\text{mass solidification}}$)随冷却速度变化较大(图2b)。

表1 DSC试验用DZ22高温合金的分析成分

Table 1 Analysis composition of DZ22 superalloy for DSC tests ($\omega\%$)

Cr	W	Co	Al	Ti	Nb	Hf	Zr	C	B	Ni
8.61	12.55	9.93	5.21	1.98	1.06	1.96	0.078	0.14	0.026	Bal.

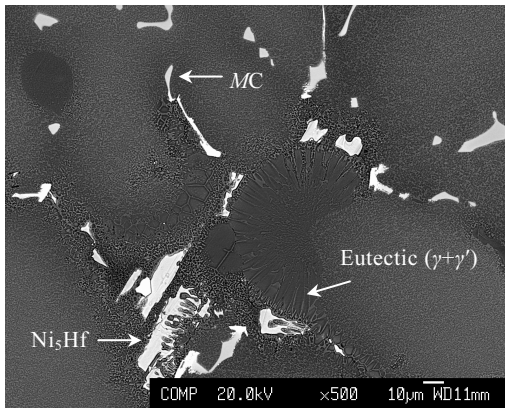


图 1 定向凝固 DZ22 镍基高温合金的铸态显微组织

Fig.1 As-cast microstructure of directionally solidified Ni-base superalloy DZ22

冷却曲线中可以看到特征峰或拐点，分别对应液相线、大量凝固的峰、MC 碳化物析出、固相线（基体凝固终止， $Solidus_{matrix\ solidification\ end}$ ）、 $\gamma+\gamma'$ 共晶和次生 γ' 相析出温度。特别需要指出的是，关于以往 DSC/DTA 固相线位置的标定，一般采用由拐点两侧曲线切线相交点的位置确定。但以往等温凝固淬火 (ISQ) 试验加组织观察的结果表明，高温合金在这一切线交点处实际还存在 10%~30% (体积分数) 液相，与合金实际固相线差距较大。因此，在试验中统一选择偏离基线的切点作为合金固相线温度，其中加热曲线中为基体熔化温度 ($Solidus_{matrix\ melting}$)，冷却曲线中为基体凝固终止温度 ($Solidus_{matrix\ solidification\ end}$) 此时的残余液相通常已在 10% 以下，后续还会有共晶 γ' 、硼化物等低熔点相的析出。

不同升降温速率下 DSC 曲线的相变点温度汇总于表 2 中。可以看到，加热和冷却曲线都向远离平衡态的方向偏移，即便是同一加热或冷却速率下，有的甚至相差 20~30 °C。如表 2 中的 MC 碳化物在不同升、降温速率下加热和冷却曲线峰差值为 23~44 °C，固相线温度最大相差了 42 °C， $\gamma+\gamma'$ 共晶形成温度最大差 35 °C。液相线（熔化结束温度和大量凝固析出）温度相差较小，但在 20 °C/min 速率下最大也相差 28 °C。因此，通常做 DSC 试验都要同时做加热和冷却曲线，然后再取 2 条曲线的平均值获得相对固定的相变点的温度。从表 2 中的平均值数据可以看出，不同升、降温速率导致加热和冷却曲线虽然相变点产生较大偏移，但他们的平均值非常接近。值得注意的是，加热曲线熔化结束温度 ($Liquidus_{melting\ end}$) 和冷却曲线中大量凝固析出温度 ($Liquidus_{mass\ solidification}$) 二者的平均值与冷却曲

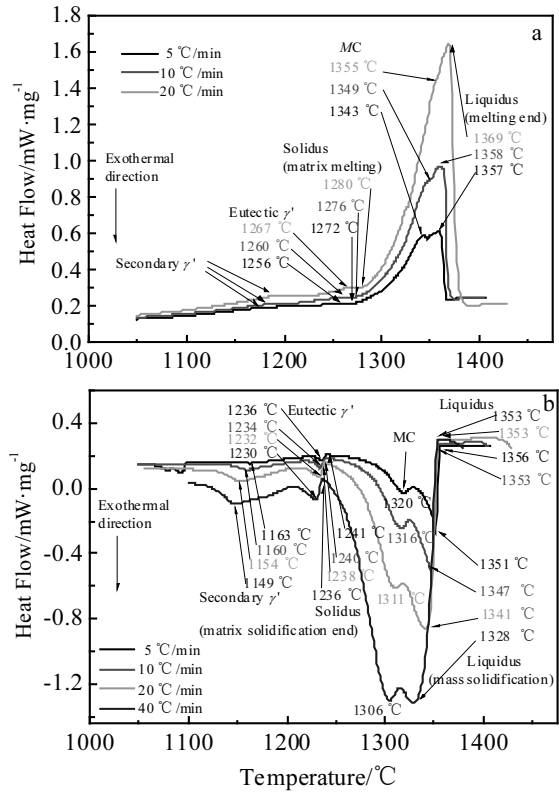


图 2 铸态 DZ22 合金在 5, 10, 20 and 40 °C/min 升降温速率下的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of as-cast DZ22 superalloy at heating/cooling rates of 5, 10, 20 and 40 °C/min: (a) heating and (b) cooling

线中的偏离基线拐点位置 ($Liquidus$) 温度相同 (图 2、表 2)。因此冷却曲线偏离基线的拐点作为液相线温度判定依据是合适的。

将升、降温速率作为横坐标，图 2 中不同速率对应的相变温度作为纵坐标，做出不同速率 DSC 曲线相变温度的拟合直线并外推计算合金平衡态 (0 °C/min) 的相变温度，结果如图 3 所示。拟合的方程和外推后的结果汇总于表 3。

文献 [12] 曾报道了加热曲线外推获得平衡态相变温度的实例。研究认为，根据不同加热速率 (5~20 °C/min) 对应的相变温度外推求得 0 °C/min (平衡态) 时的相变温度，但该研究并没有测量合金的 DSC 冷却曲线。本研究图 3 和表 3 表明，加热和冷却曲线外推相变温度点并不总是重合。可以看出，液相线温度外推至升降温速度为 0 °C/min 时，2 个温度点重合于 1354 °C，这一温度值与加热、冷却 DSC 曲线液相线 ($Liquidus_{melting\ end}$ 和 $Liquidus_{mass\ solidification}$) 平均值以及不同速率冷却曲线偏离基线拐点的液相线 ($Liquidus$) 温度相同 (表 2)，说明采用外推法与平

均值法、拐点法一样均可较准确获得合金液相线温度。而其它相变温度的加热和冷却曲线外推至平衡态相变温度都存在较大差值, MC 碳化物相差 20 °C, 固相线相差 29 °C, 共晶 $\gamma+\gamma'$ 相差 17 °C。显然, 除液相线外, 采用单一升温或者降温曲线外推平衡态相变温度还是存在较大差异的。但它们的平均值与表 2 中 5、10、20 °C/min 速率加热和冷却的相变温度平均值均非常接近。作为工程应用, 通过不同加热、冷却速率相变温度外推法得到 0 °C/min 时该相的相变温度较为繁琐, 而 DSC 升、降温曲线对应的相变温度的平均值受升、降温速率影响较小, 是相对固定的值, 能更方便地表征镍基高温合金相平衡转变温度。采用加热、冷却曲线平均值的方法获得相对固定的相变温度值适合特定成分的合金表征和参照比较。但对于高温合金实际热工艺过程多为非平衡态, 因此还需要考虑这些因素对非平衡态下相变温度的影响。

在一些材料手册和研究报告中, 常根据 DSC 结果给出材料的液相线和固相线温度, 但很少注明获取这些物理参数时是根据 DSC 试验何种速率下加热或冷却获得的。本研究试验结果表明, 不同速率下加热以及冷却曲线均存在明显的差异。在实际应用上, 加热曲线适合表征热处理升温过程相变(如合金的热处理升温过程), 而冷却 DSC 曲线适合于表征合金冷却凝固过程(如铸造冷却过程)。一套完整的 DSC 试验数据最好同时包含加热和冷却曲线。另一方面, DSC 试验时的升、降温速率明显影响试验结果, 快速升、降温加大了热迟滞效应, 加热和冷却过程又分别存在过热和过冷, 综合作用下, 加热、冷却速率越大, 会使相变温度结果偏离平衡转变温度越大。兼顾效率和测试灵敏度, 对于一般高温合金, 在做 DSC 试验时通常选用 5~10 °C/min 的升、降温速率。

表 2 不同升、降温速率下 DSC 试验测得的 DZ22 合金相变温度(升、降温曲线对应的相变温度平均值较为固定)

Table 2 Phase transformation temperatures of DZ22 alloy measured by DSC with different heating and cooling rate (the average value of the phase transformation temperature corresponding to the heating/cooling DSC curve is relatively fixed)

Heating, cooling rate/°C·min ⁻¹	Phase transformation temperature	Heating	Cooling	Mean value
5	Liquidus (melting end, mass solidification), $T_L/^\circ\text{C}$	1357	1351	1354
10		1358	1347	1353
20		1369	1341	1355
40		—	1328	—
5	Liquidus, $T_L/^\circ\text{C}$	—	1356	—
10		—	1353	1354
20		—	1353	—
40		—	1353	—
5	MC, $T_{MC}/^\circ\text{C}$	1343	1320	1332
10		1349	1316	1333
20		1355	1311	1333
40		—	1306	—
5	Solidus, $T_S/^\circ\text{C}$	1272	1241	1257
10		1276	1240	1258
20		1280	1238	1259
40		—	1236	—
5	Eutectic $\gamma+\gamma'$, $T_{\text{Eut}}/^\circ\text{C}$	1256	1236	1246
10		1260	1234	1247
20		1267	1232	1250
40		—	1230	—
5	Secondary γ' , $T_{\gamma'}/^\circ\text{C}$	—	1163	—
10		—	1160	—
20		—	1154	—
40		—	1149	—

2.2 取样部位对高温合金 DSC 相变温度结果的影响

在高温合金 DSC 测试中,经常会遇到同成分的合金在同样的试验参数下做出来的结果却有一定的偏差,实际上可能是由于不同取样部位存在组织差异导致。本研究中,在同一根 DZ22 定向凝固试棒的顶端和底端分别取样在同样 10 °C/min 升、降温速率下进行 DSC 试验,结果如图 4 所示。

可以看到,取样部位明显影响 DSC 结果。对于同样成分的合金,由于样品取样部位不同造成显微偏析,即使升、降温速率相同,也可能获得不同的 DSC 曲线。

本研究对定向凝固铸态 DZ22 合金棒在不同高度取样做 DSC 加热曲线,两者并不重合,呈现出底端取样试样的相变点向低温段方向偏移。在相变较高温段差异较小,其中液相线温度没有变化,底端试样的 MC 碳化物溶解温度比顶端试样低 3 °C;而相变较低温段如固相线和 $\gamma+\gamma'$ 共晶的溶解温度比顶端试样分别低了 17 和 20 °C (图 4a),产生了较大差异。但取样部位对 DZ22 合金的冷却曲线没有明显影响,仅液相线和 MC 碳化物析出温度存在 1~2 °C 的偏差,其它位置包括固相线、 $\gamma+\gamma'$ 共晶和二次 γ' 析出温度均高度重合(图

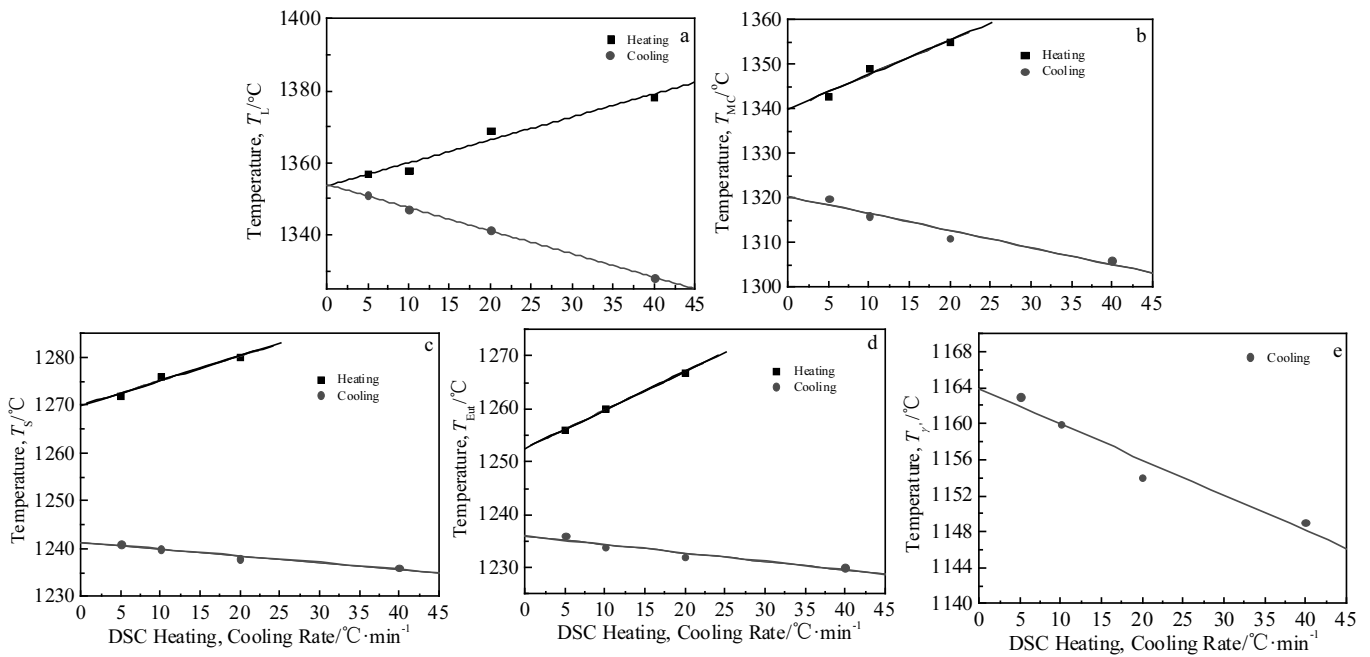


图 3 DZ22 合金 DSC 相变温度与升降温速度关系的外推图

Fig.3 Extrapolation of phase transformation temperatures from DSC with different heating and cooling rates of DZ22 alloy: (a) liquidus, (b) MC carbide, (c) solidus, (d) eutectic $\gamma+\gamma'$, and (e) secondary γ'

表 3 DZ22 合金 DSC 相变温度与升降温速度关系的外推结果汇总

Table 3 Extrapolation results of phase transformation temperatures from DSC with different heating and cooling rates of DZ22 alloy

Phase transformation temperature		Heating	Cooling	Mean value	$\Delta T = T_{\text{heat}} - T_{\text{cool}}$
Liquidus, $T_L / ^\circ\text{C}$	Linear fit	$Y = 1354 + 0.63X$	$Y = 1354 - 0.64X$	1354	0
	$X = 0 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$	$Y = 1354$	$Y = 1354$		
MC, $T_{MC} / ^\circ\text{C}$	Linear fit	$Y = 1340 + 0.77X$	$Y = 1320 - 0.38X$	1330±10	20
	$X = 0 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$	$Y = 1340$	$Y = 1320$		
Solidus, $T_S / ^\circ\text{C}$	Linear fit	$Y = 1270 + 0.51X$	$Y = 1241 - 0.14X$	1256±14.5	29
	$X = 0 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$	$Y = 1270$	$Y = 1241$		
Eutectic $\gamma+\gamma'$, $T_{Eut} / ^\circ\text{C}$	Linear fit	$Y = 1253 + 0.73X$	$Y = 1236 - 0.16X$	1245±8.5	17
	$X = 0 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$	$Y = 1253$	$Y = 1236$		
Secondary γ' , $T_{\gamma'} / ^\circ\text{C}$	Linear fit	-	$Y = 1164 - 0.39X$	-	-
	$X = 0 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$	-	$Y = 1164$		

*Y is temperature (°C), X is heating or cooling rate (°C/min)

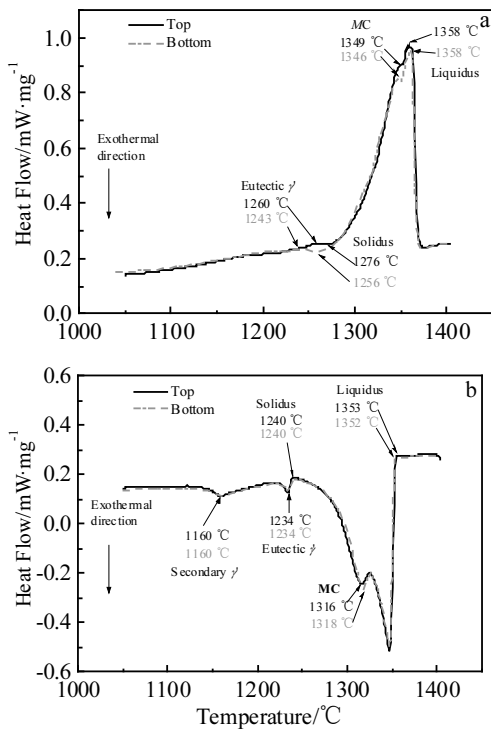


图 4 定向凝固 DZ22 试棒顶端和底端取样的 DSC 曲线
 Fig.4 DSC curves of samples cut from top and bottom of the same DS DZ22 testing bar: (a) heating and (b) cooling

4b)。这并不是测量误差造成的，而是试棒顶端和底端的显微偏析造成的组织差异使得加热过程相变温度产生差异，而结果表明这个差异在低温段更为显著，如 $\gamma+\gamma'$ 共晶溶解温度。DZ22 合金的不同取样部位的铸态显微组织如图 5 所示。可以看出，底端取样的试样因为冷却速度较快其枝晶间距明显小于顶端（图 5a, 5b），而底端试样的偏析倾向也较低，因此 $\gamma+\gamma'$ 共晶和 Ni_3Hf 低熔点相的数量和尺寸也明显小于顶端取样（图 5c, 5d），所以，加热时溶解更容易。因此，同样成分的合金加热过程实际相变温度与取样部位的显微偏析和实际的组织状态是密切相关的。

值得注意的是，当成分相同组织状态不同的合金（顶端、底端试样）一旦熔化至完全液态，再重新凝固的过程中，其状态已基本趋于一致，故即便取样部位不同但冷却 DSC 曲线也能高度重合（图 4b）。同种材料由于状态差异造成 DTA 或者 DSC 曲线的差异在粉末高温合金中已有报道，粉末 Rene95 和铸造块体 Rene95 的 DTA 曲线有明显差异^[21]。对 γ' 强化铸造镍基高温合金，由于凝固偏析的影响，枝晶干和枝晶间区的 γ' 相量和尺寸均差异很大，其加热溶解温度范围可能在 30~50 °C 之间，因此 DSC 曲线上只能得到一个漫散的峰，很难在加热 DSC 曲线上得到尖锐的 γ' 溶解峰，如图 2a。当合金经充分固溶处理空冷后，由于充分均匀化效应使

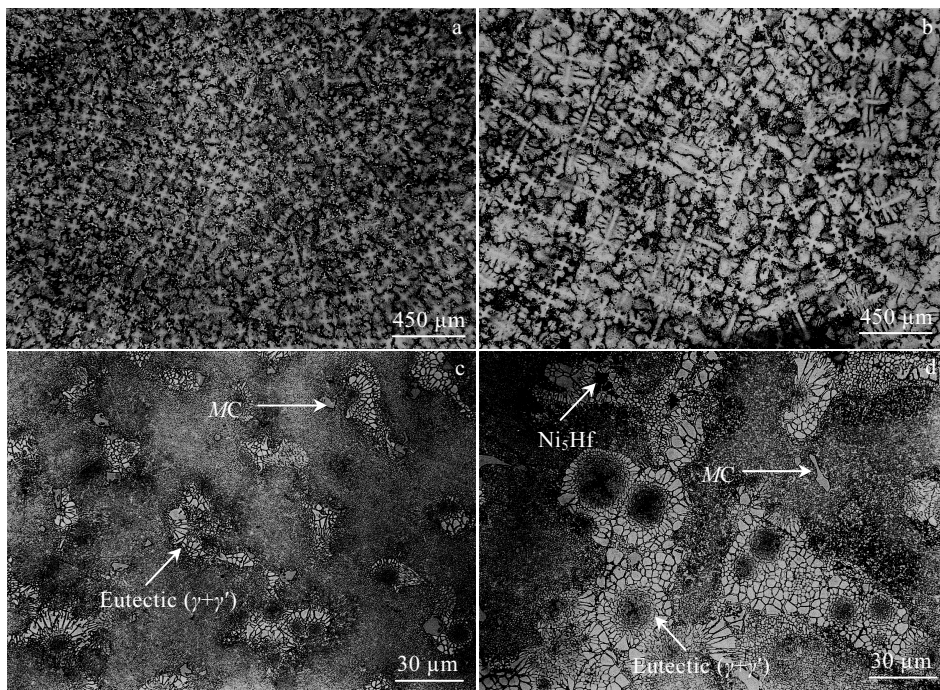


图 5 DZ22 定向凝固试棒不同取样部位的显微组织

Fig.5 As-cast microstructures of directionally solidified DZ22 alloys with different sampling positions: (a,c) bottom of the test bar (fine dendrites and eutectic); (b, d) top of the test bar (coarser dendrites and eutectic)

得 γ' 相的分布和尺寸更加均匀, 从而可在加热 DTA 曲线上获得准确的 γ' 溶解温度^[22]。因此, 一条 DSC 曲线只代表所选试验参数条件下对某种材料特定组织状态下的试验结果。对铸造高温合金而言, 只有在枝晶间距相近的状态下其加热 DSC 试验结果才具有比较意义; 对于同一成分的粉末或变形高温合金, 也只有在组织状态相近的情况下 DSC 数据才具有可比性。

本部分研究结果在实际工程应用上的意义在于针对成分相同而组织状态差异却较大的高温合金部件 (如截面尺寸差异大的复杂大型结构铸件、工业燃气涡轮大尺寸叶片的叶尖与榫头或具有双重组织的双性能粉末涡轮盘等), 热处理温度选择要充分考虑不同部位的显微组织差异导致的相变温度差异, 例如同一个部件不同部位的初熔温度 (共晶 γ' 等低熔点相) 差异可能达到 20 °C 甚至更大, 而合金手册中相变温度往往只是一个温度点, 因此在工艺参数实际控制中, 以上因素都是应特别注意的。

3 结 论

1) DSC 加热曲线随着升、降温速率的升高向高温方向偏移, 冷却曲线则向低温方向偏移。峰的高度随着升、降温速率的升高而增大。

2) 除液相线外, 采用单一升温或者降温曲线外推法获得平衡态相变温度的方法结果存在一定的差异, 而升、降温曲线中对应相变点温度的平均值较为一致, 是确定高温合金近平衡相变温度的有效方法。合金液相线温度可通过 DSC 冷却曲线偏离基线拐点、平均值法和外推法确定。

3) 定向凝固 DZ22 合金中取样部位对 DSC 加热曲线中低温段的 $\gamma+\gamma'$ 共晶和固相线温度结果产生明显影响, 对曲线高温段的液相线和 MC 碳化物溶解温度影响不大。这主要是合金相变时在较低温度段的显微偏析更严重造成的。由于不同取样部位的合金加热完全熔化后组织趋于一致, 再次凝固冷却过程中相变温度趋于一致, 因此取样部位对 DSC 冷却曲线无明显影响。

参考文献 References

[1] Sims C T, Stoloff N S, Hagel W C. *Superalloys II*[M]. New York: Wiley-Interscience, 1987
 [2] Reed R C. *The Superalloys: Fundamentals and Applications* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006:122
 [3] Pollock T M, Tin S. *Journal of Propulsion & Power*[J], 2006,

22: 361
 [4] Zheng Liang, Zhang Guoqing, Lee Tung L *et al. Mater Des*[J], 2014, 61: 61
 [5] Craig B. *Advanced Materials & Processes*[J], 2008, 5: 33
 [6] Zheng Yunrong(郑运荣), Cai Yulin(蔡玉林), Wang Luobao (王罗宝). *Acta Metall Sinica* (金属学报)[J], 1983, 19(3): 30
 [7] Feng Q, Nandy T K, Tin S *et al. Acta Mater*[J], 2003, 51: 269
 [8] Bai Guanghai(柏广海), Hu Rui(胡锐), Li jinshan(李金山) *et al. Rare Met Mater Eng*(稀有金属材料与工程) [J], 2011, 40(10): 1737
 [9] Jiao Sha(焦莎), Zhang Jun(张军), Jin Tao(金涛) *et al. Rare Met Mater Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(5): 1028
 [10] Zhou Wei(周伟), Liu Lin(刘林), Jie Ziqi(介子奇) *et al. Rare Met Mater Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3082
 [11] Luo Yinping(罗银屏), Zhou Yizhou(周亦胄), Liu Jinlai(刘金来). *Acta Metall Sin* (金属学报)[J], 2014, 50(9): 1025
 [12] Kearsey R M, Beddoes J C, Jaasalu K M *et al. Superalloys 2004*[C], Warrendal: TMS, 2004: 801
 [13] Zheng Yunrong(郑运荣), Chen Hong(陈红). *J Mater Eng* (材料工程)[J], 1985(1): 12
 [14] Zheng L, Gu C, Zheng Y. *Scripta Mater*[J], 2004, 50: 435
 [15] Zheng Liang(郑亮), Xiao Chengbo(肖程波), Tang Dingzhong(唐定中) *et al. Rare Met Mater Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(9): 1539
 [16] Zheng Liang, Xiao Chengbo, Zhang Guoqing *et al. J Alloy Compd*[J], 2012, 527: 176
 [17] Zheng Liang(郑亮), Xiao Chengbo(肖程波), Zhang Guoqing(张国庆) *et al. Rare Met Mater Eng*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1457
 [18] Shi Zhaoxia, Dong Jianxin, Zhang Maicang *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 571: 168
 [19] Li Gong, Chen Bo, Du Zhanhui *et al. J Mater Sci Tech*[J], <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmst.2016.11.009>
 [20] Chen Rongzhang, Wang Luobao, Wang Yuping. *Chin J Met Sci Tech*[J], 1992, 8(8): 89
 [21] Boesch W J, Maurer G E. *Proc of the 11th NATAs Conf* [C]. Louisiana: NATAS, 1981, vol I: 65
 [22] Shi Qianying, Ding Xuanfei, Wang Meiling *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2014, 45: 1833

Influencing Factors on Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis of Superalloy: Heating/Cooling Rate and Sampling Position

Zheng Liang, Xu Wenyong, Liu Na, Liu Yang, Li Zhou, Xiao Chengbo, Zhang Guoqing

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory,

Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: The differential scanning calorimetry (DSC) tests with different heating/cooling rates in the range of 5~40 °C/min were performed on a directionally solidified (DS) Ni-base superalloy DZ22. The near equilibrium transformation temperatures (zero-heating/cooling rate) of the alloy were obtained by linear extrapolating the different heating/cooling rates or averaging specific peak temperatures of both heating and cooling DSC curves. The DSC tests with 10 °C/min heating/cooling rate were carried out on samples cut from different positions of DS testing bar. The results indicate that the heating and cooling rate has effect on the DSC results, including the phase transformation temperatures of liquidus, *MC* carbides, solidus, eutectic $\gamma+\gamma'$ and secondary γ' . As the heating and cooling rate increases, the peak of transformation temperature on the heating DSC curve shifts to high temperature direction, whereas the cooling curve tends to deviate to lower temperature. The peak height increases with the heating/cooling rate increasing. However, the average values of heating and cooling curves corresponding to the phase transformation temperature points are consistent. Except liquidus, the equilibrium transformation temperatures of alloy acquired by linear extrapolating the different heating/cooling rates will result in some differences for the result, whereas to average specific peak temperature of both heating and cooling DSC curves is an effective method to determine the near equilibrium phase transformation temperatures of superalloys. In addition, the sampling position also has obvious effect on the eutectic $\gamma+\gamma'$ dissolving and solidus temperatures of heating DSC curve in relatively low temperature range. There is a 17 °C and 20 °C gap for eutectic and solidus temperatures, respectively between samples cut from the top and bottom part of the same directionally solidified test bar due to the micro-segregation and microstructure difference. However, this difference is absent in liquidus and *MC* carbides dissolving temperatures in high temperature range. Upon cooling, the sampling position has minor effect on phase transformation temperature of DSC curve because the similar microstructure of the different sampling parts of the alloy formed in the following solidification cooling process after heating to a full liquid state and phase transformation temperature tends to be consistent. For a superalloy with the same composition, the DSC test results are only meaningful as the microstructure of the sample is similar.

Key words: Ni-base superalloy; DSC; heating/cooling rate; sampling position; DZ22; phase transformation; microstructure

Corresponding author: Zheng Liang, Ph. D., Senior Engineer, Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory, Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, P. R. China, Tel: 0086-10-62498268, E-mail: liang_zheng@126.com