

高温合金差示扫描量热分析 (DSC) 的影响因素研究: 合金状态和升/降温速率

郑亮, 刘玉峰, 刘杨, 王悦, 张轶波, 刘娜,
许文勇, 袁华, 李周, 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: 对固溶强化型镍基高温合金 (625 合金) 进行升、降温差示扫描量热分析 (DSC) 试验, 研究了同一合金不同状态 (粉末态、热等静压态和铸态) 以及升/降温速率 (5~10 °C/min) 对相变温度的影响。采用场发射扫描电镜 (FESEM)、电子探针 (EPMA) 对不同状态 625 合金的微观组织和元素分布进行表征。结果表明: (1) 铸态比粉末态合金的枝晶间距大 2 个数量级, 而热等静压态合金为无枝晶偏析的细等轴晶结构。(2) 升/降温速率对 DSC 曲线中加热时开始熔化温度 (等于固溶强化型合金的初熔温度) 和冷却时开始凝固温度 (偏离基线的拐点) 无影响, 但对合金加热时熔化结束、冷却时大量凝固析出温度 (峰位) 和终凝温度 (拐点) 有明显影响。采用加热、冷却曲线相应相变温度平均值的方法可减少 DSC 试验和样品条件的影响, 获得相对固定且更具可比性的合金相变温度。(3) 合金状态对初熔温度和 DSC 加热曲线固相线附近的圆弧段有明显影响。根据 DSC 加热曲线固相线附近的圆弧大小可以判断合金的偏析倾向, 弱偏析倾向的粉末态和热等静压态 625 合金 DSC 加热曲线固相线附近拐点尖锐, 表现为合金开始熔化温度 (偏离基线的拐点) 与名义固相线温度 (切线交点) 差异很小, 分别仅为 5 和 6 °C; 偏析倾向较大的铸态 625 合金的 DSC 加热曲线中固相线附近为较大圆弧, 开始熔化温度与名义固相线温度差异可达 52 °C。铸态 625 合金的初熔温度比热等静压态和粉末态分别低 45 和 40 °C, 在实际热处理和热等静压等热工艺参数选择时应注意圆弧段较大的合金降低初熔温度的影响。在所有 DSC 冷却曲线中, 由于完全熔化重新凝固消除了合金原始显微组织特征, 不同状态 625 合金固相线附近曲线形态相似, 均为较大的圆弧。

关键词: 镍基高温合金; 625 合金; DSC; 粉末; 热等静压; 铸态组织; 偏析

中图分类号: TG132.3⁺2; TG115.25

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)06-1944-10

当前, 镍基高温合金已应用于航空发动机和工业燃气轮机、核电、等温锻模、化工以及海底油气开采等多个领域^[1-6]。高温合金通常含有 10 个以上的元素, 相组成较复杂。差热分析 (DTA) 和差示扫描量热分析 (DSC) 是应用于金属凝固过程和相变研究最常见的表征手段。目前, 在高温合金相变研究中 DTA 和 DSC 多被广泛采用^[7-15]。特别是在进行新合金研究时, 为确定合金凝固过程相变温度以及相析出顺序, 还需 DSC 和等温凝固淬火 (ISQ) 或定向凝固淬火 (DSQ) 结合的方法^[16-24]。首先用 DSC 曲线确定相变温度范围, 再在相变温度附近进行等温凝固试验和显微组织观察以最终确定相的种类和析出顺序。

在合金手册或文献中有时会出现同一牌号的合金

相变温度却存在差异, 这可能是由于 DSC 试验条件差异所导致。为了使同种合金的相变温度值具有可比性, 需要尽量减小 DSC 试验条件的影响从而使测定的相变温度值相对固定。以往研究中有采用 DSC 加热曲线线性外推法^[10]或加热、冷却曲线平均值法以确定合金相变温度^[25]。近期研究表明, 采用 5~40 °C/min 加热、冷却速度条件下的 DSC 曲线特征峰或拐点取平均值的方法确定定向凝固铸造镍基高温合金相变温度值相对固定, 而线性外推法除确定液相线温度外都存在一定的差异。此外, 还发现取样部位不同导致合金显微组织差异也会影响合金升温过程的相变温度, 在热处理等工艺参数选择时应特别注意^[26]。

镍基高温合金的制备和部件成形往往需要经历很

收稿日期: 2018-11-22

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0701404); 国家科技支撑计划 (2015BAE03B01); 国家自然科学基金 (51304177); 国家国际科技合作专项 (2012DFA50240); 装发预研重点实验室基金 (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

长的热工艺流程。以热等静压高温合金为例, 通常要经历母合金熔炼(熔化、凝固)、雾化制粉(重熔、雾化、快速凝固)、热等静压固结成形(烧结)以及热处理(均匀化与固态相变)等工序, 因此确定不同状态的合金在不同加热、冷却条件下的相变温度对热工艺参数的选择以及部件的组织控制和服役性能至关重要。在DSC试验过程中, 加热、冷却曲线就应分开考虑, 以分别确定工艺过程的加热、冷却阶段不同的相变温度。另外, 合金从母合金、制粉到最终固结成形会经历不同的热工艺历史, 因此研究同一合金不同组织状态下的相变温度差异对制定热加工工艺也具有实际意义。

以往针对 γ 沉淀强化型镍基高温合金的DSC研究较多^[7-17,19-24], 而对固溶强化型高温合金的关注相对较少, 固溶强化型高温合金通常不含共晶 γ' 或 $\text{Ni}_3(\text{Hf}, \text{Zr})$ 等低熔点相, 因此与 γ 沉淀强化型合金在DSC曲线上存在较大差异。625合金是一种应用广泛的固溶强化型镍基合金, 合金以Cr、Mo和Nb作为主要强化元素, 最高使用温度为950℃。合金具有良好的抗拉强度和抗疲劳性能, 且加工和焊接工艺性能良好, 在海洋环境下具有极优的耐腐蚀、抗点蚀和抗应力腐蚀性能是该合金的重要特征^[27,28]。目前, 625合金的铸造、变形和粉末冶金3种状态均有应用。本项目组同期开展了粉末粒度对DSC相变温度的影响的研究^[29], 本研究主要关注固溶强化型625高温合金不同状态(粉末态、热等静压态和铸态)以及加热/冷却速度对合金DSC试验相变温度的影响。

1 实验

差示扫描量热分析(DSC)试样取自真空感应熔炼的625合金, 合金重熔并经过氩气雾化制备成合金粉末, 合金粉未经包套和热等静压(HIP)固结成形, 制成致密块体合金, 不同状态625合金的分析成分如表1所示。625合金粉末经机械振动筛分出<37、45~53、75~105、105~150、150~355 μm 共5个粒度段的粉末用于DSC试验。热等静压态和铸态2种块体态的625合金中分别切取 $\Phi 3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 试样, 试样的上下表面以及圆周边面均磨光完全露出金属光泽, 然后用乙醇和超声波清洗表面, 用于DSC试验。粉末态和块体材料

625合金的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。

采用FEI NanoSEM450场发射扫描电镜观察不同状态合金的显微组织, 采用JEOL JXA8100电子探针热等静压态的625合金分别进行元素面扫描, 确定合金的元素分布特征, 对比研究合金的显微组织特征与DSC结果的关系。

热等静压态和铸态625合金升温、降温速度分别选取5、10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, 并记录升温 and 冷却曲线, 确定不同升、降温速率对固溶强化型合金相变温度的影响。为使合金相变温度更具可比性, 采用升、降温曲线取平均值法确定625合金的近平衡相变温度。同时也对比考察了不同合金状态(粉末、热等静压、铸态)的影响, 以确定实际工艺状态的相变温度。

2 实验结果

2.1 625合金粉末的显微组织和DSC试验结果

不同粒度625合金原始粉末的显微组织和DSC结果详见文献^[29]。625合金粉末为典型的细树枝晶结构(图1), 偏析被限制在较小的尺度范围内, 不同粒度粉末的枝晶间距在2~10 μm 范围。经同步辐射XRD检测未发现粉末中存在除 γ 基体外的其它微量相。不同粒度625合金粉末的DSC结果差异不大。

2.2 热等静压态625合金的显微组织

经热等静压固结成形的625合金显微组织如图2所示。可以看到, 经热等静压处理后合金粉末的原始特征包括原始颗粒边界和树枝晶结构已完全消失, 形成了致密的块体合金, 其组织为细等轴晶组织, 平均晶粒尺寸为14.5 μm , 仔细观察还可看到晶粒内部存在一定数量的孪晶(图2a)。对合金晶界区域采用场发射扫描电镜进一步放大观察, 晶界平直, 多呈120 $^\circ$ 角, 未发现晶界析出相(图2b)。对热等静压后的625合金进行电子探针面扫描, 确定元素的分布特征, 结果如图3所示。镍基高温合金经氩气雾化制粉、3D打印成形或较低温度热等静压后^[29-31], 多形成或仍然保持细树枝晶的结构。与625合金粉末不同的是, 热等静压后625合金消除了原始的枝晶偏析, 同时在新形成的等轴晶粒内元素分布均匀, 未发现明显的偏析。

表1 DSC试验用625镍基合金的分析成分

Table 1 Analyzed composition of 625 alloy for DSC test ($\omega/\%$)

No.	State	C	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	Ni
1	Powder	<0.002	21.14	8.94	3.66	<0.02	<0.01	Bal.
2	HIPed	<0.005	21.20	8.96	3.28	<0.20	<0.20	Bal.
3	As-cast	0.02	21.67	8.93	3.68	<0.2	<0.1	Bal.

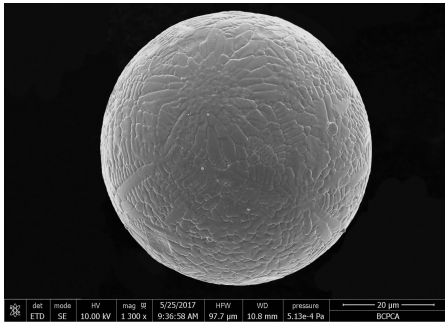


图 1 625 镍基合金粉末的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of 625 alloy powder

2.3 加热、冷却速率对热等静压态 625 合金 DSC 结果的影响

对热等静压固结成形的 625 合金分别采用 5、10 °C/min 升温 and 降温速率进行 DSC 试验，获得的 DSC 曲线如图 4 所示。可以看到，升/降温速度变化明显影响 DSC 升、降温曲线的特征峰位置。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，合金升温过程液相线温度（峰位，熔化结束）从 1381 °C 升高到 1385 °C，并且峰的高度也随之升高，变得尖锐（图 4a）。而合金加热过程的基体开始熔化温度（偏离基线的拐点，均为 1330 °C）和名义固相线温度（切线交点，1335~1336 °C）相差不大。相反，随着降温速率增大，

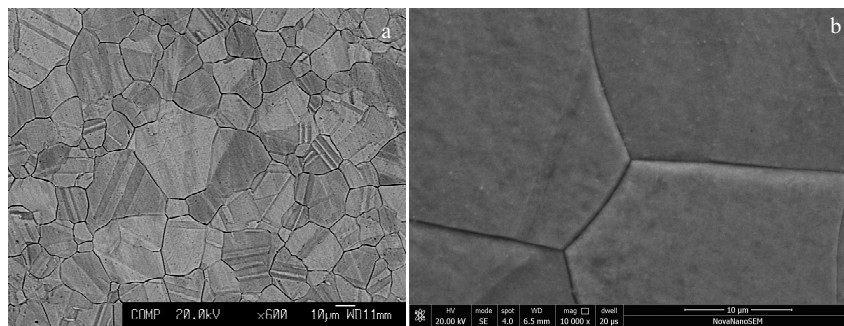


图 2 热等静压态 625 合金的显微组织

Fig.2 Microstructures of HIPed 625 alloy: (a) equiaxed fine grain and (b) grain boundary

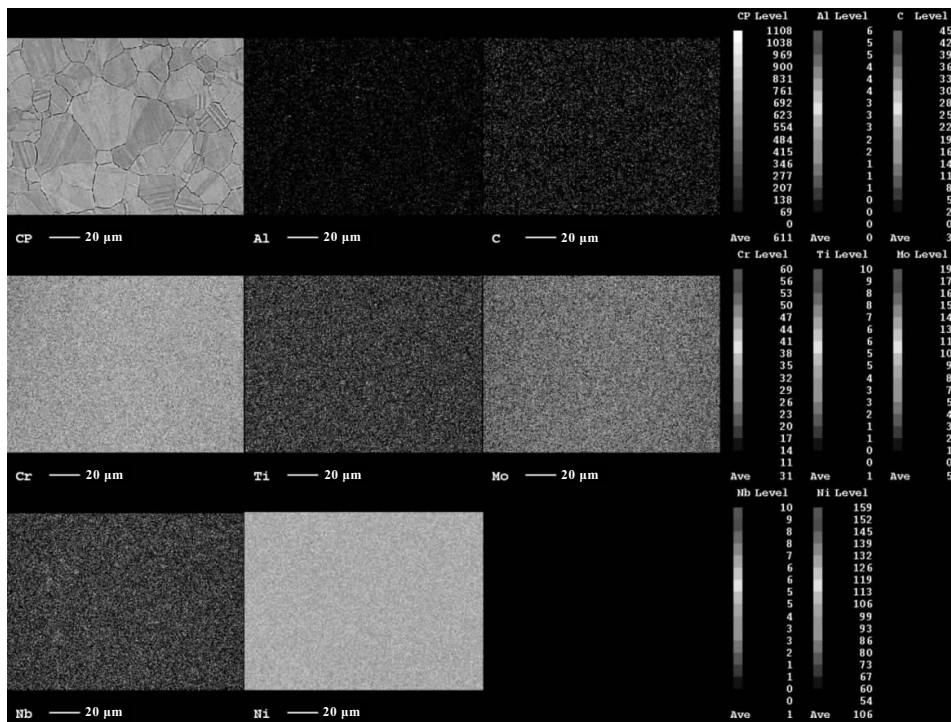


图 3 热等静压态 625 合金的元素面分布图（电子探针）

Fig.3 Elemental mapping of HIPed 625 alloy (EPMA)

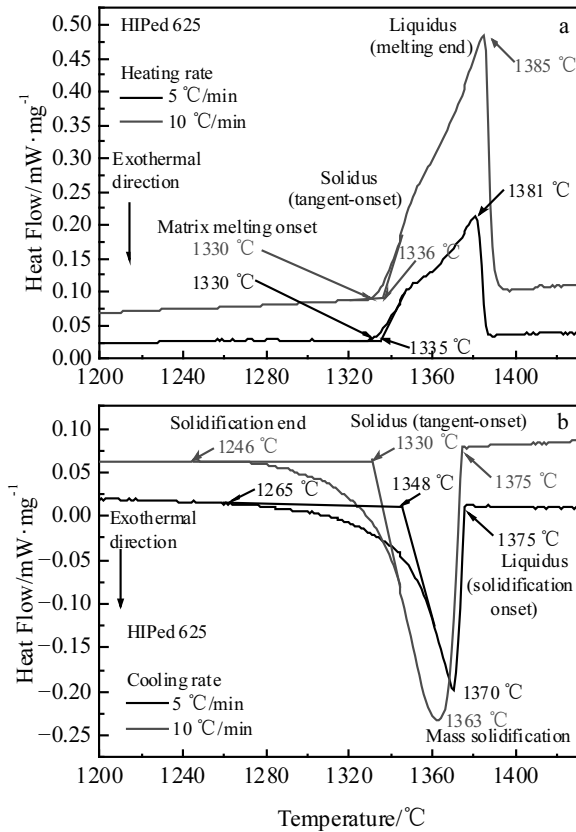


图 4 热等静压态 625 合金的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of HIPed 625 alloy with different heating/cooling rates: (a) heating and (b) cooling

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 4b）。值得注意的是，固溶强化型 625 合

金冷却过程液相线温度均为 1375 °C（开始凝固温度，偏离基线的拐点），不随冷却速度的变化而改变。但接下来代表大量凝固析出的峰位随冷却速度变化较大（1363~1370 °C）。这与 γ 沉淀强化型铸造镍基高温合金的规律一致^[26]。合金冷却过程的名义固相线（1330~1348 °C）和凝固终止温度（1246~1265 °C）差距较大，冷却速度的影响明显。可以看到，热等静压态与粉末态 625 合金^[29]虽然组织状态不同，但加热、冷却曲线呈现相似的趋势，即加热曲线固相线拐点区比较尖锐，而冷却曲线对应区域是一较大的圆弧，这一特点与粉末以及热等静压合金的低偏析特性相关。

热等静压态 625 合金 DSC 曲线的相变温度汇总于表 2。将不同加热、冷却速度的 DSC 曲线对应的液相线温度取平均值作为合金近似平衡的相变温度。可以看到，加热/冷却曲线峰位平均值与冷却曲线拐点液相线温度相近，均在 1374~1376 °C 范围内。而不同冷速下平均固相线温度相差较大，在 1332~1342 °C 范围，固相线由于冷却曲线在拐点区出现较大的圆弧。

2.4 铸态 625 合金的显微组织

铸态 625 合金的显微组织如图 5 所示。与平直晶界细等轴晶组织的热等静压态合金不同，铸态 625 合金的晶界为弯曲波浪状，晶粒平均直径为 765 μm ，远大于热等静压态合金晶粒直径（14.5 μm ）。仔细观察还可在晶粒内部观察到树枝晶结构，在一个晶粒尺度内横跨 4~5 个树枝晶，枝晶间距为 188 μm ，比 625 合金粉末枝晶间距（2~10 μm ）^[29]高 2 个数量级。合金平均枝晶间距大，往往意味着合金存在更重的偏析。

表 2 热等静压态 625 合金的相变温度（5 和 10 °C/min 升、降温速率下 DSC 试验测得）

Table 2 Phase transformation temperatures of HIPed 625 alloy measured by DSC at heating/cooling rate of 5 and 10 °C/min				
Heat, cooling rate/°C·min ⁻¹	Phase transformation temperature	Heating	Cooling	Mean value
5	Liquidus (melting end/ mass solidification), T_L /°C	1381	1370	1376
	Liquidus, T_L /°C	-	1375	1375
	Solidus (tangent-onset), T_S /°C	1335	1348	1342
	Matrix melting, T_{MM} /°C	1330	-	-
	Solidification end, T_{SE} /°C	-	1265	-
10	Liquidus (melting end/ mass solidification), T_L /°C	1385	1363	1374
	Liquidus, T_L /°C	-	1375	1375
	Solidus (tangent-onset), T_S /°C	1336	1330	1332
	Matrix melting, T_{MM} /°C	1330	-	-
	Solidification end, T_{SE} /°C	-	1246	-

Note: the end of solidification temperatures from cooling curves are reference value

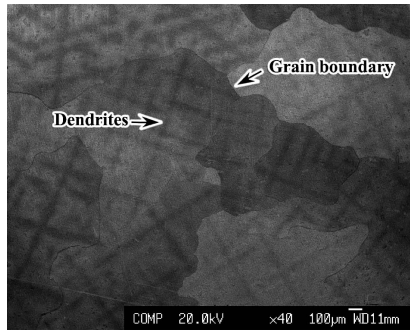


图 5 铸态 625 合金的显微组织

Fig.5 Microstructure of as-cast 625 alloy

2.5 加热、冷却速率对铸态 625 合金 DSC 结果的影响

对铸态的 625 合金分别进行 5、10 °C/min 升温 and 降温 DSC 试验, 对比结果如图 6 所示。可以看到, 升/降温速率对铸态 625 合金 DSC 曲线的影响趋势与热等静压态 625 合金一致, 即随着升/降温速率的增大, 升/降温曲线中的特征峰分别向高温和低温方向偏移。随着升温速度的升高, 625 合金的液相线温度 (峰位, 熔化终止温度) 从 1375 °C 升高到 1379 °C, 名义固相线温度 (切线交点) 从 1333 °C 升高到 1337 °C。与热等静压态合金趋势一样, 合金加热过程的基体开始熔化温度 (偏离基线的拐点) 不变, 均为 1285 °C (图 6a)。可以看到, 开始熔化温度相对名义固相线温度差异较大 (最大可达 52 °C), 表现在 DSC 升温曲线上为一较大的圆弧, 这一特征与粉末态^[29]和热等静压态 625 合金有所不同。对于冷却过程, 合金液相线 (开始凝固温度, 偏离基线的拐点) 均为 1371 °C (图 6b)。接下来代表大量凝固析出的峰位随冷却速度变化而变

化(1362~1366 °C), 而冷却过程合金的名义固相线(切线交点, 1330~1340 °C)与凝固终止温度(回复基线拐点 1240~1250 °C)之间的差异也较大(可达 90 °C), 此处与加热曲线类似, 固相线拐点附近均为一较大的圆弧。

铸态 625 合金 DSC 曲线的相变温度汇总于表 3。将不同加热、冷却速度的 DSC 曲线对应的液相线温度取平均值作为合金近似平衡的相变温度, 可以看到, 加热、冷却曲线峰位平均值法与冷却曲线拐点法测得液相线温度均为 1371 °C, 名义固相线温度平均值在 1334~1336 °C 范围。

2.6 合金状态对 DSC 结果的影响

将粉末态、热等静压态和铸态 625 合金的 DSC 加热和冷却曲线汇总于图 7。粉末态 DSC 曲线由 5 个粒度段粉末的 DSC 数据^[29]平均值绘得, 加热/冷却速率同为 10 °C/min 便于对比, 各个状态合金的相变温度汇总于表 4。合金样品不同的状态明显影响 DSC 曲线的形态, 这与合金的偏析倾向密切相关。

在 DSC 升温曲线中, 块体试样(热等静压和铸态)的 625 合金较粉末态试样的 DSC 升温曲线基线更接近水平, 且在固、液两相区内斜坡段更为光滑(图 7a)。值得注意的是, 在固相线温度附近低偏析倾向的粉末态和热等静压态 625 合金均为一尖锐拐点, 而铸态 625 合金为一较大的圆弧。表现在升温过程相变温度上即为粉末态和热等静压态 625 合金的熔化开始温度与名义固相线温度接近(5~6 °C 温度差), 而铸态 625 合金此处温度差较大, 达 52 °C (表 4)。对于合金升温过程开始熔化温度, 铸态 625 合金最低, 较粉末态和热等静压态低 40~45 °C。而对于熔化终止温度, 热等静压态最高(1385 °C), 粉末态和铸态合金非常接近(分别为 1378 和 1379 °C)。625 合金原始粉末存在枝晶

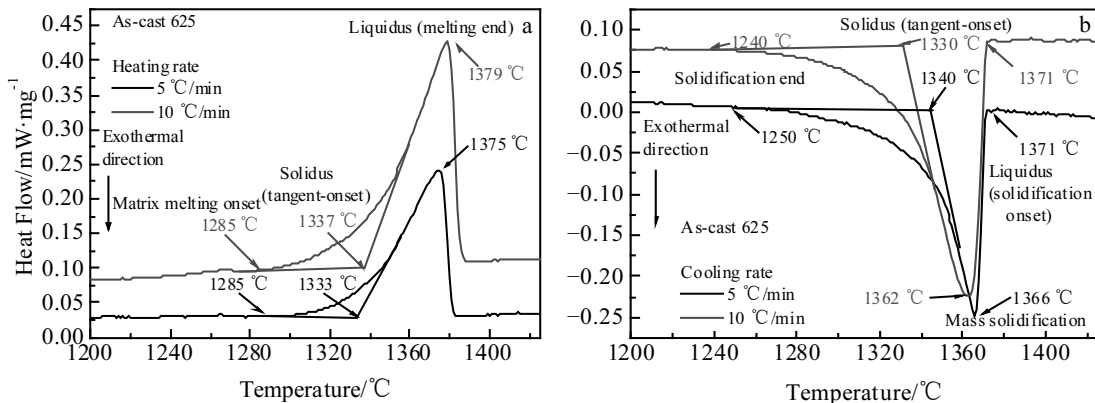


图 6 铸态 625 合金的 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of as-cast 625 alloy with different heating/cooling rates: (a) heating and (b) cooling

表 3 铸态 625 合金的相变温度 (5 和 10 °C/min 升/降温速率下 DSC 试验测得)

Table 3 Phase transformation temperatures of as-cast 625 alloy measured by DSC at heating/cooling rate of 5 and 10 °C/min

Heat, cooling rate/°C·min ⁻¹	Phase transformation temperature	Heating	Cooling	Mean value
5	Liquidus (melting end/ mass solidification), T_L /°C	1375	1366	1371
	Liquidus, T_L /°C	-	1371	1371
	Solidus (tangent-onset), T_S /°C	1333	1340	1336
	Matrix melting, T_{MM} /°C	1285	-	-
	Solidification end, T_{SE} /°C	-	1250	-
10	Liquidus (melting end/ mass solidification), T_L /°C	1379	1362	1371
	Liquidus, T_L /°C	-	1371	1371
	Solidus (tangent-onset), T_S /°C	1337	1330	1334
	Matrix melting, T_{MM} /°C	1285	-	-
	Solidification end, T_{SE} /°C	-	1240	-

Note: the end of solidification temperatures from cooling curves are reference value

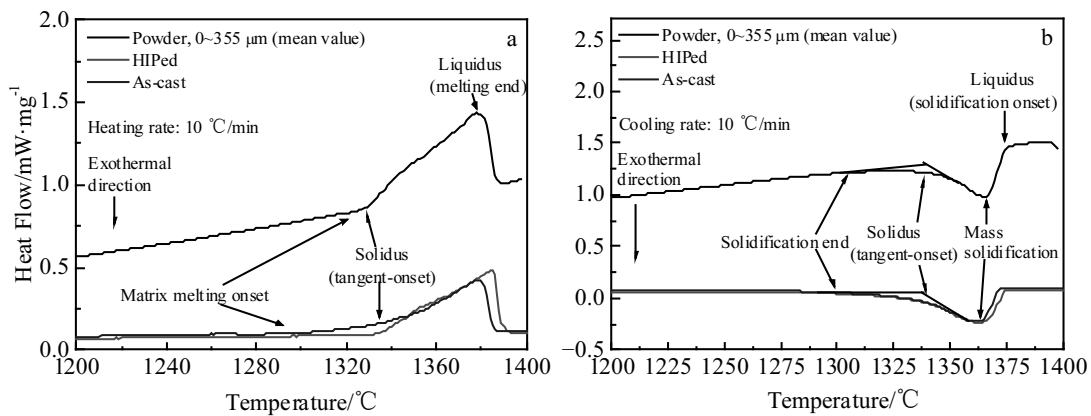


图 7 不同状态 625 合金的 DSC 曲线

Fig.7 DSC curves of 625 alloy in powder, HIPed and as-cast state: (a) heating and (b) cooling

偏析, 但被限制在几微米的范围内, 因此偏析程度较轻: 热等静压固结态 625 合金为细等轴晶结构, 未发现晶内枝晶偏析; 铸态 625 合金晶内存在较明显枝晶偏析, 枝晶间距较粉末高 1~2 个数量级, 偏析程度较大。以上 3 种组织状态差异造成 DSC 曲线加热曲线固相线附近的形态差异。

不同状态的 625 合金 DSC 冷却曲线如图 7b。由于加热到液相线温度以上, 消除了合金热历史重新自由凝固, 缓慢冷却条件造成较大的偏析, 无论是粉末、热等静压还是铸态的 625 合金 DSC 曲线均呈现相似的规律, 即固相线温度附近拐点均为一较大的圆弧, 它们的名义固相线温度与凝固终止温度差也较大, 最大可差 90 °C (铸态)。

采用加热和冷却曲线特征峰对应温度平均值的方法

确定 625 合金近平衡态相变温度, 结果如表 4 所示。平均值法测得各个状态的 625 合金液相线 (1371~1374 °C) 和固相线 (1332~1334 °C) 温度接近, 温度波动在 2~3 °C。可以看出, 采用 DSC 加热/冷却曲线平均值的方法可以减少试验参数和样品状态的影响, 进而获得具有一定可比性的相对固定的合金相变温度值。而对于合金制备实际工艺过程, 应分别考虑试验条件对加热和冷却过程的影响, 如热处理升温过程应关注 DSC 加热曲线相变温度, 而铸造凝固冷却过程则考虑冷却曲线相变温度。

3 分析与讨论

在 DSC 曲线标注时, 除了简单的固、液相线的标定 (solidus, liquidus), 最好同时标注出具有实际物理

表 4 粉末、热等静压和铸态 625 合金的相变温度 (10 °C/min 加热、冷却速度下 DSC 试验测得)
 Table 4 Phase transformation temperatures of 625 alloys in powder, HIPed and as-cast state measured by DSC at heating/cooling rate of 10 °C/min

Sample state	Phase transformation temperature	Heating	Cooling	Mean value
Powder (0~355 μm)	Liquidus (melting end/mass solidification), $T_L/^\circ\text{C}$	1378	1365	1372
	Liquidus, $T_L/^\circ\text{C}$	-	1374	1374
	Solidus (tangent-onset), $T_S/^\circ\text{C}$	1329	1336	1333
	Matrix melting, $T_{MM}/^\circ\text{C}$	1325	-	-
	Solidification end, $T_{SE}/^\circ\text{C}$	-	1276	-
HIPed 625	Liquidus (melting end/ mass solidification), $T_L/^\circ\text{C}$	1385	1363	1374
	Liquidus, $T_L/^\circ\text{C}$	-	1375	1375
	Solidus (tangent-onset), $T_S/^\circ\text{C}$	1336	1330	1332
	Matrix melting, $T_{MM}/^\circ\text{C}$	1330	-	-
	Solidification end, $T_{SE}/^\circ\text{C}$	-	1246	-
As-cast 625	Liquidus (melting end/ mass solidification), $T_L/^\circ\text{C}$	1379	1362	1371
	Liquidus, $T_L/^\circ\text{C}$	-	1371	1371
	Solidus (tangent-onset), $T_S/^\circ\text{C}$	1337	1330	1334
	Matrix melting, $T_{MM}/^\circ\text{C}$	1285	-	-
	Solidification end, $T_{SE}/^\circ\text{C}$	-	1240	-

意义的初熔 (incipient melting) 温度、基体开始熔化 (onset of matrix melting) 温度、熔化终止 (melting end) 温度、开始凝固 (onset of solidification) 温度、大量凝固析出 (mass solidification) 温度、基体凝固终止 (matrix solidification end) 温度和合金终凝 (solidification end) 温度。固溶强化型与 γ 沉淀强化型镍基高温合金在 DSC 曲线上存在一定的差异, 主要体现在固相线 (包括开始熔化和凝固结束) 温度的标定上。固溶强化型合金通常不含共晶或其它低熔点相, 对于 DSC 升温过程, 其基体开始熔化 (onset of matrix melting) 温度与合金初熔 (incipient melting) 温度通常相同, 而对于 γ 沉淀强化型镍基高温合金此两点并不重合, 在基体熔化前还会有低熔点相熔化 (如共晶 γ' 、 Ni_3Hf 等), 有时可能存在较大的温度差。对于降温过程, 固溶强化型合金的基体凝固终止 (γ matrix solidification end) 温度也与整个合金的凝固终止 (solidification end) 温度基本一致。

合金样品的初始组织状态会对 DSC 曲线的形态产生明显影响, 直接表现为加热曲线中固相线温度附近的圆弧大小 (图 7a), 反映在合金开始熔化温度上 (偏离基线拐点) 和名义固相线 (切线交点) 的温度差上 (表 5)。由于样品的偏析程度不同, 无论采用拐点法还是切线法获得的固相线温度都会存在差异。相

反, 液相线温度受偏析影响小, 因为先凝固的 70% (体积分) 枝晶成分变化幅度不大, 这也是通常报道中高温合金固相线温度较液相线差异大的原因之一。从本研究结果可知, 偏析倾向较大的铸态 625 合金 DSC 升温曲线固相线附近圆弧远大于偏析倾向较小的粉末态和热等静压态合金, 因此根据 DSC 加热曲线固相线附近的圆弧大小可定性比较合金试样的显微偏析程度 (枝晶间距), 在此区域做定量分析具有实际工程意义 (表 5)。可以看到, 粉末态 625 合金的枝晶间距为 2~10 μm , 而热等静压态合金晶粒直径为 14.5 μm , 无枝晶偏析, 即使存在一定偏析也被限制在很小的尺度范围内, 因此开始熔化温度到名义固相线的温度差分别仅为 4 和 6 $^\circ\text{C}$, DSC 曲线表现为尖锐拐点。相反, 铸态 625 合金枝晶间距达到 188 μm , 偏析较为严重, 因此开始熔化温度到名义固相线的温差也达到 52 $^\circ\text{C}$, DSC 曲线表现为较大圆弧。各个状态的 625 合金经完全熔化和在 DSC 内以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷速重新凝固, 凝固速度较为缓慢, 偏析较为严重, 名义固相线温度和终凝温度差异在 60~90 $^\circ\text{C}$ 范围, DSC 曲线均为较大圆弧。可见组织状态决定了 DSC 曲线固相线附近的形状, 也间接体现了合金的偏析倾向。DSC 冷却曲线的圆弧区形状与加热时不同, 是由于 DSC 试样熔化后以较慢的速度冷却, 凝固产生特定的枝晶偏析与原始态不同 (粉

表5 不同状态 625 合金显微组织特征与 DSC 曲线固相线附近相变温度的关系 (升/降温速率: 10 °C/min)

Table 5 Relationship between phase transformation temperature near the solidus region of DSC curves and microstructural characteristics of 625 alloys in different states (heating/cooling rate 10 °C/min)

Sample state	Temperature and DSC curve shape	Heating	Cooling
Powder (0~355 μm) ^[29]	Solidus (tangent-onset), $T_S/^\circ\text{C}$	1329	1336
	Matrix melting, $T_{MM}/^\circ\text{C}$	1325	- Dendritic arm spacing 2~10 μm
	Solidification end, $T_{SE}/^\circ\text{C}$	-	1276
	$\Delta T/^\circ\text{C}$	4	60
	Radian near solidus region	Sharp	Large radian
HIPed	Solidus (tangent-onset), $T_S/^\circ\text{C}$	1336	1330
	Matrix melting, $T_{MM}/^\circ\text{C}$	1330	- Grain size 14.5 μm
	Solidification end, $T_{SE}/^\circ\text{C}$	-	1246
	$\Delta T/^\circ\text{C}$	6	84
	Radian near solidus region	Sharp	Large radian
As-cast	Solidus (tangent-onset), $T_S/^\circ\text{C}$	1337	1330
	Matrix melting, $T_{MM}/^\circ\text{C}$	1285	- Grain size 765 μm Dendritic arm spacing 188 μm
	Solidification end, $T_{SE}/^\circ\text{C}$	-	1240
	$\Delta T/^\circ\text{C}$	52	90
	Radian near solidus region	Large radian	Large radian

ΔT : the difference between nominal solidus and matrix melting temperature or nominal solidus and solidification end temperature

末态、热等静压态), 如果原始 DSC 加热试样的枝晶间距与 DSC 冷却凝固试样的枝晶间距相近(铸态), 则其 DSC 加热和冷却曲线的固相线附近圆弧区形状相近。因此, 合金的枝晶间距与固相线温度附近 DSC 曲线的形状密切相关。

在以往研究中, 专门针对 DSC 曲线固相线附近圆弧大小与高温合金偏析关系的文献少见报道。Shi 等人^[32]对比了铸态和充分固溶处理态的三代单晶高温合金 DSC 曲线, 结果表明, 充分固溶处理后几乎完全消除了枝晶偏析, 使 γ' 固溶温度范围大大缩小, 从而能更好显示 γ' 溶解峰。作者分析该文 DSC 曲线发现, 该单晶合金经充分固溶处理后固相线附近圆弧区跨度由原来的 25 °C 缩小至 4 °C, 但文中并未对 DSC 曲线圆弧跨度变化这一点进行强调。对单晶高温合金, 消除偏析的固溶态是合金的常用热处理状态, 而粉末合金经热等静压后也获得细等轴晶结构消除了枝晶偏析。显然, 对于同一成分的合金而言, 采用低偏析倾向的合金状态更有利于 DSC 试验数据的横向比较。

对于普通铸造镍基高温合金, Zhang 等人^[33]在研

究普通铸造高温合金 IN792 和 CM247 凝固行为时把 $(\gamma+\gamma')$ 共晶开始析出时的拐点温度作为固相线温度, 与文献[26]类似, 此时残余液相体积分数在 2%~5% 范围。对大多数高强型铸造镍基高温合金, 显微偏析通常很严重, $(\gamma+\gamma')$ 共晶与固相线临近, 交织在一起。偏离基线的拐点(基体开始熔化或终凝)位置对应的合金残余液相较少, 采用切线法(名义固相线)有时甚至于高出拐点(开始熔化或终凝) 50 °C, 通过等温凝固淬火验证试验可以测得名义固相线(切线法)附近残存液相体积分数实际超过 10%。由于手册和文献中报道的合金通常采用切线法确定固相线温度, 因此在应用此类数据作为热工艺参数选择时一定要注意此温度以下并不意味着合金处于完全固相, 不仅如此, 有时合金在此温度还存在相当多的液体。综上所述, 用拐点法定义合金固相线温度更具实际物理意义, 而切线法则更为通用, 便于合金横向比较。对于本研究中的固溶强化型镍基高温合金, 由于固相线附近没有低熔点相(如 Ni_3Hf 、 M_3B_2 、共晶 γ') 峰干扰, 因此采用切线交点的方法误差减小很多, 也便于横向比较。具体

标定 DSC 曲线到底采用切线法还是拐点法取决于对数据的应用要求, 贴近实际工艺状态往往采用拐点法, 便于数据横向比较则可采用切线交点法。

4 结 论

1) 粉末态和铸态 625 合金均为树枝晶组织, 铸态平均枝晶间距为 188 μm , 高出粉末态 (2~10 μm) 2 个数量级。热等静压态合金未显示出明显枝晶偏析, 是一种带孪晶的细等轴晶典型变形高温合金组织, 平均晶粒尺寸为 14.5 μm , 远低于铸态合金 765 μm 的晶粒尺寸。

2) 升/降温速率对热等静压态和铸态固溶强化型 625 高温合金的开始熔化温度 (同种状态合金 5、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热过程初熔: 相差 0 $^{\circ}\text{C}$) 和开始凝固温度 (5、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温过程液相线: 相差 0 $^{\circ}\text{C}$) 无影响。对熔化结束温度 (5、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 加热过程液相线相差 4 $^{\circ}\text{C}$)、基体大量凝固析出 (5、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温过程相差 4~7 $^{\circ}\text{C}$) 和终凝温度 (5、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温过程相差 10~19 $^{\circ}\text{C}$) 有明显影响。

3) 合金状态对 DSC 加热曲线固相线温度区域产生明显影响, 表现为固相线附近圆弧段形态和温度范围。粉末和热等静压态合金由于显微偏析小, 无明显圆弧段, 合金开始熔化温度 (偏离基线拐点) 到名义固相线温度 (切线交点) 温差仅 5~6 $^{\circ}\text{C}$ 。而显微偏析较重的铸态合金该区域圆弧段较大, 温度范围超过 50 $^{\circ}\text{C}$ 。合金状态对初熔温度有明显影响, 粉末态和热等静压态 625 合金开始熔化温度分别为 1325 和 1330 $^{\circ}\text{C}$, 而铸态合金仅为 1285 $^{\circ}\text{C}$ 。由合金状态差异导致开始熔化温度最大降幅达 45 $^{\circ}\text{C}$, 因此在热等静压和热处理等热工艺参数选择时应注意圆弧段较大状态的合金大幅降低初熔温度的影响。

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] Craig B. *Advanced Materials & Processes*[J], 2008, 166(5): 33
- [5] Zheng L, Zhang G, Lee T L *et al. Mater Des*[J], 2014, 61: 61
- [6] Zhou T, Ding H, Ma X *et al. Mater Sci Eng A*[J], 2018, 725: 299
- [7] Burton C J, Boesch W J. *Met Prog*[J], 1975(5): 121
- [8] Zheng Yunrong(郑运荣), Cai Yunlin(蔡玉林), Wang Luobao (王罗宝). *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1983, 19(3): 30
- [9] Feng Q, Nandy T K, Tin S *et al. Acta Mater*[J], 2003, 51: 269
- [10] Kearsey R M, Beddoes J C, Jaasalu K M *et al. Superalloys 2004*[C]. Warrendale: TMS, 2004: 801
- [11] Bai Guanghai(柏广海), Hu Rui(胡锐), Li Jinshan(李金山) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(10): 1737
- [12] Jiao Sha(焦莎), Zhang Jun(张军), Jin Tao(金涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(5): 1028
- [13] Zhou Wei(周伟), Liu Lin(刘林), Jie Ziqi(介子奇) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2014, 43(12): 3082
- [14] Fang Jiao(方姣), Liu Chenze(刘琛仄), Liu Jun(刘军) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2015, 25(12): 3352
- [15] Ruan J, Ueshima N, Oikawa K. *J Alloy Compd*[J], 2018, 737: 83
- [16] Zheng Yunrong(郑运荣), Chen Hong(陈红). *Journal of Material Engineering*(材料工程)[J], 1985(1): 10
- [17] Sponseller D L. *Superalloys 1996* [C]. Warrendale: TMS, 1996: 259
- [18] Zheng Liang(郑亮), Xiao Chengbo(肖程波), Tang Dingzhong(唐定中) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(9): 1539
- [19] Liu G, Liu L, Zhao X *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2011, 42(9): 2733
- [20] Zheng Liang(郑亮), Xiao Chengbo(肖程波), Zhang Guoqing(张国庆) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(8): 1457
- [21] Shi Z, Dong J, Zhang M *et al. J Alloy Compd*[J], 2013, 571: 168
- [22] Zheng L, Zhang G, Xiao C *et al. Scr Mater*[J], 2014, 74: 84
- [23] Zhou Jingyi(周静怡), Zhao Wenxia(赵文侠), Zheng Zhen(郑真). *Journal of Material Engineering*(材料工程)[J], 2014(8): 90
- [24] Gong L, Chen B, Du Z *et al. J Mater Sci Tech*[J], 2018, 34(3): 541
- [25] Cantor B. *J therm Anal*[J], 1994, 42(4): 647
- [26] Zheng Liang(郑亮), Xu Wenyong(许文勇), Liu Na(刘娜) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(2): 530
- [27] Suave L M, Bertheau D, Cormier J. *Eurosuperalloy 2014*[C]. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20141421001>

- [28] Jin Kaiming(金凯明), Wang Zhigang(王志刚), Yuan Ying(袁英) *et al. Chinese Superalloys Handbook(中国高温合金手册)*[M]. Beijing: Standards Press of China, 2012: 198
- [29] Zheng Liang(郑亮), Liu Yufeng(刘玉峰), Gorley Michael J. *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2019, 48(5): 1591
- [30] Li Nan(李楠), Kong Huanping(孔焕平), Du Borui(杜博睿) *et al. Failure Analysis and Prevention(失效分析与预防)*[J], 2016, 11(2): 124
- [31] Zheng L, Lee T L, Liu N *et al. Mater Des*[J], 2017, 117: 157
- [32] Shi Qianying, Ding Xuanfei, Wang Meiling *et al. Metall Mater Trans A*[J], 2014, 45(4): 1833
- [33] Zhang J, Singer R F. *Acta Mater*[J], 2002, 50(7): 1869

Influencing Factors of Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis of Superalloy: Alloy State and Heating/Cooling Rate

Zheng Liang, Liu Yufeng, Liu Yang, Wang Yue, Zhang Yibo, Liu Na,
Xu Wenyong, Yuan Hua, Li Zhou, Zhang Guoqing

(Science and Technology on Advanced High Temperature Structural Materials Laboratory
Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China)

Abstract: Differential scanning calorimeter (DSC) tests were performed on solid-solution strengthening Ni-base superalloy 625, considering the effects of the alloy state (powder, HIPed and as-cast) and heating/cooling rate (5, 10 °C/min) on the phase transformation temperatures. The alloys in different states were characterized by FESEM and EPMA. The results indicate that (1) the dendritic arm spacing of the as-cast alloy is 2 orders of magnitude higher than that of the 625 alloy powders, whereas the hot isostatic pressed (HIPed) alloys possess a fine equiaxed grain structure without dendritic segregation. (2) The heating/cooling rates have no significant influence on the onset of matrix melting (equal to the incipient melting temperature for the solid-solution strengthening superalloy) and onset of solidification temperatures (inflection point), but have an obvious effect on the melting end, matrix mass solidification temperatures (peak position) and solidification end temperature (inflection point) of the alloy. The method of average phase transformation temperature on heating and cooling curve can reduce the influence of DSC test or sample conditions and obtain a relatively fixed and comparable phase transformation temperature. (3) The alloy state has obvious effect on incipient melting temperature and the arc shape near solidus temperature of DSC heating curve. The segregation tendency of the alloy can be determined by the radian near the solidus region of DSC heating curve. The powders and HIPed 625 alloys with weak segregation tendency exhibit a sharp inflection point in DSC heating curves in the region near solidus temperature; there is only a 5~6 °C gap between the onset of matrix melting temperature of the alloy (deviation from the baseline inflection point) and the nominal solidus temperature (tangent-onset intersection). The DSC heating curve of the as-cast 625 alloy with a high segregation tendency exhibit a larger radian near the solidus region, and the difference between the onset of matrix melting temperature and the nominal solidus temperature (tangent-onset intersection) can reach 52 °C. The onset of matrix melting temperatures of as-cast 625 alloys are 45 °C and 40 °C lower than that of the HIPed and powder 625 alloy, respectively. The parameter of the process such as HT or HIP should be selected concerning the effect of the alloy state with large radian near solidus region of DSC heating curve on decreasing the incipient melting temperature. The DSC cooling curves for the different states of 625 alloys are similar, which all possess a large radian near the solidus region, because the alloys are completely remelted which eliminates the original microstructure features and re-solidified from the full liquid state.

Key words: Ni-base superalloy; alloy 625; DSC; powder; HIP; as-cast microstructure; segregation

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