



**Ferritslev
Jernvarefabrik A/S**

THERMO-CALC

- ET VÆRKTØJ TIL BEREGNING AF FASEDIAGRAMMER

Steen Krogh Jensen

*også på
Risø*

Danfoss har lige købt det

Dansk Metallurgisk Selskab
Vintermødet
1995

Abstract

Thermo-Calc is a computer software designed to solve all kinds of thermodynamic problems and to calculate phase diagrams in liquid, solid and gas phase with up to 20 elements or 200 species. Thermo-Calc was first developed in 1981 at KTH in Stockholm and has been continually updated. When calculating with Thermo-Calc, it is possible to predict the result of an experiment and thereby limit the amount of costly experiments.

Thermodynamic software is useless without accurate and validated databases. Thermo-Calc utilises databases from many sources. Those from SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) which contain about 200 assessed systems and a substance database with about 3000 compounds are developed especially for use with Thermo-Calc.

Thermo-Calc is limited to calculate equilibria and not cooling, hardening or solidification. This paper describes the software and gives examples on single point calculations, binary and ternary phase diagrams primarily based on stainless steels, compared to diagrams from the literature. Some diagrams which are not available in the literature are also given and finally some practical examples from sintering of stainless steel. Some of these results are available in English [3,4]

Indledning

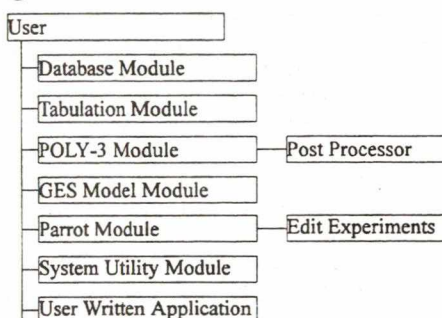
Thermo-Calc er et computerprogram til beregning af alle former for termodynamiske problemstillinger og fasediagrammer i flydende fase, fast fase og gasfase med op til 20 elementer eller 200 specier. Thermo-Calc er blevet udviklet siden 1981 på KTH i Stockholm [1]. Ved beregning med Thermo-Calc er det muligt at forudsige resultatet af et eksperiment og derved begrænse antallet af nye kostbare eksperimenter, der eventuelt skal udføres.

Termodynamiske beregninger er ubrugelige uden præcise og gyldige databaser med termodynamiske data. Til Thermo-Calc kan der erhverves forskellige databaser, hvor der kommer fra SGTE (Scientific Group Thermodata Europe [2]) er fremstillet specielt til Thermo-Calc, og indeholder en opløsningsdatabase med over 200 systemer og en stofdatabase med over 3000 blandinger.

Thermo-Calc kan kun beregne ligevægte og kan således ikke simulere afkøling, hærkning, størkning eller andre processer, hvor kinetik er afgørende. Artiklen vil kort beskrive programmets opbygning og derefter give eksempler på enkeltpunkt beregninger, binære og ternære tilstandsdiagrammer, primært med udgangspunkt i rustfrie stål, sammenholdt med diagrammer fundet i litteraturen, for til sidst at beskrive en række andre diagramtyper der ikke umiddelbart kan findes i opslagsværker. Desuden er der en række praktiske eksempler taget fra sintring af rustfrie stål. Resultaterne af disse forsøg er beskrevet nærmere i [3,4,5].

Programmets opbygning

Programmet er skrevet i FORTRAN, der er et forholdsvis gammelt programmeringssprog, og det er derfor lidt langsomt at benytte. Programmet har desuden en forholdsvis primitiv brugerflade, der er opbygget i flere moduler (figur 1), som brugeren kan benytte ved at indtaste simple kommandoer. De tre mest benyttede moduler, Database Module, POLY-3 Module og Post Processor, bliver beskrevet kort.



Database Module

Figur 1 De forskellige moduler i Thermo-Calc.

I databasemodulet vælges den database, hvorfra data skal hentes. Derefter vælges de elementer, systemet (legeringen) indeholder, og programmet angiver, hvilke faser, der ligger i databasen for det givne system. Faser, som vides ikke at være stabile i systemet, kan vælges fra, og de resterende data hentes. Jo færre faser der medtages i beregningerne, des hurtigere er de. Flere databaser kan kombineres for at få de bedste data. Hvis der ikke er data (interaktionsparametre) for alle kombinationer af elementer i systemet skrives de manglende kombinationer i en fil, og jo færre faser denne fil indeholder, des mere pålidelig vil den efterfølgende beregning være. Når data er hentet, startes POLY-3 modulet.

POLY-3 Module

I POLY-3 modulet skrives de betingelser, der gælder for beregningen. Betingelser kan f.eks. være temperaturen, trykket og sammensætningen af legeringen, angivet som vægtprocent, molbrøk eller bare massen af hvert element. Som betingelse kan også angives, at austenitmængden skal være 50% i f.eks. duplexlegeringer, eller at kromindholdet i ferritfasen skal være 19%. Antallet af betingelser skal være lig med antallet af elementer plus 2 (Gibbs faseregul). Ud fra disse startbetingelser beregnes en ligevægt, dvs. hvilke faser, der er stabile i det givne system.

Derefter angives de variable, der skal regnes efter, f.eks. temperaturen som den ene akse og mængden af et af elementerne som den anden, og beregningen sættes i gang. Beregningsresultatet gemmes på en fil og kan hentes ved en senere lejlighed, eller der kan gås direkte til Post-processoren, hvor resultaterne kan præsenteres grafisk.

Post Processor

I Post-processoren kan de beregnede data præsenteres grafisk på alle tænkelige måder. Akserne defineres (2 eller 3), samt hvilke angivelser, der skal markerer ligevægtslinierne. I senere afsnit er der vist forskellige eksempler på, hvordan resultaterne af beregninger kan præsenteres.

Enkeltpunkt ligevægtsberegning

Når der normalt tænkes på termodynamiske afbildninger for metaller, er det som regel binære, ternære eller måske pseudo-binære diagrammer, og her kan en enkeltpunkt ligevægt forholdsvis let beregnes. I tabel 4.1 ses et eksempel på en ligevægtsberegning af et krom-stål med kulstof, krom, jern, mangan, molybdæn, kvælstof, niob, nikkel, vanadin og wolfram, altså 10 elementer. Øverst står beregningsbetingelserne, dvs. vægtbrøken af elementerne, trykket og temperaturen, som er indtastet af brugeren. Nedenunder står temperaturen, trykket, antal mol, masse, totale Gibbs energi og enthalpien for hele systemet. Ydermere angives antallet af mol, vægtbrøken, aktiviteten, potentialet og reference status for hvert element.

I dette eksempel er der regnet på et system bestående af 1 mol, således at vægtprocenten af jern ikke er angivet som betingelse, men bare er "resten". Ligevægten er beregnet ved 800°C og et tryk på 101325 Pa (1 atm.). Selve resultatet af beregningen ses nederst og viser, at der er 4 faser i ligevægt:

ca. 64.5 mol% ferrit (BCC), ca. 32.5 mol% austenit (FCC#1),
ca. 2.5 mol% M₂₃C₆ (M23C6) og ca. 0.5 mol% (Nb,V)N (FCC#3).

```

Output from POLY-3, equilibrium number = 1

Conditions:
T=1073, N=1, P=101325, W(C)=1.3E-3, W(CR)=1.02E-1, W(MO)=1.1E-2, W(N)=5E-4,
W(MN)=4.8E-3, W(NI)=7.7E-3, W(V)=2E-3, W(NB)=3E-4, W(W)=9E-3
DEGREES OF FREEDOM 0

Temperature 1073.00, Pressure 1.013250E+05
Number of moles of components 1.00000E+00, Mass 5.56961E-02
Total Gibbs energy -5.00479E+04, Enthalpy 2.98718E+04, Volume 0.00000E+00

Component      Moles      W-Fraction Activity      Potential      Ref.state
VA              0.0000E+00 0.0000E+00 1.0000E+00 0.0000E+00 Default
C               6.0282E-03 1.3000E-03 2.0716E-03 -5.5130E+04 Default
CR              8.5907E-01 1.0200E-01 2.6859E-03 -5.2813E+04 Default
FE              8.5907E-01 8.6140E-01 4.4491E-03 -4.8310E+04 Default
MN              4.8662E-03 4.8000E-03 1.2008E-05 -1.0108E+05 Default
MO              6.3858E-03 1.1000E-02 3.3836E-04 -7.1295E+04 Default
N               1.9882E-03 5.0000E-04 4.5428E-08 -1.5084E+05 Default
NB              1.7985E-04 3.0000E-04 1.9130E-08 -1.5855E+05 Default
NI              7.3072E-03 7.7000E-03 2.8646E-05 -9.3323E+04 Default
V               2.1867E-03 2.0000E-03 2.9314E-07 -1.3420E+05 Default
W               2.7265E-03 9.0000E-03 3.6842E-04 -7.0536E+04 Default

BCC A2#1              Status ENTERED      Driving force 0.0000E+00
Number of moles 6.4548E-01, Mass 3.6194E+01      Mass fractions:
FE 8.77833E-01 W 9.53645E-03 V 3.75680E-04 N 3.41703E-06
CR 9.24812E-02 NI 5.92580E-03 C 2.48938E-05
MO 9.94970E-03 MN 3.86042E-03 NB 9.91496E-06

FCC A1#1              Status ENTERED      Driving force 0.0000E+00
Number of moles 3.2506E-01, Mass 1.8120E+01      Mass fractions:
FE 8.78448E-01 MN 7.03292E-03 C 4.06524E-04 NB 4.39980E-06
CR 9.07079E-02 MO 5.76889E-03 V 1.96451E-04
NI 1.18262E-02 W 5.50432E-03 N 1.03983E-04

FCC A1#3              Status ENTERED      Driving force 0.0000E+00
Number of moles 3.9492E-03, Mass 1.3810E-01      Mass fractions:
V 6.82252E-01 C 5.37259E-03 W 5.14013E-04 NI 1.11236E-09
N 1.87118E-01 CR 4.52258E-03 MO 3.17268E-04
NB 1.17819E-01 FE 2.07495E-03 MN 9.80780E-06

M23C6#1              Status ENTERED      Driving force 0.0000E+00
Number of moles 2.5511E-02, Mass 1.2433E+00      Mass fractions:
CR 5.54510E-01 C 5.09899E-02 NI 6.80218E-05 N 0.00000E+00
FE 2.30000E-01 W 4.52731E-02 V 1.53103E-05
MO 1.19003E-01 MN 1.41239E-04 NB 0.00000E+00
    
```

Tabel 1 Udskrift af enkelt punkts ligevægt fra Thermo-Calc.

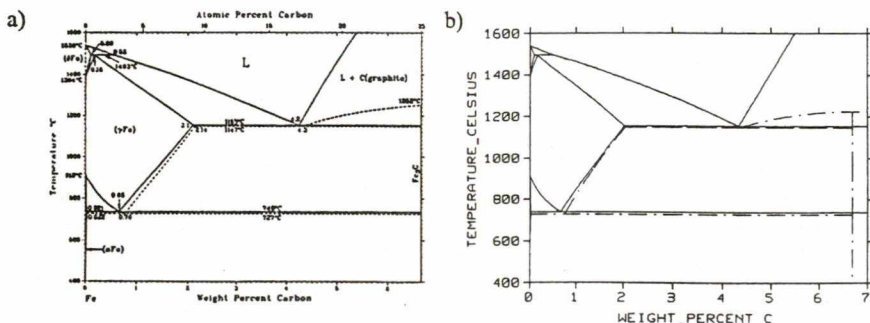
Når der fremover er skrevet mængden af en fase menes molprocenten af fasen. Sammensætningen af de enkelte faser er også beregnet. Indholdet af elementer i faser beskrives altid ved deres vægtprocent. F.eks. består (Nb,V)N af ca. 68.2% vanadin, 11.8% niob, 18.7% kvælstof, samt 0.5% kulstof, 0.5% krom, 0.2% jern og små mængder af wolfram, molybdæn, mangan og nikkel.

Enkeltpunkt ligevægtsberegninger er nyttige f.eks. ved varmebehandling af stål, hvor A_3 temperaturen kan findes; den er et udtryk for den lavest mulige austenitiseringstemperatur. Enkeltpunktberegningen er i alle tilfælde udgangspunktet ved beregning af diagrammer. I de fleste tilfælde er et punkt nok til beregning af f.eks. et binært tilstandsdiagram, men i f.eks. jern-krom tilstandsdiagrammet skal der hele tre startpunkter til. Der skal muligvis også flere startpunkter til, hvis det kun er et udsnit af et diagram, der skal beregnes.

Jern-kulstof tilstandsdiagrammet

For at sammenligne et af de bedst kendte og mest benyttede tilstandsdiagrammer fra litteraturen, er jern-kulstof diagrammet beregnet. I figur 2a ses et jern-kulstof diagram fra Metals Handbook [6], hvor både jern-grafit systemet og jern-cementit (stiplede linier) systemet er indtegnet. I figur 2b ses et tilsvarende diagram beregnet med Thermo-Calc. Allerede her ses en af Thermo-Calc's store styrker: at kunne regne på metastabile faser som cementit.

Der ses overordentlig god overensstemmelse mellem de to diagrammer. Der er små forskelle i værdierne for A_1 , det eutektiske punkt, det eutektoid punkt, samt ferritens opløsning af kulstof i forskellige referencer [7,8], men de beregnede punkter ligger indenfor spredningen af alle referencer. Værdierne for rent jerns omdannelsestemperaturer er: 1538°C for smelte- δ -ferrit, 1394°C for δ -ferrit-austenit og 912°C for austenit-ferrit i såvel Metals Handbook og Thermo-Calc.



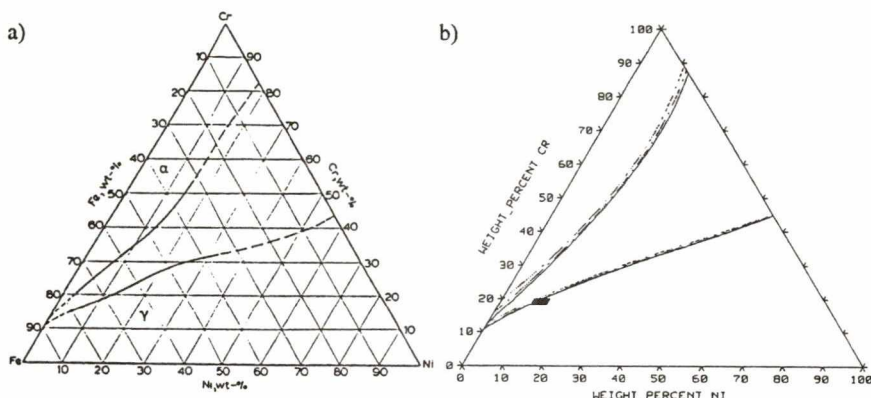
Figur 2 Jern-kulstof tilstandsdiagrammet, både jern-grafit (optrukne linier) og jern-cementit (stiplede linier). a) Metals Handbook. b) Thermo-Calc.

Ternære systemer

Thermo-Calc kan også beregne ternære diagrammer og ikke mindst vise dem i traditionelle trekantdiagrammer. Igen vil der blive vist eksempler på diagrammer baseret på rustfrie ståls sammensætninger, som sammenlignes med diagrammer fra opslagsværker.

Isotermt snit i Jern-krom-nikkel systemet ved 1100°C

I figur 3 ses et isotermt snit i jern-krom-nikkel systemet ved 1100°C. Normale udglødningstemperaturer for austenitiske rustfrie stål er 1000-1100°C. Der ses udmærket overensstemmelse mellem Raynor [7] og Thermo-Calc, med den undtagelse, at skæringen på den binære krom-nikkel linie ved α - $\alpha + \gamma$ grænsen er forskellig. Dette skyldes den flade hældning, der er på det binære krom-nikkel diagram ved 1100°C ved kromindhold mellem 70 og 90%.



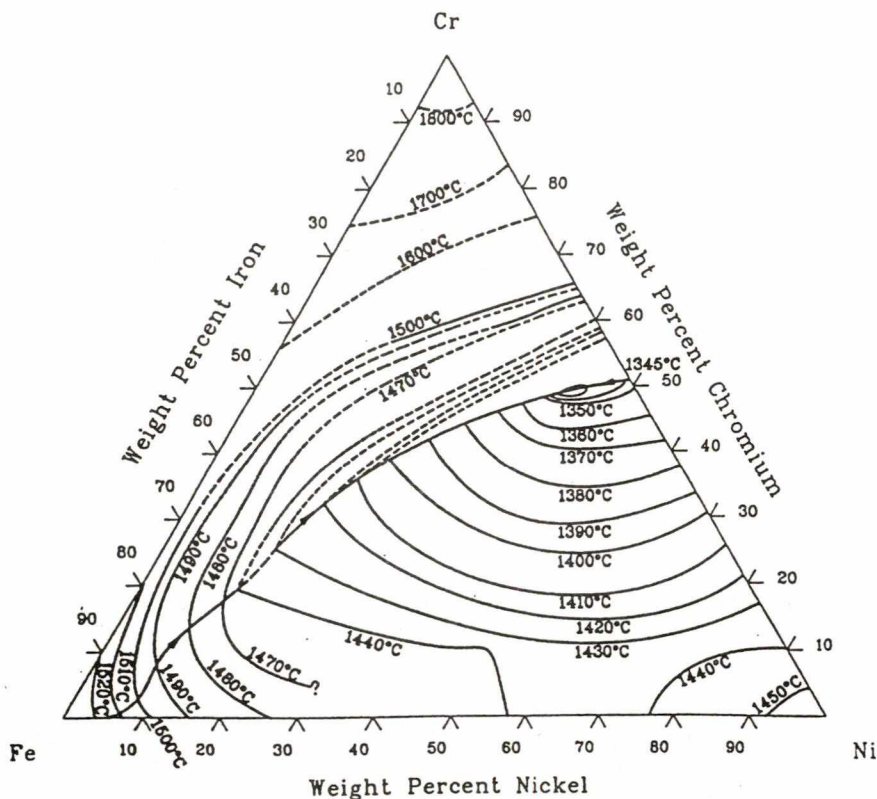
Figur 3 Isothermt snit i jern-krom-nikkel systemet ved 1100°C. a) Raynor [7]. b) Thermo-Calc. Den sorte rhombe markerer standardsammensætningen for AISI 304. De stiplede linier er med henholdsvis 0.03% og 0.08% kulstof.

Den sorte rhombe i figur 3b markerer standardsammensætningen for AISI 304 rustfri stål med 18-20% krom og 8-12% nikkel. Det ses at ved udglødningstemperaturen kan der være ferrit tilstede inden for standardsammensætningen. Da alle kommercielle stål indeholder kulstof og kvælstof, som er austenitstabiliserende, vil austenitområdet udvides i forhold til det rene jern-krom-nikkel system. På det beregnede diagram ses ligevægtslinier for jern-krom-nikkel med henholdsvis 0.03% kulstof (AISI 304L) og 0.08% kulstof (AISI 304), og derved ligger rhomben næsten udelukkende i austenitområdet. Denne præsentation kan ikke findes i litteraturen, men er forholdsvis let at beregne i et fire-komponent system som dette.

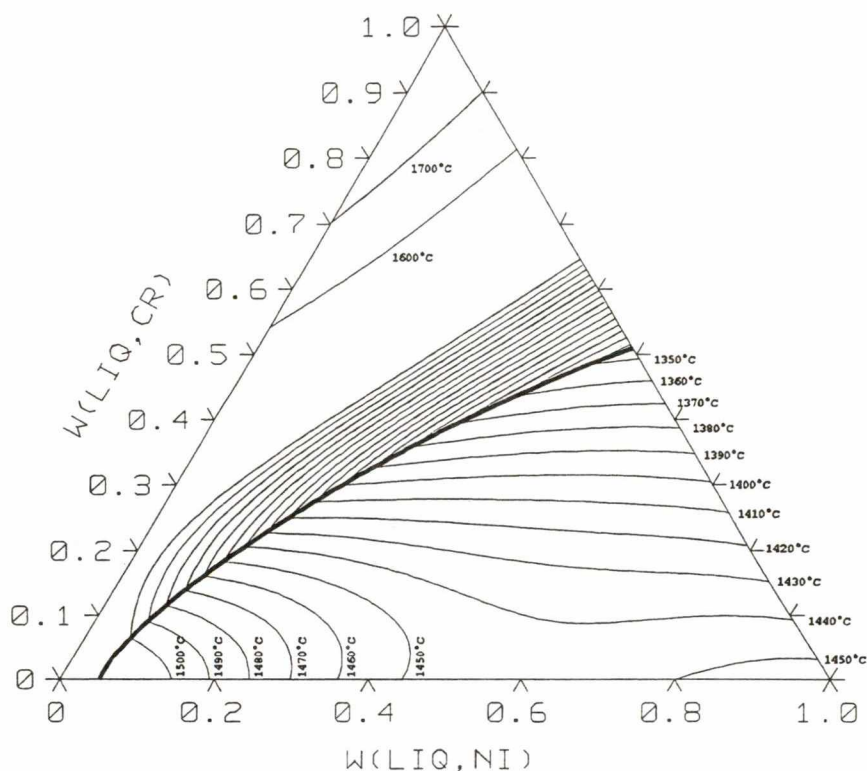
Liquidusprojektion i jern-krom-nikkel systemet

Liquidusprojektion i jern-krom-nikkel systemet er fremkommet ved at beregne alle ligevægtslinierne til hver af de angivne temperaturer og kun afbilde ligevægtslinierne med smelte involveret. Sammenlignes figur 4 fra Metals Handbook med figur 5 beregnet med

Thermo-Calc ses nogle forskelle. I følge Raynor [7] er der i mange tilfælde ingen eksperimentelle punkter til at definere de præcise steder, hvor isotermerne ligger. F.eks passer jern-nikkel hjørnet ikke med 1470°C isotermen på diagrammet fra Raynor. Der er i det hele taget en meget bedre sammenhæng mellem de tre binære systemer og den ternære liquidusprojektion ved beregningerne med Thermo-Calc. Det er derfor ikke til af sige, hvilket af de to diagrammer, der er bedst eller mest rigtigt.



Figur 4 Liquidusprojektion i jern-krom-nikkel systemet efter Raynor [7].



Figur 5 Liquidusprojektion i jern-krom-nikkel systemet beregnet med Thermo-Calc.

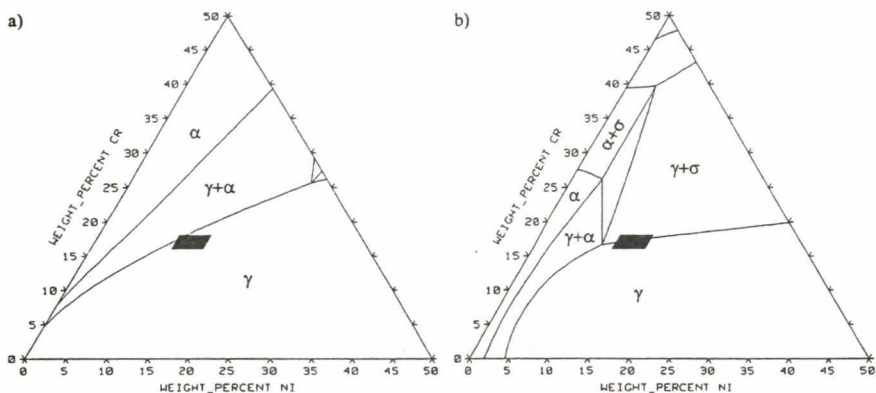
Fler-komponent systemer

I de foregående afsnit er der kun vist beregninger med Thermo-Calc af to- eller tre-komponent systemer, der kan slås op i referenceværker. I det følgende bliver vist beregninger af flerkomponentsystemer, der ikke kan slås op i litteraturen. Til sidst vises et eksempel på, hvordan størkning kan simuleres vha. Thermo-Calc, således at sammensætningen af de størknede faser kan beskrives.

Isotermt snit i Fe-Cr-Ni systemet med 2.5% molybdæn

I figur 6 ses et isotermt snit i jern-krom-nikkel systemet med 2.5% molybdæn. Den sorte rhombe markerer standardsammensætningen for AISI 316 rustfri stål med 16-18% krom og 12-14% nikkel. Det ses, at ved udglødningstemperaturen (figur 6a) kan der være ferrit tilstede inden for standardsammensætningen, men som tidligere nævnt er der altid kulstof og kvælstof i kommercielle stål, som vil udvide austenitområdet. Ved 800°C (figur 6b) ligger rhomben på

ligevægtslinien til sigmafase.

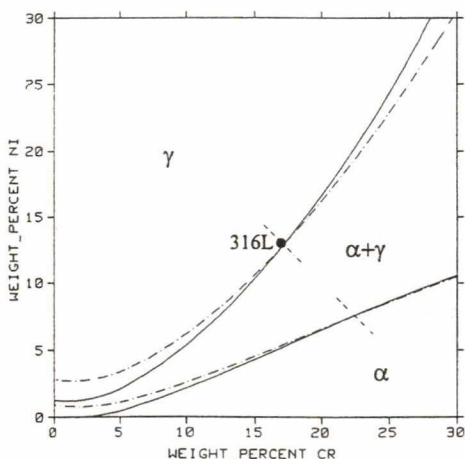


Figur 6 Isotermt snit i jern-krom-nikkel systemet med 2.5% molybdæn beregnet med Thermo-Calc. Den sorte rhombe markerer standardsammensætningen for AISI 316. a) 1100°C. b) 800°C.

Isotermt snit i 316-krom-nikkel systemet

En typisk sammensætning for 316L-pulver ses i tabel 2. For at beregne indflydelsen af krom og nikkel på mængden af austenit og ferrit ved 1250°C er der to mulige fremgangsmåder. Den ene er, at molybdæn, silicium, mangan, kvælstof og kulstof holdes konstant, og krom og nikkel substituerer jern. Den anden er, at forholdet mellem alle elementer undtagen krom og nikkel holdes konstant med udgangspunkt i den nominelle sammensætning af 316L. Disse forhold ses i tabel 2.

Resultatet af de to beregninger ses i figur 7, hvor den fuldt optrukne linie er beregnet efter den førstnævnte fremgangsmåde og den stiplede efter den anden. Punktet markerer krom- og nikkel-indholdet i 316L. Da det er denne sammensætning som begge beregninger tager udgangspunkt i, og summen af krom og nikkel er 30, skærer linierne for de to beregningsmetoder hinanden ved en sum af krom og nikkel på 30, markeret med de stiplede



Figur 7 Isotermt snit i 316L-krom-nikkel systemet ved 1250°C. Fuldt optrukne linier er beregnet efter metode 1 (se tekst) og de stiplede er beregnet efter metode 2.

skrålinier.

Ved denne beregning ses, at hvis der ønskes et mere korrosionsbestandigt stål end 316L ved tilsætning af mere krom, skal der også tilsættes ekstra nikkel for at holde stålet austenitisk.

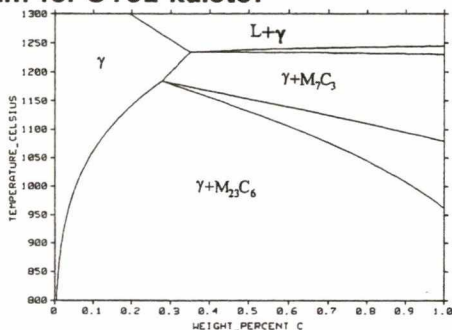
Tabel 2 Typisk sammensætning af 316L, samt forholdet mellem mængden af legerings-elementer.

element	Cr	Ni	Fe	Mo	Si	Mn	N	C
vægt%	17	13	66.54	2.5	0.8	0.15	0.005	0.005
Forhold			26.62	3.13	5.33	30	1	

Pseudo-binært tilstandsdiagram for 316L-kulstof

Som eksempel på beregning af et pseudo-binært tilstandsdiagram er 316L-kulstof beregnet efter metode 2 med sammensætningen fra tabel 2 (se figur 8). Figuren viser blandt andet kulstof-opløseligheden i 316L som funktion af temperaturen, samt hvilke karbider, der er stabile.

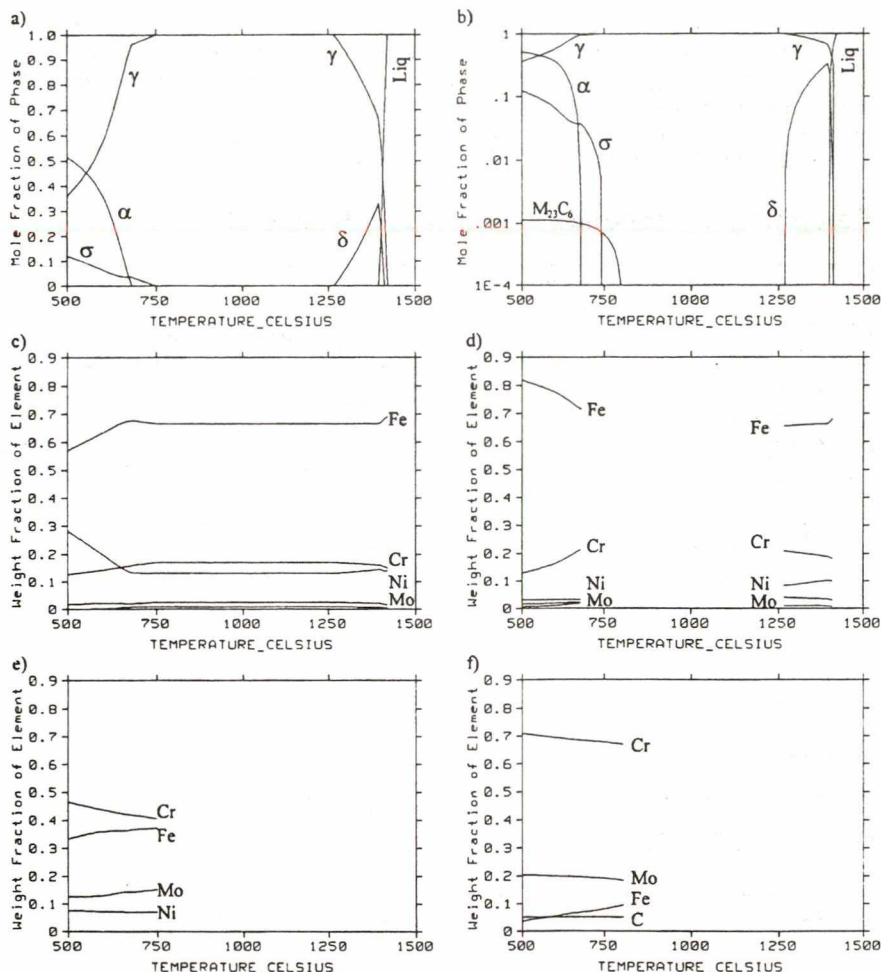
Denne mulighed for at sætte betingelser for beregninger kan udnyttes til at beregne pseudo-binære tilstandsdiagrammer for 316L mod hver af legeringselementerne. Dette er beskrevet senere.



Figur 8 Pseudo-binært tilstandsdiagram for 316L-kulstof.

Fasemængde vs. temperatur for 316L

En nyttig beregningsmetode er at beregne fasemængden som funktion af temperaturen for en given sammensætning af et stål. Dette ses i figur 9a for et typisk 316L rustfrit stål med sammensætningen fra tabel 2. Ved temperaturer over ca. 1420°C er der udelukkende smelte tilstede, hvorefter der i et temperaturinterval er smelte og austenit, og derefter et temperaturinterval med smelte, austenit og delta-ferrit, osv. Figur 9b viser den samme afbildning, bare med logaritmisk y-akse, og herved fremkommer det at der også er en smule karbid i ligevægt under ca. 800°C.



Figur 9 a) og b) mængden af faser som funktion af temperaturen for en typisk 316L sammensætning (tabel 2). c) austenitsammensætningen, d) ferritsammensætningen, e) sigmasammensætningen og f) karbidsammensætningen ($M_{23}C_6$) som funktion af temperaturen.

Ved denne beregningstype er det interessant, at det er muligt at plote sammensætningen af hver af de faser, der er i ligevægt, som funktion af temperaturen. I figur 9c ses sammensætningen af austenitfasen, der i temperaturintervallet fra ca. 800°C til 1275°C er den samme som bulksammensætningen, fordi det kun er austenit, der er stabil her. I figur 9d vises ferritsam-

mensætningen, både delta og alfa, da programmet ikke skelner mellem dem, fordi de har samme krystalstruktur, og der er tradition for at kalde ferriten ved den høje temperatur for delta. I figur 9e ses sigmasammensætningen, der som ventet er krom-, og molybdænrig. Til sidst ses karbidsammensætningen i figur 9f, hvør der er et næsten konstant kulstofindhold, da det er et $M_{23}C_6$ -karbid. Det er udelukkende et krom-, jern- og molybdæn-karbid, men med varierende mængder af metallerne som funktion af temperaturen.

Beregning af størkning af jern med 1% kulstof

```
LOGFILE GENERATED ON IBM 386/DBOS      DATE 93-10- 5

RENTNING AF DATA
  goto-module database
  switch ssol
  define-system fe c
  reject phase /all
  restore phase fcc bcc liq cem
  get-data
  goto-module poly-3
  set-condition t=1623 p=101325 n=1
  set-condition w(c)=0.01
  list-condition
  set-all-start-values yes

BEREGNING AF LIGEVÆGT
  compute-equilibrium
  list-equilibrium
  TERMINAL
  WACS
  FIND LIQUIDUS TEMPERATUREN
  change-status phase liq=fix 1
  set-condition t=None
  compute-equilibrium
  list-equilibrium
  TERMINAL
  WACS
  show t
  SET DEN FUNDNE TEMPERATUR SOM BETYDELSELSE
  set-condition t
  1735.195053
  change-status phase liq=entered 1
  VARIABLE FOR MÆNGDEN AF SMELTE, AUSTENIT OG FERRIT
  enter variable liq=;
  enter variable fcc=;
  enter variable bcc=;
  FUNCTIONER FOR MÆNGDEN AF STØRRETEST AUSTENIT OG FERRIT
  enter function n=liq*np(bcc);
  enter function nn=liq*np(fcc);
  VARIABLE DER AKKUMULERER MÆNGDEN AF AUSTENIT OG FERRIT
  enter variable bcc=bcc+nn;
  enter variable fcc=fcc+nn;
  SMELTEMÆNGDEN REDSETTES MED DEN MÆNGDE DER ER STØRRETEST
  enter variable liq=liq*np(liq);
  enter function s=liq;

DER REGNES I ET TEMPERATURINTERVAL FRA 1000°C TIL LIQUIDUS
  set-axis-variable t 1273 1736 1
  VARIABLE DER INDEHOLDER MÆNGDEN AF KULSTOF I SMELTEN
  enter variable wc1=liq*c;
  set-condition w(c)=wc1
  add-initial-equilibrium
  default
  list-initial-equilibrium
  VARIABLE DER INDEHOLDER MÆNGDEN AF KULSTOF I AUSTENITTEN
  enter variable wc2=w(fcc,c);
  VARIABLE DER INDEHOLDER MÆNGDEN AF KULSTOF I FERRITTEN
  enter variable wc3=w(bcc,c);
  MÆNGDEN AF CEMENTIT SETTES TIL 0
  enter variable cem=0;
  enter variable cem=cem+np(cem);
  enter function sum=liq*fcc+bcc+cem;
  enter variable tcm=273;
  TABELLER DER INDEHOLDER VARIABLE TIL SENERE PLOTNING
  enter table tsch0
  tc liq fcc bcc cem sum
  enter table tsch1
  tc wc1
  enter table tsch2
  tc wc2
  enter table tsch3
  tc wc3
  START BEREGNING MED EVALUERING AF VARIABLE
  step-with-options
  evaluate
  tc wc1 wc2 wc3
  PLOTNING AF FASEMÆNGDEN SOM FUNKTION AF TEMPERATUREN
  post
  set-font 1 2
  set-diagram-axis x tsch0 1
  set-diagram-axis y tsch0 2,3,4,5,6,7
  set-label d
  set-title Fe-C
  set-axis-text-status x n Temperature Celcius
  set-axis-text-status y n Mole Fraction of Phase
  plot SCREEN
  exit
```

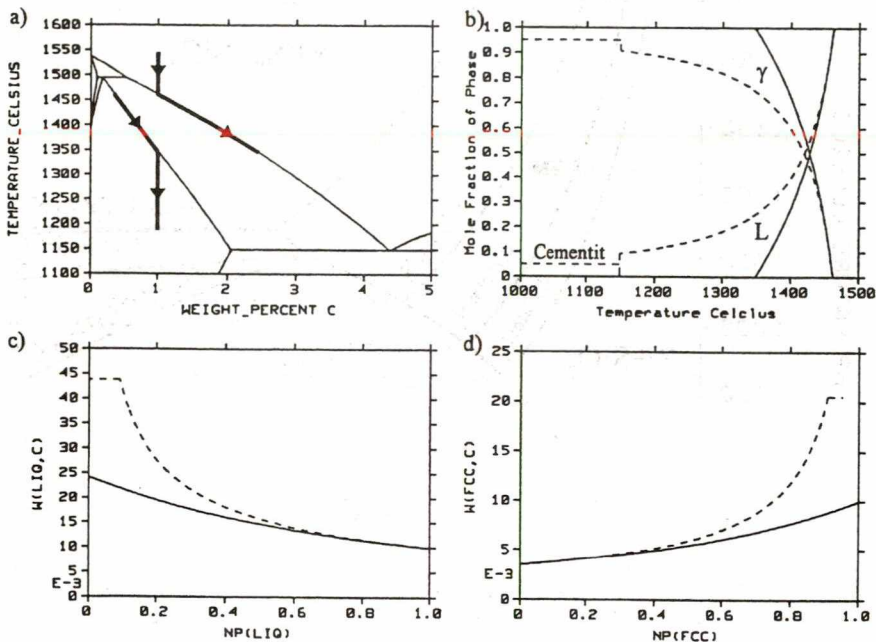
Tabel 3 Log-fil fra Thermo-Calc til beregning af størkning af jern med 1% kulstof.

Det er som nævnt kun ligevægtsberegninger Thermo-Calc kan foretage, men ved en passende formulering af funktioner og variable er det muligt at simulere f.eks. en størknestruktur.

Thermo-Calc kan gemme alle indtastninger af kommandoer fra brugeren under en session i en fil. Tabel 3 viser en sådan log-fil til beregning af de resulterende faser og deres sammensætning i jern med 1% kulstof efter størkning. Der er en række kommandoer, der i første omgang er tastet ind af brugeren og samtidig gemt i en fil, der kan køres igen, evt. med ændringer, således at brugeren er fri for at taste de samme data igen.

Figur 10 viser resultatet af en sådan beregning. Den viste log-fil har kun plottet figur 10b og

kun den stiplede linie. Resultatet af beregningen bliver gemt i en resultatfil, der kan hentes, og de andre plots er lavet på denne måde.

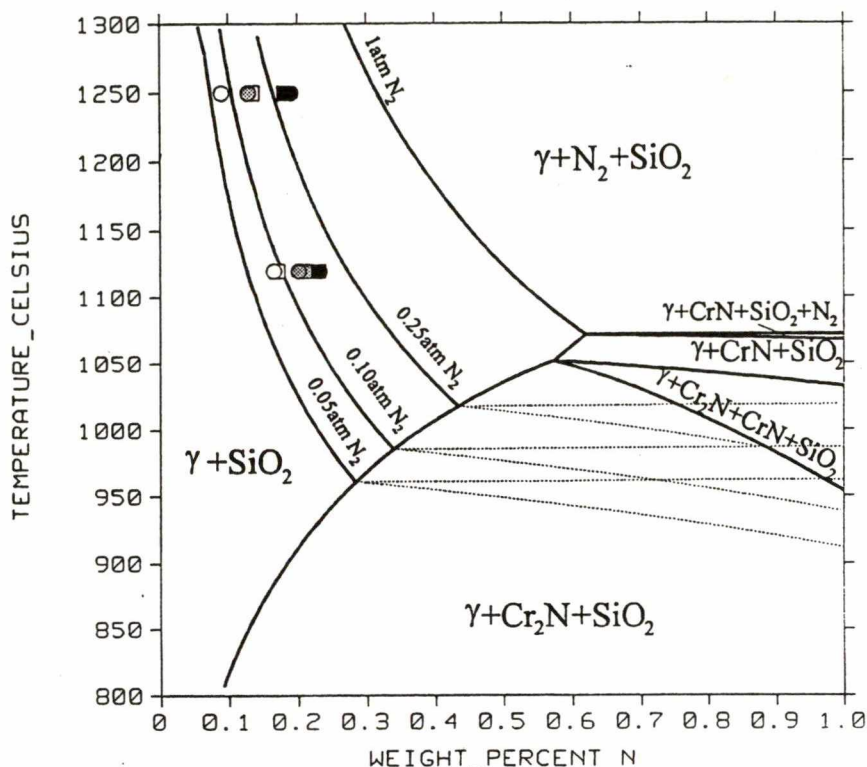


Figur 10 Beregning af størkningsforløb i en jern-kulstof legering med 1 % kulstof. a) Udsnit af jern-kulstof diagrammet. b) de fuldt optrukne linier er ligevægtsstærkning og de stiplede linier gælder for ingen diffusion i fast fase. c) kulstofindholdet i smelten som funktion af mængden af smelte. d) kulstofindholdet i austenitten som funktion af mængden af austenit.

Der kommer nu en række eksempler på hvorledes Thermo-Calc har været benyttet til at undersøge mikrostrukturen i forskellige sintrede rustfrie stål.

316L sintret i brint-kvælstofblandinger

I figur 11 ses et pseudobinært tilstandsdiagram for 316L-N beregnet med Thermo-Calc ved partialtryk af kvælstof på henholdsvis 0.05, 0.10, 0.25 og 1 atm. Diagrammet er fremkommet ved at beregne ligevægten i 316L som funktion af temperaturen og kvælstofindholdet ved forskellige partialtryk af kvælstof. Når temperaturen bliver tilstrækkelig høj, vil kvælstof være tilstede som gas. I selve sintringssituationen er der også et partialtryk af kvælstof under afkølingen, men det er der ikke taget højde for i disse beregninger, og derfor er alle kurverne for opløseligheden i austenitten sammenfaldende.

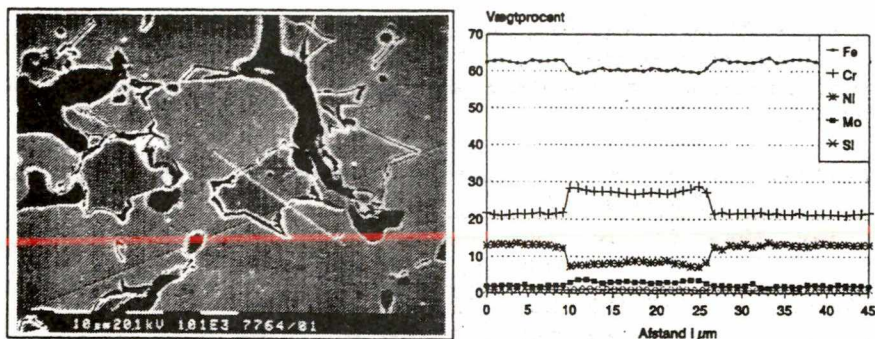


Figur 11 Pseudobinært tilstandsdiagram for 316L-N ved 1, 0.25, 0.10 og 0.05atm. Der er markeret målepunkter for kvælstofindholdet, hvor de helt sorte er ved 0.25atm, de grå ved 0.10atm og de hvide ved 0.05atm. Kvadraterne markerer en kølehastighed på 40°C/min og cirkler en kølehastighed på 150°C/min.

Der er markeret målepunkter for kvælstofindholdet, hvor de helt sorte er ved 0.25atm, de grå ved 0.10atm og de hvide ved 0.05atm. Kvadraterne markerer en kølehastighed på 40°C/min og cirkler en kølehastighed på 150°C/min. I de fleste tilfælde er kvælstofindholdet højere end ligevægten ved sintringstemperaturen tillader, fordi der sker et vist optag under afkøling jvf. ovenstående. Det ses, at kvælstofindholdet er uafhængigt af afkølingshastigheden, fordi cirklerne og kvadraterne er parvis sammenfaldende for samme sintringsbetingelser, undtagen afkølingshastigheden.

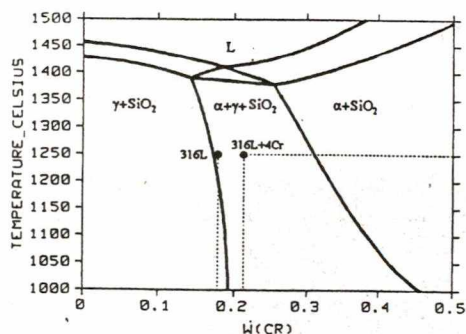
316L tilsat krompulver

Figur 12 viser et SEM-billede af 316L+4Cr sintret ved 1250°C i 120 min med tilhørende linescan. På SEM-billedet og linescannet ses to faser, austenit og ferrit, og da fasegrænserne er meget skarpe må det antages at det er en ligevægtsstruktur.



Figur 12 SEM-billede af 316L+4Cr sintret ved 1250°C med tilhørende linescan.

For at verificere, at der er opstået ligevægt under sintringen, er der foretaget beregninger med ThermoCalc. figur 13 viser et pseudo-binært tilstandsdiagram for 316L-Cr, forstået på den måde, at forholdet mellem alle elementer fra tabel 6.12 undtagen krom er holdt konstant, f.eks. $\text{Ni}/\text{Mo}=5.59$. Dvs., at hvis der kun ses på kromindhold fra 17.9% (kromindhold i 316L-pulveret) til 100%, kan tilstandsdiagrammet beskrive de intermetalliske faser, der vil opstå i et "diffusionspar" bestående af 316L og krom.



Figur 13 Pseudo-binært tilstandsdiagram for 316L-Cr beregnet med Thermo-Calc.

På figur 13 ses, at det kun er austenit og ferrit, samt slaggen SiO_2 der er i ligevægt. Mængden af SiO_2 er proportional med mængden af ilt i prøven. Det bemærkes, at den rene 316L også har en lille del ferrit ved 1250°C, med de indhold af kulstof og kvælstof fra tabel 6.12, som ligger til grund for beregningen. Det ses, at ferritandelen falder med faldende temperatur, og at den rene 316L ikke indeholder ferrit ved 1120°C. Dvs. at der sandsynligvis sker en ændring af fasesammensætningerne ved afkøling fra sintringstemperaturen til stuetemperatur.

I tabel 4 ses den beregnede sammensætning af austenit og ferrit ved sintringstemperaturen. Sammenlignes med de målte værdier fra linescannet, ses, at der er meget god overensstemmel-

se, hvilket indikerer, at termodynamisk ligevægt er opnået under sintringen, samt at der ikke sker den store forandring under afkølingen. Der måles et lidt for højt kromindhold ved SEM-analysen, hvilket kan skyldes en usikkerhed på den baggrundstråling, der skal trækkes fra den kvantitative EDAX-analyse.

Tabel 4 Ligevægtssammensætning af austenit og ferrit ved sintringstemperatur beregnet med Thermo-Calc for 316L+4Cr.

Fase	Mol %	Cr wt %	Ni wt %	Mo wt %	Si wt %	Mn wt %	N wt %	C wt %	PRE	E _{pit} mV vs SCE
Austenit	63	19.3	14.5	1.83	0.75	0.10	0.005	0.008	25	360
Ferrit	36	24.5	8.8	2.93	1.10	0.09	0.002	0.003	34	

Resultatet af kromtilsætningen er altså en duplex struktur med ca. 36% ferrit. Udregnes PRE-værdien (Pitting Resistance Equivalent) for de to faser fås PRE(austenit)=25 og PRE(-ferrit)=34, hvorimod 316L uden tilsætning af krom har en PRE-værdi på ca. 26. Det er den svageste fase, der bestemmer pittingbestandigheden, og der er derfor ingen eller kun ringe forbedring af pittingbestandigheden ved tilsætning af krom. Sammensætningen af stålet er altså ikke optimeret med hensyn til en tofase struktur.

316L tilsat CrB

Figur 14 viser et SEM-billede af 316L + 1% CrB sintret ved 1250°C i 30min og tilhørende linescan. Der ses ligesom ved 1225°C en diskret fordeling af en sekundær fase, men den følger partikelgrænserne.

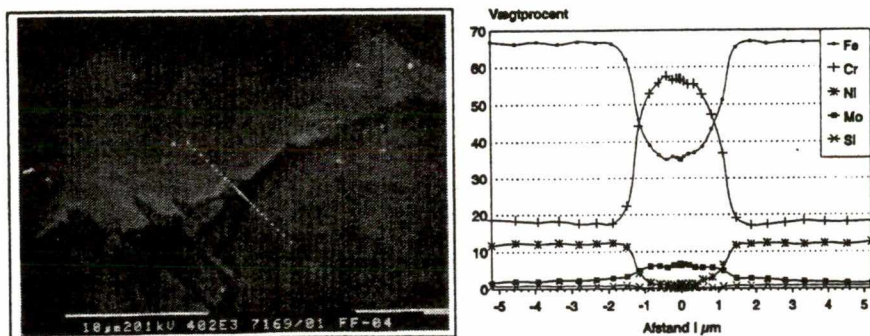
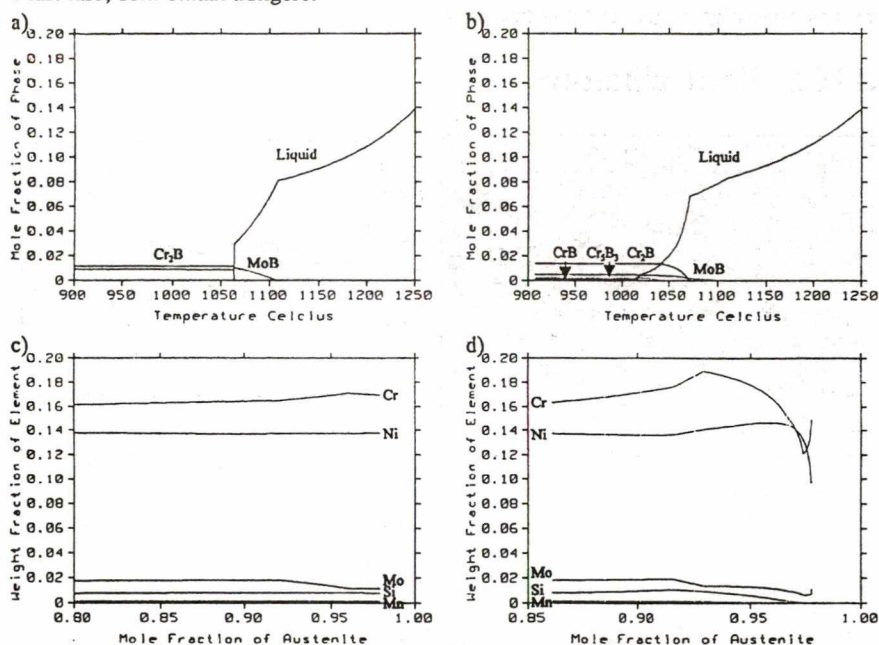


Fig. 14.1 SEM-billede af 316L + 1% CrB sintret ved 1250°C i 30 min med tilhørende linescan.

Det ses på billedet, at der er to intermetalliske faser og på linescannet ses det, at den ene er kromrig, mens den anden fase, der er udskilt som to-fase strukturelement, er detekteret som molybdænrig.

Ved den størknestruktur, der opstår efter flydende fase sintring af 316L + CrB, er der problemer med områder der er korrosionsmæssigt svage [9]. Figur 15a viser en beregning af faseligevægten som funktion af temperaturen for 316L + 1% CrB sintret ved 1250°C og figur 15b viser en simulering af størknestrukturen som funktion af temperaturen. Beregningen er foretaget ved at sænke temperaturen i trin af 1°C og samtidig antage, at der ikke sker diffusion i fast fase, som omtalt tidligere.



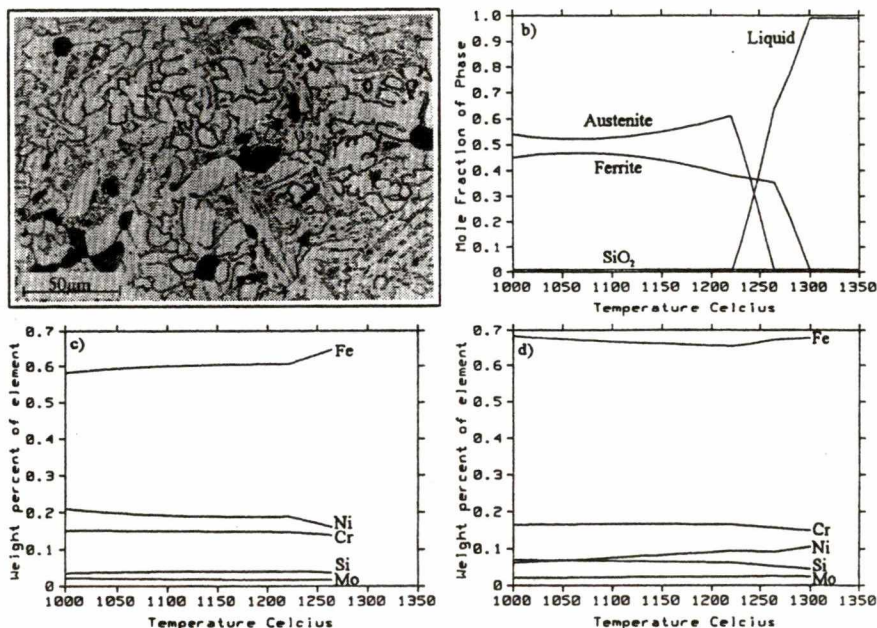
Figur 15 316L + 1% CrB sintret ved 1250°C. a) Ligevægtsberegning af faseligevægten som funktion af temperaturen. b) Simulering af størknestrukturen som funktion af temperaturen. c) Austenitsammensætningen ved ligevægtsberegning. d) Austenitsammensætningen ved simuleringen.

Ved sintringstemperaturen består ligevægten af ca. 14% smelte og austenit som rest. Som det ses, dannes der ved ligevægtsberegningen to intermetalliske faser, MoB og Cr_2B , mens simuleringen angiver fire forskellige: MoB , Cr_2B , Cr_5B_3 og CrB . Dette passer godt overens med, at der observeres en kromrig og en molybdænrig sekundær fase, men det kan ikke detekteres, hvilke af de kromrige faser, der er tilstede, da bor ikke kan analyseres i det elektronmikroskop der har været til rådighed.

Det interessante ved en sådan beregning er, at sammensætningen af austenitten kan angives som funktion af hvor stor en mængde austenit, der er dannet. Dette ses for ligevægtsberegningen

i figur 15c, og for størkningsberegningen i figur 15d. Ved afkølingens start fra sintringstemperatur er der ca. 86% austenit, der stiger til ca. 98%, når hele materialet er størknet. Ved ligevægtsberegningen er der næsten ingen forskel i sammensætningen af det først- og sidstdannede austenit, mens der ved størkningsberegningen er et kraftigt fald i krom- og molybdæninholdet i det sidst dannede austenit. Da det er en kromrig og en molybdænrig intermetallisk fase, der udskilles, er der derfor risiko for krom- og molybdænfattige områder, som er korrosionsmæssigt svagere end grundmaterialet.

316L tilsat silicium



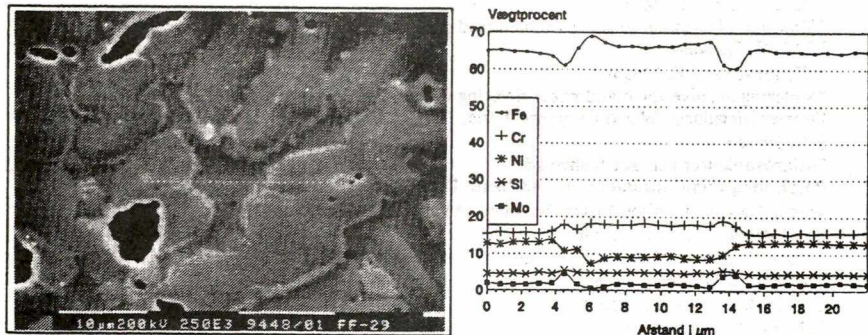
Figur 16 316L+5%Si sintret ved 1250°C i 120min. a) Mikrostruktur ætset med oxalsyre. b) Mængden af faser som funktion af temperaturen. c) Ligevægtssammensætningen af austenitfasen som funktion af temperaturen. d) Ligevægtssammensætningen af ferritfasen som funktion af temperaturen.

Der er i forvejen ca. 1% silicium i vandatomiseret rustfrit pulver, men dette ligger primært som SiO₂. Silicium smelter ved 1412°C, så der skal ske diffusion inden der opstår flydende fase sintring ved 1250°C.

Figur 16a viser mikrostrukturen for 316L + 5%Si sintret ved 1250°C i 120 min, mens figur 16b viser en beregning med Thermo-Calc, hvor molmængden af hver fase er vist som funktion

af temperaturen. Ved 1250°C ligevægten af ca. 20 % smelte, ca. 40% ferrit og ca. 40% austenit. Ved lavere temperaturer består ligevægten af ca. 48% ferrit, en smule SiO₂ og ca. 52% austenit, altså en duplex struktur. I figur 16c og 16d ses sammensætningen af hhv. austenitfasen og ferritfase som funktion af temperaturen.

I figur 17 ses et SEM-billede af 316L + 5%Si, og det tilhørende linescan, hvor der ses to faser, hvis sammensætning er meget tæt på de beregnede for austenitfasen og ferritfasen. Der er dog antydning af en tredje fase på SEM-billedet, der har et forhøjet molybdænindhold, og eventuelt er dannet under størkningen af smelten.



Figur 17 SEM-billede af sintret 316L+5%Si med tilhørende linescan.

Opsummering

Beskrivelsen af Thermo-Calc viser, at beregning af tilstandsdiagrammer for de binære kombinationer af de elementer, der er i rustfrie stål, stemmer utrolig godt overens med dem fundet i litteraturen. Det samme gør de beregnede isotermer og liquidusflade i ternære kombinationer. Ved beregning på flerkomponentsystemer kan resultaterne ikke sammenlignes med litteraturen, da de ikke findes. Thermo-Calc har en række faciliteter, der gør, at de termodynamiske beregninger kan præsenteres grafisk på forskellige måder. F.eks. kan sammensætningen af hver fase præsenteres som funktion af temperaturen eller mængden af et element. Dette er en meget nyttig funktion til bestemmelse af risikoen for eventuelle svagheder i den austenitiske matrix ved forkert varmebehandling eller afkølingshastighed. Der kan indtastes formler, således at f.eks. størknestrukturer kan simuleres.

Thermo-Calc har vist sig at være et pålideligt værktøj til beregning af en række forskellige problemstillinger i sintringsprocessen. I de fleste fast fase sintrede materialer har der været overordentlig god overensstemmelse mellem de beregnede resultater og den observerede mikrostruktur og sammensætningen af de forskellige faser.

Ved flydende fase sintring har Thermo-Calc været et godt værktøj til forståelse af de metallurgiske processer samt til at forudsige, hvilke faser, der dannes, og sammensætningen af disse.

Referencer

1. B. Sundman
Manual til Thermo-Calc
Division of Computational Thermodynamics, Department of Material Science and Engineering,
Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
2. I. Ansara, C. Bernard
SGTE database
Laboratoire de Thermodynamique et Physico-Chimie Metallurgiques (LTPCM) ENSEEG, Domaine
Univisitaire, France.
3. S.K. Jensen and E. Maahn
"Sintering of stainless steels based on mixed powders"
PTM'93, Dresden.
4. S.K. Jensen and E. Maahn
"Sintering additive for liquid phase sintering of AISI 316L stainless steel"
Powder Metallurgy World Congress, Paris, 1994, vol. 3, pp. 2113-2116.
5. S.K. Jensen
"Mikrostrukturer i sintret rustfrit stål"
Ph.D.-afhandling, Institutet for Metallære, DTU, 1994.
6. Metals Handbook, Alloy Phase Diagrams, ASM, vol 3, 1992.
7. G.V. Raynor and V.G. Rivlin
"Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys"
The Institute of Metals, 1988
8. C. Vogel, C. Juhl, E. Maahn
"Metallurgi for ingeniører"
Akademisk Forlag, 6. udgave, 1993.
9. T. Mathiesen
"Korrosionsegenskaber af sintret rustfrit stål"
Ph.D.-afhandling, Institutet for Metallære, DTU, 1993.