

Het aanbrengen van een slijtvaste TiC-laag op verschillende substraatmaterialen door middel van Pack-Cementation

Citation for published version (APA):

Jacobs, E. (1992). *Het aanbrengen van een slijtvaste TiC-laag op verschillende substraatmaterialen door middel van Pack-Cementation*. Technische Hogeschool Eindhoven.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1992

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

19 JUNI 1992

Het aanbrengen van een slijtvaste
TiC-laag op verschillende sub-
straatmaterialen door middel van
Pack-Cementation.
Deel 1. WPA 1339

Ed Jacobs

T.U.Eindhoven

Rapportnummer : WPA 1339
Codenummer : W91-55
Afstudeerperiode : maart - juni 1992
Bedrijfsbegeleider : Ir. R.O.E. Vijgen
Begeleidend docent : Ir. P. v.d. Hombergh
Gecommitteerde : Ir. L.J.A. Houtackers

Samenvatting

Aan de Technische Universiteit Eindhoven wordt onderzoek verricht naar slijtvaste coatings op verschillende materialen. In het kader hiervan zijn titaancarbide-coatings (TiC), gemaakt met behulp van het Pack-cementation-proces.

Pack-cementation is een goedkope variant van de Chemical Vapour Deposition techniek (CVD). Hierbij wordt de damp verkregen door verhitting van een poedermengsel (Pack), waarin het werkstuk is ingebed. De coatings zijn, als logisch vervolg op eerder onderzoek ^{ROE VUJEN . LIT [1]} (lit./1/), bij temperaturen van resp. 850, 900 en 950°C gemaakt. Volgens één hier uitgewerkt theoretisch model, waarbij de koolstofdifфуsie in het substraat snelheidsbepalend is, zijn de laagdikten afhankelijk van de coattemperatuur T , coattijd t en koolstofgehalte n_c van het basismateriaal. Het verband tussen laagdikte d_{TiC} en tijdsduur t is uit te drukken als $d_{TiC} = K\sqrt{t}$, waarbij $K = K(T, n_c)$. In een ander

model, het model van Koyama waarbij de koolstofdifфуsie door het titaancarbide snelheidsbepalend is, zou de laagdikte onafhankelijk zijn van koolstofgehalte. Gezien de resultaten van het onderzoek, kunnen twijfels gezet worden bij Koyama's model.

Het uitgewerkte theoretisch model geeft een goed beeld van de trend, maar geeft een te grote waarde voor de laagdikte. Deze waarde is geen constante voor alle materialen. Bij grotere koolstofgehalten klopt het model aardig, terwijl het bij lagere koolstofgehalten een vele malen te lage theoretische laagdikte verkregen wordt. Bij X210Cr12 is de laag dunner dan bij een staal met 1,8 % C. Deze afwijking is het gevolg van de overmaat Cr die in dit staal zit en ^{die} de diffуsie van koolstof in het substraat naar het TiC remt.

Voor de onderzochte metalen valt op te merken dat het fenomeen afspringen zich voordoet naarmate de laag dikker is en bij hogere temperaturen gevormt wordt. Bij lagere koolstofconcentraties blijkt het afspringen niet voor te komen, daar de gevormde laag niet dik genoeg is. Echter treedt bij onderperlititsch staal (bijv. C60) ontkoling op aan het substraatoppervlak. Het substraatoppervlak wordt dan ferritisch.

Summary

At Eindhoven University of Technology research is done on several materials with a wear resistant coating. For this, titanium-carbid-coatings (TiC), created by the so called Pack-cementation-proces, are tested.

Pack-cementation is a less expensive variation of the Chemical Vavour Deposition technique (CVD). At this the vapour is created by heating of a pack, in which the product is embedded. Following on previous research coatings are made at temperatures of 850, 900 en 950°C.

According to a model presented in this report, carbondiffusion in the substrate is the speedlimiting factor of the proces. Furthermore the model yields that the layerthickness is depending on coattemperature T , coattime t and carboncontent n_c . The relation between the layerthickness d_{TiC} and coattime t can be given as $d_{TiC}=K\sqrt{t}$, where $K = K(T, n_c)$.

According to another model, the model of Koyama in which the carbondiffusion in the titaniumcarbid is speedlimiting, the layerthickness should be undepenant of the carboncontents. Following to the results of the current research, doubts can be put towards Koyama's model.

The deduced theoretical model is very well able to predict the trendencies, but the calculated value of the layerthickness is to big. This value is not constant for different materials. With higher carboncontents the model predicts well, but in case of lower carboncontents the prediction gets poorer

Further deviations are found in case of material X210Cr12, which gave a lower layerthickness in experiment than was expected due to the proportionality of carboncontent and layerthickness. In our view, the only sound explanation for this phenomenon is the fact that Cr stops the growth of the TiC layer.

Furthermore it can be concluded from the experiments that chipping off increases with thicker layers and higher temperatures. At low carboncontents chipping off was not observed due to small layerthickness. Subpearlitic steel (for example C60) decarbonized on the substrate surface. The sustrate surface became ferritic.

Inhoudsopgave

	blz.
Verklarende symbolenlijst.	6
1. Inleiding.	8
2. Fasediagrammen.	10
2.1 Fe,C-diagram	10
2.2 Fe,Ti-diagram	11
2.3 Ti,C-diagram	12
3. Theorie Pack-cementation.	13
3.1 Inleiding	13
3.2 De gasfase	14
3.3 De oppervlakte reactie	18
3.4 De vastestof diffusie	18
4. Bepaling theoretische laagdikte.	20
4.1 Model a: Koolstofdifffusie uit het substraat is snelheidsbepalend	20
4.2 Model b: Koolstofdifffusie in de TiC-laag is snelheidsbepalend	22
5. Problemen die zich voordoen bij het Pack-cementation proces.	23
5.1 Afspringen van de coating	23
5.2 Ontkoling van het substraatooppervlak	24
6. De experimentele opstelling en voorbereidingen voor de experimenten.	26
6.1 De ovenopstelling	26
6.2 De onderzochte metaalsoorten	27
6.2.1 Technische staalsoorten	27
6.2.2 Zuivere Fe-C legeringen	27
6.2.3 C60-proefplaatjes	28

7.	Uitgevoerde experimenten.	29
7.1	De diffusiecoating	29
7.2	Onderzoeken van de gecoate proefstukken	30
7.2.1	Prepareren	30
7.2.2	Analysetechnieken	30
7.2.2.1	Microscopie	30
7.2.2.2	Hardheidsmeting	31
8.	Waarnemingen.	32
8.1	Laagdikten	32
8.2	Hardheden	32
8.3	Vorming van FeTi op C60	33
9.	Resultaten.	34
9.1	Gemeten laagdikte en theoretisch model.	34
9.2	Afspringen van de coating	34
9.3	Verkregen ruwheid	36
9.4	Ontkoling	36
10	Conclusies en aanbevelingen.	37
	Literatuurlijst	39

Verklarende symbolenlijstGebruikte materialen

Ar	=	argon
Fe	=	ijzer
Ti	=	titaan
TiC	=	titaancarbide
TiO ₂	=	titaan-di-oxyde
TiCl	=	titaan-chloride
TiCl ₂	=	titaan-di-chloride
TiCl ₃	=	titaan-tri-chloride
TiCl ₄	=	titaan-tetra-chloride
C	=	koolstof
NH ₄ Cl	=	ammonium-chloride
NH ₃	=	ammoniak-gas
N ₂	=	stikstof
H ₂	=	waterstof
HCl	=	waterstof-chloride
Cr	=	chrom
CrC	=	croomcarbide

Gebruikte symbolen

w/o	=	gewichtspercentage
x _(g)	=	gas x
x _(s)	=	vaste stof x
Å	=	Ångstrøm [10 ⁻¹⁰ m]

Gebruikte symbolen in formules

k_{p_i}	=	de evenwichtsconstante voor reactie nummer i	
R	=	de gasconstante (8,3144 [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹])	
T	=	de absolute temperatuur [K]	
T _m	=	de smelttemperatuur [K]	
ΔG_i	=	de totale vrije vormingsenergie voor component i [J·mol ⁻¹]	x
P	=	de totale druk [atm.]	x
P _i	=	de partiële druk voor component i [atm.]	
$\sum x$	=	de sommatie van x	
a _i	=	de activiteit van component i (zie § 3.2)	
N _{Ti}	=	de titaanflux [mol·cm ⁻² ·s ⁻¹]	

D_{G_i}	=	de interdiffusiecoëfficiënt voor de gasvormige component i [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
d	=	de grootte van de te overbruggen zone [μm]
ΔP_i	=	het drukverschil over de te overbruggen zone voor component i , zie bijlage F, G en H
M_i	=	het moleculair gewicht van de getransporteerde component i [$\text{gr} \cdot \text{mol}^{-1}$].
M_c	=	het moleculair gewicht van het intermediaire gas [$\text{gr} \cdot \text{mol}^{-1}$]
V_m	=	het molair volume [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
\bar{V}_i	=	partiële volume voor component i [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
V_i	=	het moleculair volume bij kookpunt van de getransporteerde component i [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$].
V_c	=	het moleculair volume bij kookpunt van het intermediaire gas [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$].
K	=	de parabolische groeiconstante [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
t	=	de tijd [s]
n_x	=	het aantal atomen x
V	=	het volume [m^3]
\bar{D}	=	de interdiffusiecoëfficiënt [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
D_i	=	de intrinsieke diffusiecoëfficiënt voor component i [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
n_i	=	de concentratie van component i [%]
J_x	=	de stroming (flux) van atoom x [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$]
ϕ_x	=	de diameter van atoom x [Å]
α	=	de uitzettingscoëfficiënt [$^\circ\text{C}^{-1}$]
ΔH_x	=	het verschil van de enthalpie voor x [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]
ΔS_x	=	het verschil van de entropie voor x [$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$]
H_v	=	de Vickers-hardheid [$\text{kg} \cdot \text{mm}^{-1}$]
d_{Tic}	=	de laagdikte van de TiC-coating [μm]

1 Inleiding.

Dit verslag bestaat uit twee delen. Het eerste deel bevat het eigenlijke verslag, terwijl in het tweede deel de bijlagen zijn opgenomen.

Bij ten opzichte van elkaar bewegende delen, die onderling contact hebben, treedt slijtage op. In de meeste gevallen wordt smering toegepast om dit slijtage-effect te verminderen. In sommige situaties is dit, niet, of niet voldoende mogelijk. Gedacht kan worden aan de voedingsmiddelenindustrie of aan een turbine waarvan de schoepen smeringsvrij ten opzichte van de shrouds moeten roteren. In dit soort situaties brengt men een slijtvaste laag aan op het produkt. Deze laag, slechts enkele micrometers dik, zorgt voor een levensduur verlenging.

Een slijtvaste harde laag (coating) kan via chemische of fysische weg op een product worden aangebracht. Het fysische proces wordt Physical Vapour Deposition (PVD) genoemd. De coating wordt bijvoorbeeld met behulp van boogverdamping aangebracht. Het chemisch aanbrengen van de coating wordt Chemical Vapour Deposition (CVD) genoemd.

Een goedkope variant op dit CVD-proces is Pack-Cementation. Hierbij wordt het te coaten produkt in een poedermengsel, pack genoemd, gelegd. Bij verhoogde temperatuur vinden in dit poedermengsel reacties plaats, waardoor de gewenste coating ontstaat.

Dit onderzoek is opgesteld als vervolg op "Het onderzoek naar de produktie van slijtvaste TiC coatings op staal d.m.v. Pack-cementation", door R.O.E. Vijgen, april 1991 (LIT/17).

Tijdens genoemd onderzoek kwamen een aantal problemen naar voren bij het coaten bij hogere temperaturen (hoger dan 1000°C).

Ten gevolge van thermische spanningen tijdens het afkoelen van het substraat en de coating, sprong de coating in sommige situaties van het substraat af.

Een tweede probleem ontstond ten aanzien van ontkoling van het substraat (onderperlitisch staal), resulterende in een lage hardheid van het onderliggende materiaal. Om deze problemen te voorkomen werd in het onderzoek gekozen voor een lagere coat-temperatuur.

Het onderzoek is verricht aan coatings, die met verschillende coattijden, middels Pack-cementation aangebracht zijn. Tevens is gekeken naar de verschillen tussen de coatings die zich bij gelijke omstandigheden vormen op verschillende materialen.

In het onderzoek zijn enkele zelfgemaakte ijzer-koolstoflegeringen en enkele nog niet onderzochte technische staal-soorten beproefd. In hoofdstuk 2 zijn deze materiaal-soorten nader beschouwd.

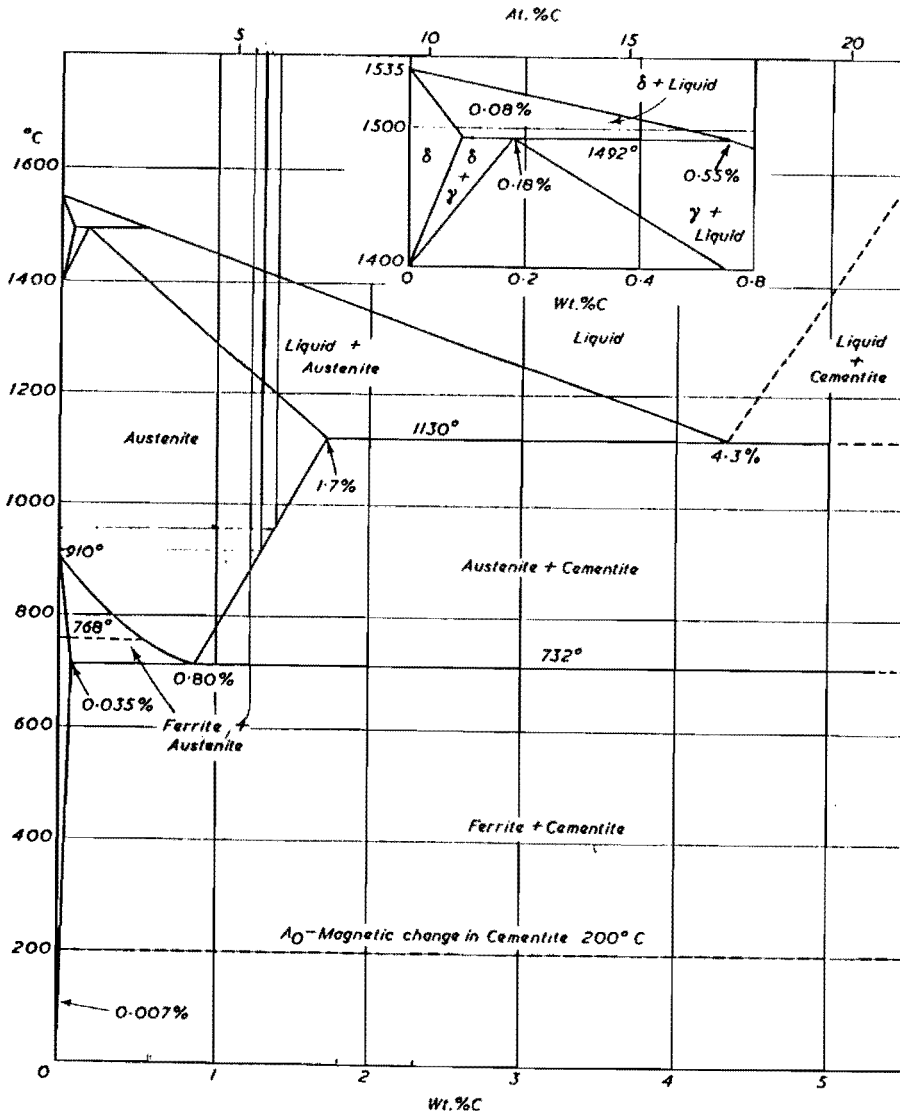
Theoretisch is er onderzoek gedaan naar het proces Pack-cementation (hoofdstuk 3), de groei van de TiC-laag (hoofdstuk 4) en de ontstane problemen bij het proces (hoofdstuk 5).

De verschillende experimentele omstandigheden, de analysemethoden, de beproeving en de laageigenschappen staat beschreven in de hoofdstukken 6 t/m 8. Tenslotte worden de resultaten nader toegelicht in de hoofdstukken 9 en 10.

2 Fasediagrammen.

2.1 Fe,C - diagram

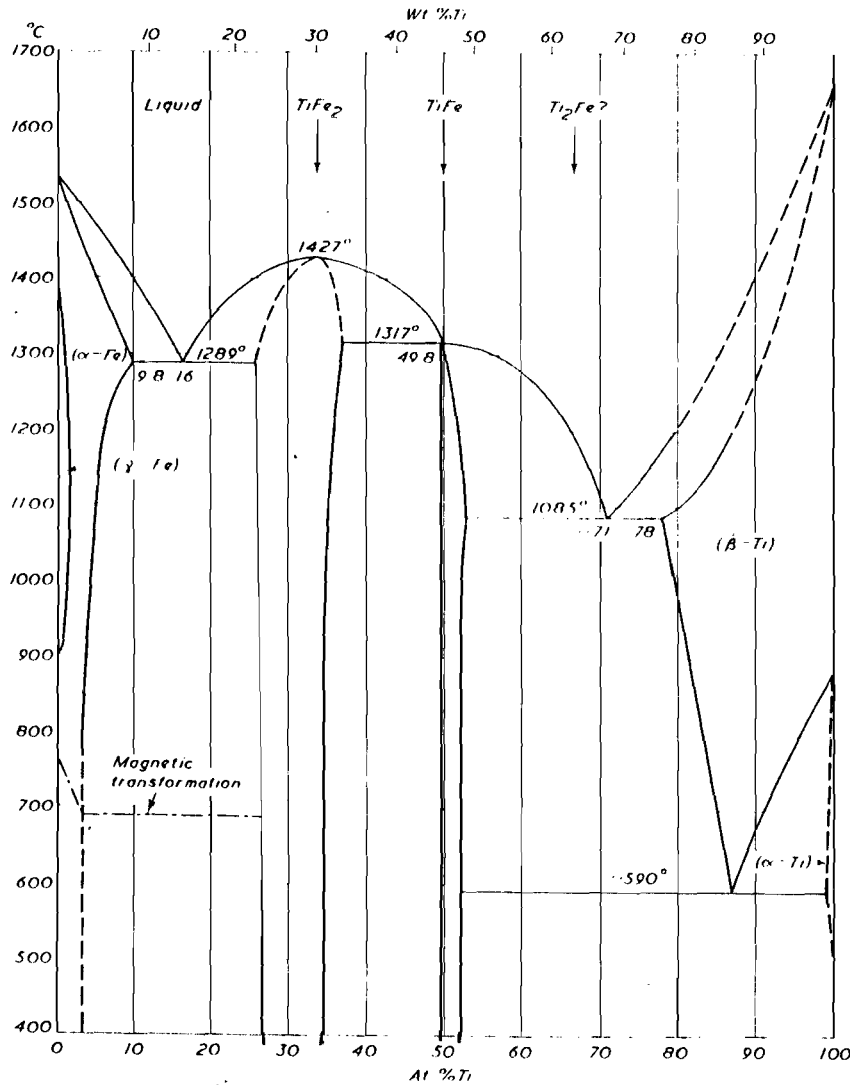
Het ijzer-koolstof diagram is opgenomen in figuur 2.1.



Figuur 2.1 Fe,C - diagram./13/ [IT [13]

2.2 Fe,Ti - diagram

Het ijzer-titaan diagram is opgenomen in figuur 2.2.



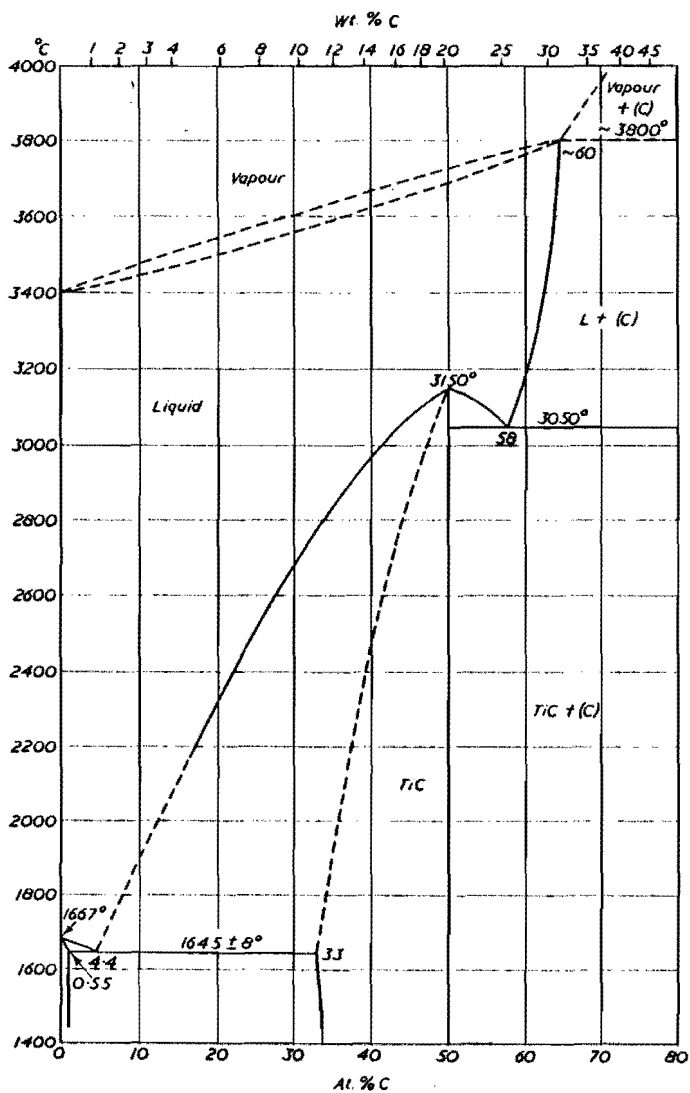
Figuur 2.2 Fe,Ti - diagram./13/ [IT [13]

Voor de vorming van een intermetallische verbinding moeten de atomen in de volgende verhouding gemengd zijn :

FeTi	-	49,7 - 52,5 % Ti
Fe ₂ Ti	-	27,6 - 35,2 % Ti

2.3 Ti,C - diagram

Het titaan-koolstof diagram is opgenomen in figuur 2.3.



Figuur 2.3 Ti,C - diagram. /13/ LIT [13]

Als voorwaarde van de groei van TiC zullen beide atoomsoorten aanwezig moeten zijn. Het percentage koolstof in TiC varieert tussen 34% en 50% .

3. Theorie Pack-cementation

3.1 Inleiding.

Bij de Pack-cementation techniek worden metaalhalogeniden in de gasfase van het pack naar het substraat getransporteerd. Aan het substraatooppervlak reageert de halogenide, resulterend in het afzetten van titaan (zie § 3.3). Het titaan reageert met ijzer of koolstof tot respectievelijk een ijzer-titaanlegering (zie fasediagram Fe-Ti § 2.2) of TiC (zie hoofdstuk 4).

Het Pack-cementation proces bestaat uit drie stadia: de gasdiffusie (§ 3.2), de oppervlakte reactie (§ 3.3) en de vaste stof diffusie (§ 3.4).

Er wordt gebruik gemaakt van een kernoven, RVS-retorts (potjes met een deksel) en het pack.

Het pack bestaat uit drie componenten (lit ^{LIT[1]} /17), te weten:

- Activator	- Halogenide,	NH ₄ Cl	1 w/o
- Metaal	- titaan,	Ti	33 w/o
- Inerte vuller	- titaan(IV)Oxyde,	TiO ₂	66 w/o

De eerst twee componenten zullen bij hogere temperaturen zorgen voor chemische reacties. Hierdoor ontstaan de metaalhalogeniden die voor het transport van het metaal naar het substraat zorg dragen.

Indien geen activator wordt toegevoegd, dan is het drukverschil tussen pack en substraatooppervlak gelijk aan de dampdruk van titaan. Daar deze laag is wordt het titaantransport versneld door toevoeging van de activator. De inerte vuller wordt toegevoegd om het dichtsinteren van het poedermengsel te voorkomen.

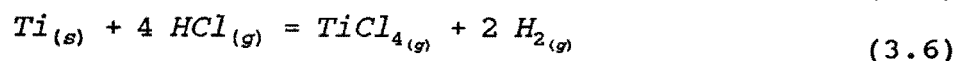
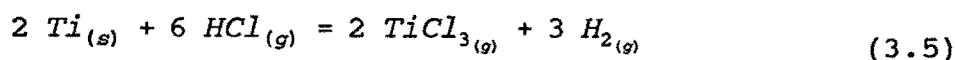
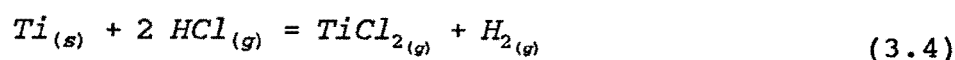
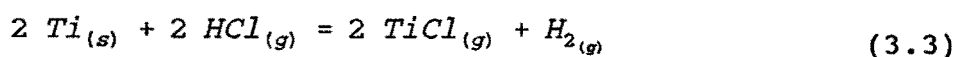
3.2 De gasdiffusie.

De gasdiffusie, is het transport van het metaal, middels de metaalhalogeniden, naar het substraatoppervlak. Bij een temperatuur hoger dan 625 K ontleedt de activator in $\text{HCl}_{(g)}$ en

$\text{NH}_3_{(g)}$, middels de volgende reactie:



Het ammoniak ontleedt, terwijl het $\text{HCl}_{(g)}$ een aantal reacties aangaat met het metaal $\text{Ti}_{(s)}$, titaanpoeder. Deze reacties zijn hieronder weergegeven:



Voor iedere reactie kan een evenwichtsconstante, k_{p_i} , worden bepaald, welke gelijk is aan (lit. /2/):

$$k_{p_i} = \exp\left(\frac{-\Delta G_i}{R \cdot T}\right) \quad (3.7)$$

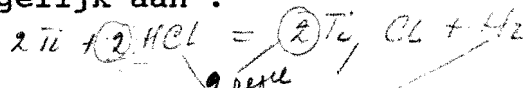
ΔG_i = de totale vrije vormingsenergie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

De totale vrije vormingsenergie, ook wel vrije Gibbsse energie genoemd, kan worden berekend uit de vrije vormingsenergie van de verschillende componenten G_i . Zie bijlage 6. Deze G_i kan, als functie van de temperatuur, in tabellenboeken (lit. /3/ of /4/) worden opgezocht.

De evenwichtsconstanten k_{p_i} van de vergelijkingen (3.3 t/m

3.6) zijn als functie van de partiële drukken (P_x) en de activiteit van titaan (a_{Ti}) gelijk aan :

$$k_{p_1} = \frac{P_{TiCl}^2 \cdot P_{H_2}}{a_{Ti}^2 \cdot P_{HCl}^2}$$



$$k_p = \frac{P_{TiCl} \cdot P_{H_2}}{a_{Ti}^2 \cdot P_{HCl}^2} \quad \text{(gasvormig)}$$

$$a_{Ti}^2 \cdot P_{HCl}^2 \quad \text{(vaststof) activiteit in reactiedruk}$$

Bij deze evenw. constante kloppen de dimensies niet

$$k_{p_2} = \frac{P_{TiCl_2} \cdot P_{H_2}}{a_{Ti} \cdot P_{HCl}^2}$$

(3.9)

$$k_{p_3} = \frac{P_{TiCl_3} \cdot P_{H_2}^3}{a_{Ti}^2 \cdot P_{HCl}^6}$$

(3.10)

$$k_{p_4} = \frac{P_{TiCl_4} \cdot P_{H_2}^2}{a_{Ti} \cdot P_{HCl}^4}$$

(3.11)

De titaanactiviteit, a_{Ti} , is het quotiënt van de dampdruk van een titaanhoudende legering (bijvoorbeeld Fe_2Ti) en van de dampdruk van puur titaan, bij een constante temperatuur.

In formule:

$$a_{Ti} = \frac{P_{Ti}(Fe_2Ti)}{P_{Ti}(Ti)}$$

(3.12)

Indien de formules 3.8 t/m 3.11 worden omgeschreven vindt men de volgende verschillende partieeldrukken :

$$P_{TiCl_2} = \frac{k_{P_2} \cdot P_{TiCl}^2}{k_{P_1} \cdot a_{Ti}} \quad (3.13)$$

$$P_{TiCl_3} = \left(\frac{k_{P_3} \cdot P_{TiCl}^6}{k_{P_1}^3 \cdot a_{Ti}^4} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.14)$$

$$P_{TiCl_4} = \frac{k_{P_4} \cdot P_{TiCl}^4}{k_{P_1}^2 \cdot a_{Ti}^3} \quad (3.15)$$

De som van de partieeldrukken is gelijk aan 1 atmosfeer (=1013 mbar).

$$\Sigma P_i = 1 \quad (3.16)$$

Uit de H-Cl balans (Zie bijlage 2) volgt:

$$2 P_{H_2} = 4 P_{TiCl} + 8 P_{TiCl_2} + 12 P_{TiCl_3} + 16 P_{TiCl_4} + 3 P_{HCl} \quad (3.17)$$

De onbekenden, P_{H_2} , P_{TiCl} , P_{TiCl_2} , P_{TiCl_3} , P_{TiCl_4} en a_{Ti} , zijn op te lossen door gebruik te maken van de vergelijkingen 3.13 t/m 3.17. De relatieve drukken P_{HCl} en P_{NH_3} worden verwaarloosd. De berekende resultaten (zie bijlagen 4 en 5) zijn grafisch weergegeven in bijlagen 6, 7 en 8.

In de grafieken is de relatieve druk uitgezet tegen de activiteit van Ti. Daar een titaanactiviteit van 1 overeenkomt met het puur titaan van het pack en de titaanactiviteit afneemt naarmate het substraat (titaanactiviteit = 0) genaderd wordt,

kunnen aan de hand van het drukverloop de stromingen van de titaanhalogeniden worden bepaald.

Uit bijlagen 6 t/m 8 is duidelijk te zien dat $TiCl_2$ en $TiCl_3$ een hoge relatieve druk bezitten (in mindere mate speelt ook $TiCl_4$ mee).

Het titaantransport, of titaan-flux, naar het substraat kan worden voorgesteld met de volgende vergelijking:

$$N_{Ti} = \frac{\sum (D_{G_i} \cdot \Delta P_i)}{d \cdot R \cdot T} \quad (3.18)$$

De interdiffusiecoëfficiënt D_{G_i} wordt berekend met behulp van de empirisch bepaalde formule van Gilliland (lit. ^{LIT} [10])

$$D_i = 0,0043 \cdot T^{1,5} \cdot \frac{\sqrt{\left(\frac{1}{M_i}\right) + \left(\frac{1}{M_c}\right)}}{P \cdot \left[\left(\sum V_i\right)^{\frac{1}{3}} + \left(\sum V_c\right)^{\frac{1}{3}} \right]^2} \quad (3.19)$$

N_{Ti}	=	de titaanflux [$\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]
D_{G_i}	=	de interdiffusiecoëfficiënt voor component i [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]
d	=	de grootte van de te overbruggen zone [μm]
R	=	de gasconstante [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
ΔP_i	=	het drukverschil over de te overbruggen zone voor component i, zie bijlage 6 t/m 8
T	=	de absolute temperatuur [K]

Om de bijdrage van elke component ($TiCl_x$) te relateren aan het totale titaantransport wordt de relatieve transportfractie gedefinieerd. Deze is als volgt gedefinieerd:

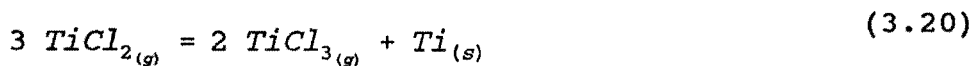
$$\frac{D_{G_i} \cdot \Delta P_i}{\sum (D_{G_i} \cdot \Delta P_i)}$$

In bijlagen 9 en 10 staan de verschillende transportfracties uitgezet voor verschillende coatemperaturen.

3.3 Oppervlakte-reactie

Uit bijlagen 9 en 10 blijkt dat, $TiCl_2$, $TiCl_3$ en $TiCl_4$ voor het transport van het titaan zorgen.

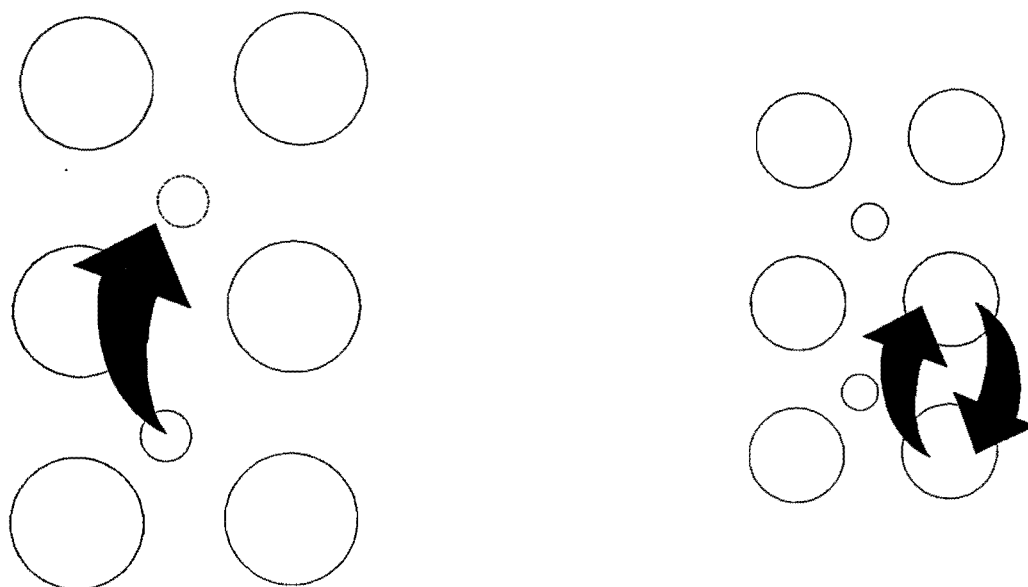
Daar de partiële druk van de component $TiCl_2$ bij stijgende activiteit toeneemt, resulteert hieruit dat deze component voor het titaantransport naar het substraat toe zorg draagt. Voor $TiCl_3$, en in mindere mate $TiCl_4$, geldt het omgekeerde. Uit de verhoudingen van de relatieve transportfracties mag geconcludeerd worden dat de volgende reactie plaats vindt :



3.4 Vastestof diffusie

Het gedeponeerde titaan heeft de affiniteit om te reageren met het substraat. De voorkeur gaat uit naar het koolstof, omdat de benodigde reactie-energie (Gibbse-energie) voor het vormen van TiC negatiever is dan die van FeTi (zie bijlage 11).

Het titaan wordt aangeleverd door de gasdiffusie, terwijl het koolstof in het substraat zit. Beide atoomsoorten zullen door het reeds gevormde TiC naar elkaar toe willen kruipen. Daar koolstof een kleinere atoomdiameter ($\phi_c = 0,77 \text{ \AA}$ en $\phi_{Ti} = 1,46 \text{ \AA}$) heeft dan titaan, zal het gemakkelijker door het TiC diffunderen. Koolstof diffundeert interstitieel, terwijl titaan substitusioneel diffundeert (zie figuur 3.3).



a. Interstitiële diffusie

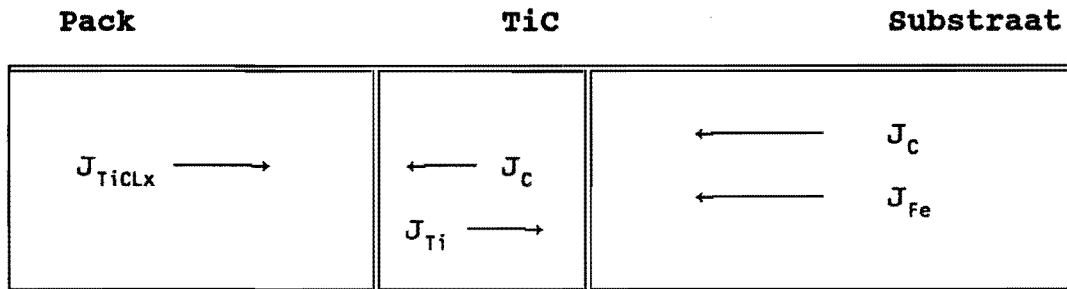
b. Substitutionele diffusie.

Figuur 3.3 Twee verplaatsings-mechanismen met betrekking tot vastestof diffusie.

De coating groeit dus op de buitenste vezel van de coating.
De groei van TiC wordt in het volgende hoofdstuk toegelicht.

4. Bepaling van de theoretische laagdikte TiC op Fe-C

Tijdens het proces vinden de volgende stromingen plaats :



Figuur 5.1 Te verwachten stromingen van atomen.

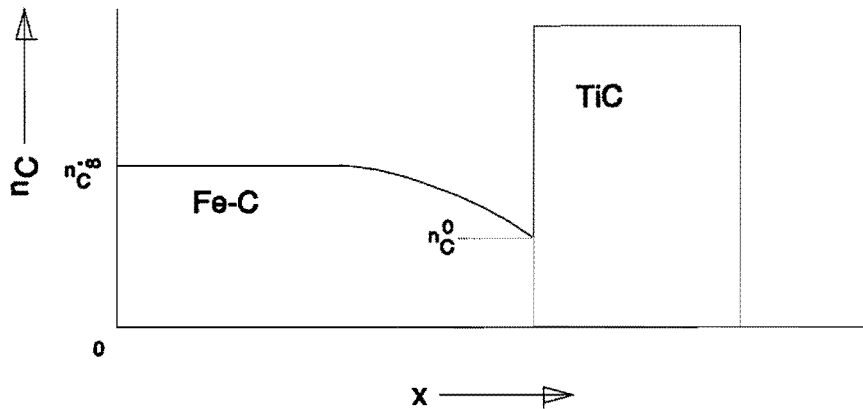
Voor de groei van de TiC-laag zijn drie basis-modellen op te stellen (lit. /5/) :

- a - De koolstofdifffusie uit het substraat is snelheidsbepalend
- b - De koolstofdifffusie in de TiC-laag is snelheidsbepalend
- c - Het titaanaanbod uit de gasdifffusie is snelheidsbepalend

Bij bepaling van de laagdikten wordt er vanuit gegaan dat het titaanaanbod uit de gasdifffusie (model c) geen remmende werking heeft op de TiC-groei.

4.1 Model a: De koolstofdifffusie uit het substraat is snelheidsbepalend

Voor de bepaling van de laagdikte is het volgende model als uitgang genomen. Zie figuur 4.1.



Figuur 4.1 Uitgangsmodel bij bepaling theoretische laagdikte van TiC, koolstofdifusie uit substraat is snelheidsbepalend.

De in bijlage 12 uitgewerkte vergelijking voor laagdikte d_{TiC} is dan:

$$d_{TiC} = 1,885 \cdot n_C^{\infty} \cdot (D_C \cdot t)^{\frac{1}{2}} \quad [\mu m] \quad (4.1)$$

$$d_{TiC} = k_{TiC} \sqrt{t} \quad [\mu m] \quad (4.2)$$

De resultaten van de berekening van de laagdikten (zie bijlage 13) staan weergegeven in bijlagen 14, 15 en 16.

4.2 Model b: De koolstofdiffusie in de TiC-laag is snelheidsbepalend

De parabolische groeiconstante, K , is d.m.v. de diffusiekoppel techniek (grafiet/Ti) bepaald door Koyama (lit /6/). Deze komt tot de volgende relatie :

$$K = (0,13 \pm 0,06) \cdot e^{\left(\frac{-54000 \pm 1000}{R \cdot T}\right)} \quad (4.9)$$

$$d_{TiC}^2 = 2 \cdot K_i \cdot t \quad (4.10)$$

K = de parabolische groeiconstante $[cm^2 \cdot s^{-1}]$
 t = de tijd $[s]$

De resultaten voor de bepaling van de theoretische laagdikten (zie bijlage 17) staan in bijlage 18 grafisch weergegeven.

5. Problemen bij Pack-cementation.5.1 Afspringen van de coating

Tijdens het afkoelen van substraat en coating, zullen beide gaan krimpen. Ten gevolge van het verschil in uitzettingscoëfficiënten α (tabel 5.1), ontstaan drukspanningen in de coating en trekspanningen in het substraat.

Eigenschap	substraat (staal)	coating (TiC)
α [C ⁻¹]	$13 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$
E-modules [N·mm ⁻²]	$210 \cdot 10^3$	$447 \cdot 10^3$

Tabel 5.1 Verschillende eigenschappen van substraat (staal) en coating (TiC).

In het algemeen kan de optredende spanning worden benaderd met behulp van vergelijking 5.1 :

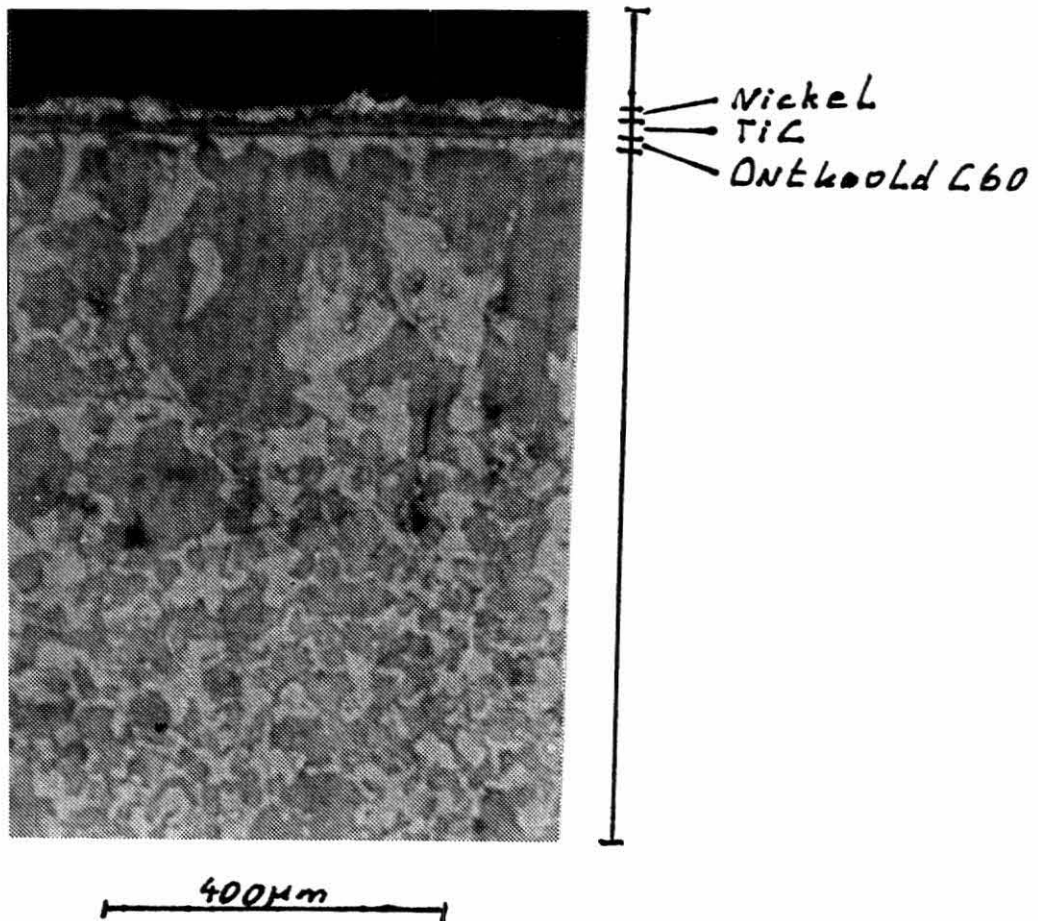
$$\sigma \approx E_{TiC} \cdot (\alpha_{TiC} - \alpha_{st}) \cdot \Delta T \quad (5.1)$$

Ten gevolge van de hoge thermische spanningen laat de TiC-coating los van het substraat. Dit is het geval indien de spanning loodrecht op het scheidingsvlak coating/substraat, geïnduceert tengevolge van buiging, hoger is dan de hechtsterkte.

Indien er te hoge spanningen ontstaan zal de TiC-coating loslaten van het substraat (afspringen) of inwendig scheuren (afschuiving). Een mogelijkheid om de spanningen te verlagen is door een substraat te kiezen dat minder krimpt dan staal, of een staalsoort dat bij de optredende spanning plastisch vervormt. Het verschil in de uitzettingscoëfficiënten is dan minder, zodat de spanning afnemen. Deze problemen gaven de aanzet tot het coaten bij lagere temperaturen, waardoor de spanningen ook lager kwamen te liggen.

5.2 Ontkoling van het substraatoppervlak

Een van de resultaten van het voorgaande onderzoek (lit. /1/) is dat bij lagere koolstofpercentages in het substraat ontkoling optreedt. Door het vormen van TiC wordt koolstof uit het substraat gehaald. Indien niet voldoende koolstof aanwezig is zal er een plaatselijk tekort ontstaan. Bij hogere koolstofconcentraties wordt dit tekort beter aangevuld dan bij lagere. Bij deze lage koolstofconcentraties zal zich aan het substraatoppervlak een zone vormen die geen koolstof bezit. Er ontstaat ter plekke ferriet (α -Fe), zie figuur 5.1.



Figuur 5.1 Ontkoling van een C60 substraat. Preparering 900°C, 10 h.

Dit fenomeen kan aan de hand van het Fe-C-diagram (zie figuur 2.1) worden verklaard. Bij C60 verandert de homogene austeniet-structuur ten gevolge van koolstofverbruik in austeniet en ferriet (ontkoling). Bij staal waarbij tijdens coattertemperatuur cementiet aanwezig is, wordt het gevraagde koolstof uit het Fe_3C gehaald. Zodoende blijft het staal bovenperlitisch en zal bij afkoeling perliet en randcementiet terugkeren.

De ontkoling wordt bevorderd door het titaan dat in het ferriet rooster diffundeert. Titaan is namelijk een zogenaamde ferriet-stabilisator. De koolstofdifffusie in perliet is hoger dan in ferriet, zodat het titaan de koolstofdifffusie door het ferriet remt. Het titaan zal nu met het aanwezige ijzer reageren uit het ferriet. Voor deze reactie kan eenzelfde theorie worden opgesteld als voor koolstof. Daar het titaan ook groter is dan het ijzer zal zich het zogenaamde ijzer-titaan bovenop het gevormde titaancarbide vormen. Dit ijzer-titaan is een ongewenst, daar het zachter en dus minder slijtvast is als TiC .

Vr.

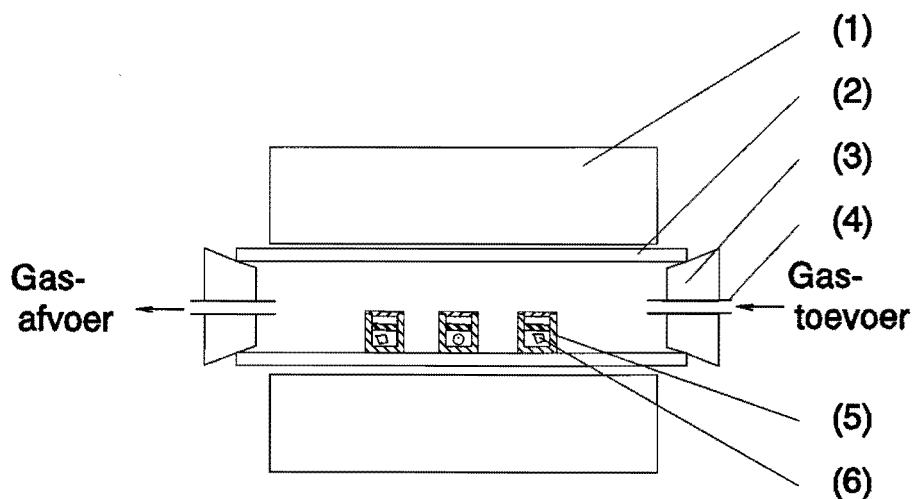
6. De proefopstelling en voorbereidingen van de experimenten

6.1 De ovenopstelling.

In fig 6.1 staat een schematische weergave van de proefopstelling.

Voor het op temperatuur brengen en houden van de retorts (5) en produkten (6) wordt een Hereaus kernoven (1) gebruikt.

In de oven wordt een Aluminium-Oxyde-buis (2) geschoven, welke aan beide zijden afgesloten kan worden met behulp van twee rubberen stoppen (3). De beide stoppen zijn voorzien van een gat waardoor een buis (4) is geschoven. Deze buis verzorgt de toe- cq. afvoer van het spoelgas (95% Ar en 5% H₂). De toevoer van het gas wordt met behulp van een flowmeter geregeld op 30 [l·h⁻¹].



Figuur 6.1 Proefopstelling coatingsexperimenten.

6.2 De onderzochte metaalsoorten.

6.2.1 Technische staalsoorten.

In het eerste gedeelte van dit onderzoek zijn verschillende technische ijzerlegeringen onderzocht. Deze ijzerlegeringen, met verschillende koolstofgehalten, zijn :

C60	-	0,6 % C
X100Cr6	-	1,0 % C
X210Cr12	-	2,1 % C
Nod.Gietijzer	-	2,3 % C

Verdere gegevens over deze stalen staan in bijlage 1.

De stalen zijn uit stafmateriaal gezaagd, waarna ze aan een zijde zijn gepolijst. Door dit polijsten wordt het eenvoudiger de laagdikte goed op te meten.

6.2.2 Zuivere Fe-C legeringen.

Voor het tweede deel van het onderzoek zijn Fe-C-legeringen gemaakt. De knoopvormige preparaten (knopen) worden vervaardigd uit dunne schilfers van de verschillende componenten. De componenten voor de beproefde legeringen zijn zuiver ijzer en koolstof (grafiet). Beide schilfers worden in de juiste gewichtspercentages bij elkaar gemengd en in een metalen bakje gedaan.

Met behulp van een lasboog (onder argon-atmosfeer) wordt het ijzer om het grafiet heen gesmolten. Nadien worden de knopen gedurende 5 dagen homogeen gegloeid in een vacuümoven (1000°C).

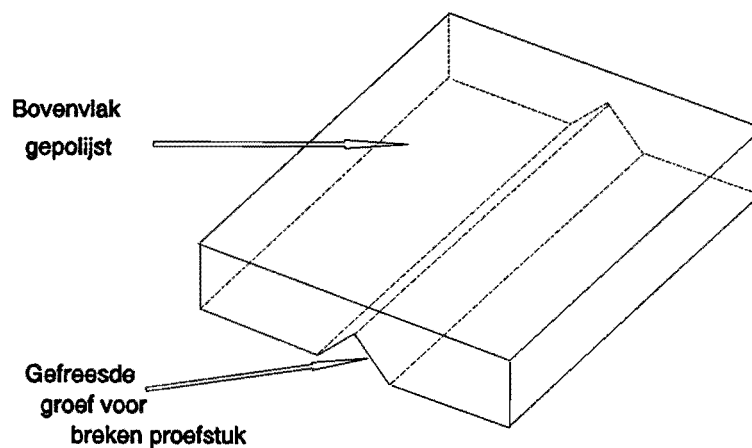
Nadat de geprepareerde knopen zijn doorgezaagd, worden ze aan één zijde gepolijst.

De onderzochte knopen zijn samengesteld uit Fe met resp. de volgende koolstofpercentages:

Fe met	1,0 % C
Fe met	1,8 % C
Fe met	2,3 % C

6.2.3 C60-proefplaatjes

Tijdens het tweede gedeelte van het onderzoek werden ook C-60 plaatjes gecoat (zie fig 6.2.). Deze werden toegevoegd om een verband te leggen tussen het TiC en de hoeveelheid FeTi dat bij lagere koolstofpercentages groeit. De samenstelling van het materiaal is gelijk aan het C60 uit het eerste gedeelte. Ook nu is één zijde gepolijst.



Figuur 6.2 C-60 proefplaatjes

7. Uitgevoerde experimenten

7.1 De diffusiecoating.

De proefstukken worden in de retort (zie hoofdstuk 6), gedaan omgeven door het poedermengsel. Dit poedermengsel bestaat uit:

66 w/o	TiO ₂
33 w/o	Ti
1 w/o	NH ₄ Cl

(De RVS-retorts en het TiO₂ worden bij 120°C gedroogd.)

Het poedermengsel met proefstukjes (substraten) worden afgedekt met achtereenvolgens glaspoeder en waterglas ($T_m = 1161$ [K]). Deze afdichting is bij lagere temperaturen permeabel voor het spoelgas en vormt bij hogere temperaturen een stroperige massa, die het poedermengsel luchtdicht afsluit.

De afgesloten oven wordt voor het opwarmen eerst een uur gespoeld. Door dit spoelen worden alle reactieve gassen uit de oven gehaald. Deze reactieve gassen zouden anders het proces (zuurstof vormt met waterstof bij de hogere temperaturen knalgas) of het substraat (oxydatie) beïnvloeden.

Na het spoelen wordt de oven op temperatuur gebracht. Bij het experiment is dit een temperatuur van resp. 850°C, 900°C of 950°C. Tijdens het coaten blijft de gasflow van het spoelgas gehandhaafd. De oven zal nu gedurende de coat-tijd (2, 6, 10 of 20 uur) op temperatuur worden gehouden.

Na het coaten wordt de oven tijdens het afkoelen nog 4 uur gespoeld.

7.2 Onderzoeken van de gecoate proefstukken

7.2.1 Prepareren.

De proefstukjes worden uit de retorts gehaald en ultrasoon gereinigd. Na het reinigen worden de proefstukken elektrolytisch vernikkeld (zie bijlage 18)

Na het vernikkelen worden de proefstukjes (evt. doorgezaagd) ingebed. Hierna worden ze geschuurd (korrelgrootten 320, 600, 1000 en 4000) en gepolijst (diamantspray DPDUR 3 μ m en 1 μ m)

Eventueel wordt het preparaat nog geëts met 2 % Nital, zodat de structuur van het substraat zichtbaar gemaakt kan worden.

7.2.2 Analysetechnieken.

De gecoate proefstukjes worden ingebed in een kunststof en vervolgens doorgeslepen. Nu zijn van de bovenzijde 4 gecoate zijkanten en het substraat zichtbaar. Een van de zijkanten is de gepolijste zijde, welke wordt opgemeten.

Ten aanzien van de coating zijn de volgende onderzoeksmethoden gebruikt.

7.2.2.1 Microscopie

a. licht-microscopie

Met behulp van een lichtmicroscop met meetoculair zijn de laagdikten gemeten en is gekeken naar de ruwheid en kwaliteit van de coating op de verschillende substraten.

b. Electronenmicroscopie

De gecoate C60-plaatjes (zie § 2.2) zijn doorgebroken en bekeken onder een elektronenmicroscop (REM). Het breken van de proefstukken diende onder vloeibaar stikstof te gebeuren, daar C60 veel taaier is dan TiC en dus plastisch vervormd (buigt) voordat het breekt. Met behulp van het vloeibare stikstof werd een brosse breuk gecreëerd.

Getracht is een verband te leggen tussen temperatuur, coattijd en de vorming van Fe₂Ti op de TiC coating.

✓
§ 2.2 = Fe₂Ti
d. 1. 1. 1. 1.

✓
was blaaf
dit
en

7.2.2.2 Hardheidsmeting

De hardheden, van de coatings en substraten, zijn met behulp van een micro-Vickers gemeten. Dit wil zeggen dat met een piramidevormige diamant een kleine indruk is gemaakt in het materiaal. Afhankelijk van de grootte van de indruk d en het gebruikte gewicht P is de hardheid :

en P was de

$$H_v = \frac{P \cdot 1,8544}{d^2}$$

$$\begin{matrix} P [] \\ d [] \end{matrix}$$

(7.1)

8. Waarnemingen.

8.1 Laagdikten

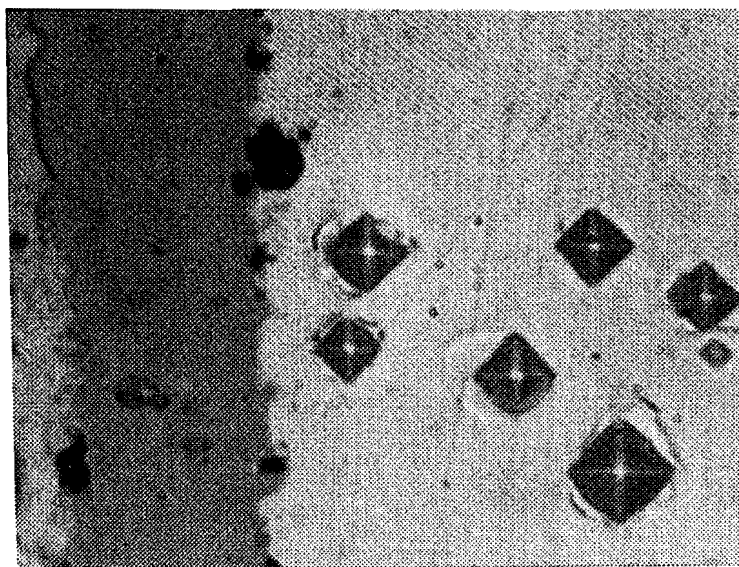
De gemeten laagdikten zijn opgenomen in bijlage 20.

Grafisch zijn deze waarnemingen per verschillend substraat uitgezet tegen de coattijd in bijlagen 21 t/m 27.

Bij deze grafieken zijn foto's opgenomen ter illustratie van de gevormde coatings.

8.2 Hardheden

De hardheden zijn zowel van het substraat als de coating gemeten. Vanwege een dunne coating is het moeilijk een nauwkeurige meting te verrichten (grote spreiding). Veelvuldig scheurde de coating onder een gegeven belasting. Hierdoor werd de grootte van de indruk onbetrouwbaar. Getracht is met behulp van een lagere indrukkraft (10 - 20 gram) dit effect te vermijden. De indruk werd echter zo klein dat het nauwkeurig aflezen moeilijk was. In figuur 8.1 staan enkele indrukken weergegeven.



Figuur 8.1 Gemaakte videoprint van de hardheidsindrukken. Preparering X210Cr12 950°C/10h.

De indrukgrootten zijn van deze videoprints opgemeten, daar dit het grootst mogelijke beeld en de nauwkeurigste aflezing gaf.

De gemeten hardheden staan in bijlage 28 en 29.

8.3 Vorming van FeTi op C60.

De vorming van FeTi was niet te zien met de REM. Wel kan via de goudachtige kleur van het oppervlak gesteld worden dat er FeTi aanwezig is op de buitenlaag. Echter ~~was er~~ geen verschil te maken tussen de twee lagen die naast elkaar liggen.

Er was echter

9. Resultaten

9.1 Gemeten laagdikte en theoretisch model.

De laagdikten zoals ze opgemeten zijn, waren lager dan de theoretisch berekende waarden. Wel kan gesteld worden dat het model een goed beeld geeft van de te verwachten trend. De gemeten waarden zijn namelijk een functie van de wortel van uit tijd. Wat aanduidt dat er sprake is van volumediffusie. Enige afwijkingen zoals ze in bijlagen 21 t/m 27 voorkomen, zijn te wijten aan o.a. het uit- en afspringen van de coating (zie §9.4).

De groei van TiC op X210Cr12 is lager dan X100Cr6 en Fe met 1,8 % C (bij hogere temp zelfs kleiner dan bij C60). Dit is te wijten aan het feit dat de overmaat aan Cr in X210Cr12 reageert met het vrije C tot Cr_xC_y . Kortom Cr heeft een remmende werking heeft op de groei van TiC.

Aan de buitenzijde van C60 treedt rekristallisatie op ten gevolge van het coaten (zie foto bijlage 21). Dit verschijnsel is mogelijk een gevolg van het ontstaan van trekspanningen in de coating of door diffusie van titaan in het substraat. Nader onderzoek zal hier uitsluiting over moeten geven.

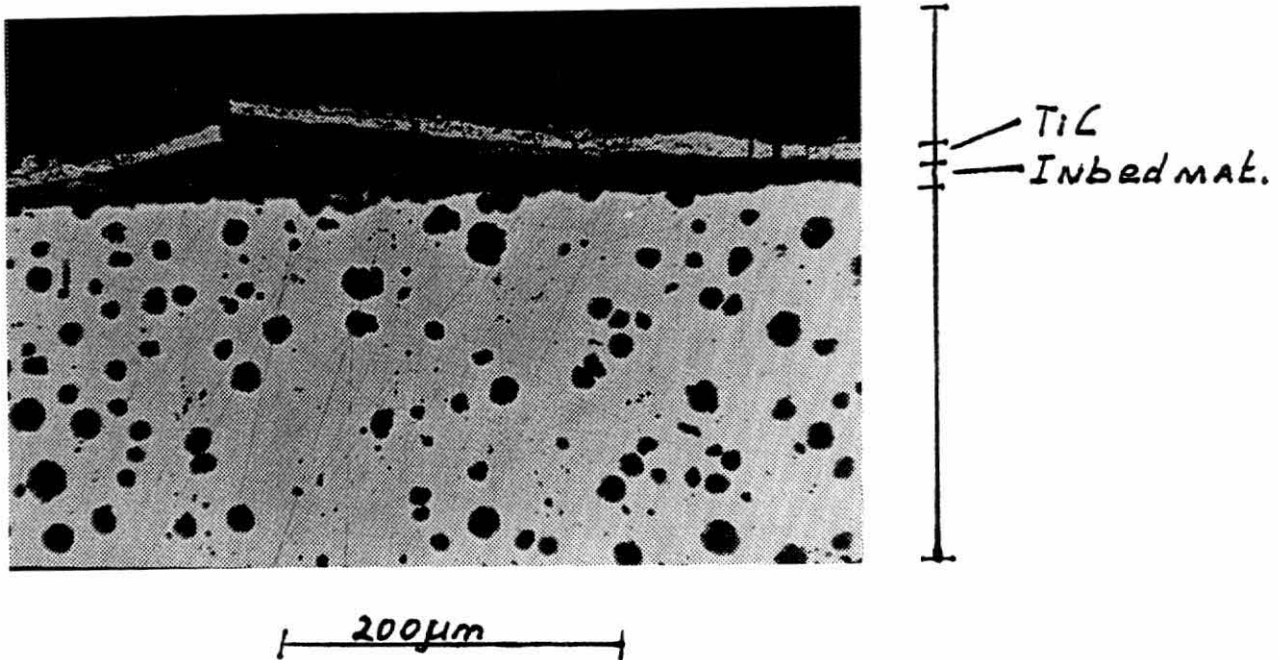
Ten gevolge van het brosse breukgedrag van de TiC-coating worden bij technische toepassingen een laagdikte gebruikt van ongeveer 5 μm dik.

Om ontkoling of afspringen door thermische spanningen te voorkomen wordt aangeraden de coattemperatuur zo laag mogelijk te kiezen.

9.2 Afspringen van de coating.

In vergelijking met gevonden resultaten uit het voorgaande onderzoek blijkt dat de temperatuur van 950°C nog aan de hoge kant is voor enkele onderzochte materiaalsoorten. Bij een hoog

koolstofgehalte in het substraat en een dikke coating (lange coattijd) springt de coating af. Dit afspringen houdt verband met een hoge drukspanning in de coating en een relatief geringe hechtsterkte. Zie figuur 9.1.



figuur 9.1. Afspringen van de coating onder invloed van drukspanningen. Preparering van Nod. Gietijzer bij 950°C, 20 h.

In sommige situaties is de hechting goed maar de spanning te hoog, zodat afschuiving in de coating onderling optreedt. De coating springt dan niet af maar vertoont een grote ruwheid als gevolg van een grote variatie in de laagdikte.

9.3 Verkregen ruwheid.

Aan de verkregen resultaten met betrekking tot de laagdikten en de spreiding, alsmede het verschil van oppervlakteruwheid tussen substraat en coating (zie fig 9.3), kan geen directe conclusie worden verbonden.

Een reden voor de grote spreiding is het afbreken en afspringen van de coating ten gevolge van thermische spanningen (zie § 5.1). De spreiding en de afwijkingen in de gevonden laagdikten (zoals een hogere laagdikte bij 2 uur coaten ten opzichte van 6 uur coaten) is ~~is~~ mogelijk een gevolg van de nodulaire groei van de TiC-kiemen. Deze bolletjes groeien vervolgens uit tot ze met andere bollen versmelten tot een homogene laag.

9.4 Ontkoling.

Ontkoling treedt op bij onderperlitisch staal (C60)

Ook bij andere staalsoorten treedt een vermindering van het koolstofgehalte op. Echter lijdt dit niet tot een verandering in de structuur. Het bovenperlitisch staal krijgt na afkoeling het randcementiet (dat eerst oplost in het austeniet) terug. Een eventuele wisseling van de structuur zou te zien kunnen zijn bij een staalsoort waarbij het koolstofgehalte wisselt van bovenperlitisch naar onderperlitisch.

Dit is niet het geval bij Fe met 1,0 % C.

Door opkoling kan het effect van ontkoling worden tegengegaan. Opkoling gebeurt door het te coaten produkt in een koolstofhoudend poeder te leggen en vervolgens gedurende een aantal uren te verwarmen boven de eutectische temperatuur (723°C). Het koolstof lost dan op in het austeniet, ^{dat} ~~welk~~ meer koolstof kan bevatten dan het onderperlitisch staal. Nader onderzoek kan verricht worden naar de te doseren hoeveelheid opkoling, die nodig is om het effect te vermijden, doch de structuur van het onderperlitisch staal te behouden.

10. Conclusies en aanbevelingen.

- De theoretisch bepaalde laagdikte is groter dan de gemeten laagdikten. Dit geldt voor zowel de technische staalsoorten als de zuivere Fe-C legeringen.
- Beide theoretische modellen komen niet overeen met de doorgevoerde experimenten.
- De groei van de laag is evenredig met de wortel uit de tijd. Hieruit volgt dat er sprake is van volumediffusie.
- Bij onderperlitisch staal vindt ontkoling plaats er mag dientengevolge aangenomen worden dat de diffusie van koolstof uit het substraat de snelheidsgrenzende factor is.
- Bij X210Cr12 wordt het koolstoftransport uit het substraat belemmert door het aanwezige Cr, resulterend in een kleinere laagdikte.
- Het afspringen van de TiC-coating is een functie van de temperatuursprong en de laagdikte. Het afspringen komt vooral voor bij 950°C (en in enige mate bij 900°C) en bij hogere koolstofgehalten (Nod. Gietijzer en 2,3 % C). Nader onderzoek kan verricht worden om een exact verband tussen deze twee factoren vast te leggen.
Verder kunnen de verschillende coatings onderzocht worden met betrekking tot de hechtingssterkte, (scratchtest).

-
- Ontkoling treedt op bij onderperlitisch staal (C60) Door opkoling kan het effect van ontkoling worden tegengegaan. Nader onderzoek kan verricht worden naar de te doseren hoeveelheid opkoling, die nodig is om het effect te vermijden, doch de structuur van het onderperlitisch staal te behouden.
 - Nader onderzoek kan worden gedaan met betrekking tot het rekristalliseren aan de buitenzijde van de substraten, welke waarschijnlijk ten gevolge van de trekspanningen in het substraat ontstaan.
 - Het gedrag van coating en substraat kan onderzocht worden, indien na het coaten herstelgeglouid en afgeschrikt wordt. Dit met het oog op verlaging van de drukspanningen en wegwerken van de ontkoling. Er dient wel rekening te worden gehouden met de laagdikte en coattemperatuur in verband met afspringen.
 - Onderzoek kan gedaan worden naar de vorming van TiC op grafiet, dit ter verklaring van het ontbreken van de coating op nodulair koolstof in nodulair gietijzer.

Literatuurlijst

De informatie list lijst er anders uit*
[1]. RDE VUGEN
De proef
TU Eindhoven

- /1/ R.O.E. Vijgen : De produktie van slijtvaste TiC coatings op staal d.m.v. Pack-cementation.; Technische Universiteit Eindhoven, april 1991.
- /2/ O.Kubaschewski en C.B. Allock : Metallurgical Thermochemistry.; Pergamon Press 5^e editie 1979.
- /3/ Janaf : Thermochemical Tables ; Clearinghouse, Springfield Virginia 1984.
- /4/ I.Barin en O.Knacke : The thermochemical properties of inorganic materials.; Springer-verlag
- /5/ P.P.J.Ramaekers : TiC growth by CVD and in diffusion couples; a comparative study Ph. D. thesis, Eindhoven 1985.
- /6/ K.Koyama, Y.Hashimoto en S.Omori : Diffusion of Carbon in TiC.; Spring meeting of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgical, Kyoto May 1986.
- /7/ W.G.Sloof, H.M.M.Rijpkema, D.Delhez en E.J.Mittermeyer : Prediction and measurement of compressive and tensile stresses in coatings of TiC and TiN CVD on various substrates.; Surface Engineering 1986.
- /8/ H.Krause en H.H.Jühe : Röntgenographische Eigenspannungen an aus der Gasfase abgeschiedenen Titancarbidsschichten,; HTM 32 1977.
- /9/ S.Chollet en A.J.Perry : Residual stresses in CVD and PVD refractory coatings. Advances in surface treatment vol.4.; Residual stresses Pergamon Press Oxford 1986.

-
- /10/ R.H.Perry en G.H.Chilton : Thermochemical Engineers' Handbook.; Mc Graw Hill New York, 5^e editie 1963.
- /11/ Kurt Meyer : Tafeln zur Ermittlung der Vickershärte; Beuth-Vertrieb GMBH, Frankfurt 1954.
- /12/ K.M.Glazov en V.N.Vigdorovich : Microhardness of metals and semi conductors; Consultants Bureau, New-York 1971.
- /13/ C.J.Smithells en E.A.Brandes : Metals Reference book; 5^e editie, Butterworths, London 1978.

19 JUNI 1992

Het aanbrengen van een slijtvaste
TiC-laag op verschillende sub-
straatmaterialen door middel van
Pack-Cementation. WPA 1339
Deel 2. Bijlagen.

Ed Jacobs

T.U. Eindhoven

Rapportnummer : WPA 1339

Codenummer : W91-55

Afstudeerperiode : maart - juni 1992

Bedrijfsbegeleider : Ir. R.O.E. Vijgen

Begeleidend docent : Ir. P. v.d. Hombergh

Gecommitteerde : Ir. L.J.A. Houtackers

Bijlagen

1. Technische gegevens onderzochte staalsoorten
2. H-Cl balans
3. Berekeningen voor de vrije Gibbse energiën en evenwichtsconstanten.
4. Bepaling partieeldrukken met behulp van Eureka
5. Resultaten voor de berekeningen van de partieeldrukken
6. Berekende partieeldrukken voor de reacties bij 850°C
7. Berekende partieeldrukken voor de reacties bij 900°C
8. Berekende partieeldrukken voor de reacties bij 950°C
9. Transportfracties van titaan door de verschillende metaalhalogeniden, bij een titaanactiviteit van 0,6.
10. Transportfracties van titaan door de verschillende metaalhalogeniden, bij een titaanactiviteit van 0,8.
11. Bepaling Gibbse energie voor vorming van FeTi en TiC.
12. Afleiding theoretische laagdikte voor model a. Koolstofdifusie uit het substraat is snelheidsbepalend.
13. Berekening voor de theoretische laagdikten.
Model a: Koolstofdifusie uit het substraat is snelheidsbepalend
14. Theoretisch berekende laagdikten, bij 850°C.
Model a: Koolstofdifusie uit het substraat is snelheidsbepalend.
15. Theoretisch berekende laagdikten, bij 900°C.
Model a: Koolstofdifusie uit het substraat is snelheidsbepalend.
16. Theoretisch berekende laagdikten, bij 950°C.
Model a: Koolstofdifusie uit het substraat is snelheidsbepalend.
17. Berekening voor de theoretische laagdikten.
Model b: Koolstofdifusie in de TiC-laag is snelheidsbepalend

18. Theoretische laagdikten.
Model b: Koolstofdifusie in de TiC-laag is snelheidsbepalend.
19. Elektrolytisch vernikkelen.
20. Gemeten laagdikten.
21. Gemeten laagdikten op substraat C60.
22. Gemeten laagdikten op substraat X100Cr6.
23. Gemeten laagdikten op substraat Nod.Gietijzer.
24. Gemeten laagdikten op substraat X210Cr12.
25. Gemeten laagdikten op substraat met 1,0 % koolstof.
26. Gemeten laagdikten op substraat met 1,8 % koolstof.
27. Gemeten laagdikten op substraat met 2,3 % koolstof.
28. Gemeten hardheden van substraat en coating.
29. Extra gemeten hardheden van verschillende substraten.

Technische gegevens onderzochte staalsoorten

1. C60

Werkstofnr. 1.0601

C : 0,57 - 0,65 %
Si : 0,17 - 0,37 %
Mn : 0,50 - 0,80 %
P : ≤ 0,0040 %
S : ≤ 0,0040 %

2. X100Cr6

Werkstofnr. 1.3505

C : 0,95 - 0,10 %
Cr : 1,35 - 1,65 %
Si : 0,15 - 0,35 %
Mn : 0,25 - 0,45 %
P : ≤ 0,0030 %
S : ≤ 0,0030 %

3. X210Cr12

Werkstofnr. 1.2080

C : 1,90 - 2,20 %
Cr : 11,0 - 13,0 %
Si : 0,10 - 0,40 %
Mn : 0,15 - 0,45 %
P : ≤ 0,0030 %
S : ≤ 0,0030 %

4. Nod Gietijzer

Standaard. BS 2789

C : 3,62 %
Si : 3,11 %
Mn : 0,49 %
Ce : 0,054 %

H-Cl balans.

$\text{NH}_4\text{Cl} = \text{activator.}$

$$n\text{H} : n\text{Cl} = 4 : 1 \quad (1^*)$$

De gasdruk p van een atoomsoort kan geschreven worden als :

$$p * V = n * R * T \quad (2^*)$$

De verhouding voor de partieeldrukken is dan :

$$\frac{p_i}{p_{tot}} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (3^*)$$

Uit vergelijking (1*) en (3*) volgt :

$$n\text{H} : n\text{Cl} \triangleq p\text{H} : p\text{Cl} = 4 : 1$$

$$\sum p\text{H} = 4 * \sum p\text{Cl} \quad (4^*)$$

Van de verschillende gasmoleculen kan nu met behulp van vergelijking (4*) de volgende balans worden opgesteld :

$$1 \cdot \{p_{\text{HCl}} + 2 \cdot p_{\text{H}_2}\} = 4 \cdot \{p_{\text{TiCl}} + 2 \cdot p_{\text{TiCl}_2} + 3 \cdot p_{\text{TiCl}_3} + 4 \cdot p_{\text{TiCl}_4} + p_{\text{HCl}}\}$$

$$2 \cdot p_{\text{H}_2} = 4 \cdot p_{\text{TiCl}} + 8 \cdot p_{\text{TiCl}_2} + 12 \cdot p_{\text{TiCl}_3} + 16 \cdot p_{\text{TiCl}_4} + 3 \cdot p_{\text{HCl}} \quad (5^*)$$

Bijlage 3.1

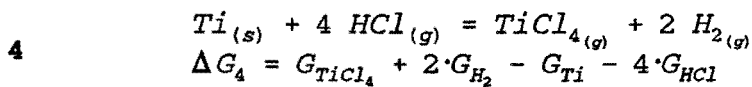
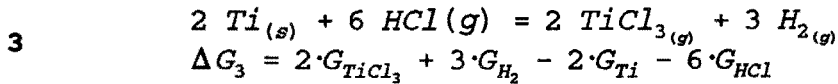
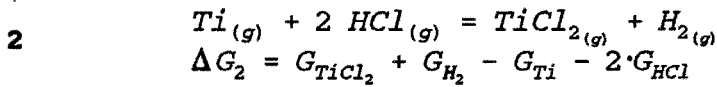
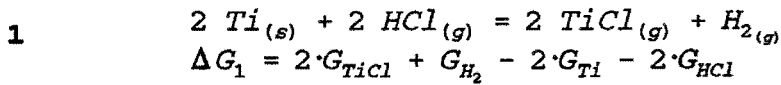
Berekening van de vrije Gibbse energie (G_i) en evenwichtsconstanten (K_i).

Gas	Temp [K]	Gegevens				Lit. [4.]	Berekende G_i J/mol?
TiCl	1123	1000	-34,69	1100	-41,979	-36,366	
	1173	1100	-34,69	1200	-41,979	-40,011	
	1223	1200	-41,979	1300	-49,356	-43,676	
TiCl ₂	1123	1100	-149,716	1200	-158,316	-151,694	
	1173	1100	-149,716	1200	-158,316	-155,994	
	1223	1200	-158,316	1300	-167,042	-160,323	
TiCl ₃	1123	1100	-224,324	1200	-234,532	-226,672	
	1173	1100	-224,324	1200	-234,532	-231,776	
	1223	1200	-234,532	1300	-244,91	-236,919	
TiCl ₄	1123	1100	-291,132	1200	-302,946	-293,849	
	1173	1100	-291,132	1200	-302,946	-299,756	
	1223	1200	-302,946	1300	-314,974	-305,712	
H ₂	1123	1100	-38,756	1200	-42,83	-39,693	
	1173	1100	-38,756	1200	-42,83	-41,730	
	1223	1200	-42,83	1300	-46,966	-43,781	
HCl	1123	1100	-75,63	1200	-81,057	-76,878	
	1173	1100	-75,63	1200	-81,057	-79,592	
	1223	1200	-81,057	1300	-86,549	-82,320	
Ti	1123	1100	-12,206	1155	-13,109	-12,584	
	1173	1155	-13,109	1200	-13,9	-13,425	
	1223	1200	-13,9	1300	-15,702	-14,314	

X X

Bepaling van de evenwichtsconstanten.

formules :



Bepaling evenwichtsconstante :

$$k_{p_i} = e^{\left(\frac{-\Delta G_i}{R \cdot T}\right)}$$

Formule	Temperatuur <i>T</i>	ΔG_i <i>J/mol</i>	k_{p_i}
1	850	66.49769	1.1452E-13
	900	64.28226	1.0550E-12
	950	62.13654	7.8768E-12
2	850	-25.04698	7.4885E+04
	900	-25.0052	4.7789E+04
	950	-25.14925	3.1197E+04
3	850	-85.98624	5.4174E+16
	900	-84.34068	5.1750E+15
	950	-82.63184	5.8359E+14
4	850	-53.13880	2.1946E+10
	900	-51.42402	3.8111E+09
	950	-49.6799	7.5453E+08



Bepaling partieeldrukken met behulp van Eureka

```
*****
Eureka: The Solver, Version 1.0

Thursday May 14, 1992, 6:55 am.
Name of input file: A:\EUREKA\900
*****
```

{Bepaling partieeldrukken bij 1223 K}

```
kp1 = 1.1452E-13
kp2 = 7.4885E+04
kp3 = 5.4174E+16
kp4 = 2.1946E+10
```

```
ati = 0.1
```

```
pticl: = 0.000001
```

```
pticl>0
```

```
pticl2 = ((kp2)*(pticl)^2)/((kp1)*(ati))
```

```
pticl3 = (((kp3)*(pticl)^6)/((kp1)^3*(ati)^4))^(1/3)
```

```
pticl4 = ((kp4)*(pticl)^4)/((kp1)^2*(ati)^3)
```

```
pticl + pticl2 + pticl3 + pticl4 + ph2 = 1
```

```
ph2 = 2*pticl + 4*pticl2 + 6*pticl3 + 8*pticl4
```

```
*****
```

Solution:

Variables	Values
ati	= .10000000
kp1	= 1.1452000e-13
kp2	= 74885.000
kp3	= 5.4174000e+16
kp4	= 2.1946000e+10
ph2	= .85533017
pticl	= 4.2334355e-11
pticl2	= .011719238
pticl3	= .12757577
pticl4	= .0053748269

Maximum error is 6.9298434e-10

Bijlage 5.1

Resultaten voor de berekeningen voor de partiële gasdrukken

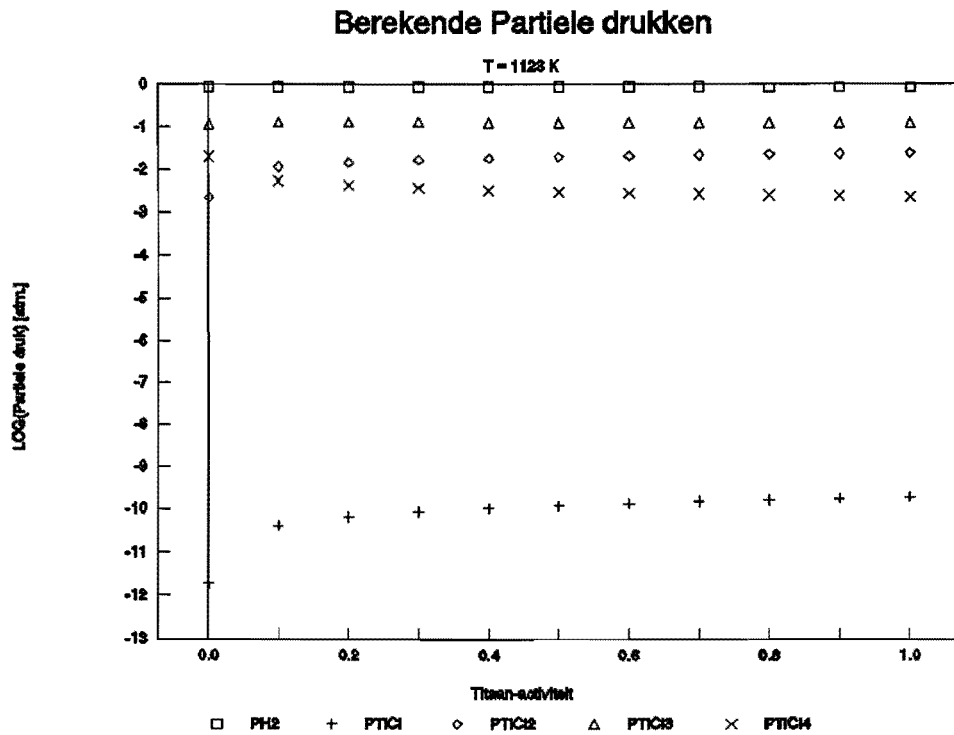
Temp [K]	a_{Ti}	P_{H_2}	P_{TiCl}	P_{TiCl_2}	P_{TiCl_3}	P_{TiCl_4} [-]
1123	0,1	0,855331	4,233e-11	0,011719	0,127576	0,005375
	0,2	0,854174	6,704e-11	0,014618	0,126982	0,004226
	0,3	0,853432	8,761e-11	0,016641	0,126277	0,003651
	0,4	0,852875	1,059e-10	0,018220	0,125622	0,003283
	0,5	0,852424	1,225e-10	0,019534	0,125023	0,003019
	0,6	0,852013	1,380e-10	0,020766	0,124408	0,002813
	0,7	0,851679	1,527e-10	0,021772	0,123899	0,002650
	0,8	0,851383	1,665e-10	0,022676	0,123426	0,002515
	0,9	0,851115	1,798e-10	0,023500	0,122984	0,002401
	1	0,850870	1,926e-10	0,024258	0,122570	0,002303
1173	0,1	0,853775	1,887e-10	0,016127	0,125757	0,004340
	0,2	0,852369	2,977e-10	0,020068	0,124203	0,003360
	0,3	0,851469	3,880e-10	0,022735	0,122921	0,002875
	0,4	0,850790	4,678e-10	0,024803	0,121841	0,002567
	0,5	0,850238	5,410e-10	0,026513	0,120903	0,002346
	0,6	0,849771	6,088e-10	0,027980	0,120072	0,002177
	0,7	0,849363	6,726e-10	0,029272	0,119323	0,002043
	0,8	0,849001	7,331e-10	0,030429	0,118639	0,001931
	0,9	0,848674	7,909e-10	0,031479	0,118010	0,001837
	1	0,848382	8,463e-10	0,032443	0,117426	0,001756
1223	0,1	0,852057	7,338e-10	0,023285	0,123882	0,003527
	0,2	0,850388	1,153e-09	0,026328	0,120597	0,002687
	0,3	0,849315	1,499e-09	0,029673	0,118774	0,002275
	0,4	0,848505	1,805e-09	0,032246	0,117233	0,002015
	0,5	0,847849	2,083e-09	0,034359	0,115961	0,001831
	0,6	0,847293	2,341e-09	0,036164	0,114853	0,001690
	0,7	0,846810	2,583e-09	0,037744	0,113869	0,001578
	0,8	0,846380	2,812e-09	0,039154	0,112980	0,001486
	0,9	0,845994	3,031e-09	0,040429	0,112169	0,001408
	1	0,845617	3,241e-09	0,041595	0,111422	0,001341

Bijlage 5.2

Bepaling van de ΔP bij een a_{Ti} van 0.8						
Verschil van $a_{Ti} = 1$ en $a_{Ti} = 0,8$						
Temp [K]	a_{Ti}	ΔH_2	$\Delta TiCl$	$\Delta TiCl_2$	$\Delta TiCl_3$	$\Delta TiCl_4$
1123	0,8	-0,00051	2,610e-11	0,001582	-0,00086	-0,00021
1173	0,8	-0,00062	1,132e-10	0,002015	-0,00121	-0,00017
1223	0,8	-0,00076	4,285e-10	0,002442	-0,00156	-0,00014
Bepaling van de ΔP bij een a_{Ti} van 0.6						
Verschil van $a_{Ti} = 1$ en $a_{Ti} = 0,6$						
Temp [K]	a_{Ti}	ΔH_2	$\Delta TiCl$	$\Delta TiCl_2$	$\Delta TiCl_3$	$\Delta TiCl_4$
1123	0,6	-0,00114	5,457e-11	0,003491	-0,00184	-0,00051
1173	0,6	-0,00139	2,375e-10	0,004463	-0,00265	-0,00042
1223	0,6	-0,00168	9,001e-10	0,005432	-0,00343	-0,00035

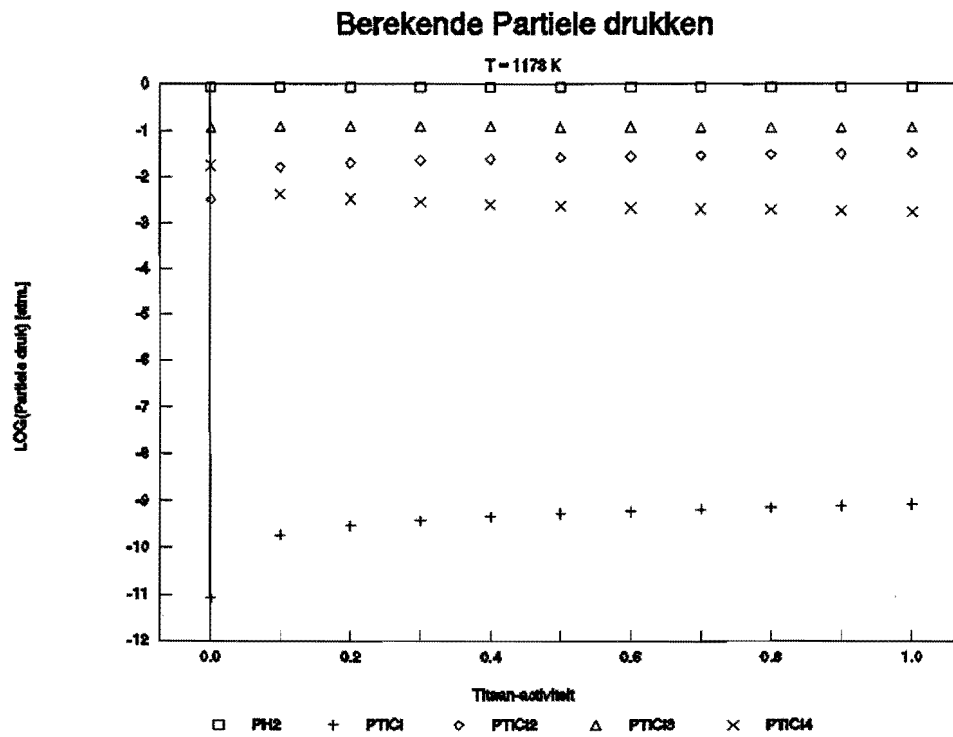
Berekende partiële drücken voor de reacties bij 850°C

De grafiek geldt alleen voor de vermelde temperatuur.



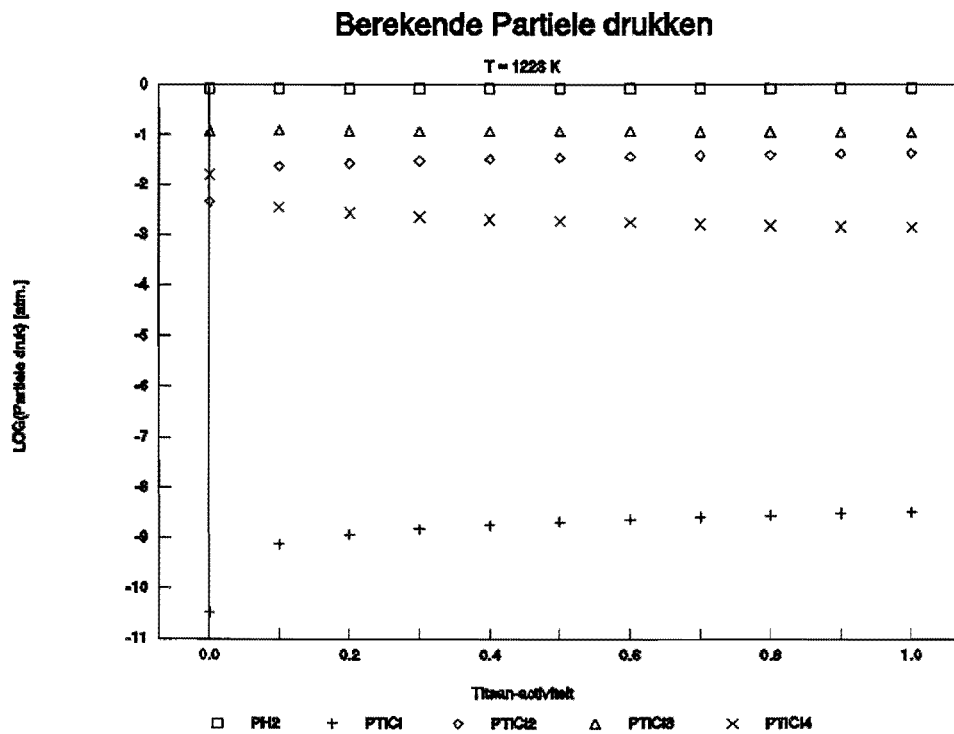
Berekende partieldrukken voor de reacties bij 900°C

De grafiek geldt alleen voor de vermelde temperatuur.

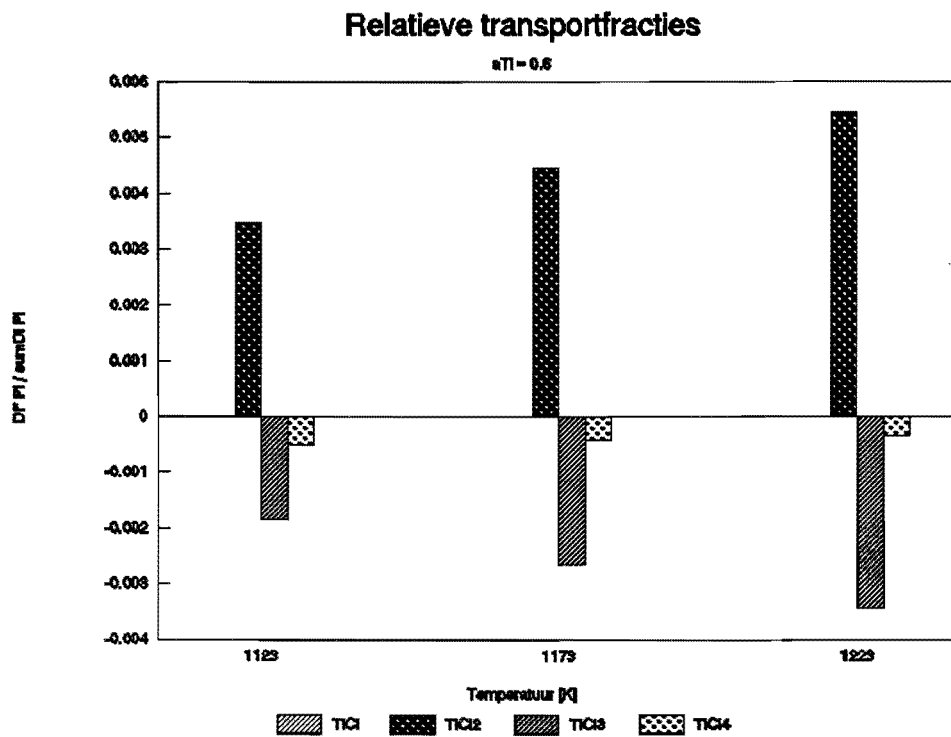


Berekende partieeldrukken voor de reacties bij 950°C

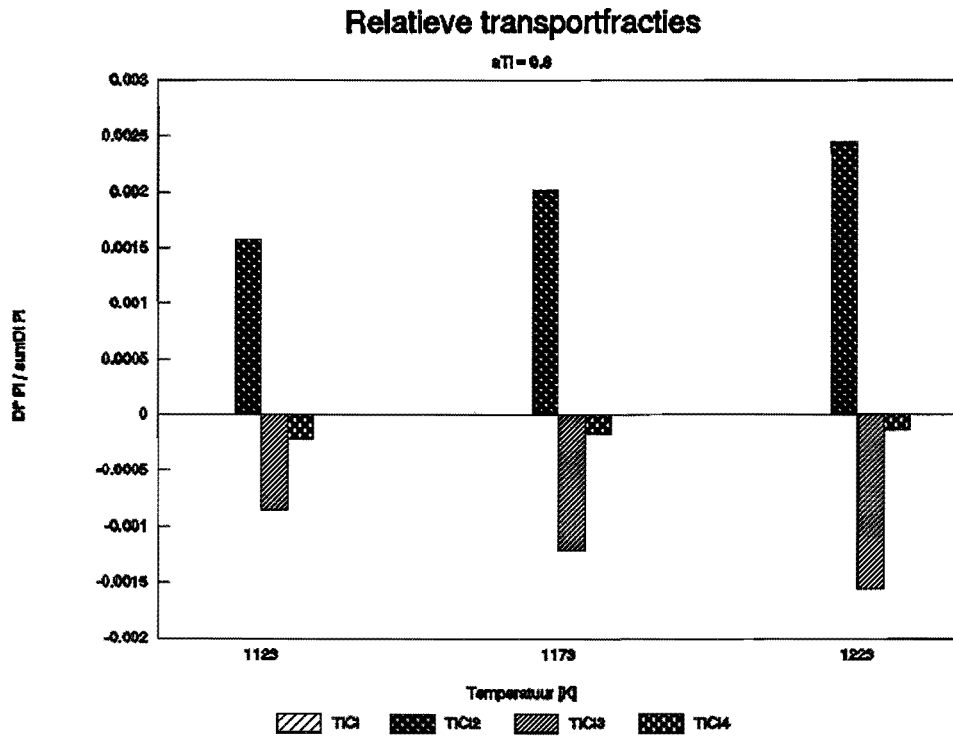
De grafiek geldt alleen voor de vermelde temperatuur.



Transportfracties van titaan door de verschillende metaalhalogeniden
titaanactiviteit = 0,6



Transportfracties van titaan door de verschillende me-
taalhalogeniden
titaanactiviteit = 0,8



Bepaling Gibbsse energie voor vorming van FeTi en TiC.

1. Bepaling ΔG_{TiC}

$$\Delta G_{TiC} = \Delta H_{TiC} - T * \Delta S_{TiC}$$

$$\Delta H_{TiC} = - 43,9 \quad [kcal/mol]$$

$$= - 183,68 \quad [KJ/mol]$$

$$T = 1100 \quad [K]$$

$$\Delta S_{TiC} = S_{TiC} - S_{Ti} - S_C$$

$$= 5,8 * 10^{-3} - 7,32 * 10^{-3} - 1,372 * 10^{-3} \quad [kcal/K * mol]$$

$$= (24,26 - 30,62 - 5,74) * 10^{-3} \quad [kJ/K * mol]$$

$$= -12,0 * 10^{-3} \quad [KJ/K * mol]$$

$$\underline{\underline{\Delta G_{TiC} = -170,47 \quad [KJ/mol]}}$$

2. Bepaling ΔG_{FeTi}

$$\Delta G_{FeTi} = \Delta H_{FeTi} - T * \Delta S_{FeTi}$$

$$\Delta H_{FeTi} = - 9,7 \quad [kcal/mol]$$

$$= - 40,58 \quad [KJ/mol]$$

$$T = 1100 \quad [K]$$

$$\Delta S_{FeTi} = S_{FeTi} - S_{Fe} - S_{Ti}$$

$$= 12,6 * 10^{-3} - 6,52 * 10^{-3} - 7,32 * 10^{-3} \quad [kcal/K * mol]$$

$$= (52,72 - 27,28 - 30,63) * 10^{-3} \quad [kJ/K * mol]$$

$$= - 5,19 * 10^{-3} \quad [KJ/K * mol]$$

$$\underline{\underline{\Delta G_{FeTi} = - 34,87 \quad [KJ/mol]}}$$

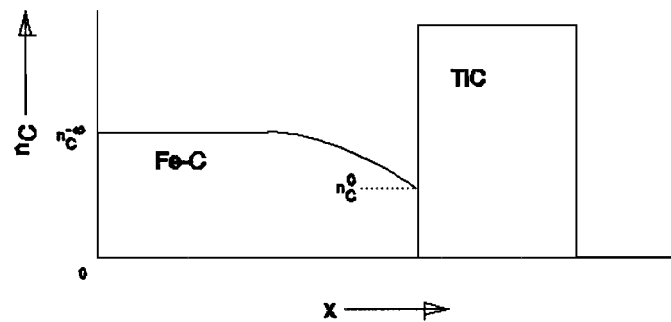
De gegeven waarden zijn opgezocht in O.Kubaschewski (lit. [2]).

X

Afleiding theoretische laagdikte voor model a.

Koolstofdifфуsie uit het substraat is snelheidsbepalend.

Als model wordt de volgende schematische situatie genomen.



In dit model wordt als basis het molair volume genomen :

$$V_m = (1-n_c) \cdot \bar{V}_{Fe} + n_c \cdot \bar{V}_C \quad (1^*)$$

$$V_m = \text{molair volume} \quad [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$\bar{V}_i = \text{partiële volume voor component } i \quad [\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}]$$

$$n_c = \text{koolstofconcentratie}$$

Daar de koolstofconcentratie klein is kan gesteld worden dat:

$$V_m \approx \bar{V}_{Fe} \quad (2^*)$$

Voor de interdiffusiecoëfficiënt \bar{D} geldt eenzelfde soort opdeling in partiële coëfficiënten :

Bijlage 12.2

$$\bar{D} = \frac{V_{Fe}}{V_{Fe} + V_C} \cdot n_{Fe} \cdot D_C + \frac{V_C}{V_{Fe} + V_C} \cdot n_C \cdot D_{Fe} \quad (3^*)$$

\bar{D} = de interdiffusiecoëfficiënt [cm² · s⁻¹]

D_i = de intrinsieke diffusiecoëfficiënt voor component i [cm² · s⁻¹]

c_i = de concentratie van component i

Voor ons model geldt dan de volgende diffusiecoëfficiënt :

$$\bar{D} = \frac{V_{Fe}}{V_{Fe} + V_C} \cdot n_{Fe} \cdot D_C \quad (4^*)$$

*Vr
waar km van doen?*

Met behulp van vergelijking 4.2 en 4.4 geldt :

*Vr
waar staat
bij 4.4*

$$\bar{D} = D_C \quad (5^*)$$

De D_C is via empirische weg bepaald :

$$D_C = 0,47 \cdot e^{n_c} \cdot e^{-\left(\frac{18630}{T}\right)} \quad (6^*)$$

LIT []

X

*Vr
waar komt deze exp
vrijelijk die
de baan mint
van daar?*

Deze D_C vormt de basis voor de bepaling van de theoretische laagdikte. De uitgewerkte vergelijking van de laagdikte, is dan :

$$d_{Tic} = 1,885 \cdot n_C^{-\infty} \cdot (D_C \cdot t)^{\frac{1}{2}} \quad (7^*)$$

$$d_{Tic} = k_{Tic} \sqrt{t}$$

Bijlage 13.1

Berekening voor de theoretische laagdikten. Model a:
Koolstofdifфуsie uit het substraat is snelheidsbepalend

$$d_{TIC} = 1,885 \cdot n_c^{-m} \cdot (D_c \cdot t)^{\frac{1}{2}}$$

Substr.	koolstof %	Temp. [°C]	tijd [h]	Dc [cm ² *s ⁻¹]	dTic [μm]
C60	0,6	850	2	5,345e-08	11,1
	0,6	850	6	5,345e-08	19,2
	0,6	850	10	5,345e-08	24,8
	0,6	850	20	5,345e-08	35,1
	0,6	900	2	1,084e-07	15,8
	0,6	900	6	1,084e-07	27,4
	0,6	900	10	1,084e-07	35,3
	0,6	900	20	1,084e-07	50,0
	0,6	950	2	2,075e-07	21,9
	0,6	950	6	2,075e-07	37,9
	0,6	950	10	2,075e-07	48,9
	0,6	950	20	2,075e-07	69,1
X100Cr6 = 1,0 % C	1,15	850	2	9,264e-08	25,3
	1,15	850	6	9,264e-08	43,8
	1,15	850	10	9,264e-08	56,6
	1,15	850	20	9,264e-08	80,1
	1,15	900	2	1,879e-07	36,1
	1,15	900	6	1,879e-07	82,4
	1,15	900	10	1,879e-07	80,6
	1,15	900	20	1,879e-07	114,0
	1,15	950	2	3,597e-07	49,9
	1,15	950	6	3,597e-07	86,4
	1,15	950	10	3,597e-07	111,5
	1,15	950	20	3,597e-07	157,7
1,8% C	1,8	850	2	1,775e-07	50,5
	1,8	850	6	1,775e-07	87,5

Bijlage 13.2

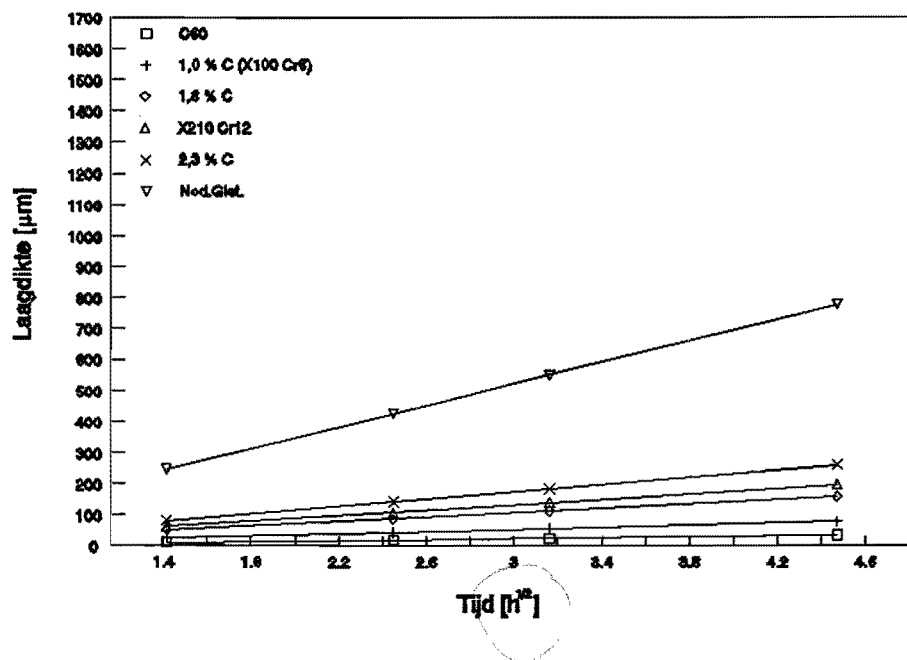
Substr.	koolstof %	Temp. [°C]	tijd [h]	Dc [cm ² *s ⁻¹]	dTiC [μm]
	1,8	850	10	1,775e-07	113,0
	1,8	850	20	1,775e-07	159,8
	1,8	900	2	3,599e-07	72,0
	1,8	900	6	3,599e-07	124,7
	1,8	900	10	3,599e-07	160,9
	1,8	900	20	3,599e-07	227,6
	1,8	950	2	6,890e-07	99,6
	1,8	950	6	6,890e-07	172,5
	1,8	950	10	6,890e-07	222,7
	1,8	950	20	6,890e-07	314,9
X210Cr12	2,1	850	2	2,395e-07	62,6
	2,1	850	6	2,395e-07	108,5
	2,1	850	10	2,395e-07	140,0
	2,1	850	20	2,395e-07	198,2
	2,1	900	2	4,858e-07	89,2
	2,1	900	6	4,858e-07	154,5
	2,1	900	10	4,858e-07	199,4
	2,1	900	20	4,858e-07	282,0
	2,1	950	2	9,300e-07	123,4
	2,1	950	6	9,300e-07	213,7
	2,1	950	10	9,300e-07	275,9
	2,1	950	20	9,300e-07	390,2
2,3% C	2,3	850	2	2,926e-07	82,2
	2,3	850	6	2,926e-07	142,4
	2,3	850	10	2,926e-07	183,8
	2,3	850	20	2,926e-07	259,9
	2,3	900	2	5,934e-07	117,1
	2,3	900	6	5,934e-07	202,7
	2,3	900	10	5,934e-07	261,7
	2,3	900	20	5,934e-07	370,2
	2,3	950	2	1,136e-06	161,9

Bijlage 13.3

Substr.	koolstof %	Temp. [°C]	tijd [h]	Dc [cm ² *s ⁻¹]	dTic [μm]
	2,3	950	6	1,136e-06	280,5
	2,3	950	10	1,136e-06	362,1
	2,3	950	20	1,136e-06	512,1
Nod.Giet.	3,62	850	2	1,095e-06	246,1
	3,62	850	6	1,095e-06	426,2
	3,62	850	10	1,095e-06	550,2
	3,62	850	20	1,095e-06	778,1
	3,62	900	2	2,221e-06	350,4
	3,62	900	6	2,221e-06	607,0
	3,62	900	10	2,221e-06	783,6
	3,62	900	20	2,221e-06	1108,2
	3,62	950	2	4,252e-06	484,8
	3,62	950	6	4,252e-06	839,8
	3,62	950	10	4,252e-06	1084,2
	3,62	950	20	4,252e-06	1533,2

Theoretisch berekende laagdikten, bij 850°C

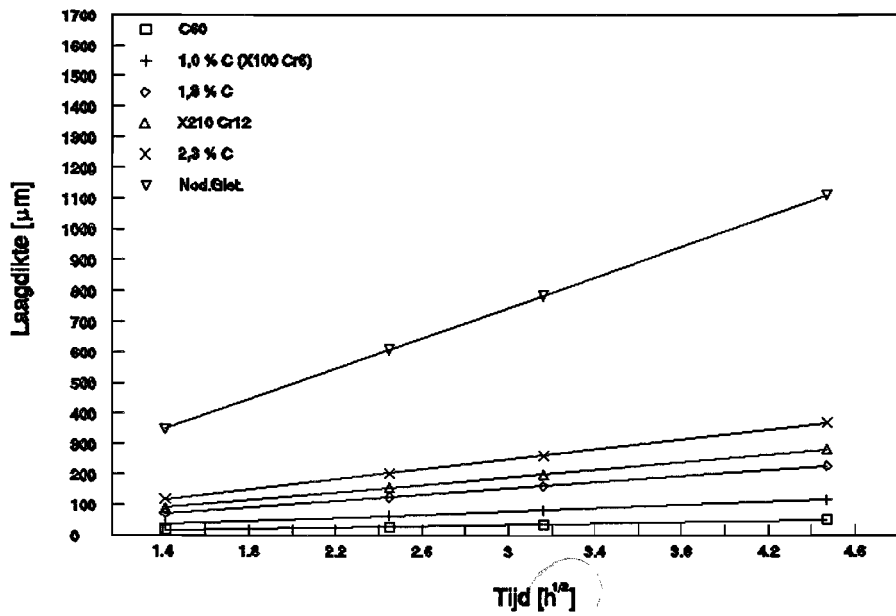
Model a: Koolstofdifusie uit het substraat is snelheidsbepalend.



X

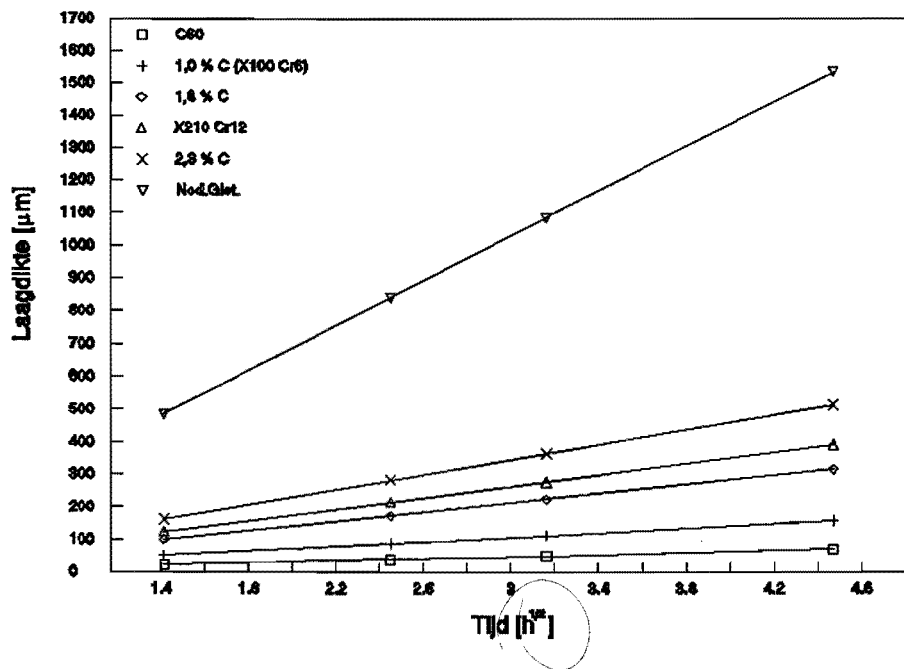
Theoretisch berekende laagdikten, bij 900°C

Model a: Koolstofdifфуsie uit het substraat is snelheidsbepalend.



Theoretisch berekende laagdikten, bij 950°C

Model a: Koolstofdiflusie uit het substraat is snelheidsbepalend.



Bijlage 17.

Berekening voor de theoretische laagdikten.

Model b: Koolstofdiffusie in de TiC-laag is snelheidsbepalend

De bepaling van de laagdikte is onafhankelijk voor de hoeveelheid koolstof in het substraat. De berekening is dan ook alleen uitgevoerd voor de verschillende coatingstijden.

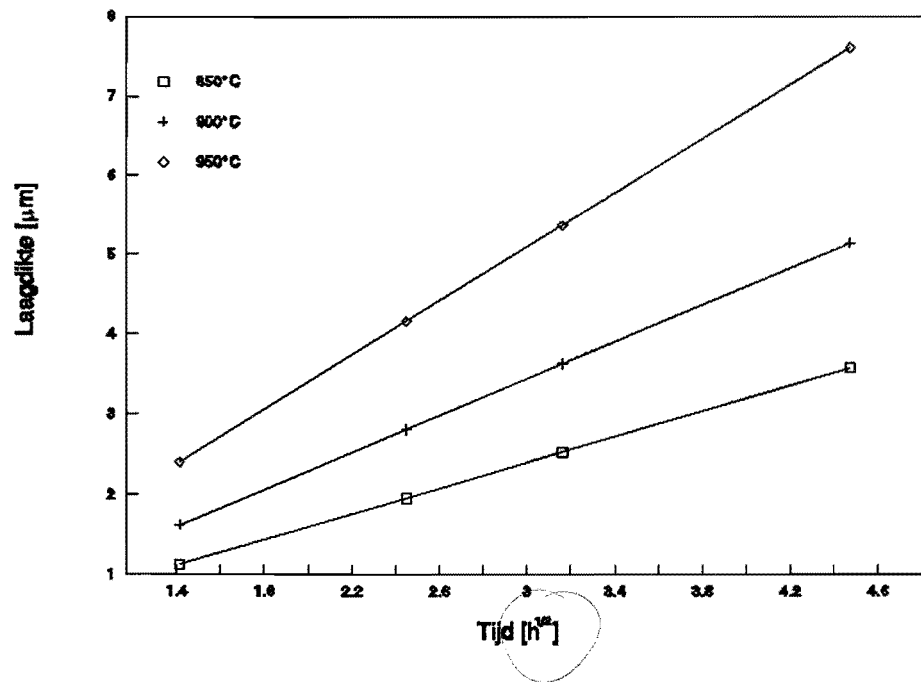
$$K = (0,13 \pm 0,06) \cdot e^{\left(\frac{-5400 \pm 1000}{R} \cdot T\right)}$$

$$d_{TiC}^2 = 2 \cdot K_i \cdot t$$

Temp. [°C]	tijd [h]	dikte [$\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$]	dTiC [μm] Koyama
850	2	0,64	1,13
850	6	0,64	1,96
850	10	0,64	2,53
850	20	0,64	3,58
900	2	1,3225	1,63
900	6	1,3225	2,82
900	10	1,3225	3,64
900	20	1,3225	5,14
950	2	2,89	2,40
950	6	2,89	4,16
950	10	2,89	5,38
950	20	2,89	7,60

Theoretische laagdikten

**Model b: Koolstofdifffusie in de TiC-laag is snelheidsbe-
palend.**



X

Electolytisch vernikkelen.

De proefstukken worden elektrolytisch in de volgende oplossing vernikkeld :

Reagentia :	NiSO ₄ 6H ₂ O	(Merck 6727)	
	NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	(Merck 4646)	
	Na-acetaat	(Merck 6268)	
Oplossingen:	NiSO ₄ 6 H ₂ O	50 g/l	
	Na-acetaat	18 g/l	Samen A.
	NaH ₂ PO ₂ H ₂ O	46 g/l	Apart B.

De beide oplossingen A en B worden in een verhouding 1:1 met elkaar gemengd in een bekeerglas.

Voordat de produkten in de vloeistof worden gelegd wordt het vloeistofmengsel gepipetteerd met Azijnzuur (IJsazijn) tot deze een ph-waarde van 3 heeft. - - - - -

} Vr.

Het bekeerglas met vloeistof en proefstukjes wordt gedurende 2 uur op 80-90°C gehouden. Hierin vindt het (stroomloos) vernikkelen plaats en vormt zich een nikkellaag op de werkstukken.

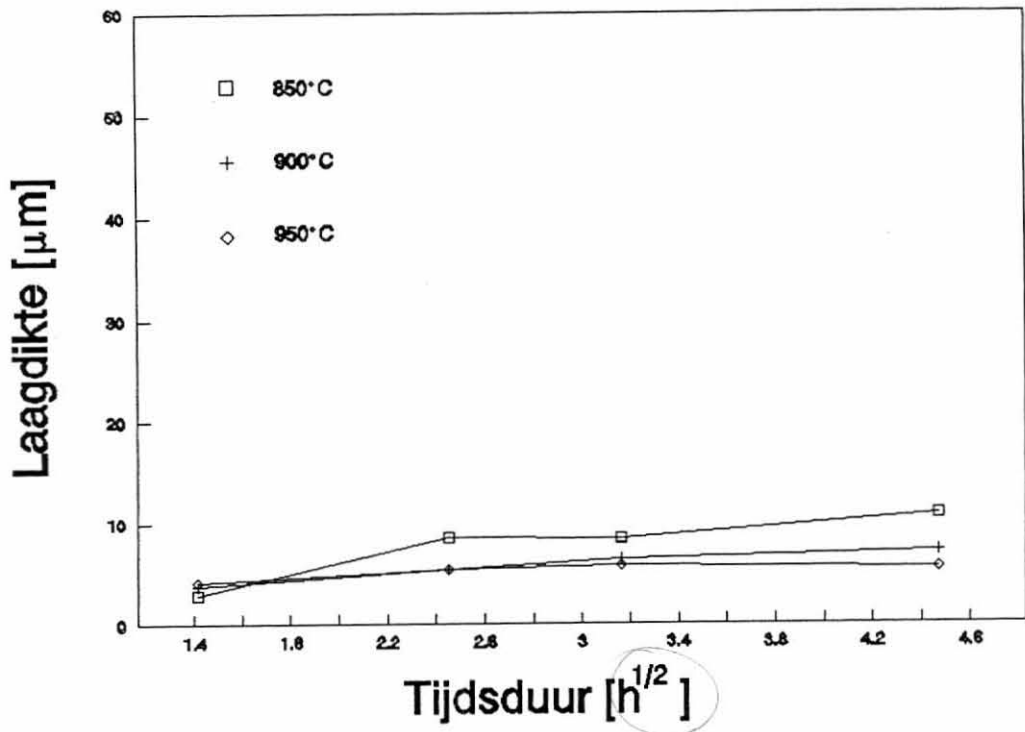
Gemeten laagdikten.

Proef	Substr.	Temp. [°C]	Tijd [h]	Praktijk gemeten waarden										Gemiddeld [µm]	Spreiding [µm]
				TiC-laag in LmI											
4.4	060	850	2	3.4	3.4	3.4	3.4	2.3	3.4	2.3	3.4	2.3	2.3	3.0	0.5
3.2		850	6	8.0	8.0	10.3	9.2	8.0	9.2	8.0	9.2	8.0	8.0	8.6	0.8
2.4		850	10	9.2	8.0	9.2	8.0	9.2	8.0	6.9	8.0	9.2	9.2	8.5	0.8
5.2		850	20	12.7	9.2	10.3	12.6	11.5	9.2	12.6	11.5	10.3	9.2	10.9	1.4
8.4		900	2	4.6	3.4	2.3	4.6	3.4	3.4	3.4	4.6	4.6	3.4	3.8	0.7
7.5		900	6	4.6	6.9	5.7	6.9	4.6	5.7	5.7	3.4	4.6	6.9	5.5	1.1
6.4		900	10	6.9	4.6	5.7	6.9	10.3	5.7	4.6	4.6	6.9	8.0	6.4	1.7
9.3		900	20	4.6	6.9	6.9	5.7	9.2	6.9	9.2	6.9	8.0	8.0	7.2	1.4
12.4		950	2	4.6	3.4	3.4	4.0	4.0	4.6	4.6	4.0	4.6	4.6	4.2	0.5
10.2		950	6	5.7	6.9	4.6	4.6	4.6	6.9	4.6	4.6	6.9	5.7	5.5	1.0
11.2		950	10	4.6	6.9	6.9	4.6	6.9	4.6	4.6	4.6	6.9	8.0	5.9	1.3
13.1		950	20	3.4	4.6	4.6	6.9	4.6	6.9	8.0	5.7	4.6	6.9	5.6	1.4
4.1		X100Cr6	850	2	5.7	6.9	8.0	5.7	9.2	8.0	8.0	5.7	10.3	4.6	7.2
3.3	850		6	4.6	4.6	5.7	4.6	4.6	5.7	5.7	4.6	6.9	6.9	5.4	0.9
2.3	850		10	13.8	13.8	13.8	16.1	18.4	13.8	16.1	20.7	16.1	16.1	15.9	2.2
5.4	850		20	18.4	13.8	9.2	13.8	16.1	20.7	20.7	13.8	18.4	16.1	16.1	3.4
8.1	900		2	13.8	10.3	13.8	12.5	13.8	17.8	16.1	9.2	11.5	11.5	12.6	1.9
7.8	900		6	23.0	16.1	23.0	23.0	18.4	23.0	20.7	20.7	23.0	16.1	20.7	2.7
6.2	900		10	16.1	13.8	16.1	16.1	13.8	16.1	16.1	13.8	16.1	11.5	15.0	1.5
9.4	900		20	4.6	4.6	5.7	3.4	2.3	4.6	4.6	4.6	4.6	4.6	4.4	0.9
12.2	950		2	12.6	6.9	8.0	8.0	6.9	9.2	6.9	4.6	9.2	11.5	8.4	2.2
10.4	950		6	15.1	16.1	18.4	20.7	20.7	13.4	20.7	20.0	16.1	16.1	18.6	2.4
11.3	950		10	34.5	25.3	3.7	20.7	20.7	13.8	13.8	16.1	18.4	6.9	17.4	8.4
13.4	950		20	16.1	34.5	34.5	29.9	39.1	40.5	34.6	37.2	34.6	32.2	32.8	6.3
4.2	Mod.Giet.		850	2	8.0	6.9	6.9	6.9	5.7	4.6	6.9	6.9	6.9	6.9	6.7
3.1		850	6	6.9	6.9	8.0	6.9	8.0	10.3	9.2	8.0	8.0	8.0	8.0	1.0
2.2		850	10	10.3	10.3	11.5	9.2	10.3	8.0	9.2	10.3	11.5	9.2	10.0	1.0
5.3		850	20	18.4	20.7	18.4	11.5	18.4	20.7	13.8	18.4	20.7	23.0	18.4	3.3
8.2		900	2	16.1	17.8	18.4	16.1	16.1	16.1	18.4	20.7	18.4	16.1	17.0	1.8
7.6		900	6	27.6	29.9	26.4	16.8	32.2	26.4	23.0	17.6	10.7	27.6	27.8	4.3
6.1		900	10	34.5	46.0	23.0	27.6	34.5	34.5	29.7	10.3	42.7	20.7	33.0	7.6
9.2		900	20	13.8	11.5	23.0	16.1	11.5	20.7	11.5	16.4	10.3	11.5	14.9	4.3
12.1		950	2	20.1	18.0	20.1	22.5	18.0	27.0	24.7	20.1	18.0	20.1	20.9	2.9
10.1		950	6	46.0	46.0	48.3	34.5	34.5	46.0	41.4	48.3	45.7	48.3	43.7	5.0
11.4		950	10	46.0	50.6	50.6								49.1	2.2

Proef	Substr.	Temp. [°C]	tijd [h]	Praktijk gemeten waarden TiC-laag in (µm)	Gemiddeld [µm]	Spreiding [µm]
19.3		950	20	39.1 57.5 50.6	49.1	7.6
4.3	X210Cr12	850	2	2.3 2.3 1.1 2.3 1.1 1.4 2.3 3.4 3.4 2.3	2.4	0.8
-		850	6	geen meetwaarden	3.9	
2.1		850	10	6.9 6.9 4.6 4.6 6.9 4.6 4.6 4.6 4.6 5.7	5.4	1.0
5.1		850	20	5.7 6.9 6.9 6.9 6.9 5.7 5.7 4.6 4.6 6.9	6.1	0.9
8.3		900	2	5.7 4.6 5.7 4.6 4.6 4.6 4.6 3.4 4.6 4.6	4.7	0.6
7.7		900	6	6.9 5.7 6.9 6.9 6.9 4.6 4.6 4.6 6.9 5.7	6.0	1.0
6.3		900	10	13.8 11.5 11.5 11.5 11.5 10.3 1.5 9.2 10.3 10.3	10.1	3.5
9.1		900	20	11.5 11.5 11.5 9.2 11.5 11.5 11.5 11.5 11.5 11.5	11.3	0.7
12.3		950	2	5.0 6.9 6.9 6.9 4.6 5.7 6.9 5.7 5.7 6.9	6.1	0.8
10.3		950	6	13.8 12.6 15.1 16.1 12.6 18.4 13.8 13.0 13.0 13.8	14.5	1.7
11.1		950	10	18.4 13.8 15.1 16.1 13.8 13.6 18.4 16.1 13.8 16.1	15.6	1.7
13.2		950	20	13.8 13.8 13.8 16.1 16.1 13.8 13.0 18.4 13.8 11.5	14.4	1.8

Laagdikte TiC-Coating

Substraat : C60



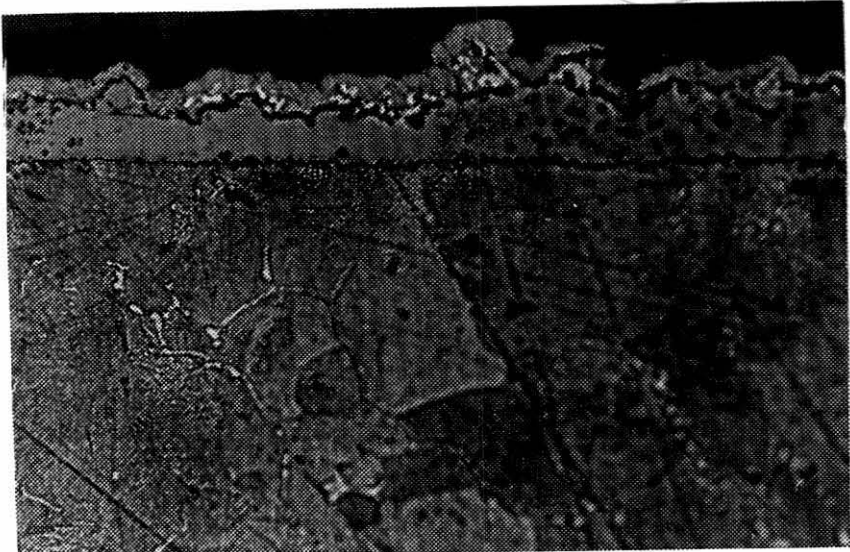
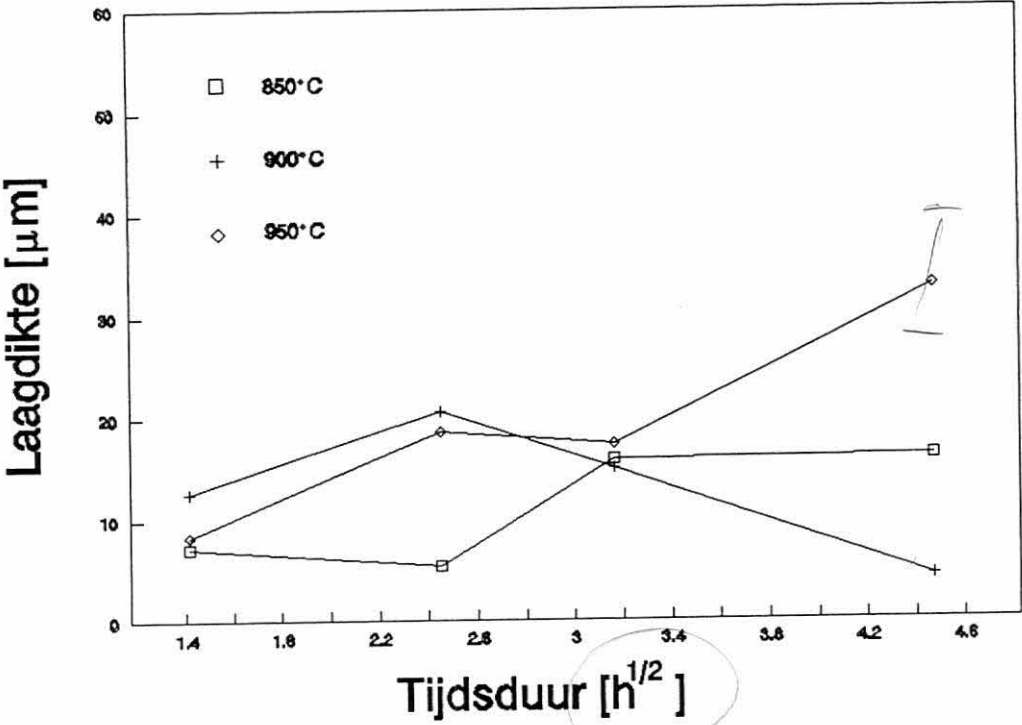
*Muller
 niet ook
 laagdikte
 alle plaat*



400µm

Laagdikte TiC-Coating

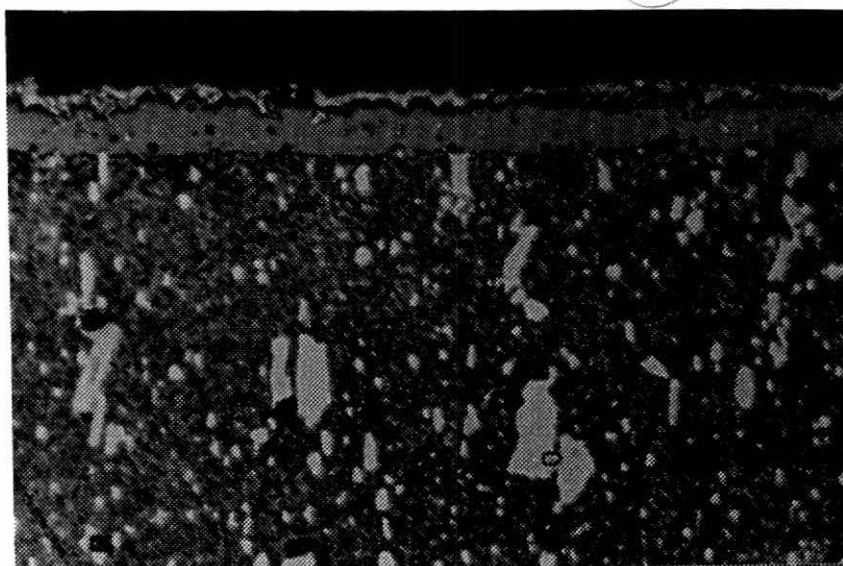
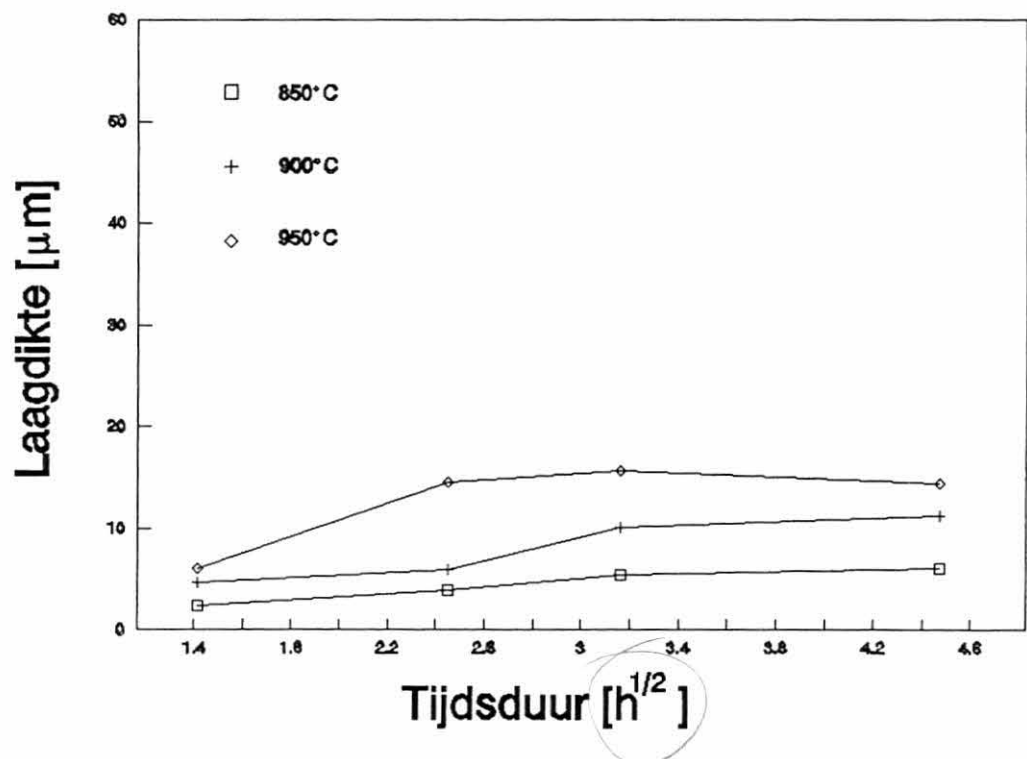
Substraat : X100Cr6



100 μm

Laagdikte TiC-Coating

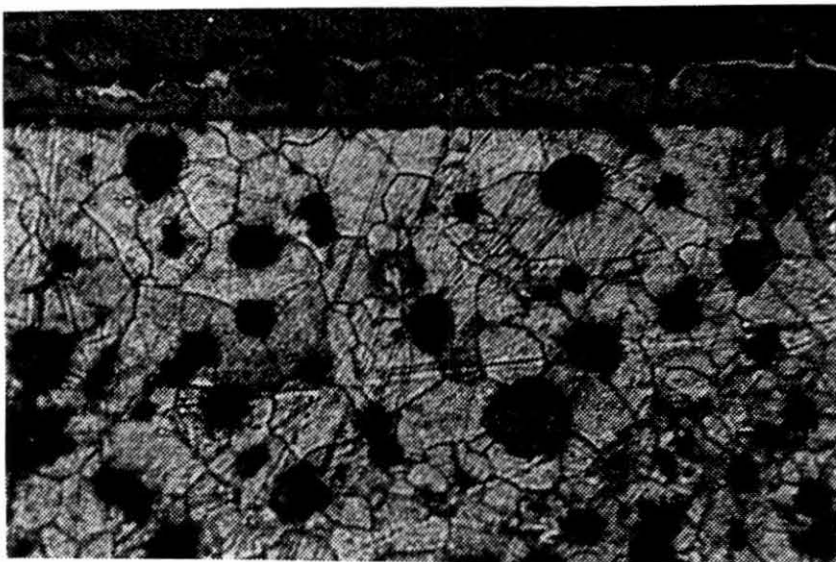
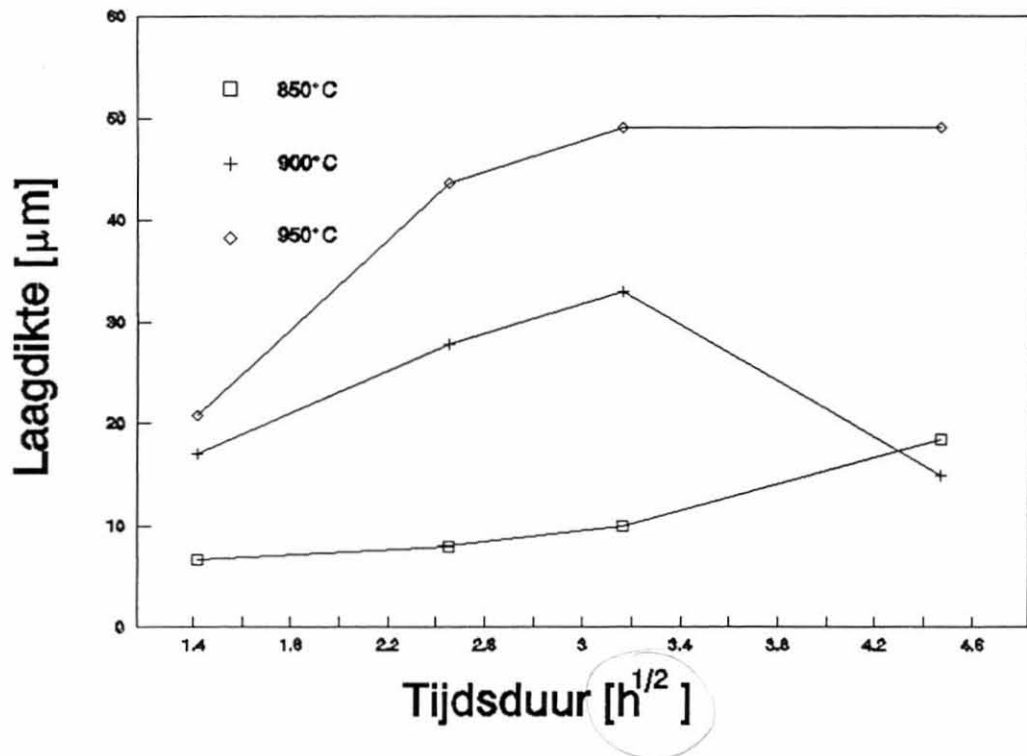
Substraat : X210Cr12



100 μm

Laagdikte TiC-Coating

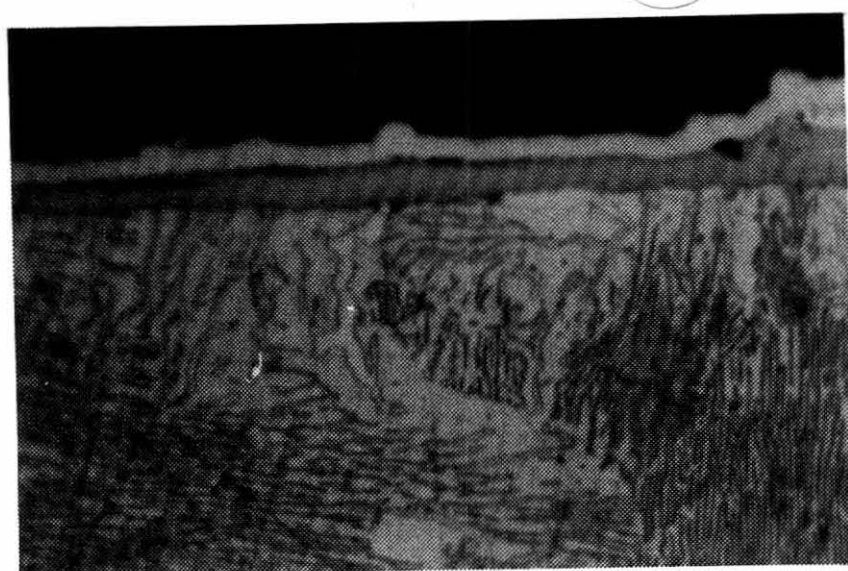
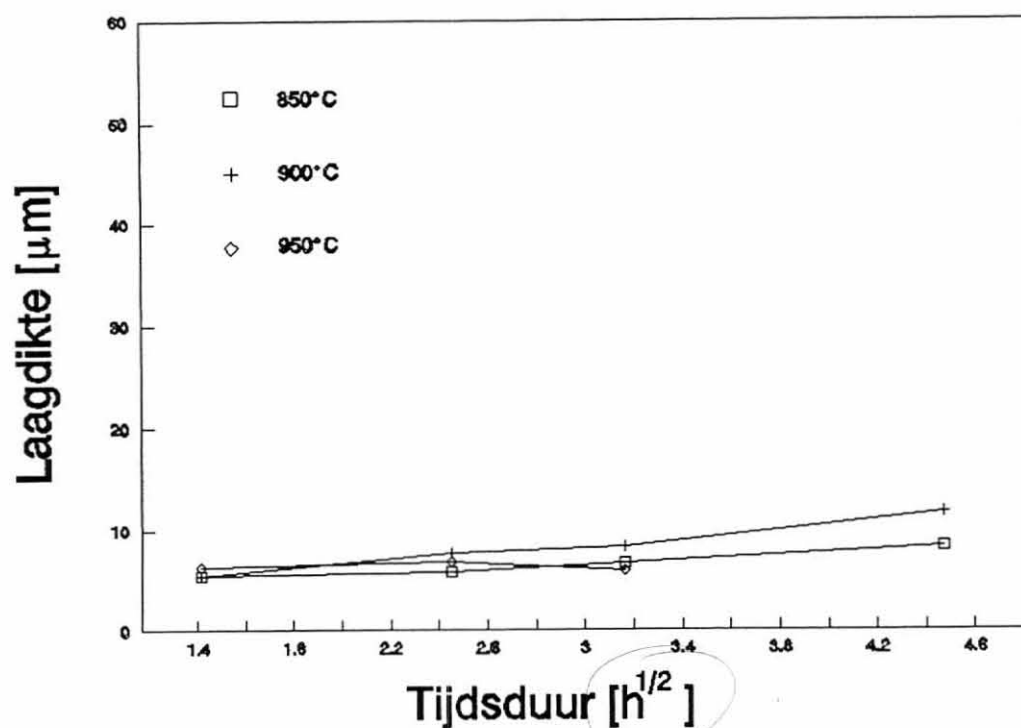
Substraat : Nod. Gietijzer



200 μm

Laagdikte TiC-Coating

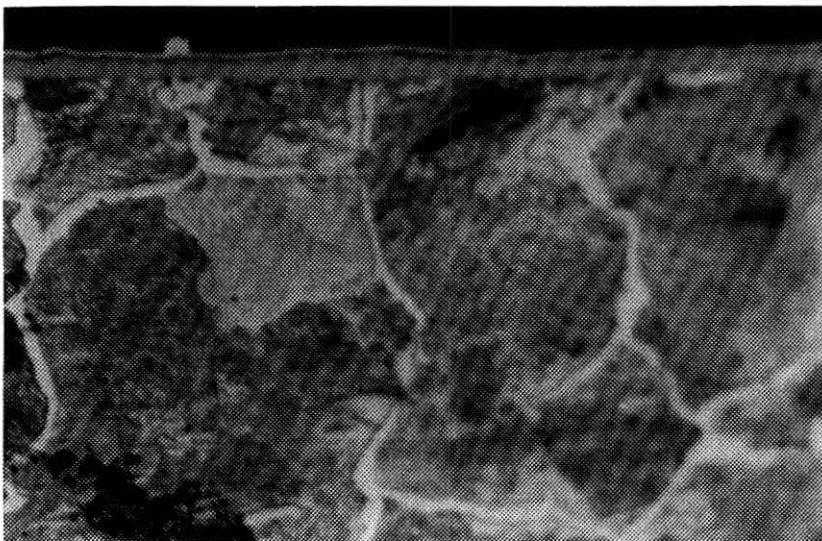
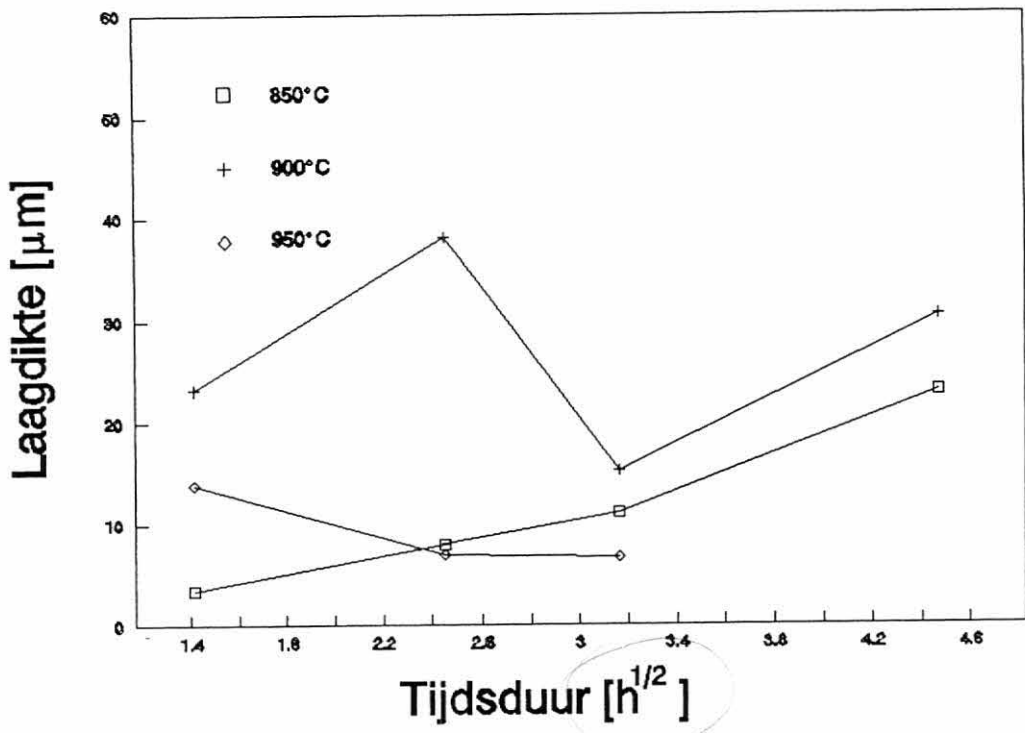
Substraat : 1,0 % C



100 μm

Laagdikte TiC-Coating

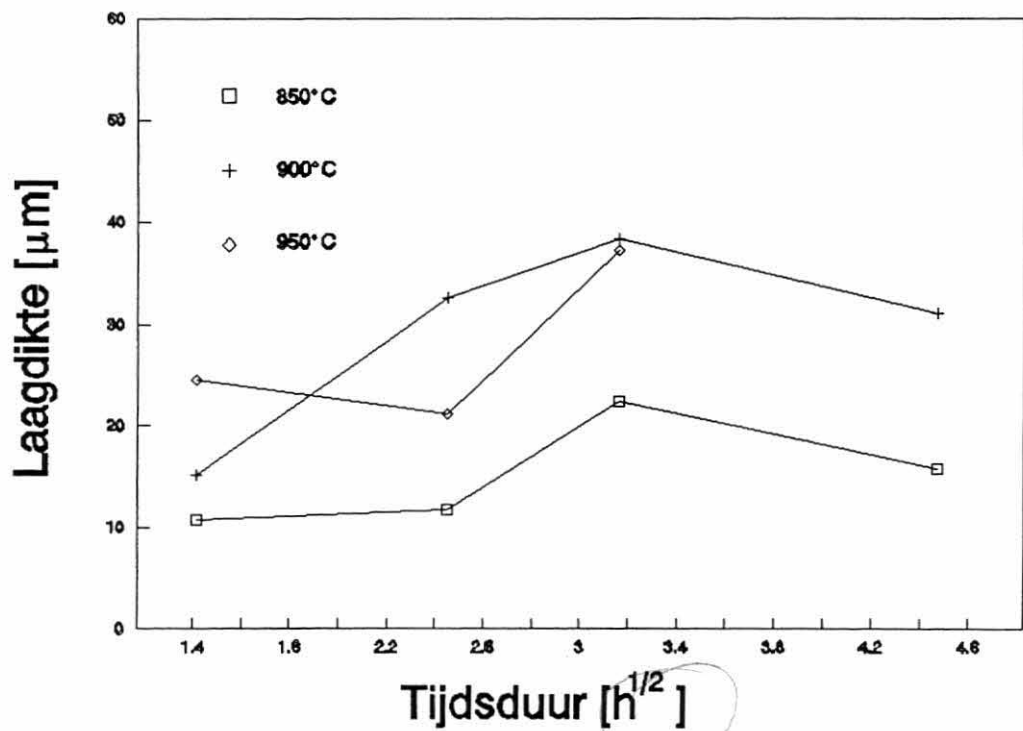
Substraat : 1,8 % C



400 μm

Laagdikte TiC-Coating

Substraat : 2,3 % C



400 μm

Gemeten hardheden in substraat en coating

Proefstuk	Indruk- kracht [gr]	Tic laag		d	Hardheid
		d	Hardheid		
5,1	5	1,765	2977,96	5,882	268,14
	5	2,647	1324,04	4,706	418,89
	5	2,353	1675,57	5,588	297,09
5,2	5	1,176	6708,00	15,294	39,66
	5	1,324	5292,14		
	5	1,765	2977,96		
5,3	20	4,706	1675,57	14,118	186,17
	20	3,826	2535,00		
	20	3,826	2535,00		
5,4	20	3,529	2979,64	11,176	297,09
	20	3,529	2979,64	11,176	297,09
6,1	20	3,235	3545,84	15,294	158,64
	20	3,235	3545,84		
	20	3,824	2537,65		
6,2	20	3,529	2979,64	11,176	297,09
	20	2,353	6702,30		
6,3	5	1,471	4287,28	5,294	331,01
	5	1,029	8761,47	5,882	268,14
	5	1,324	5292,14		
6,4	10	1,618	7087,30	15,882	73,56
	10	1,912	5075,30	20	46,39
	10	2,059	4376,48	18,235	55,80
11,1	5	1,176	6708,00	5	371,08
	5	1,176	6708,00	5,882	268,14

Proefstuk	Indruk- kracht [gr]	TiC laag			
		d	Hardheid	d	Hardheid
	5	1,029	8761,47	6,176	243,22
	5	1,471	4287,28	5,882	268,14
	5	1,471	4287,28	5,294	331,01
11,2	5	2,5	1484,32	5,882	268,14
	5	2,647	1324,04	5,441	313,36
	5	2,5	1484,32		
11,3	5	1,176	6708,00	5,882	268,14
	5	1,176	6708,00	5,882	268,14
	5	1,176	6708,00		
	5	1,059	8272,10		
11,4	50	6,324	2319,66	30,588	99,15
	50	5,588	2970,95		
	50	5,882	2681,37		
	50	5,588	2970,95		

De gemiddelde waarden en de spreiding van de hiervoor gegeven tabel is :

Gemiddelde waarden				
Proefstuk	TiC-laag		Substraat	
	Hardheid	Spreiding	Hardheid	Spreiding
5,1	1992,5	711,4	328,0	65,3
5,2	4992,7	1537,4	39,7	0,0
5,3	2248,5	405,1	186,2	0,0
5,4	2979,6	0,0	297,1	0,0
6,1	3209,8	475,3	158,6	0,0
6,2	4841,0	1861,3	297,1	0,0
6,3	6113,6	1916,7	299,6	31,4
6,4	5513,0	1149,2	58,6	0,0
11,1	6150,4	1696,0	296,3	47,3
11,2	1430,9	75,6	290,8	22,6
11,3	7099,0	677,3	268,1	0,0
11,4	2735,7	267,7	99,2	0,0

Extra gemeten hardheden van diverse substraten.

Voor de hardheden van substraten zijn nog eens extra metingen verricht op diverse substraten die verschillende temperaturen ondergingen. Aangenomen werd dat de coattijd geen invloed heeft op de hardheid.

De hardheden van Nod.Gietijzer (N.G.) werden niet gemeten daar het niet mogelijk was een gemiddelde waarde te meten. Dit in verband met de nodulaire koolstofbollen.

Indrukgewicht 100 gr.

Proefnr	materiaal	Gemeten Vickershardheid	Gem.
2.1	X210Cr12	209 207 235 235 224 247 206 225	223
2.2	Nod.Giet.		-
2.3	X100Cr6	230 227 233 264 240 205 222 266	231
2.4	C60	179 171 177 179 182 175 192 161	177
6.1	C60	183 180 179 187 202 193 189 185	187
6.2	Nod.Giet.		-
6.3	X210Cr12	247 249 260 247 245 245 274 258	260
6.4	X100Cr6	262 270 287 266 274 270 272 266	271
11.1	C60	266 297 292 262 279 272 283 264	191
11.2	X210Cr12	194 191 186 196 196 185 182 197	280
11.3	X100Cr6	264 262 285 268 281 297 272 260	276
11.4	Nod.Giet.		-