



Serkan Islak

Kastamonu University, serkan@kastamonu.edu.tr, Kastamonu-Turkey

Cihan Özorak

Kastamonu University, ozorak@kastamonu.edu.tr, Kastamonu-Turkey

Cihangir Tevfik Sezgin

Kastamonu University, ctsezgin@kastamonu.edu.tr, Kastamonu-Turkey

Mehmet Akkaş

Kastamonu University, mehmetakkas@kastamonu.edu.tr, Kastamonu-Turkey

<http://dx.doi.org/10.12739/NWSA.2016.11.3.2A0095>

TRD YÖNTEMİYLE SUPAP ÇELİĞİ YÜZEYİNDE ÜRETİLEN KAPLAMALARIN MİKROYAPI VE AŞINMA ÖZELLİKLERİ

ÖZ

Bu çalışmada, kullanım yeri itibariyle sürekli aşınmaya maruz kalan supapların Termoreaktif Difüzyon (TRD) tekniği kullanılarak karışık nitrür esaslı kaplamalarla ile kaplanması ve mikroyapı özelliklerinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, supap yüzeyine önce nitrürasyon işlemi uygulanmıştır ve sonra TRD yöntemiyle supap yüzeyine bor geçiştirilmiştir. Üretilen kaplamaların mikroyapı ve faz bileşimi incelemesi, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X-ışın difraktogramı (XRD), X ışını enerji dağılım spektrometresi (EDS) ile yapılmıştır. Kaplamaların sertlikleri vickers olarak ölçülmüştür. Kaplamaların aşınma davranışı, tüm numunelere aynı koşullarda uygulanan ball on disk aşınma testleri yapılarak karşılaştırılmıştır. Kaplamaların sürtünme katsayıları nispeten düşük çıkmıştır.

Anahtar Kelimeler: TRD, Kaplama, Supap, Mikroyapı, Aşınma

MICROSTRUCTURE AND WEAR PROPERTIES OF COATINGS ON VALVE STEEL PRODUCED BY TRD METHOD

ABSTRACT

In this study, coating with mix nitride based coating of valves, subjected to constant wear, by thermo-reactive diffusion (TRD) technique and examination of their microstructural features were carried out. For this purpose, firstly the nitriding process was applied to the valve surface and then boron deposited to valve surface by TRD method. Phase compound and microstructure of coatings were examined using scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and X-ray energy dispersive spectrometer (EDS). The hardness was measured as Vickers. The wear behavior of the coatings was compared with ball-on-disc configuration wear tests, at the same conditions. Average coefficient of friction values of the coatings were obtained at relatively low levels.

Keywords: TRD, Coating, Valve, Microstructure, Wear

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Otomotiv endüstrisinde kullanılan supaplar yüksek sıcaklıklarda çalıştıklarından gerek mekanik ve gerekse ısı zorlamalara en çok maruz kalan parçalardan biridir. Supap yenmeleri, oyulması, kırılması, aşınması ve değişik biçimlerde şekil bozukluklarına uğraması sık rastlanan olaylardır [1 ve 2]. Supapların yüzey özelliklerini geliştirmek için yüzey kaplama işlemleri uygulanmaktadır [3]. Bu kaplama işlemleri genel olarak tungsten inert gaz (TIG) kaynaklı kaplama, lazer kaplama, plazma transferli ark (PTA) kaplama, ısı püskürtme kaplama (plazma, HVOF vb.) işlemlerini içermektedir. Bu kaplama işlemlerinin prensibi kobalt, nikel, karbür esaslı toz veya çubuk halindeki kaplama malzemelerini, kaplanacak alt tabaka yüzeyinde ergitme ve hızlıca katılaşmasını sağlamaktır. Bu şekilde dendritik ve ötektik yapılar elde edilir ve sert fazların da oluşumu ile alt tabaka yüzeyinde sert ve aşınmaya dayanıklı kaplama tabakası üretilir [4 ve 7]. Bu yöntemlerle üretilen kaplamalar için ikincil işlemlere gereksinim duyulması ve sertlik ve aşınma değerlerinde sınırlı değerlere ulaşılabilmesi, supap yüzeylerinin farklı kaplama yöntemleri ile kaplanmasına ihtiyaç duymuştur.

Supap yüzeylerinin kaplanmasında ince film kaplama yöntemleri tercih edilebilir. Bunlar, Fiziksel Buhar Biriktirme (PVD), Kimyasal Buhar Biriktirme (CVD) ve Termo-Reaktif Difüzyon (TRD) teknikleridir. Fakat hem PVD hem de CVD tekniklerinin uygulanmasında vakum veya kontrollü atmosfere ihtiyaç duyulması ve kullanılacak teçhizatların karmaşık ve pahalı olması TRD tekniğini avantajlı kılmaktadır. Bu tekniğin patenti Japonyada Toyota firması tarafından alınmıştır ve uzun bir süredir endüstriyel alanda başarıyla uygulanmaktadır [8 ve 11]. Son zamanlarda TRD yöntemi ile bor, vanadyum, niyobyum ve titanyum karbür esaslı kaplamaların üretimi yapılmıştır [12]. Fakat bor nitrür esaslı kaplamaların supap yüzeylerinde üretilebilirliğine dayalı bir çalışma literatürde yapılmamıştır. [13 ve 17]. Bu çalışmada, TRD yöntemi kullanılarak supap çelik yüzeylerinde nitrür kaplamaların üretimi ve üretilen kaplamaların mikroyapı ve aşınma davranışları araştırılmıştır.

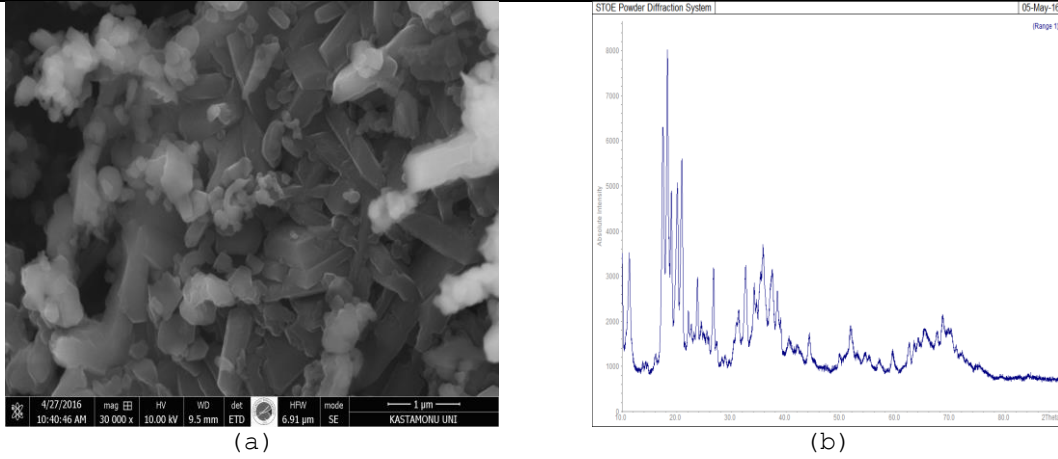
2. ÇALIŞMANIN ÖNEMİ (RESEARCH SIGNIFICANCE)

Bu çalışmayla, supapların yüzeyinde TRD yöntemi kullanılarak karışık nitrür esaslı kaplamalar oluşturulup; supapların sertliğinde ve aşınma dirençlerinde iyileştirme sağlanmaya çalışılmıştır. Bu sayede supabın ömrünün artırılması amaçlanmaktadır. Farklı TRD parametreleri kullanılarak hem mikroyapı olarak hem de sertlik ve aşınma özellikleri açısından en uygun kaplama üretilmeye çalışılmıştır.

3. DENEYSEL YÖNTEM (EXPERIMENTAL PROCESS)

3.1. Malzemeler (Materials)

Yüzey kaplama işlemlerinde alt tabaka malzemesi olarak, $\Phi 10 \times 20$ ölçülerindeki 1.4718 numaralı valf çeliği kullanılmıştır. Kaplama işlemi için 0.4 mikron bor tozu (Pavezyum Kimya San. Dış Tic. A.Ş.'den satın alınmıştır), alümina (Al_2O_3) ve amonyum klorür (NH_4Cl) kullanılmıştır. Valf çeliğinin ve bor tozunun kimyasal bileşimi Tablo 1'de görülmektedir. Ayrıca bor tozunun SEM fotoğrafı ve XRD analizi Şekil 1'de görülmektedir. Bor tozu çubuk şeklindeki morfolojiye sahiptir. TRD uygulamaları, paslanmaz çelikten imal edilen potalar ve protherm yüksek sıcaklık fırını kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1. (a) Bor tozunun SEM fotoğrafı ve (b) XRD analizi
(Figure 1. (a) SEM image of boron powder and (b) XRD analysis)

Tablo 1. 1.4718 nolu valf çeliğinin ve bor tozunun kimyasal bileşimi
(Table 1. Chemical compositions of 1.4718 valve steel and boron powder)

	Kimyasal Bileşim (% ağırlık)							
	Cr	C	Fe	Ni	Si	Mn	B	Mg
1.4718 Nolu Valf Çeliği	9,00	0,5	Diğ.	>0.50	3,00	0,5	-	-
Bor Tozu	-	-	-	-	-	-	95-97	<1.5

Kaplanacak numunelerin tüm yüzeyleri 600-1200 mesh'lik zımparayla parlatılmıştır. Parlatılan numuneler TRD işlemi öncesi alkol ile temizlenmiştir. Kaplama işlemi için belirli oranlarda bor tozu, alümina ve amonyum klorür hassas terazi ile tartılarak karıştırılmıştır. Her deney için aynı gramaja sahip toz karışımı kullanılmıştır. Tüm yüzeyleri parlatılıp temizlenen numuneler paslanmaz çelik pota içerisine kaplama toz karışımıyla birlikte yerleştirilmiş ve potanın ağzı sıkıca kapatılmıştır. Daha sonra hazırlanan potalar 950 ve 1050°C'lerde 2, 4 ve 6 saat süre parametreleri kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında fırından çıkarılan potalar su ile hızla soğutulmuş ve potanın ağzı açılarak numuneler çıkarılıp yine hızlı bir şekilde suda soğutulmuştur.

TRD yöntemiyle kaplanan numuneler soğuk kalıplama tekniği kullanılarak kalıplanmış ve sırasıyla kaba ve ince zımparalama kademelerinden geçirilerek ana malzemeye ulaşıncaya kadar zımparalanmıştır. Zımparalanan numuneler sırasıyla 3 ve 1 mikronluk elmas solüsyonlar kullanılarak parlatılmış ve %5'lik Nital çözeltisi kullanılarak dağlanmıştır. Böylece kaplama tabakası kesiti ve kaplama tabakası-ana malzeme ara yüzeyi optik mikroskopi ve SEM için hazır hale getirilmiştir. SEM analizleri için ise Carl Zeiss Ultra Plus Gemini FESEM ve FEI QUANTA 250 FEG marka SEM cihazları kullanılmıştır. SEM ile birlikte, kaplama tabakası ve ara bölgesinde oluşması muhtemel fazlar için EDS analizleri de yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde TRD kaplama işlemi yapılan supap çeliğinin kaplama yüzeyi temizleme işleminden geçirildikten sonra yüzeyde oluşan fazları tespit etmek amacıyla X-ışını analizi yapılmıştır. X-ışını analizleri, Rigaku Ultra IV XRD marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sertlik ölçümleri SHIMADZU marka mikrosertlik cihazı ile ölçülmüştür. Kaplamaların sertlikleri üç farklı bölgeden 200 g yükte 10 sn sürede alınmıştır. Alt malzeme (supap çeliği), plazma nitrülenmiş bölge ve son olarak karışık nitrür esaslı kaplama bölgesidir.

3.2. Ball-On-Disk Testi (Ball-On-Disc Test)

Kaplama tabakası ve valf çeliğın aşınma deneyleri için Şekil 2'de görülen CSM Tribometer-Ball-on-Disk cihaz ve düzeneği kullanılmıştır. Aşınma deneyleri ASTM G133 test standartına göre yapılmıştır. Aşınma deneyi öncesi numuneler ultrasonik olarak temizlenmiştir. Temizleme Elma MF3/130 KHz cihazında saf su içinde 10 dakika 35 KHz'de yapılmıştır. Tüm deneyler 3 N normal yük, 5 cm/s aşınma hızı, 50 m. aşınma yolu ve 3,5 mm çapında bir aşınma izi oluşacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Deney ortamı 25°C ve ortam nemi %35 civarındadır. Deney sırasında veri alma hızı 10 Hz olarak seçilmiştir. Karşı malzeme olarak 3 mm WC malzemeden küreler kullanılmıştır. Deneyler kuru şartlarda gerçekleştirilmiş ve ortam havadır.

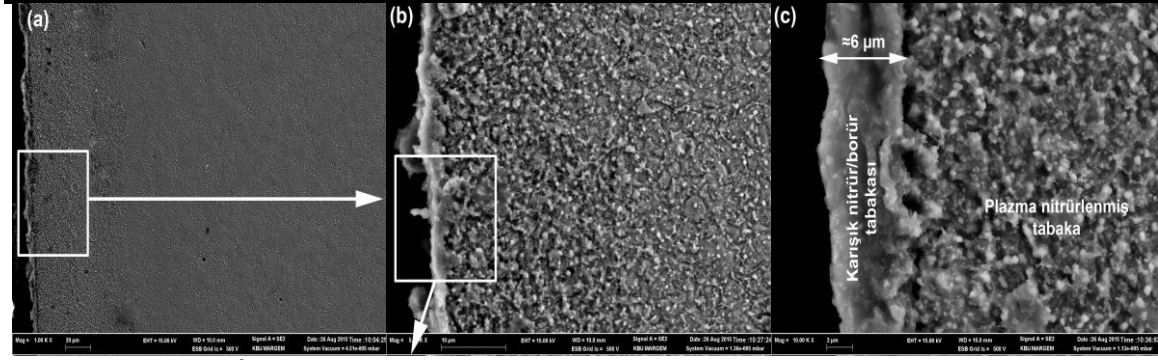


Şekil 2. Aşınma cihazı (CSM Tribometer)
(Figure 2. Wear apparatus (CSM Tribometer))

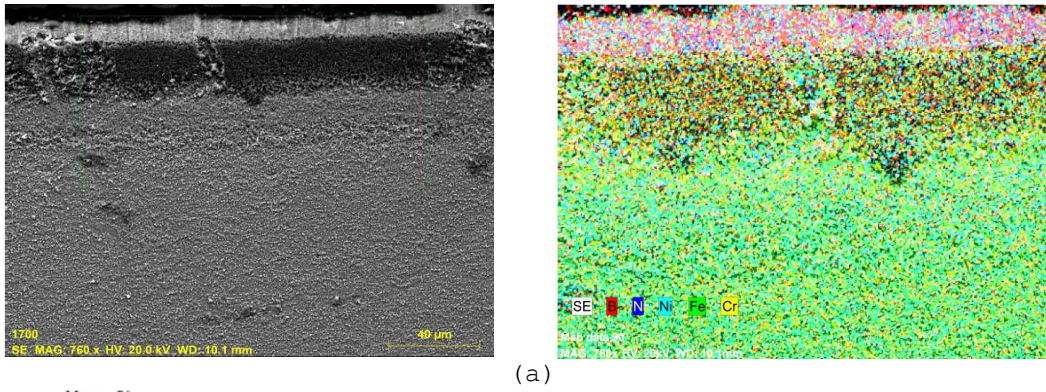
4. SONUÇLAR VE TARTIşMA (FINDINGS AND DISCUSSIONS)

Şekil 3'de 950°C'de ve 2 saat TRD işlemleri uygulanan kaplama numunesinin SEM fotoğrafı verilmiştir. Karışık nitrür esaslı kaplama tabakasının plazma nitrürlenmiş tabakaya kısmen metalürjik olarak bağlandığı Şekil 3'den görölmektedir. Karışık nitrür esaslı kaplama tabakasının kalınlığı yaklaşık 6 µm olarak görölmektedir. Şekil 4'de 950°C ve 2 saat TRD işlemleri uygulanan kaplama numunesinin mapping analizi ve çizgi eds analizi görölmektedir.

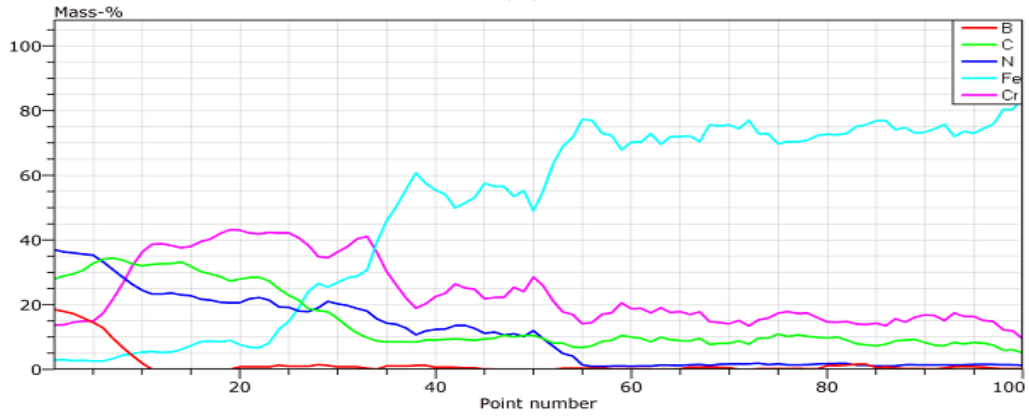
Şekil 4(a)'dan alt tabaka malzemesinin Fe, Cr ve Ni esaslı elementlerden oluştuğu, plazma nitrürlenmiş tabakanın N, Fe, Cr ve kısmende çok az oranda B elementlerinden oluştuğu ve son olarak ise TRD kaplama tabakasının B, N ve Fe esaslı elementlerden oluştuğu açıkça görölmektedir. TRD kaplama tabakasının plazma nitrürlenmiş tabakaya keskin bir sınırla değil de yumuşak bir geçişle bağlandığı yine Şekil 4(b)'den görölmektedir.



Şekil 3. 950 °C ve 2 saat TRD işlemlili kaplama numunesinin SEM görünümü
(Figure 3. The SEM images of coating produced by TRD 950 °C and 2 h)



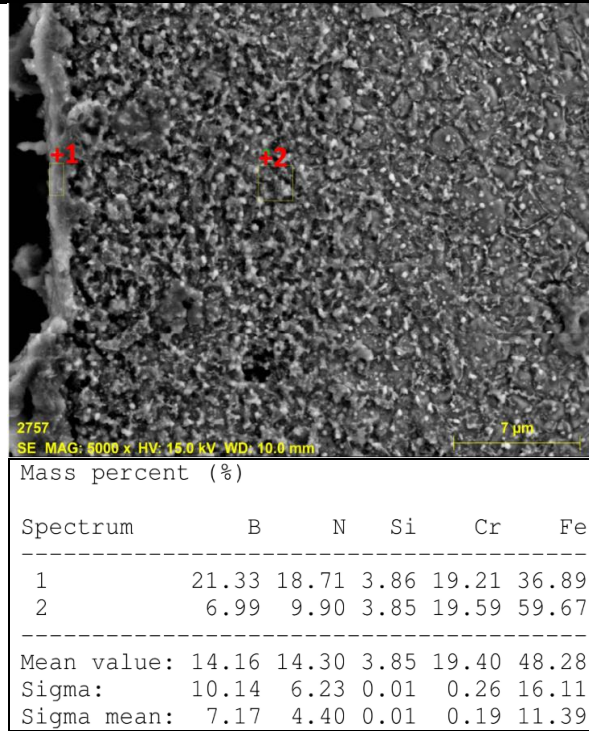
(a)



(b)

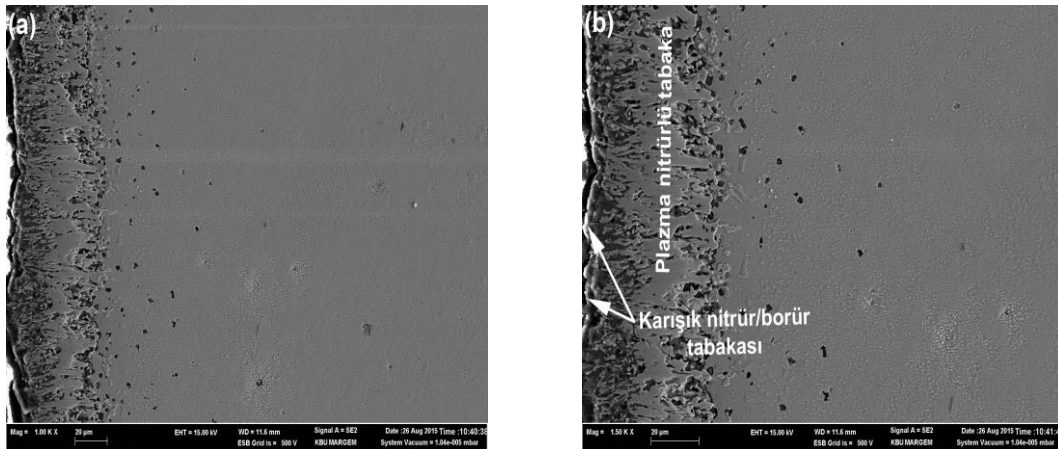
Şekil 4. 950°C ve 2 saat TRD işlemlili kaplama numunesinin; (a) mapping EDS analizi ve (b) çizgi EDS analizi
(Figure 4. For TRD 950°C and 2 h; (a) mapping EDS analysis and (b) line EDS analysis)

Şekil 5'de 950°C'de ve 2 saat TRD işlemlili uygulanan kaplama numunesinin EDS analizi verilmiştir. En üst tabakada borun değeri ağırlıkça %21.33 iken 2. Tabakaya doğru 6.99 olmuştur. Bu durum homojen geçişin olduğunu göstermektedir. Ayrıca üst tabakada Fe ve N 'un varlığı demir nitritür, demir borür gibi fazların da oluştuğunu da göstermektedir.



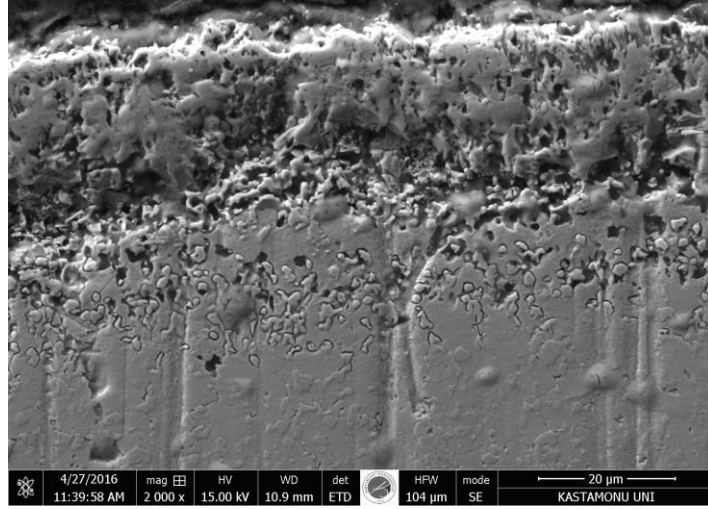
Şekil 5. 950°C ve 2 saat TRD işlemlili kaplama numunesinin EDS verileri
(Figure 5. EDS data of coating produced by TRD 950°C and 2 h)

Şekil 6'da 1050°C'de ve 2 saat TRD işlemlili uygulanan kaplama numunesinin SEM fotoğrafı görülmektedir. Şekil 3'deki numuneye göre daha kalın bir karışık nitrür tabakası açıkça görülmektedir. Bu durum Arrhenius eşitliği [18 ve 19] ile açıklanabilir. Sıcaklık arttıkça difüzyon hızlanmıştır. Şekil 7'de ise aynı sıcaklıkta fakat 6 saat sürede TRD işlemlili uygulanmış kaplama numunesinin SEM fotoğrafı görülmektedir. Şekle göre işlem süresi arttıkça kaplama tabakasının kalınlığı artmıştır. Buda süreye bağılı olarak difüzyonun artması ile açıklanabilir [20].



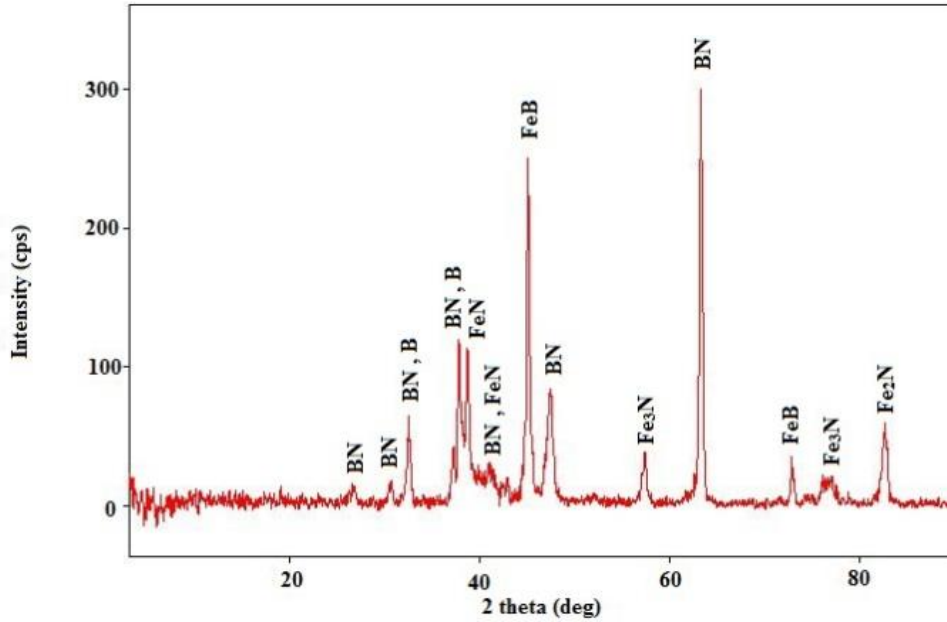
Şekil 6. 1050°C ve 2 saat TRD işlemlili kaplama numunesinin SEM görünümü
(Figure 6. The SEM images of coating produced by TRD 1050°C and 2 h)

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (1)$$

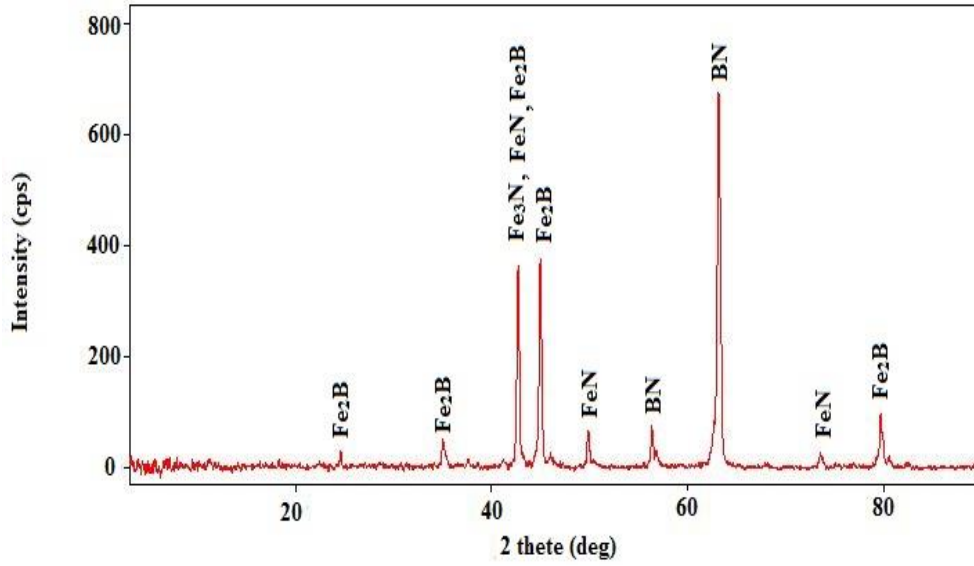


Şekil 7. 1050°C ve 6 saat TRD işlemlili kaplama numunesinin SEM görünümü
(Figure 7. The SEM images of coating produced by TRD 1050°C and 6 h)

X-ışını analizleri, Rigaku Ultra IV XRD marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Yapıda BN, FeN, Fe₂N, Fe₃N, FeB, Fe₂B ve B fazlarının oluştuğu Şekil 8'deki 950°C 2h (a) ve 1050°C 6h (b) XRD grafiklerinden görülmektedir. Şekil 7a'da B fazı dikkat çekmektedir. Bu durum 950°C 2h sıcaklık ve sürenin borun TRD işlemi için kısmen yetersiz olduğunu göstermektedir. Süre ve sıcaklık arttıkça bor fazı kaybolmuş ve diğer fazların şiddetlerinde de artış meydana gelmiştir.



(a)



(b)

Şekil 8. XRD analizleri; (a) 950°C 2h ve (b) 1050°C 6h
(Figure 8. XRD analysis; (a) 950°C 2h and (b) 1050°C 6h)

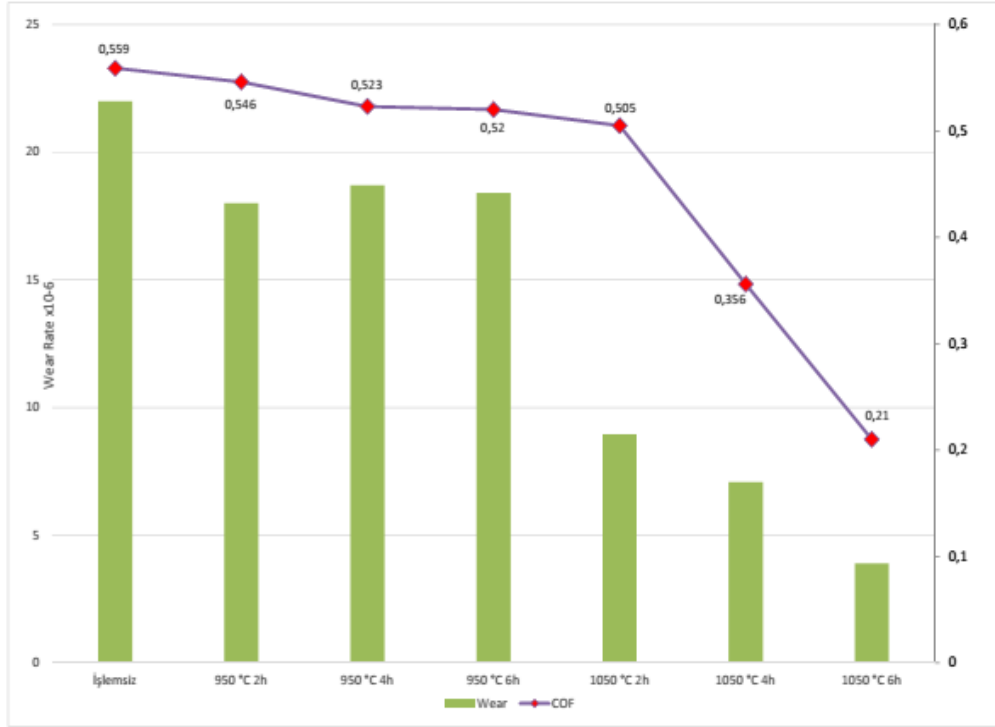
Sertlik ölçümleri SHIMADZU marka mikrosertlik cihazı ile ölçülmüştür. Kaplamaların sertlikleri üç farklı bölgeden 200 g yükte 10 sn sürede alınmıştır. Alt malzeme (sübab çeliği), plazma nitrürlenmiş bölge ve son olarak karışık nitrür esaslı kaplama bölgesidir. Her bir bölgeden en az beş değer alınmış olup; bu değerlerin ortalamaları alınmıştır. Alt malzemenin sertliği yaklaşık 200 HV_{0.2}, plazma nitrürlü tabakanın sertliği 1250 HV_{0.2} ve karışık nitrür esaslı kaplama tabakasının sertliği ise 1300-1655 HV_{0.2} arasında değişmektedir (Tablo 2). Bu sertlik artışları kaplamada sert ve gevrek olan nitrür ve borür fazların oluşmasıyla açıklanabilir.

Tablo 2. Kaplamaların sertlik değerleri (HV_{0.2})
(Table 2. Hardness values of coatings (HV_{0.2}))

Bölgeler / Numuneler	Alt Tabaka	Plazma Nitrürlü Tabaka	Karışık Nitrürlü Tabaka
İşlemsiz	205	-	-
950°C 2 h	197	1240	1302
950°C 4 h	200	1258	1454
950°C 6 h	201	1247	1502
1050°C 2 h	205	1250	1550
1050°C 4 h	202	1238	1575
1050°C 6 h	207	1260	1655

Şekil 9'da aşınma oranlarını ve sürtünme katsayılarını gösteren grafik görülmektedir. Grafikten işlemsiz numune için sürtünme katsayısının 0.559, 950°C 2 saat TRD işlemi uygulanmış numune için 0.546, 950°C 4 saat için 0.523, 950°C 6 saat için 0.520, 1050°C 2 saat için 0.505, 1050°C 4 saat için 0.356 ve son olarak 1050°C 6 saat için 0.210 olduğu görülmektedir. Aşınma oranları ise işlemsiz, 950°C 2 h, 950°C 4 h, 950°C 6 h, 1050°C 2 h, 1050°C 4 h ve 1050°C 6 h için sırayla; 22.11x10⁻⁶, 18.02x10⁻⁶, 18.70x10⁻⁶, 18.42x10⁻⁶, 9.02x10⁻⁶, 7.09x10⁻⁶ ve 3.93x10⁻⁶ mm³/N/m şeklindedir. Numunelerin TRD işlem sıcaklığı ve süresi arttıkça sürtünme katsayıları ve aşınma oranları azalmıştır. Hatta en düşük sürtünme katsayısı 0.210'dir. Bu değer

önemli derecede küçük bir değerdir. Aşınma verilerinin düşmesi nitrür ve borür fazlarının oluşumu ile olmuştur.



Şekil 9. Numunelerin aşınma grafiği
(Figure 9. Wear graph of samples)

5. GENEL SONUÇLAR (GENERAL RESULTS)

Termoreaktif Difüzyon (TRD) yöntemi kullanılarak 1.4718 numaralı valf çeliği yüzeyinde karışık nitrür esaslı kaplamalar başarıyla üretilmiştir. SEM incelemelerine göre kaplanmış numune üç kısımdan oluşmuştur. Alt malzeme, plazma nitrürlü tabaka ve nitrür ve borürlü üst tabakadır. Plazma nitrürlü tabakanın homojen olmasına karşın, en üst bölgedeki borür ve nitrürlü katmanın kısmen homojen olduğu tespit edilmiştir. Bu kaplama katında TRD işlem parametrelerine bağlı olarak gözeneklilik meydana gelmiştir. Yine SEM fotoğraflarından TRD işlemi arttıkça kaplama tabakasının (borür ve nitrürlü tabaka) arttığı gözlenmiştir. Numunelerin faz analizini tayin etmek için yapılan XRD analizi sonuçlarına göre yapıda BN, FeN, Fe₂N, Fe₃N, FeB, Fe₂B ve B fazları oluşmuştur. Sıcaklık ve süre arttıkça fazlar belirginleşmiş bor fazı kaybolmuştur. Alt malzemenin sertliği yaklaşık 200 HV_{0.2}, plazma nitrürlü tabakanın sertliği 1250 HV_{0.2} ve karışık nitrür esaslı kaplama tabakasının sertliği ise 1300-1655 HV_{0.2} arasında değişmektedir. Numunelerin aşınma testleri ball-on-disk yöntemi kullanılarak yapılmıştır. TRD işlem süresinin ve sıcaklığının artışıyla aşınma oranları ve sürtünme katsayıları düşmüştür. Yani numuneler aşınmaya karşı daha dirençli hale gelmişlerdir.

TEŞEKKÜR (THANKS)

Bu çalışmanın yürütülmesi ve sonuçlandırılması ile ilgili konularda KÜBAP 01/2013-44 nolu proje ile maddi destek sağlayan Kastamonu Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri (KÜBAP) Birimine, teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Forsberg, P., Hollman, P., and Jacobson, S., (2011). Wear mechanism study of exhaust valve system in modern heavy duty combustion engines. *Wear*, Volume:271, Number:9-10, pp:2477-2484. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2010.11.039>.
2. Benac, D.J. and Page, R.A., (2001). Integrating Design, Maintenance, and Failure Analysis to Increase Structural Valve Integrity. ASM International, PFANF83, pp:31-43.
3. Smolenska, H., (2006). The gas corrosion of the cobalt base clad layer at elevated temperature. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Volume:18, Number:1-2, pp:235-238.
4. D'Oliveira, A.S.C.M., Paredes, R.S.C., and Santos, R.L.C., (2006). Pulsed current plasma transferred arc hardfacing, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol:171, Number:2, pp:167-174. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.269>.
5. Islak, S., Eski, Ö., Buytoz, S., Karagöz, M., and Stokes, J., (2012). Microstructure and Microhardness Characterization of Cr₃C₂-SiC Coatings Produced by the Plasma Transferred Arc Method, *Materials Testing*, Volume:54, Number:11-12, pp:793-799. doi: 10.3139/120.110397.
6. Buytoz, S., Orhan, A., Gur, A.K., and Caligulu, U., (2013). Microstructural Properties of Fe-Cr-C and B₄C Powder Alloy Coating on Stainless Steel by Plasma Transferred Arc Weld Surfacing, *Arabian Journal for Science and Engineering* Vol:38, Num:8, pp:2197-2204. doi: 10.1007/s13369-013-0599-9.
7. Gur, A.K., Ozay, Ç., Orhan, A., Buytoz, S., Caligulu, U., and Yigitturk, N., (2014). Wear Properties of Fe-Cr-C and B₄C Powder Coating on AISI 316 Stainless Steel Analyzed by the Taguchi Method, *Materials Testing*: Volume:56, Number:5, pp:393-398. doi:10.3139/120.110578.
8. Fan, X.S., Yang, Z.G., Zhang, C., Zhang, Y.D., Che, H.Q., (2010). Evaluation of vanadium carbide coatings on AISI H13 obtained by thermo-reactive deposition/diffusion technique, *Surface and Coatings Technology*, Volume:205, Number:2, pp:641-646. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.065>.
9. Sen, U., (2004). Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique, *Materials Chemistry and Physics*, Volume:86, Number:1, pp:189-194. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.03.002>.
10. Aghaie-Khafri, M. and Fazlalipour, F., (2008). Kinetics of V(N,C) coating produced by a duplex surface treatment, *Surface and Coatings Technology*, Vol:202, Num:17, pp:4107-4113. dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.02.027.
11. Castillejo, F.E., Marulanda, D.M., Olaya, J.J., and Alfonso, J.E., (2014). Wear and corrosion resistance of niobium-chromium carbide coatings on AISI D2 produced through TRD, *Surface and Coatings Technology*, Volume:254, pp:104-111. dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.069.
12. Shan, Z.J., Pang, Z.G., Luo, F.Q., and Wei, F.D., (2012). Kinetics of V(N,C) and Nb(N,C) coatings produced by V-Nb-RE deposition technique, *Surface and Coatings Technology*, Vol:206, Number:19-20, pp:4322-4327, dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.057.
13. Benko, E., Wyczesany, A., and Barr, T.L., (2000). CBN-metal/metal nitride composites, *Ceramics International*, Volume:26, Number:6, pp:639-644, [dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00109-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00109-1).



14. Benko, E., Wyczesany, A., Bernasik, A., Barr, T.L., and Hoopé, E., (2000). CBN-Cr/Cr₃C₂ composite materials: chemical equilibria, XPS investigations, *Ceramics International*, Volume:26, Number:5, pp:545-550. [dx.doi.org/10.1016/S0272-8842\(99\)00093-0](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(99)00093-0).
15. Zhao, Y. and Wang, M., (2009). Effect of sintering temperature on the structure and properties of polycrystalline cubic boron nitride prepared by SPS, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol:209, Num:1, pp:355-359. [dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.02.005](https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.02.005).
16. Ye, F., Hou, Z., Zhang, H., Liu, L., and Zhou, Y., (2010). Spark plasma sintering of cBN/ β -SiAlON composites, *Materials Science and Engineering: A*, Volume:527, Number:18-19, pp:4723-4726. [dx.doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.034](https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.04.034).
17. Islak, S., Kır, D., and Çelik, H., (2013). Investigation of the usability of cubic boron nitride cutting tools as an alternative to diamond cutting tools, *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume:58, Number:4, pp:1119-1123. doi: 10.2478/amm-2013-0135.
18. Shenhar, A., Gotman, I., Gutmanas, E.Y., and Ducheyne, P., (1999). Surface modification of titanium alloy orthopaedic implants via novel powder immersion reaction assisted coating nitriding method, *Materials Science and Engineering: A*, Volume:268, Number:1-2, pp:40-46. [dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(99\)00111-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00111-2).
19. Arai, T., (1979). Carbide coating process by use of molten borax bath in Japan, *Journal of Heat Treating*, Volume:1, Number:2, pp:15-22.
20. Askeland, D.R., (2003). *The science and engineering materials*, Cole, CA, USA, Thomson Brooks, pp:216-217.