# سینتیک تشکیل پوشش کاربید وانادیم بر سطح فولاد DIN 1.2367 بروش نفوذ واکنشی گرمایی

## فرهاد فضلعلي پورو مهردادآقائي

دانشگاه صنعتی خواجه نصر الدین طوسی

چکيده

مقاومت سایشی و خوردگی عالی به همراه چسبندگی و دوام حرارتی خوب پوشش های کاربیدی که به روش نفوذ و اکنشی گرمایی ایجاد می شوند، این پوشش ها را از لحاظ تکنولوژیکی مورد توجه ساخته است . این تحقیق به بررسی سینتیک رشد پوشش کاربید وانادیم (VC) در سطح فولاد به روش نفوذ و اکنشی گرمایی ، پرداخته است. تشکیل پوشش کاربید وانادیم، با قرار دادن فولاد گرمکار DIN ۱،۲۳۶۷ در محیط غنی از وانادیم حاوی پودر فرو وانادیم، کلریدآمونیم و آلومینا، و ایجاد ترکیب بین وانادیم محیط با کربن موجود در سطح فولاد در دما های ۹۵، ۱۰۵۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتیگراد، به مدت ۱۵ ما تا ۲/۵ ساعت، انجام شد. از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به آنالیز نقطه ای ۲۵ شعه X برای مطالعه پوشش استفاده شد . بسته به زمان ودمای عملیات، ضخامتی بین ۲۲ تا ۲۲/۲ میکرومتر ایجاد شد . مشخص شد که ضخامت لایه نسبت به زمان عملیات، از رابطه سهموی پیروی می کند. همچنین رابطه ارنیوسی برای انرژی اکتیواسیون نفو ذ بدست آمد و از روی آن ثابت نفوذ و انرژی اکتیواسیون نفوذ کربن بترتیب گ<sup>\*</sup> ۲۰ ا<sup>×</sup> ۸۹ و ۱۵/۱۷ ۲۳/۲ ۲۳/۱۰ مشخص شد . نهایتاً مشخص شد که برای با تخاخل پایین باید محدوده پایینی برا ی دمای عملیات انتخاب کرد

كلمات كليدى:بوشش سراميكي، كاربيد واناديم، نفوذ واكنشى گرمايي ، فولاد گرمكار، سينتيك .

## Kinetics of vanadium carbide coating producted on DIN 1.2367 hot work steel by thermo reactive diffusion method

#### F. Fazlalipour and M. Aghaie

Materials Engineering Group, Mechanical Engineering Department, Khaje Nasir Toosi Univeversity of Technology Tehran Iran

**Abstract:** Excellent wear resistance, impact resistance together with good thermal stability of carbide coatings that created by Thermo Reactive Diffusion(TRD), makes it favorable in technological respect. This research investigated kinetics of vanadium carbide coating on DIN:1.2367 hot work steel. These processes carried out in solid medium containing powders of ferro-vanadium, ammonium chloride and alumina To investigation the kinetics of these processes, coating layer thickness measured for 0.5, 1.5, 3 and 4.5 hours at different temperatures of 950, 1050 and 1150 °C. According to time and temperature, layer thickness obtained between 2.3 to 32.2 X-ray diffraction analyses, optical and scanning electron microscope with EDX spot analyser employed to characterize coating layer properties. Relation between temperature and activation energy obtained as Arrhenius equation and growth rate constant and activation energy obtained, 7.98x10-4 Cm2/s and 173.2 KJ/mol correspondingly. Finally characterized that to obtain minimum porosity in coating layer, processes must carry out in low temperature as far as possible.

Keywords Vanadium Carbide, Hot Work Steel, Thermo Reactive Diffusion, Ceramic Coating, Kinetics .

 $\textbf{E-mail of corresponding author (s): } \textit{f\_fazlali@sina.kntu.ac.ir, maghaei@kntu.ac.ir} \\$ 

تحقیقات تویوتا در سال ۱۹۷۱ به ثبت رسیده است، که بنام فرايند نفوذ دهي تويوتا (ToyotaDiffusion-Process) نیز شناخته می شود. در این فرایند فولاد در یک محیط جامد، مایع یا گاز غنی از اتم های عناصرکاربیدزا نظیر Nb , Ti و Ti قرار می گیرد. این عراصر، در دمای بالا، با کربن سطح فولاد ترکیب شده و یک لایه بسیار سخت و مقاوم به سایش از کاربید این عناصر ( VC , CrC , TiC , NbC ) ایجاد می شود. تحقیقات قبلی که در زمینه پوششدهی فولادهای ابزار با این روش انجام شده بیشتر بر روی عناصر تیتانیم و کروم و یا در مح یط گازی و یا مایع انجام شده است [۷-۴] در این تحقیق از عنصر کاربیدزای واناديم و محيط جامد (پودر) استفاده شده است . انتخاب وانادیم بهدلیل مقاومت سایشی و سختی بالای کاربید آن و كاربرد صنعتى اين نوع پوشش بود [۴]. همانگونه كه گفته شد بدلیل کاربرد صنعتی پوشش کاربید وانادیم اطلاعات علمی کمی از این فرایند انتشار یافته است لذا نیاز به بررسی علمی آن احساس میشد. در این فرایند، پیوند ایجاد شده بین لایه و زمینه از نوع نفوذی و متالورژیکی بوده و چسبندگی عالی ارائه می دهد. بنابراین مانع از کنده شدن لایه در اثر تنش های زیاد آهنگری می شود. پوشش هایی که بروش نفوذ واکنشی گرمایی ایجاد می شوند بدلیل ماهیت سرامیکی و پایداری حرارتی ترکیبات TiC,CrC و VC ، نسبت به ساختار مارتنزیتی، مقاومت بالایی در برابر نرم شدن از خود نشان می دهند. بنابراین برای قالب های آهنگری که در معرض نرم شدن و افت مقاومت سایشی هستند، مناسب ميباشد[۸].

> روش آزمایش آماده سازي نمونه

برای بدست آوردن پارامترهای موثر بر ضخامت پوشش نمونهای بابعادی که به ترتیب در شکل ۱ نشان داده شده، از فولاد گرمکار ۲۳۶۷،۱ تهیه شد. ترکیب شیمیایی فولاد مذكور، توسط آناليز با دستگاه كوانتومتر ARL Fisons ، در جدول ۱ آمده است.

تخریب قالب یکی از فرایندهای نامطلوب و پر هزینه در فرايندهاي توليد بويژه آهنگري است كه موجب تحميل هزینههای بالا بر شرکت های آهنگری می شود. در فرایند آهنگری، ماهیت فرایند و عوامل دخیل در آن مانند دما، فشارهای بالای شکل دهی و تکراری بودن این فشارها، گرم و سرد شدن مکرر قالب و حضور پوسته اکسیدی در سطح قطعه داغ و روان کار موجب تشدید تخریب و سایش در قالبهای آهنگری می شود. فولاد گرمکاری که درساخت قالبهای آهنگری استفاده می شوند، به تنهایی دارای قابلیت لازم براي تأمين كليه خواسته فوق نيست . از طرفي استفاده از مواد ضد سایش، برای ساخت قالب، ازنظر هزینه گران بوده و نمی تواند خواص دیگری نظیر مقاومت به ضربه را تأمین کند. بنابراین استفاده از یک پوشش مناسب که تحمل این شرایط کاری سخت را داشته باشد، اجتناب ناپذیر است. پوششهای سخت از جنس کاربید عناصر واسطه که برای اه داف مقاومت سایشی در شرایت سخت بکار میروند، از طرق گوناگونی نظیر رسوب شیمیایی بخار (CVD) و یا رسوب فیزیکی بخار (PVD) ایجاد می شوند که خود مستلزم تجهیزات پیچیده و گران قیمت هستند. از طرفی بدلیل محدود بودن میزان نفوذ چسبندگی پايين تري دارند و ضخامت کمي را ارا نه مي دهند[۱]. فرایند نفوذ واکنشی گرمایی ۱ یکی از فرایندهای پوششدهی در حوزه مهندسی سطح برای افزایش عمر ابزار های شکل -دهی میباشد[۲]که بدون نیاز به تجهیزات پیچیده و با هزینه پايين مي تواند لايه اي از كاربيد عناصر واناديم، تيتانيم، کروم و نايبيم را روى فولاده ايي که داراي حداقل ۳. درصد كربن باشند ايجاد كند [٣]. بدليل مزيت اخير اين فرایند به طور وسیع در صنایع (اکستروژن، نورد، برشکاری و فورج سرد) به کار می رود و افزایش عمر ایجاد شده در این روش تا ۱۰ برابر گزارش شده است [۱]. این روش برای اولین بار توسط پرفسور "تورو آرای۲" در مرکز

مقدمه

 <sup>&</sup>lt;sup>1-</sup> Thermo Reactive Diffusion(TRD)
 <sup>2-</sup> Tohru Arai

جدول۳ دانه بندی پودر Fe-V

Mesh	Percent		
۶.	۶۵		
۱۰۰	۲۳		
14.	١٢		

نمونهها درکوره الکتریکی مقاومتی قابل ب رنامهریزی در دماهای ۹۵۰ ، ۱۰۵۰ و ۱۱۵۰ درجه سانتی گراد، و برای هریک از این دما ها بمدت زمان های ۰/۵، ۱/۵, ۳ و ۴/۵ ساعت، شارژ شدند. ترکیب شیمیایی پودر پوشش کاری در جدول۴ آمده است.

جدول ۴ ترکیب شیمیایی پودر پوشش کاری

Fe-V	NH <sub>4</sub> Cl	$Al_2O_3$	نفتالين
10	00	۲.	۱.

#### متالوگرافی نوری

نمونهها بعد از خارج شدن از جعبه ها و تمیز کاری با برس وهوای فشرده، از مقطع عرضی برش و مانت گرم شدند . سمبادهزنی با سمبادههای ۳۶۰,۱۶۰ و ۹۰۰۰ و پولیش با اکسید آلومینیم ۳ میکرون انجام گرفت. نمونهها بعد از حکاکی با محلول نایتال ۴٪ مهمیله میکروسکوپ نوری صاایران، (بزرگنمایی تا X ۶۰۰)، مجهز به دوربین دیجیتالی و امکانات سنجش فاصله ،با دقت ۱/۰میکرومتر، متالوگرافی شده و ضخامت لایه پوشش بدست آمد.

ريز سختى

ریز سختی ویکرز از مقطع عرضی نمونهها از سطح به عمق توسط میکرو هاردنس shimadzu و وزنه ۵۰ گرمی انجام گرفت.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونهها پولیش شده، از مقطع عرضی و از سطح ، توسط میکروسکوپ روبشی Philips XL30 و بروش الکترون-های ثانویه SE و برگشتی ۱ مورد بررسی قرار گرفتند و

جدول۱ ترکیب شیمیایی فولاد ۲۳۶۷،۱

С	Si	Mn	Cr	Ni	Мо	V	Р	S
•/44	•/٣٣	•/49	۴/VV	•/14	۲/۷۵	•/49	•/•11	•/••٢



شکل ۱ ابعاد نمونه برای پوشش دهی در شرایط مختلف ابعاد به Cm

ابتدا نمونهها سنگزنی و سپس برای رسیدن به شرا یط سطحی یکسان با سمباده ۱۰۰۰بوهلر بهمدت ۳۰ ثانیه پرداخت شدند، سپس در محلول تری کلرو اتیلن به مدت یک دقیقه چربی زدایی و خشک شدند . عملیات مختلف زیر روی آنها انجام شد.

### فرایند نفوذ واکنشی گرمایی

نمونهها درداخل جعبههای فولادی به ابعاد ۵×۵×۵ سانتیمتر حاوی پودر فرو وانادیم بعنوان تأمین کننده عنصر کا بیدزا ، پودر اکسید آلومینیم با مش ۲۰۰ بعنوان پودر خنثی، پودرکلرید آمونیم بعنوان فعال کننده و پودر نفتالین برای ممانعت از اکسید شدن، قرار گرفتند و درپوش آنها با سیمان نسوز آلومینایی برای ممانعت از ورود هوا به داخل محفظه آببندی شد . مشخصات پودر فرووانادیم مصرفی در جداول ۲ و ۳ آمده است.

Fe-V	شىمىايى	آنالىز	جدو ل۲
		J= - :	· • • • • • • • • • • • • • • • • • • •

Element	Percent		
V	av/r		
Si	۲/۹۵		
Al	۲/۷۵		
Fe	٣٧/١		

<sup>1</sup>BSE(Back Scattred Electron)

آنالیز نقطهای EDX، برای وانادیم و آهن از سطح پوشش تا عمق نمونهها تهیه شد.

**آنالیز اشعه X (XRD)** برای شناسایی فاز های تشکیل شده در لایه پوشش، از نمونهها توسط دستگاه ۲۷۱۴ -Philips pw الگوی تفرق Cu Ka با طول موج ۱/۴۵Å تهیه شد.

بحث بر روی نتایج مکانیزم فرایند نفوذ واکنشی گرمایی در فرایند نفوذ واکنشی گرمایی در حین ع ملیات مطابق واکنش های ذیل وانادیم در محیط بصورت وانادیم اتمی آزاد می شود. این اتم ها توسط گاز HCl به سطح قطعه منتقل شده و بعد از رسوب ، با اتم های کربن موجود درفولاد واکنش می دهد که نتیجه، ایجاد کاربید وانادیم می ب باشد[۹]. واکنش های مذکور در ذیل آمده است.

- $NH_4Cl \longrightarrow NH_{3(g)} + HCl_{(g)}$  (1)
- $V_{(Fe-V)} + 3HCl_{(g)} \longrightarrow VCl_3 + 3/2H_{2(g)}$  (7)
- $VCl_3 + 3/2Fe \longrightarrow V_{(s) \text{ deposited }} + 3/2FeCl_{2(g)}$  (r)
- $FeCl_{2 (g)} + H_{2 (g)} \longrightarrow 2HCl_{(g)} + Fe \qquad (\texttt{``})$
- $V_{(s) \text{ deposited}} + C_{(steel)} \longrightarrow VC_{(s) \text{ deposited}}$  (a)
- انرژی آزاد استاندارد واکنش های فوق در دماهای مختلف
  - در جدول ۵ دیده می شود[۹].
- جدول۵ انرژی آزاد استاندارد واکنش های جانشینی وانادیم دردماهای مختلف[۹].

Number Reaction		$\Delta G^\circ_{\mathcal{T}^*}$ kJ/g atom V					
		1273 K	1323 <b>K</b>	1373 K	1473 K	1523 K	
1	V+2HClaus = VCl_+H_2aus	-99.16	-91.58	- 86.28	-74.23	-67.82	
2	$V + 3HCl_{max} = VCl_2 + 3/2H_{2max}$	- 194.26	- 181.91	-171.67	-161.65	-137.50	
3	V+4HClass = VCl4rass +2H2rass	-23.06	-15.61	-8.15	6.76	14.22	
4	2VCl <sub>2ran</sub> VCl <sub>2</sub> +VCl <sub>4ran</sub>	-131.32	-107.90	-117.97	-138.12	-148.20	
5	VCl2+Fe=V+FeCl2010	74.95	68.75	68.23	39.47	30.70	
6	VCl4map +2Fe = V+2FeCl2map	26.53	24.93	18.23	4.84	-1.86	
7	$VCl_{3cmp} + 3/2Fe = V + 3/2FeCl_{2cmp}$	-43.02	- 49.80	- 60.58	-83.87	-86.39	
8	$Fe+2HCl_{(gas)} = FeCl_{2(gas)} + H_{2(gas)}$	0.58	2.70	0.50	-2.20	-3.098	



شکل ۲ تصویر میکروسکوپی لایه VC ایجاد شده در دمای℃۹۵۰و زمان ۱/۵ ساعت .



شكل۳ تصوير SEM -BSE از لايهVC

در شکل های ۴،۵ و۶، تغییرات پیک های وانادیم وآهن حاصل از EDX، بهترتیب در سطح، فصل مشترک و زیر لایه دیده می شود (شرایط عملیات، زمان ۴/۵ ساعت و دمای۲۰۰۵).



شکل۴ پیکهای وانادیم وآهن حاصل از EDX، در سطح نمونه



شکل۶ پیکهای وانادیم و آهن حاصل از EDX، در زمینه

مطابق این شکل ها دیده می شود که در سطح (شکل ۴) پیک وانادیم دارای بیشترین شدت بوده و شدت پیک های آهن کم است . با رسیدن به فصل مشترک (شکل۵)شدت پیکهای آهن نیز بیشتر می شود. در عمق قطعه یعنی در زمینه (شکل۶) دیده می شود که پیک وانادیم به مقدار قابل توجه کم شده و در عوص پیک های آهن به شدت افزایش می یابد. نتیجه این که از سطح به عمق مقدار وانادیم کم شده و مقدار آهن افزوده می شود

در شکل ۷ نیز که با آنالیز نقطه ای EDX تهیه شده است(شرایط عملیات، زمان ۱/۵ساعت و دمای C°۹۵۰)، تغییر غلظت وانادیم و آهن ازسطح ب ه طرف زمینه دیده میشود. این شکل مطالب فوق را تأیید می کند و نشان میدهد که اولاً، لایه تشکیل شده غنی از وانادیم بوده، ثانگی

علاوه بر نفوذ کربن به سمت پوشش و تشکیل کاربید وانادیم ، اتم های وانادیم نیز بداخل زمینه نفوذ می کنند. حضوراتمهای آهن در پوشش، بدلیل نفوذ اتمی در دمای بالا و انجام واکنشهای جانشینی( شیم علمی) می باشد.



شکل۷ تغییر غلظت وانادیم وآهن از سطح بهطرف زمینه

شکل۸ الگوی پراش اشعه X از سطح نمونه (شرایط عملیات، زمان ۱/۵ ساعت و دمایC° ۹۵۰) فازهای تشکیل شده را نشان میدهد.



روشن است که با نفوذ کربن به سطح و تشکیل VC غلظت کربن در زیر سطح کاهش می یابد. این بدان معنی است که سختی و استحکام در این منطقه پایین تر از نواحی عمقی می باشد[۱۰]. این موضوع با اندازه گیری سختی از سطح به عمق مطابق شکل۹ روشن می شود.



شکل ۱۰ ضخامت لایه کاربید وانادیم نسبت به زمان در دماهای مختلف

عمليات.

لبوجوع به شکل ۱۰ می توان نتیجه گرفت که رابطه ضخامت لایه ایجاد شده با زمان عملیات یک رابطه سهموی مى باشد.

$$\frac{x^2}{t} = k \tag{9}$$

که در آن x ضخامت لایه، t زمان عملیات و k مقدار ثابت نرخ رشد لايه است.

توان دوم ضخامت با زمان نمودار شکل ۱۱ بدست می آید که به روشنی بیان کننده رابطه خطی بین x<sup>2</sup>,t میباشد.. k (بر حسبCm2/s) ، دیده می شود که شیب این خطوط مقدار ضریب نفوذ در دماهای مخ تلف را نیز نشان می دهند بنابراین می توان گفت k همان ضریب نفوذ (D) است.

0.00000



که در آنها Q انرژی اکتیواسیون، R ثابت گازها، Do ثابت ضریب نفوذ و T دما بر حسب درجه کلوین است. از روی شيب آن مقدار Q و Do را برای نفوذ کربن و رشد لايه VC بدست آورد [۱۰]. این یافته ها در توافق با نتایج [۵و ۷]Uger Sen مى باشد.

www.SID.ir

٨6



$$D = 7.98 \times 10^{-4} \exp\left(-\frac{20833}{T}\right)$$
(4)

$$x = 0.028 \sqrt{t \cdot \exp\left(-\frac{20833}{T}\right)} \qquad (1.)$$

با ترسیم رابطه (10) در شکل۱۳، سطحی سه بعدی از زمان، دما و ضخامت بدست می آید. در این شکل دیده می شود که ضخامت متغیر وابسته از متغیرهای مستقل دما و زمان است.



٨٧



شکل ۱۳ سطح تغییرات ضخامت نسبت به تغییرات هم زمان دما وزمان.

تأثیر دمای فوایند بر مورفولوژی پوشش VC بررسی های انجام شده با SEM مشخص نمود که در عملیات نفوذ واکنشی گرمایی با افزایش دما از ۵°۵۰ تا ۵°۵۰۱۱ ، در مدت زمان ثابت ۱۵/۵ ساعت، لایه ایجاد شده از یک پوشش بدون تخلخل و پیوسته به حالت شده از یک پوشش بدون تخلخل و پیوسته به حالت تصویر SEM از سطح نمونه بعد از عملیات نفوذ واکنشی گرمایی در دمای ۲۵°۹۵ دیده می شود.



شکل۱۴ تصویر SEM از سطح نمونه بعد از عملیات نفوذ واکنشی گرمایی در دمایC ° ۹۵۰

مطابق شکل ۱۴ دیده می شود که لایه ای تقریباً با تخلخل پایین ایجاد شده است . همچنین شک ل۱۵ تصویر میکروسکوپی لایه را بعد از عملیات در دمای C °۱۰۵۰ نشان می دهد.

www.SID.ir



شکل ۱۵ تصویر میکروسکوپی لایه را بعد از عملیات در دمای ۲۰۵۰<sup>°</sup>

با مقایسه این شکل با شکل ۱۴ دیده می شود که میزان تخلخل زیاد و لایه تقریباً غیر یکنواخت تر شده است. نهایتاً در شکل ۱۶ که پوشش VC ایجاد شده در دمای C°۱۱۵۰ را نشان می دهد، تغییرات زیادی در مورفولوژی رخ داده و پوششی کاملاً متخلخل ایحاد شده است . یکی دیگر از محدودیتهای فرایند نفوذدهی واکنش گرمایی، رشد اندازه دانه در ریز ساختار و اعوجاج در ابعاد قطعه در اثر بالا بودن دما می باشد.



شکل ۱۶ تصویر میکروسکوپی لایه را بعد از عملیات در دمای  $\mathrm{C}^\circ$ ۱۱۵۰

با مراجعه به انرژی آزاد واکنشهای جانشینی (ایجاد وانادیم اتمی و واکنش ترکیب وانادیم با کربن ) و همچنین رابطه آرنیوسی بدست آمده برای نفوذ این عنصر، می توان دلیل این تغییر مورفولوژی را اینگونه بی ان کرد . با افزایش دما سرعت واکنشهای جانشینی وسرعت نفوذ اتمی، در نتیجه سرعت ایجاد و رشد لایه افزایش می یابد و فرصت کافی برای آرایش اتمی وجود ندارد و بی نظمی در رشد دانههای

VC حاکم است . لذا لایه ای که در دمای بالا تشکیل میشود نسبت به لایه ای که در دمای بلیمین رشد می کند. از غیر یکنواختی و تخلخل بالایی برخوردار است.

## نتيجه گيرى

با توجه به یافتههای این تحقیق می توان نتیجه گرفت که

- می توان از طریق روش ,نفوذ یک لایه کاربید وانادیم روی سطح فولاد ایجاد کرد.
  - ۲. لايه ايجاد شده پيوسته و فشرده است.
- ۳. رابطه بین ضخامت لایه کاربیدی ایجاد شده و زمان
  عملیات در هر دمایی بصورت سهموی است.
- ۴. با افزایش زمان و دمای عملیات ضخامت لایه افزایش
  می یابد.
- ۵. ریز سختی لایه کاربید وانادیم
  ۵۰ ±۲۴۸۷ ویکرز است.
- ۶. تشکیل لایه کاربید وانادیم یک پدیده نفوذی بوده رابطه آرنیوس در رابطه انرژی اکتیواسیون با دما صادق است.
- ۷. ثابت نفوذ و انرژی اکتیواسیون نفوذ کربن در شبکه
  ۶- کریستالی کاربید وانادیم بترتیب مقادیر <sup>۲</sup>/s <sup>۲</sup>
  ۷/۹۸<sup>x</sup> ۱۰
  - ۸ با افزایش دما مورفولوژی پوشش به سمت تخلخل بیشتر پیش می رود.

تشکر و قدردانی نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند از حمایت های آقایان مهندس هاشمی، مهندس آغداشی و دکتر خدابنده کمال تشکر وقدردانی را داشته باشند.

#### مراجع

1. J. Fritz, H. D. Russ, *Preliminary Research For The Development Of Hot Forging Die...*, College of Engineering and Technology of Ohio University, (2004)27-57.

- 2. S. Babu, D. Ribeiro, R. Shivpuri, *Material and Surface Engineering For Precision Forging Dies,* Ohio Aerospace Institute and National Center for Manufacturing Sciences, (1999)14-16,72-110.
- 3. S. Babu, A Material Based Approach to Creating Wear Resistant..., Ohio State University, (2004)12-65.
- 4. B. Chicco, W.E. Borbidge , E. Summerville, *Experimental study of vanadium carbide and carbonitride coatings*, Materials Science and Engineering, A266(1999)62–72.
- 5. U. Sen, *Kinetics of niobium carbide coating produced on AISI 1040 steel by thermo-reactive deposition technique*, Materials Chemistry and Physics, 86(2004)189–194.
- 6. U. Sen, *Kinetics of titanium nitride coatings deposited by thermo-reactive deposition technique*, Vacuum, 75(2004)339–345.

- 7. S. Sen, A study on kinetics of  $Cr_xC$ coated high-chromium steel by thermo reactive diffusion technique, Vacuum, 79(2005) 63–70.
- 8. T. Arai, *Thermoreactive diffusion Process*, Metals HandBook, 4(1994)448-453.
- 9. N. Gidikova, Vanadium boride coatings on steel, Materials Science and Engineering, A278 (2000)181– 186.
- S.M.M. Khoee, A. Ata, A.Emel Geçkinli, N. Bozkurt, VC & NbC coating on din 115crv3 steel in molten borax bath, Materials science forum, 163-165(1994)627-632.