Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi

Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering

AKÜ FEMÜBİD **17** (2017) 025706 (704-709) AKU J. Sci. Eng.**17** (2017) 025706 (704-709)
DOI: 10.5578/fmbd.58624

Araştırma Makalesi / Research Article

Çelik Yüzeylere Elektro-Kıvılcım Biriktirme (ESD) Metodu ile Zirkonyum Esaslı Kaplamaların Uygulanması

Kemal KORKMAZ, Mustafa Safa YILMAZ
Gebze Teknik Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü, 41400 Gebze-Kocaeli.
e-posta: korkmazk@gtu.edu.tr

Geliş Tarihi: 05.10.2016 ; Kabul Tarihi: 11.08.2017

Anahtar kelimeler
Elektro-kıvılcım biriktirme (ESD); Zirkonyum; Kaplama; Mikro-sertlik; Aşınma

Özet

Elektro-Kıvılcım Biriktirme (ESD) tekniği metal yüzeylerin mekanik özelliklerini ve korozyon direncini geliştirmek için kullanılmaktadır. Mevcut çalışmada, ESD tekniği kullanılarak zirkonyum elektrot malzeme ile kaplanmış çelik yüzeyler karakterize edilmiştir. Altlık ve elektrot malzemenin en uyumlu olduğu parametreler araştırılmıştır. Bu amaçla kaplama deneylerinde klasik ESD cihazlarından farklı olarak özel bir yazılım içeren bilgisayar kontrollü bir darbe jeneratörü sistemi kullanılmıştır.Akım şiddeti 300 A ve etki süresi 200 μs olan elektrik darbelerin kullanımı ile 3 paso kaplama sonucu ortalama 20 μm kalınlığında biriktirme işlemi gerçekleştirilmiştir. En verimli sonuçlara sahip olan numune üzerinde XRD, SEM, EDX, mikro sertlik ve tribometre cihazları ile araştırmalar gerçekleştirilmiştir. XRD sonuçları, kaplamada ZrN ve ZrO_2 fazlarının mevcudiyetini ifade etmektedir. Kaplanmış çelik numunelerin mekanik özellikleri belirgin şekilde gelişmiştir.

The application of Zirconium Base Coatings on Steel Surfaces by Using Electro-Spark Deposition (ESD) Method

Abstract

Electro-Spark Deposition (ESD) technique is used to improve mechanical properties and corrosion resistance of metal surfaces. In the present study, steel surfaces that were coated with zirconium electrode materials by using ESD technique have been characterized. Firstly, the electrical parameters of process were investigated to achieve a best coating layer for this substrate-electrode couple. With this purpose, a pulse generator system containing pc control with special software is used which is different from classical ESD equipment in the coating experiments. Using electrical pulses with current amplitude of 300 A and duration of 200 μs, it has been possible to developed a deposit layer with average thickness of 20 μm after three coating pass. Then the coated samples were characterized with XRD, SEM, EDX, micro-hardness tester and tribometer. The XRD results indicated that the coating consists of ZrN and ZrO_2 phases. The mechanical properties of coated steel samples were significantly improved.

Keywords
Electro-spark deposition (ESD); Zirconium; Coating; Micro-hardness; Wear

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Yüksek ergime sıcaklığına sahip (1852°C) olan zirkonyumun; hidrojen, oksijen, karbon ve azot çözme eğilimi oldukça yüksektir. Bu nedenle çok benzer özellikler gösterdiği titanyum ile kimyasal ve metalürjik açıdan rekabet edecek düzeydedir. Oksitleyici ortamlarda korozyona dayanıklı olan zirkonyum ve alaşımları aynı zamanda sünek bir malzeme olup mekanik özellikler açısından paslanmaz çelik ve titanyum alaşımları ile rekabet edebilmektedir (Callister ve Rethwisch 2010). ZrN ve ZrO_2 gibi seramik fazlar da oldukça sert olup kimyasal kararlılık, korozyon direnci ve yüksek mekanik özellikler sergilemektedirler(BargelveSchulze1995). Çeşitli

yüzey modifikasyon teknikleri kullanılarak elde edilen ZrN kaplamalar, koruyucu tabakalar olarak tercih edilmektedir. Zr ve alaşımları sahip oldukları bu eşsiz özelliklerinden dolayı; kimya endüstrisinde, sıcak su ve kızgın buhar ortamlarında kullanılmaktadır. Ayrıca nötron geçirgenliği (absorbsiyon kesiti küçük) iyi olduğu için özellikle nükleer santrallarda kaynar ve basınçlı su reaktörlerinde uranyum dolgulu yakıt tüplerinde tercih edilmektedir (Bertrand ve Mévrel 1997; Zhitomirsky ve ark. 1997; Reve ark. 2003; Mitsuo ve ark. 2003; Spillmann ve ark. 2001). Ancak bu spesifik özelliklerine ve yeryüzünde bol miktarda bulunmasına rağmen ticari açıdan yaygın bir kullanımı yoktur. Çünkü elde edilmesi ve üretilmesi için bir takım özel pahalı teknikler gerekmektedir.

Ticari açıdan temin edilmesi kısıtlı olduğu için endüstride tümüyle zirkonyum metali kullanımı yerine; onun özelliklerini yansıtabilecek ve amacına uygun yüzeyler elde edilecek şekilde Zr esaslı kaplamaların oluşturulması tercih edilmektedir.

Özellikle çelik yüzeyler üzerinde Zr esaslı kaplamalar için Magnetron Sıçratma, İyon Demeti Destekli Biriktirme (IBAD), Plazma Sprey, Termal Sprey ve Lazer gibi teknolojilerden faydalanılarak kaplamalar gerçekleştirilmiş, ZrN ve ZrO_2 gibi çok güçlü fazları barındıran dayanıklı yüzeyler elde edilmiştir (Adraider ve ark. 2013; Chotirach ve ark. 2012; Cubillos ve ark. 2013; Hasuyama ve ark. 1997). Ancak bu teknikler için yüksek sıcaklıklar (yüksek enerjiler) veya yüksek vakum ortam şartları gerektiğinden ilgili koşulların sağlanabilmesi için oldukça pahalı donanımlara gerek olmaktadır. Diğer yandan ESD tekniği bu yöntemlere göre bazı avantajlar sunabilmektedir. Öncelikle bu teknikte kullanılan donanım oldukça basit ve düşük maliyetli olup, mobil hale de getirilebilmesi mümkündür.

ESD yöntemi özellikle metalik yüzeylerde aşınmaya dirençli ve oldukça sert kaplamalar üretmek için kullanılan bir yüzey modifikasyon tekniğidir. Bu yöntem, elektrot (anot) bir malzemeden küçük eriyik halde kütleler koparıp karşı tarafta altlık (katot) bir yüzeyde biriktirmek için yüksek akımlı düşük voltajlı ve çok kısa süreli elektriksel darbeler kullanılması prensibi ile çalışmaktadır (Korkmaz ve ark. 2011; Durdu ve ark. 2012). Altlık malzemeye ısı girişi oldukça düşük olup,altlığın neredeyse ortam şartları sıcaklığında kalmasını sağlar. Bu sayede altlığın metalürjik yapısı değişmez ve ısıl bozulmalarda minimize edilir (Johnson ve Sheldon 1986; Çakır ve ark. 2015; Korkmaz ve ark. 2013).Bu sebeplerden dolayı mevcut çalışmada ESD tekniği tercih edilmiş ve ESD metodu kullanılarak ilk kez Zr esaslı kaplamaların uygulanabilirliği araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

Kaplama prosesinde özel olarak üretilmiş bir ESD kaplama cihazı kullanılmıştır. Geleneksel ESD kaplama sistemlerinde klasik bir darbe jeneratörü basit bir R-C devresinden ibarettir. Bu sistemlerde elektrot altlığa temas ettirilip bir ark oluşacak mesafeye çekilmesi ve böylece devre kapalı iken ergimiş haldeki elektrot bir malzeme parçasının altlığa transferi üzerine kuruludur. Mevcut çalışmada ise devre, bir takım transistörlerin komut edilmesi ile istenen formda akım darbesinin oluşturulabilmesi temeline dayanarak çalışır. Bunun için geleneksel ESD cihazlarından farklı olarak özel bir yazılım ile desteklenen bilgisayar kontrollü darbe jeneratör sistemi kullanılmıştır. Bu sayede oluşturulan kıvılcım ve onun karakteristiklerinin kontrol edilebilmesi ile kıvılcım enerjisinin, darbe süresinin ve frekansının seçilen bir elektrot-altlık çifti için etkin şekilde kullanılması mümkün olabilmektedir. Kaplama sistemi ve ekipmanı hakkında önceki çalışmalarda detaylı bilgi verilmiştir (Ribalko ve ark. 2008; Korkmaz 2015;). Bu çalışmada kaplama prosesi atmosfer ortamında gerçekleştirilmiştir. Altlık malzeme olarak 1 cm kenar uzunluğunu sahip küp St37 mikro-alaşım çelik (katot) numune ve elektrot olarak 2x3x8 mm^3 ebatlarında saf Zr (anot) malzeme kullanılmıştır. ESD prosesine etki eden üç parametre vardır; i-kullanılan elektrot ve altlık malzemelerin kimyasal-fiziksel yapısı, ii-prosesin gerçekleştiği ortam (açık hava, sıvı ortam vb.), iii-elektriksel parametreler. İlk iki değişken sabit tutularak elektriksel parametreler üzerinde öncelikle bir araştırma yapılmıştır. Deneyler esnasında kullanılan elektriksel parametreler Tablo 1'de verilmiştir.

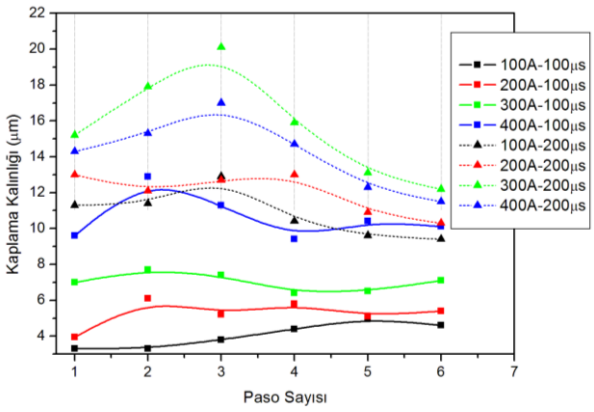
Tablo 1. ESD proses parametreleri.

Darbe formu	Dikdörtgen
Darbe akım şiddeti (amper)	100-400
Darbe süresi (μs)	100-200
Elektriksel yük (mC)	3000
Gerilim (V)	17
Elektrot tutucu titreşimi (Hz)	100
Kaplama hızı (cm^2/saniye)	1/60

En iyi sonuçları veren elektriksel darbe parametrelerini tayin etmek amacıyla her şart için Eddy akım ölçüm tekniği ile çalışan bir Fischer Dualscope MP40 cihazı yardımı ile kaplamaların kalınlıkları ölçülmüştür. En kalın kaplamayı veren parametreler kullanılarak 20x10 mm^2 ebatlarında çelik altlığa, Zr elektrot ile ESD uygulanmış ve kaplama karakterizasyonları yapılmıştır. Kaplamanın kesit görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskop (SEM, Philips XL30 SFEG) yardımıyla araştırılmıştır. Ayrıca kaplamanın faz kompozisyonu, mikro-yapısı ve elemental dağılım analizlerini yapabilmek için X-ışını difraktometre (XRD, Rigaku DMAX 2200) cihazı ve SEM cihazına bağlı bir EDX dijital kontrol birimi (EDX detektör 15 kV'de çalışırken) kullanılmıştır. XRD patern ölçümleri dalga boyu (λ) 0.1541 nm olan Cu-K_α radyasyonu içinde 20°-90° aralığında ve 2° dak^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Kaplama tabakalarının kesit incelemelerinde, optik mikroskop (Nikon Eclipse LV150) ve sertlik ölçümlerinde mikro sertlik cihazından (Mitutoyo HM200) faydalanılmıştır. Mikro sertlik analizlerinde 5 gr yük 15 saniyesüreyle uygulanmıştır. Standart bir *ball-on-disk* tribometer (CSM Instruments) cihazında kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin aşınma davranışı incelenmiştir. Kuru kaydırma aşınma deneyleri, açık hava şartlarında, oda sıcaklığında ve % 50 ± 2 nem ortamında, 6 mm çapında alümina bir top üzerinde 5 N sabit bir yük uygulayarak 50 m kaydırma mesafesi boyunca gerçekleştirilmiştir. Aşınma testleri sonrasında, aşınma katsayısını (miktarını) saptamak için aşınma izlerinden hacimsel kayıplar bir optik profilometre (DEKTAK8, Advanced Development Profilometer Veeco) yardımıyla ölçülmüştür.

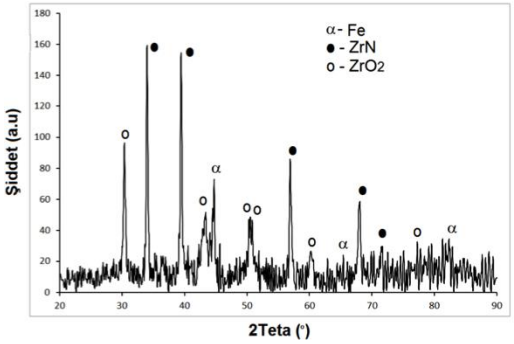
3. Bulgular

Mevcut çalışmada ESD yöntemi ile çelik yüzeyler üzerinde ZrN ve ZrO_2 esaslı kaplama başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Kullanılan elektrik darbe parametrelerinin ve yapılan üst üste kaplama sayısının (paso) kaplama kalınlığına etkisi Şekil 1'de gösterilmektedir. Kullanılan elektriksel darbelerin akım şiddeti ve darbe süresi artışı ile elektrottan altlığa transfer olan kütle miktarı ve dolayısıyla altlık yüzeyinde biriktirilen kaplama kalınlığı da artmaktadır. Artan darbe enerjisinin elektrottan koparılan kütle miktarında bir artış sağlaması doğal bir sonuç olsa da, bazen bu kütlenin büyük bir kısmının, özellikle çok yüksek enerjilerde buharlaşması ve etrafa saçılması sebebi ile prosesin verimliğinde düşüşe yol açtığı görülmektedir. Ayrıca ilk kaplama tabakasından (1.paso) sonra gerçekleştirilen tabakaların fiziksel ve kimyasal yapılarındaki değişimler, anodik (elektrod) erozyonu ve altlık malzemeye olan kütle transferini etkilemektedir. Belli bir paso sayısından sonra kütle transfer miktarı artmamaktadır. Ayrıca yüzeyde oluşan ısının yoğunlaşması sonucu altlık malzemeden ve önceden oluşturulmuş kaplama tabakasından buharlaşmalar meydana gelmektedir (Korkmaz ve ark. 2013; Ribalko ve ark. 2008; Korkmaz 2015). Bu nedenle her elektrot-altlık malzeme çifti için prosesin optimum parametrelerinin belirlenmesi verimlilik açısından gereklidir. Bu çalışmada Şekil 1'den de görüleceği üzere maksimum kaplama kalınlığını (20μm) veren 300A-200 μs darbe parametreleri ve 3 paso sayısı, Zr elektrot-çelik altlık çifti için optimum değerlerdir.



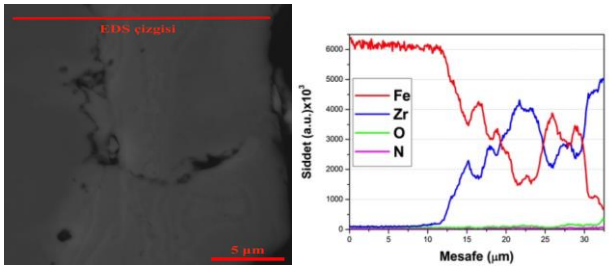
Şekil 1. ESD prosesinde kaplama kalınlığının, elektrik darbe parametreleri-paso sayısına göre değişimi.

Belirlenen optimum parametre ile oluşturulan kaplamanın XRD analiz sonucu Şekil 2'de verilmiştir. ESD numunesinde en belirgin piklerin ZrN, ZrO_2 ve α-Fe fazlarına ait olduğu görülmektedir. α-Fe fazının piklerinin St37 çelik altlık malzemeye, ZrN ve ZrO_2 fazlarına ait piklerinin de kaplamaya ait olduğu aşikardır. ESD işleminin açık havada gerçekleştirilmesinin bir sonucu olarak, zirkonyumun havada mevcut olan oksijen ve azot ile kolayca reaksiyona girmesiyle ZrN ve ZrO_2 fazlarının oluştuğu düşünülmektedir.



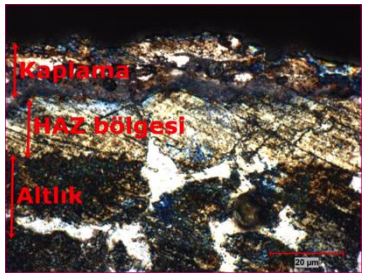
Şekil 2. ESD numunesi XRD analizi sonuçları.

Çelik numunenin yüzeyinden yaklaşık 30 µm derinliğinden başlatılan ve kaplama yüzeyine kadar bir çizgisel hat boyunca devam eden analizin mevcut elementlerinin (Fe, Zr, O ve N) dağılımı (Line EDX) ve yan kesit görüntüsü Şekil 3'te verilmektedir. Oluşturulan kaplamanın bir kanıtı olarak yaklaşık 20 µm boyunca Fe miktarı azalırken Zr miktarı artmaktadır. Ancak O ve N miktarları XRD sonuçları ile karşılaştırıldığında beklenilen düzeyde değildir. Bunun sebebi yapıda ZrN, ZrO_2 ve α-Fe fazlarının yanı sıra hızlı katılaşmanın neticesinde oluşan amorf Fe-Zr alaşımlarının XRD analizinde tespit edilememiş olmasıdır. Bu nedenle Line-EDX analizinde O ve N miktarları, Fe ve Zr'a göre daha düşük tespit edilmiştir.



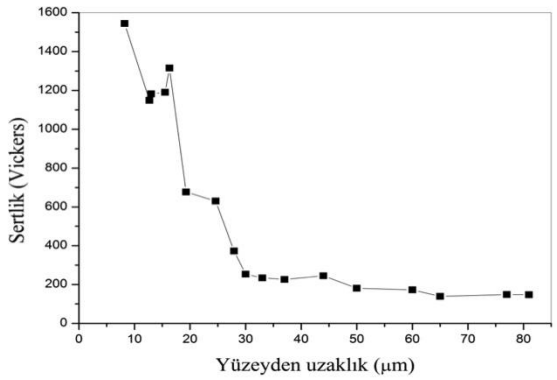
Şekil 3. Kaplanmış numunenin kesit SEM görüntüsü-EDS taraması yapılan bölge ve Line-EDX analiz sonuçları.

ESD numunesi %5'lik Nital karışımı ile dağlanmıştır. Dağlanmış numunenin optik resmi Şekil4'de verilmiştir. Resimde ısıl etkiye maruz kalmış bir (HAZ-Heat Affected Zone) bölge görülmektedir. HAZ bölgesi kaplamanın kalınlığı ile aynı seviyelerde ve hatta bazı bölgelerde kaplamadan da kalın bir tabaka halinde görülmektedir. HAZ bölgeleri ESD sisteminin doğası gereği oluşmaktadır (Johnson ve Sheldon 1986; Korkmaz 2015; Korkmaz ve Bakan 2010). Bu bölge kaplama ile altlık malzeme arasındaki bir geçiş (transation zone) tabakasını oluşturmaktadır. Bu geçiş bölgesinin hem altlık malzeme ile hem de kaplama tabakası ile arayüzeylerinde boşluk ve çatlak gibi olumsuzluklar tespit edilmemiştir.



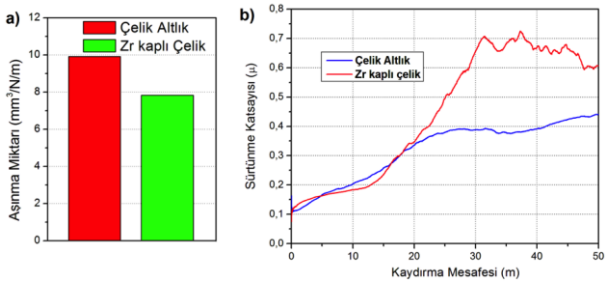
Şekil 4. Dağlanmış numunenin kesit-optik resmi.

Kaplamaların yüzeyinden başlayarak iç kesimlere doğru yapılan kesit sertlik çalışması sonuçları Şekil 5'de verilmiştir. 5 gramlık yük altında yapılan sertlik deneylerinde; kaplama tabakasının, HAZ bölgesinin ve altlık malzemenin sertlikleri temsili olarak elde edilmiştir. Altlık bölgede yaklaşık 200 HV olarak ölçülen mikro-sertlik değerlerinin kaplamanın yüzeyine doğru arttığı görülmektedir. Kaplama tabakasındaki mevcut ZrN ve ZrO_2 fazları kaplamanın sertlik değerlerini 1600 HV seviyelerine kadar yükseltmiştir. Ancak gene kaplama tabakası bölgesine ait 1200 HV değerleri deölçülmüştür. Bu duruma kaplama yapısında mevcut olabilecek boşluk ve farklı fazların varlığının sebep olduğu düşünülmektedir. Yüzeyden yaklaşık 20 µm uzaklığındaki sertlik değerlerinin 600 HV civarında olduğu ve 30 µm mesafesine kadar azalan bir eğilimde olduğu görülmektedir. Bu bölgede artık sert kaplama bölgesi bitmiş ve altlığa kadar devam eden HAZ bölgesine geçilmiştir.



Şekil 5. Kaplanmış numunenin yan-kesiti üzerinde yüzeyden itibaren derinlik boyunca sertlik ölçüm değerleri.

Atmosfer ortamında kaplanmış ve kaplanmamış numunelerin 5 N kuvvet altında 50 m kuru kaydırma (dry sliding) mesafedeki aşındırma testleri sonuçları Şekil 6a'da ve sürtünmekatsayısı değerlerinin kaydırma mesafesi boyunca değişimi Şekil 6b'de verilmiştir. Kaplanmış çelik numunenin kaplı olmayana göre aşınma oranı yaklaşık % 18 düşüktür. Her iki numuneye ait ortalama sürtünme katsayıları sırasıyla $\mu_{kaplama}$ = 0.446 ve $\mu_{altlık}$ = 0.320 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre çelik altlık yüzeyi üzerinde oluşturulan sermet bir kaplamada aşınmaya karşı bir direnç elde edildiği aşikardır. Ancak ESD tekniğinin doğası gereği yüzeyde pürüzlü bir kaplama oluşu; aşınma direncinde beklenenden az bir artışa ve kaplanmış numunenin sürtünme katsayısında belirgin bir artışa sebep olmuştur. Sürtünme katsayısı grafiğinde 25 metre sonrasındaki ani yükselişin aşındırıcı topun kaplama tabakasını aşındırması ve HAZ bölgesinde ilerlemeye başlamasından ötürü olduğu düşünülmektedir.



Şekil 6. Kaplanmış ve kaplanmamış çelik numunelerin aşınma test sonuçları; a) aşınma oranları, b) kaydırma mesafesi-sürtünme katsayısı değişim grafiği.

4. Tartışma ve Sonuç

ESD tekniği kullanılarak çelik altlık-Zr elektrot çiftinin açık hava şartlarında başarılı bir şekilde kaplamaları yapılmıştır. Geleneksel ESD kaplama ünitelerinden farklı olarak özel geliştirmiş bir ESD sistemi ile yapılan kaplama deneylerinde çelik altlık-Zr elektrot çifti için prosesin optimum elektrik parametreleri araştırılmıştır. Araştırmalar sonucu elde edilen önemli çıktılar aşağıda sıralanmıştır;

- Prosesin optimum darbe elektriksel parametreleri 300A–200μs olarak belirlenmiş olup 3. pasodan (üst üste kaplama sayısı) sonrası verimsizdir. Çünkü paso sayısını artırmakla kaplama kalınlığının arttırılmasının mümkün olmadığı, aksi takdirde mevcut kaplamanın zarar göreceği tespit edilmiştir. Bu parametrelerin kullanıldığı koşullarda yaklaşık 20 μm kaplama kalınlığına ulaşılmıştır.
- Kaplama deneylerinin atmosfer ortamında yapılması sonucu kaplama tabakasında ZrN ve ZrO_2 gibi oldukça sert ve kararlı fazlar oluşmuştur. Bu mevcut fazların kaplanmış çelik numunenin mekanik özelliklerine olumlu etkisi gözlemlenmiştir. Mikro-sertlik değerini altlık malzemeye göre yaklaşık 8 kat arttırarak yüzeyde 1600 HV değerlerine ulaşılmıştır.
- Kaplama ile altlık arasında ısıl etkilerin sonucu oluşan bir geçiş bölgesi (HAZ) tespit edilmiştir. Bu bölge ile üst yüzey arasında nadiren de olsa kısmi küçük boşluklar ve çatlaklarda gözlemlenmiştir. Az rastlanan bu küçük kusurlar ve pürüzlü yüzey kaplaması sebebi ile aşınma direncinde ancak %18'lik bir iyileştirmeye imkan tanımıştır.

Kaynaklar

Adraider, Y., Pang, Y.X., Nabhani, F., Hodgson, S.N., Sharp, M.C., Al-Waidh, A., 2013. Fabrication of zirconium oxide coatings on stainless steel by a combined laser/sol–gel technique. *Ceramics International*, **39**, 9665–9670.

Bargel, H.J. ve Schulze, G., 1995. Malzeme Bilgisi. Güleç Ş. ve Aran A. (çeviri editörü), İTÜ Makine Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul, 161-162.

Bertrand, G. ve Mévrel, M., 1997. Zirconia coatings realized by microwave plasma-enhanced chemical vapor deposition. *Thin Solid Films,* **292**, 241-246.

Callister, W. D. ve Rethwisch, D. G., 2010. Materials Science and Engineering An Introduction. 8, USA: John Wiley & Sons, Inc., 415-416.

Chotirach, M., Tantayanon, S., Tungasmita, S., Kriausaku, K., 2012. Zr-based intermetallic diffusion barriers for stainless steel supported palladium membranes. *Journal of Membrane Science*, **405-406**, 92-103.

Cubillos, G.I., Olaya, J.J., Bethencourt, M., Cifredo, G., Blanco, G., 2013. Resistance to Corrosion of Zirconia Coatings Deposited by Spray Pyrolysis in Nitrided Steel. *Journal of Thermal Spray Technology*, **22**, 1242-1252.

Çakır, A., Yılmaz, M.S., Ribalko, A.V., Korkmaz, K., 2015. A study on modificationnof micro-alloy steel surfaces with different hard materials via electro-spark deposition method. *Acta Physica Polonica A*, **127**, 1410-1413.

Durdu, S., Aktuğ, S.L., Korkmaz, K., 2012. Formation of Aluminum Titanate based duplex coatings on steel by using electro-spark alloying and micro-arc oxidation processes. 14th International Materials Symposium (IMSP'2012), Denizli, 556-563.

Hasuyama, H., Shima, Y., Baba, K., Wolf, G. K., Martin, H., Stippich, F., 1997. Adhesive and corrosion-resistant zirconium oxide coatings on stainless steel prepared by ion beam assisted Deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms,* **127-128**, 827-831.

Johnson, R.N. ve Sheldon, G.L., 1986. Advances in the electrospark deposition coating process. *Journal of Vacuum Science*, **4**, 2470-2476.

Korkmaz, K. ve Bakan, H.I., 2010. Process and properties of $TiC_{0.7}N_{0.3}$-based cermet coating deposition on steel by electrospark deposition technique. *Kovove Material,***48**, 153-158.

Korkmaz, K., Ribalko, A.V., 2011. Effect of pulse shape and energy on the surface roughness and mass transfer in the electrospark coating process. *Kovove Material*, **49**, 265-270.

Korkmaz, K., Ribalko, A.V., Sahin, O., 2013. The Effect of mass transfer between electrodes in the electrospark alloying process of titanium alloys with hard materials. *Kovove Material,* **51**, 283-289.

Korkmaz, K., 2015. Investigation and characterization of electrospark deposited chromium carbide-based coating on the steel. *Surface and Coatings Technology,* **272**, 1-7.

Mitsuo, A., Mori, T., Setsuhara, Y., Miyake, S., Aizawa, T., 2003. Mechanical properties of zirconium films prepared by ion-beam assisted deposition. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms,* **206**, 366-370.

Re, M. D., Gouttebaron, R., Dauchot, J. P., Leclere, P., Terwagne, G., Hecq, M., 2003. Study of ZrN layers deposited by reactive magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology,***174-175**, 240-245.

Ribalko, A.V., Korkmaz, K., Sahin, O., 2008. Intensification of the anodic erosion in electrospark alloying by the employment of pulse group. *Surface and Coatings Technology*, **202**, 3591-3599.

Spillmann, H., Willmott, P.R., Morstein, M., Uggowitzer, P.J., 2001. ZrN, Zr_xAl_yN and Zr_xGa_yN thin films-novel materials for hard coatings grown using pulsed laser deposition. *Applied Physics A*, **73**, 441-450.

Zhitomirsky,V. N., Grimberg, I., Boxman, R. L., Travitzky, N. A., Goldsmith, S., Weiss, B. Z., 1997. Vacuum arc deposition and microstructure of ZrN-based coatings. *Surface and Coatings Technology*, **94-95**, 207-212.