

کنترل نسبت کربن به تیتانیم در آلیاژ ساز مس-کاربید تیتانیم تولید شده به روش سنتز احتراقی و تاثیر آن بر قابلیت پخش شدن ذرات کاربید تیتانیم در مس مذاب

نوید زرین فر* و علی سعیدی**

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۰/۷/۲۲ - دریافت نسخه نهایی: ۸۱/۴/۸)

چکیله - کاربید تیتانیم به عنوان استحکام بخشی مناسب برای تولید کامپوزیتهای ذره ای زمینه فلزی به کار می رود. یکی از مشکلات استفاده از این کاربید به عنوان استحکام بخش در کامپوزیتهای زمینه مسی، عدم ترشوندگی کاربید تیتانیم در سیستم Cu-TiC است. این خاصیت با کاهش نسبت کربن به تیتانیم در کاربید، بهبود می یابد.

در این مقاله، روشی عملی برای بهبود توزیع ذرات کاربید تیتانیم در مس مذاب ارائه شده و برای این منظور بر نسبت C/Ti در کاربید تیتانیم تأکید شده است. مشاهده شد که نسبت C/Ti در مخلوط خام حاوی بودر های تیتانیم و کربن، با این نسبت در کاربید پس از احتراق برابر است اما در مخلوط خامی که حاوی مس باشد، نسبت C/Ti در کاربید پس از احتراق بیشتر است. با توجه به ارتباط پارامتر شبکه کاربید تیتانیم با نسبت C/Ti در این کاربید و در مخلوط خام، نموداری رسم شد که از طریق آن می توان نسبت C/Ti در مخلوط خام را به این نسبت در کاربید ربط داد. در آلیاژ سازهایی که حاوی ۳۰ درصد وزنی مس بوده و نسبت C/Ti در مخلوط اولیه برابر ۱ باشد، پس از احتراق، شبکه پیوسته ای از کاربید تیتانیم با نسبت ۱/۵ به دست می آید که به دست می آید که به راحتی در مس مذاب پخش می شود.

وازگان کلیدی: سنتز احتراقی، کاربید تیتانیم

Control Of C/Ti Ratio in Titanium Carbide -Copper Master Alloys Produced by SHS Reactions and its Effect on the Carbide Dispersion In Liquid Copper

N.Zarrinfar and A.Saidi
Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology

Abstract: Titanium carbide is used as an attractive reinforcement to produce particulate metal matrix composites. One of the problems to use this carbide as a reinforcement in copper-based composites is the lack of wettability in Cu-TiC system. This property improves as the C/Ti ratio in carbide decreases.

** -دانشیار

* -دانشجوی دکترا

problems to use this carbide as a reinforcement in copper-based composites is the lack of wettability in Cu-TiC system. This property improves as the C/Ti ratio in carbide decreases.

A practical method is presented in this paper to improve the dispersion of titanium carbide into liquid copper and emphasis is placed on the C/Ti ratio in the carbide. It was observed that the C/Ti ratio in a raw mixture containing only Ti and C was equal to C/Ti ratio in the carbide after synthesis but when copper powder was added to the raw materials, this ratio was higher than the starting value. Regarding the relationship between the titanium carbide lattice parameter and the C/Ti ratio in the carbide and this ratio in the raw mixture, a graph was drawn that related the C/Ti ratio in the carbide to the raw mixture.

In a master alloy containing 30wt.% Cu, and the C/Ti=1, a network of agglomerated TiC particles with the same C/Ti ratio is formed which cannot be dispersed into liquid copper. When this ratio is decreased to 0.3, particulate titanium carbide with C/Ti = 0.5 can be easily dispersed into liquid copper

Keywords: SHS reaction, titanium carbide

کاربید را کنترل کرد. همان طور که ذکر شد، با کاهش نسبت C/Ti قابلیت ترشوندنگی کاربید تیتانیم توسط فلزات مذاب بهبود می یابد. این ویژگی در تولید کامپوزیت های زمینه مسی بروش ریخته گری و اتحال آلیاژ ساز حاوی ذرات کاربید تیتانیم بسیار اهمیت دارد زیرا برخلاف نیکل یا آهن، قابلیت ترشوندنگی در سیستم Cu-TiC بسیار کم است. این ویژگی همراه با اختلاف زیاد در چگالی مس و کاربید تیتانیم (ترتیب حدود ۹ و ۵ گرم بر سانتیمتر مکعب [۶])، مشکلات فراوانی را بر سر راه پراکندن ذرات کاربید تیتانیم در مس پدید می آورد لذا ایجاد شرایط بهینه ای از خواص مکانیکی و فیزیکی این ترکیب همراه با قابلیت ترشوندنگی آن توسط مس ضروری است.

هدف از این تحقیق، تولید کاربید تیتانیم با ترکیب شیمیایی کنترل شده به روش سنتز احترافی است. بدین منظور تأثیر نسبت وزنی پودر های مختلف تیتانیم، کربن و مس در مخلوط خام مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت بهبود توزیع کاربید تیتانیم از طریق اتحال دو آلیاژ ساز با مقادیر متفاوت C/Ti، در مس مذاب آزمایش شد.

۲- مواد و روش آزمایش

در این تحقیق از پودر های تیتانیم با خلوص بالا تر از ۹۹.۹٪ و اندازه ذرات بین ۱۸۰-۱۲۵ μm ، گرافیت با خلوص بالاتر از ۹۸.۵٪ و اندازه ذرات کوچک تر از ۱۰ μm ، پودر مس با اندازه ذرات کوچکتر از ۷۵ μm و خلوص بالا تر از ۹۹.۷٪ در صد و مفتول مسی با خلوص تجاری <۹۸.۵٪ به منظور ذوب کردن استفاده شد.

پودر های مس، تیتانیم و کربن با مقادیر مختلف مس و

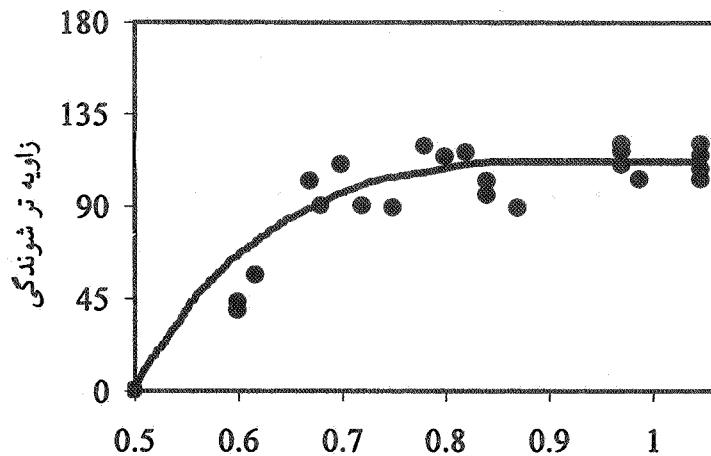
۱- مقدمه

خواص مطلوب کاربید تیتانیم نظیر مدول الاستیک، سختی و دمای ذوب بالا، باعث شده است که از این ترکیب به عنوان فاز استحکام بخش دربیماری از کامپوزیتها با زمینه فلزاتی نظیر آهن، نیکل، آلومینیم و تیتانیم استفاده شود [۴-۱].

کاربید تیتانیم TiC_x در محدوده وسیعی از نسبت C/Ti بین ۰/۴۷ الی ۰/۹۸ پایدار است و بسته به این نسبت، خواص فیزیکی و مکانیکی این ترکیب تغییر می کند. سختی و مدول الاستیک و دمای ذوب این ترکیب با کاهش نسبت C/Ti می یابد [۵]، از طرفی با افزایش اتمهای تیتانیم در شبکه، خواص فلزی این ترکیب افزایش یافته و قابلیت ترشوندنگی آن توسط فلزات مذاب بهبود می یابد. شکل (۱)، زاویه ترشوندنگی کاربید تیتانیم توسط مس مذاب را بر حسب تابعی از نسبت C/Ti نشان می دهد [۶]. زاویه ترشوندنگی سطح کاربید تیتانیم توسط مس مذاب در دمای ۱۱۵۰ °C حدود ۱۱۱° گزارش شده است (برای نسبت C/Ti=۱) [۷].

کاربید تیتانیم از طریق سنتز احترافی مخلوطی از پودر های تیتانیم و کربن قابل تهیه است و دمای اشتعال واکنش، نزدیک به دمای ذوب تیتانیم است. با افزایش پودر فلزاتی چون آهن یا نیکل به مخلوط پودر های تیتانیم و کربن، دمای اشتعال واکنش سنتز احترافی کاهش می یابد. این پدیده به واسطه تشکیل آلیاژ یوتکنیک بین عنصر تیتانیم و عنصر ثانویه و تشکیل فاز مذاب در دمایی پایین تر از دمای ذوب تیتانیم گزارش شده است [۱۰-۱۲].

استفاده از واکنش سنتز احترافی برای تولید کاربید تیتانیم این امکان را فراهم می سازد تا بتوان ترکیب شیمیایی این



شکل ۱- زاویه ترشوندگی کاربید تیتانیم مس مذاب بر حسب تابعی از نسبت C/Ti [۶].

آزمایش را نشان می دهد.

دماهی احتراق نمونه ها، توسط پیرومتر اندازه گیری شد و اطلاعات توسط رایانه ثبت شد. پیرومتر از طریق پنجره ای از جنس کوارتز که بر درپوش کوره تعییه شده بود، نمونه ها را هدف قرار می داد.

به منظور شناسایی فاز های تشکیل شده و اندازه گیری پارامتر شبکه کاربید تیتانیم، از آنالیز پراش پرتو ایکس با طول موج CuK α (برابر $1/540 \text{ \AA}$) استفاده شد.

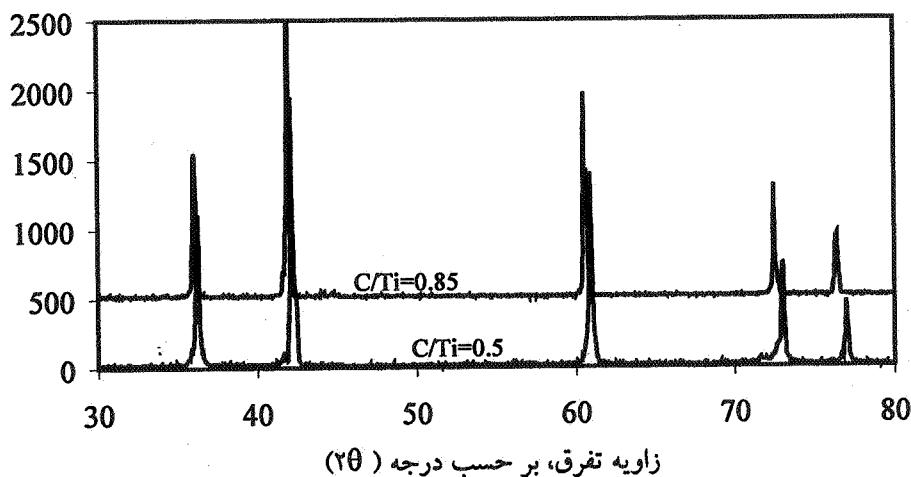
به منظور بررسی تاثیر ترشوندگی سطح ذرات کاربید بر نحوه توزیع آنها درون مس مذاب، دو پلت با مقادیر مختلف C/Ti تهییه شدند. در هر دو پلت ۳% Wt.% پودر مس استفاده شد اما پودرهای تیتانیم و کربن به گونه ای توزیع شدند که در یکی نسبت Ti/C در مخلوط خام برابر ۰/۶ و در دیگری برابر ۰/۳ باشد. پس از انجام واکنش سنتز احتراقی درون کوره القائی، هر پلت به ابعاد ۱mm خرد شده و ۳ گرم از هر نمونه همراه با ۶۰ گرم قطعات بربیده شده از مفتول مسی در داخل یک بوته گرافیتی قرار داده شده و در محیط گاز آرگون درون کوره القائی تا دمای ۱۲۰۰ °C به مدت نیم ساعت گرمایی داده شد. در طول مدت عملیات، مذاب توسط مفتول سرامیکی همراه شد. مفتول

نسبت C/Ti با دقت توزیع شده و به منظور ایجاد مخلوط یکنواختی از پودرهای همراه بنا چند عدد ساقمه فولادی و چند قطره استن، درون محفظه پلاستیکی قرار داده شده و به کمک یک موتور الکتریکی، حول ۳ محور به مدت ۱۵ دقیقه، چرخش داده شد. سرعت چرخش ۸۵ دور بر دقیقه بود. سپس مخلوط پودرهای در هوا خشک شدند. ۵ گرم از هر مخلوط در قالب فلزی با قطر ۱۲mm ۱۸۰ MPa تا فشار شد. برای گرم کردن نمونه ها تا دمای اشتعال، از کوره القائی مجهز به پمپ خلاء استفاده شد. به منظور پیشگیری از اکسیداسیون پلت خام حین گرم کردن یا حین انجام واکنش، ابتدا محفظه کوره به کمک پمپ خلاء از هوا تخلیه شده و توسط گاز آرگون تا فشار یک اتمسفر پر شد. این عمل چندین مرتبه تکرار شد تا اتمسفر داخل کوره حتی امکان از اکسیژن عاری شود.

در مرحله تولید آلیاژساز با نسبت C/Ti کنترل شده، دو دسته آزمایش انجام شده: در دسته اول، قرص خام حاوی پودرهای کربن و تیتانیم با مقادیر مختلف C/Ti بود. در دسته دوم ۳% Wt.% مس به مخلوط پودرهای دسته اول اضافه شده و آزمایش تکرار شد. جدول ۱، ترکیب مواد اولیه در هر دسته

جدول ۱- نسبت C/Ti و محتوای مس نمونه های مورد آزمایش

ترکیب	نمونه های دسته اول						نمونه های دسته دوم					
wt.%Cu	۰	۰	۰	۰	۰	۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰
C/Ti	۱/۰	۰/۹۸	۰/۷	۰/۶	۰/۵	۰/۴	۰/۰	۰/۹	۰/۸	۰/۷	۰/۶	۱/۰
.



شکل ۲ - طیف های تفرق اشعه ایکس از محصولات واکنش SHS با دو مقدار مختلف C/Ti

شکل (۳) پارامتر شبکه کاربید تیتانیم بر حسب نسبت C/Ti در مخلوط خام نمونه های دسته اول (بدون حضور مس) و پارامتر شبکه کاربید تیتانیم در حضور ۳۰wt.% مس (نمونه های دسته دوم) را با هم مقایسه می کند. شکلهای (۴) و (۵) تصاویر میکروسکپی الکترونی آلیاژ ساز های حاوی ۳۰ wt.% مس و نسبتهای C/Ti به ترتیب ۱ و ۰/۹ را نشان می دهد.

تصاویر میکروسکپی مقاطعی از نمونه های مسی پس از انحلال آلیاژ ساز با نسبت C/Ti برابر ۰/۹ و ۰/۳ به ترتیب در شکلهای ۶ و ۷ نمایش داده شده است.

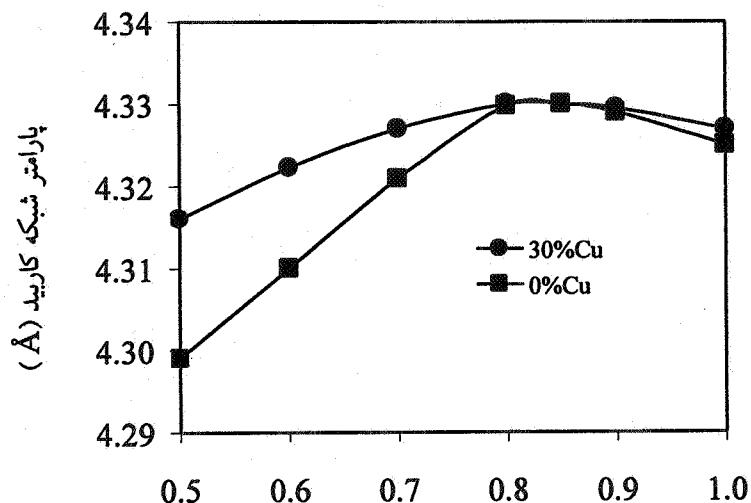
۴- بحث

همان طور که در مقدمه ذکر شد، کاربید تیتانیم در محدوده وسیعی از نسبت C/Ti پایدار است. نقصان کرین در شبکه

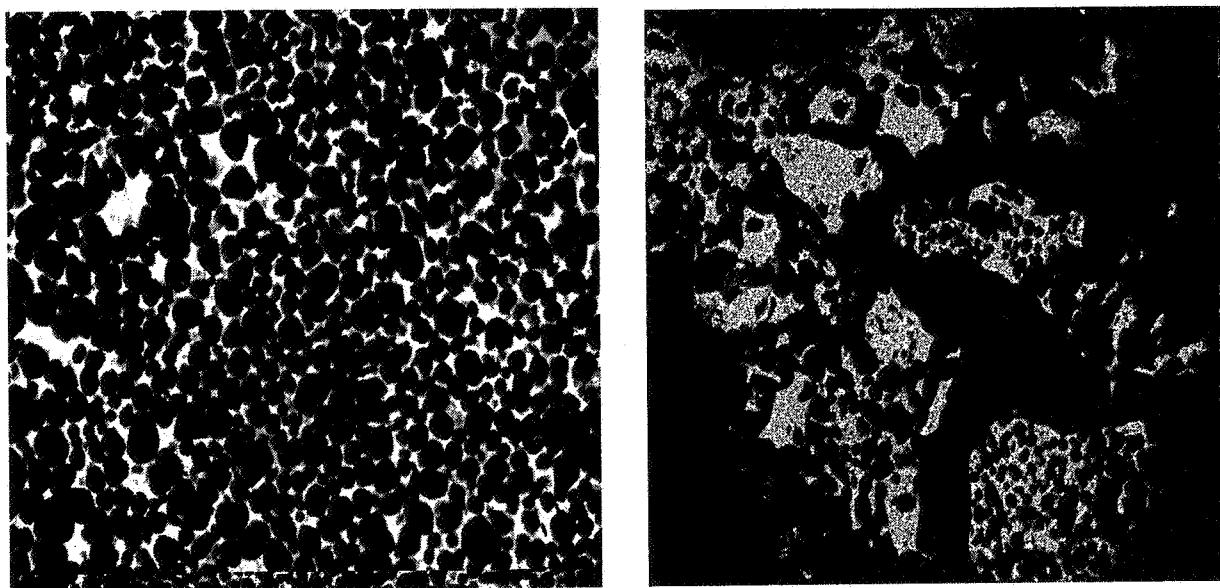
سرامیکی از درون سوراخ تعییه شده در سرپوش کوره عبور کرده و اطراف آن در محل تماس با سوراخ کاملاً آب بندی شده بود تا از ورود هوا به درون محفظه کوره جلوگیری کند. در پایان نیم ساعت، کوره خاموش شده و بدون همزدن بیشتر به مذاب فرصت داده شد تا منجمد شود. پس از اتمام و سرد شدن، نمونه ها بریده شده و پس از آماده سازی، توسط میکروسکپ الکترونی رویشی مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج

شکل (۲) دو طیف تفرق اشعه ایکس از محصولات واکنش SHS با دو مقدار مختلف C/Ti و بدون حضور مس در مخلوط اولیه را نشان می دهد. در این شکل، اختلاف در مقادیر 2θ مربوط به یک صفحه بلوری از دو نمونه فوق کاملاً مشهود است.



شکل ۳- پارامتر شبکه کاربید تیتانیم بر حسب تابعی از نسبت C/Ti در مخلوط اولیه، با و بدون حضور مس



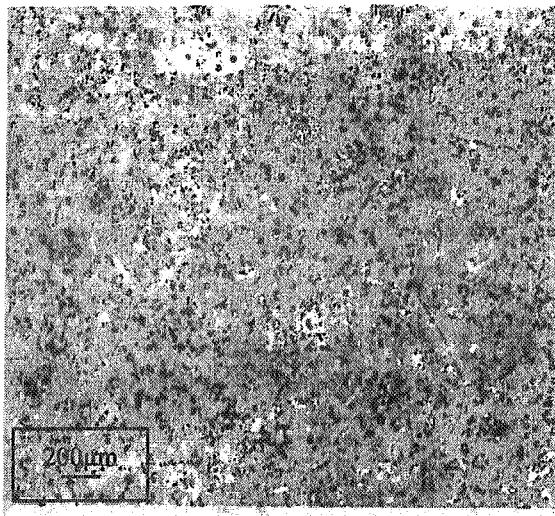
شکل ۴- تصویر الکترونی برگشتی از آلیازساز حاوی

C/Ti=۰.۳۰ wt.% مس و ۰.۷۰ wt.%

شکل ۴- تصویر الکترونی برگشتی از آلیازساز حاوی

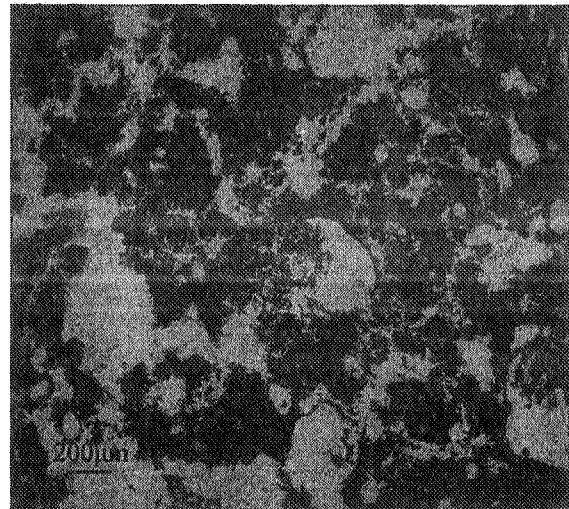
C/Ti=۱.۳۰ wt.% مس و ۰.۷۰ wt.%

مناطق روشن: مس، مناطق تیره: کاربید تیتانیم



شکل ۷ - تصویر الکترونی برگشتی مقطعی از نمونه مسی پس از انحلال آلیاژساز حاوی $\text{wt.\%} = 3\%$ C/Ti

مناطق روشن: مس، مناطق تیره: کاربید تیتانیم



شکل ۸ - تصویر الکترونی برگشتی مقطعی از نمونه مسی پس از انحلال آلیاژساز حاوی $\text{wt.\%} = 3\%$ C/Ti

مناطق روشن: مس، مناطق تیره: کاربید تیتانیم

در نمونه های خام، مستقیماً معرف این نسبت در کاربید تیتانیم پس از احتراق است. بستگی پارامتر شبکه کاربید تیتانیم به نسبت C/Ti پیشتر نیز گزارش شده است [۸]. با در نظر گرفتن شکل (۳) به عنوان مبدأ و مقایسه دو نمودار در حضور مس و بدون مس، می توان چنین نتیجه گرفت که در یک نسبت ثابت C/Ti (در مخلوط خام)، پارامتر شبکه کاربید تیتانیم پس از واکنش در حضور مس بیشتر است. آنالیز اشعه ایکس، افزایش پارامتر شبکه مس زمینه بر اثر انحلال بخشی از تیتانیم و حضور ترکیبات بین فلزی مس و تیتانیم را تأیید می کند. انحلال بخشی از تیتانیم در مس باعث می شود که مقدار کمتری از این عنصر در واکنش با کربن شرکت نماید و لذا باعث افزایش نسبت C/Ti در کاربید محصول، نسبت به مخلوط خام می شود. افزایش نسبت C/Ti باعث افزایش پارامتر شبکه این کاربید می شود.

با توجه به توضیحات فوق، می توان دریافت که نسبت استویکیومتری کاربید تیتانیم گرچه تابعی از نسبت C/Ti اولیه است ولی لزوماً با آن برابر نیست. تعیین نسبت C/Ti پیش از انحلال آلیاژساز از دو جنبه اهمیت دارد، اولاً این نسبت،

کاربید تیتانیم با ساختار کریستالوگرافی نمک طعام، باعث تغییراتی در پارامتر شبکه و خواص مکانیکی و فیزیکی این ترکیب می شود. شکل (۲) نشان می دهد که با کاهش نسبت C/Ti در مخلوط خام از $1/85$ به $1/5$ افزایش نسبتاً چشمگیری در زاویه تفرق صفحات بلوری کاربید تیتانیم به وجود می آید. طبق قانون برآگ، افزایش زاویه تفرق در طول موج ثابت به مفهوم کاهش فاصله صفحات مربوطه است. از طرفی الگوهای تفرق در تمام نسبت های C/Ti نشان می دهند که شبکه بلوری کاربید تیتانیم به شکل مکعبی با وجود مرکزدار بساقی می ماند (شکل ۲) و پارامتر شبکه به راحتی قابل محاسبه است. با این توضیح، می توان نتیجه گرفت که با کاهش نسبت C/Ti در مخلوط اولیه، پارامتر شبکه کاربید حاصل کاهش می یابد. شکل (۳) این رفتار را به وضوح نشان می دهد. آنالیز فازهای موجود در نمونه هایی که در شکل (۳) با علامت مربع مشخص شده اند (بدون حضور مس)، وجود هیچ یک از واکنشگرهای اولیه تیتانیم یا کربن را تأیید نمی کند. با توجه به مراقبت های به عمل آمده به منظور جلوگیری از اتصال تیتانیم و کربن بر اثر اکسیداسیون حین واکنش، می توان نتیجه گرفت که نسبت C/Ti

(۵) می شوند [۹، ۱۰].

گرچه پس از تولید کاربید با نسبت $C/Ti = 7/7$, علاوه مشکل ایجاد ساختار پیوسته در آلیاژساز حل شده و ذرات ریز کروی کاربید تیتانیم به دست آمدند، اما هنوز پراکنند این ذرات در مس مذاب به کمک تجهیزات ساده ریخته گری امکانپذیر نیست. در عمل اختلاف زیاد در چگالی مس و کاربید تیتانیم، شرایط دشواری را ایجاد می کند که با نامناسب بودن زاویه ترشوندگی، مشکلات شدت می یابد. شکل (۱) ذرات کاربید را نشان می دهد که توسط مذاب پس زده شده و بشکل کلوخه هایی بر سطح قطعه چشم شده اند.

با کاهش نسبت C/Ti از $7/7$ به $3/7$ در مخلوط خام، نسبت فوق در کاربید از $7/7$ به $5/7$ کاهش می یابد. اندازه گیری نسبت C/Ti از طریق محاسبه پارامتر شبکه و مقایسه با نمودارهای شکل (۳) انجام شده است. ریز ساختار آلیاژساز مشابه شکل (۵) بوده و ذرات مجرای کاربید تیتانیم بی اندازه ۲-۵ μm در آلیاژساز به دست آمد. با اتحلال این آلیاژساز در مس مذاب، ذرات کاربید تیتانیم به خوبی در مس مذاب پخش شده و توزیع نسبتاً یکنواختی از این ذرات در قطعات منجمد شده حاصل شد. شکل (۷) ذرات کاربید تیتانیم را که در این تصویر به رنگ سیاه دیده می شوند، در زمینه مس نشان می دهد. کاهش نسبت C/Ti باعث بهبود شرایط ترشوندگی سطح ذرات توسط مس مذاب شده و شرایط مساعد تری را برای پراکنند این ذرات فراهم می آورد.

۵- نتیجه گیری

تولید کاربید تیتانیم به روش سنتز احتراقی این امکان را می دهد که از طریق کنترل نسبت مواد اولیه در مخلوط خام بتوانیم خواص کاربید محصول را کنترل کنیم. نسبت کربن با تیتانیم در شبکه بلوری کاربید تیتانیم از جمله پارامتر های مهمی است که بسیاری از خواص فیزیکی و مکانیکی این کاربید را کنترل می کند. آنالیز اشعه ایکس نشان داد که نسبت C/Ti در مخلوط خامی که فقط حاوی کربن و تیتانیم باشد، با این نسبت

منعکس کننده خواص مکانیکی و قابلیت ترسیم شوندگی کاربید توسط فلز مذاب است. ثانیاً اختلاف نسبت C/Ti اولیه و محصول، بیانگر مقدار تیتانیم حل شده در زمینه آلیاژساز است. لذا برای تولید کامپوزیت با خواص و ترکیب کنترل شده لازم است تعیین شود که چه مقدار ناخالصی از طریق آلیاژساز می تواند به کامپوزیت منتقل شود.

گرچه کاربید تیتانیم با نسبت $C/Ti = 1$ بهترین خواص از لحاظ نقطه ذوب و استحکام و سختی را دارد، اما تولید آلیاژساز با خواص مطلوب و پراکنند ذرات کاربید در مس مذاب از طریق اتحلال آلیاژساز امکانپذیر نیست. مشکل عمدۀ بر سر عدم ترشوندگی کاربید تیتانیم با نسبت فوق توسط مس مذاب است. در مرحله تولید آلیاژساز و حین سنتز احتراقی، ذرات کاربید با نسبت $C/Ti = 1$ توسط مس مذاب پس زده شده و به یکدیگر می پیوندند و در دمای احتراق سیتر می شوند. لازم به ذکر است که دمای احتراق در نمونه حاوی 20 wt\% مس و با نسبت $C/Ti = 1$ در مخلوط اولیه، حدود 2500°C اندازه گیری شده است. این پدیده سبب می شود که ساختار به هم پیوسته ای از ذرات کاربید تیتانیم در آلیاژساز به دست آید که عملاً پراکنند آنها در مس مذاب از طریق اتحلال آلیاژساز امکانپذیر نیست. شکل (۴)، تصویر الکترونیکی برگشتی ریز ساختار فوق را نمایش می دهد. در این شکل، فاز پیوسته کاربید تیتانیم به رنگ تیره و زمینه فلزی به رنگ روشن تر مشاهده می شود.

با کاهش نسبت C/Ti در مخلوط اولیه به $6/7$ ، مشکل ایجاد ساختار پیوسته در آلیاژساز رفع شده و ذرات مجرای کاربید تیتانیم با ابعاد حدود $5-2\text{ }\mu\text{m}$ در ریز ساختار نمایسان می شود، شکل (۵). مقایسه نمودارهای شکل (۳) نشان می دهد که نسبت C/Ti در کاربید حاصل از $6/7$ بیشتر بوده و حدود $7/7$ است. مابقی تیتانیم ضمن احتراق مخلوط خام، در مس زمینه حل شده است. هر دو عامل فوق یعنی کاهش نسبت C/Ti از ۱ و اتحلال تیتانیم در زمینه، خواص ترسیم شوندگی سطح کاربید را بهبود بخشیده و باعث ایجاد ریز ساختار شکل

در آلیاژسازهای که حاوی 3 wt.\% مس بوده و نسبت C/Ti در مخلوط اولیه برابر ۱ باشد، پس از احتراق، شبکه پیوسته ای از کاربید تیتانیم با نسبت $1 = \text{C/Ti}$ به دست می آید که قابلیت انحلال در مس مذاب را ندارد. با کاهش نسبت فوق به 0.6 ، ذرات مجزای کاربید تیتانیم با نسبت $0.7 = \text{C/Ti}$ در آلیاژ ساز به دست می آید که هنوز توسط مس مذاب پس زده می شود. با کاهش این نسبت به 0.3 ، ذرات کاربید تیتانیم با نسبت 0.5 به دست می آید که به راحتی در مس مذاب پخش می شود.

در شبکه کاربید پس از احتراق برابر است. از طرفی پارامتر شبکه کاربید تیتانیم با کاهش نسبت C/Ti، کاهش می یابد. از این واقعیت می توان برای تعیین نسبت فوق در آلیاژ ساز استفاده کرد. در آلیاژها بخشی از تیتانیم به صورت واکنش نکرده در فلز زمینه، که در اینجا مس است، حل شده و باعث اختلاف نسبت C/Ti در کاربید محصول نسبت به مخلوط خام می شود. با مقایسه نمودارهای شکل (۳) می توان این اختلاف را در آلیاژسازی حاوی 3 wt.\% مس به دست آورد.

مراجع

1. Tjong, S.C. and Ma, ZY. *Materials Science and Engineering*, 29 (2000), 49
2. Han Jie-Cai, Xing-Hong Zhang and J.V.Wood, *Materials Science and Engineering A*, 289 (2000), 328.
3. Albiter, A. Leon, C.A. Drew, R.A.L. and Bedolla, E. *Materials Science and Engineering A*, 289 (2000), 109
4. Saidi, A., Crysanthou, A. Wood, J.V., *ournal of Materials Science*, 29 (1994), 4993.
5. Holleck, H. *Journal of Vacuum Science and Technology*, A4, No.6, Nov/Dec 1986, 2661.
6. Howe, J.M. *International Materials review*, 38 (1993), 233
7. Kennedy, A.R., Wood, J.V., Weager, B.M. *Journal of Materials Science*, 35(2000), 2909.
8. Storms, E.K. *The Refractory Carbides*, Academic press, London, UK, 1967.
- 9- Crysanthou, A. Erbaccio, G. *Journal of Materials Science Letters*, 15 (1996), 774.