

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

چکیده - کاربید تیتانیوم 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 تیتانیوم در سیستم Cu-TiC است. این خاصیت با کاهش نسبت کربن به تیتانیوم در کاربید، بهبود می یابد.

در این مقاله، روشی عملی برای بهبود توزیع ذرات کاربید تیتانیوم در مس مذاب ارائه شده و برای این منظور بر نسبت C/Ti در کاربید تیتانیوم تاکید شده است. مشاهده شد که نسبت C/Ti در مخلوط خام حاوی پودر های تیتانیوم 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 تیتانیوم 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 آلیاژسازهایی 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 تیتانیوم با نسبت C/Ti=۱ به دست می آید که قابلیت پخش شدن در مس مذاب را ندارند. با کاهش این نسبت به ۰/۳، ذرات کاربید تیتانیوم با نسبت ۰/۵ به دست می آید که به راحتی در مس مذاب پخش می شود.

واژگان کلیدی: سنتز احتراقی، کاربید تیتانیوم

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 Tecnology

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 دکرا

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

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 در بسیاری از کامپوزیتها با زمینه فلزاتی نظیر آهن، نیکل، آلومینیم و تیتانیم استفاده شود [۱-۴].

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 کاهش می یابد [۵]. از طرفی با افزایش اتمهای تیتانیم در شبکه، خواص فلزی این ترکیب افزایش یافته و قابلیت تر شوندگی آن توسط فلزات مذاب بهبود می یابد. شکل (۱)، زاویه تر شوندگی کاربید تیتانیم توسط مس مذاب را بر حسب تابعی از نسبت C/Ti نشان می دهد [۶]. زاویه تر شوندگی سطح کاربید تیتانیم توسط مس مذاب در دمای $1150^{\circ}C$ حدود 111° گزارش شده است (برای نسبت $C/Ti=1$) [۷].

کاربید تیتانیم از طریق سنتز احتراقی مخلوطی از پودر های تیتانیم و کربن قابل تهیه است و دمای اشتعال و اکشن، نزدیک به دمای ذوب تیتانیم است. با افزایش پودر فلزاتی چون آهن یا نیکل به مخلوط پودر های تیتانیم و کربن، دمای اشتعال و اکشن سنتز احتراقی کاهش می یابد. این پدیده به واسطه تشکیل آلیاژ یوتکتیک بین عنصر تیتانیم و عنصر ثانویه و تشکیل فاز مذاب در دمائی پایین تر از دمای ذوب تیتانیم گزارش شده است [۸].

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

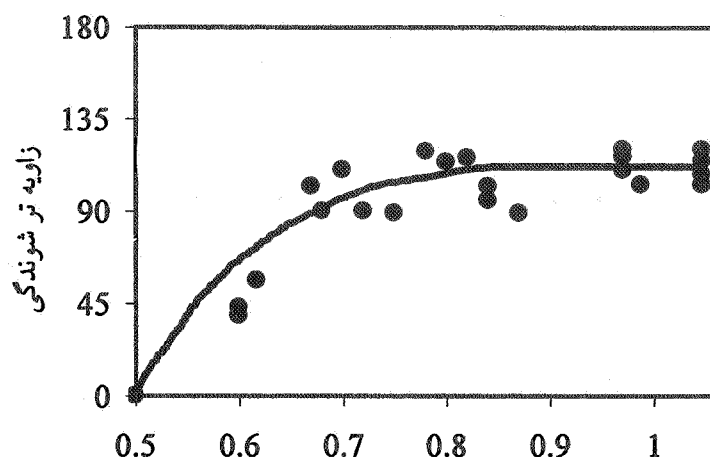
کاربید را کنترل کرد. همان طور که ذکر شد، با کاهش نسبت C/Ti قابلیت تر شوندگی کاربید تیتانیم توسط فلزات مذاب بهبود می یابد. این ویژگی در تولید کامپوزیت های زمینه مسی بر روش ریخته گری و انحلال آلیاژ ساز حاوی ذرات کاربید تیتانیم بسیار اهمیت دارد زیرا بر خلاف نیکل یا آهن، قابلیت تر شوندگی در سیستم Cu-TiC بسیار کم است. این ویژگی همراه با اختلاف زیاد در چگالی مس و کاربید تیتانیم (برتیب 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 تر شوندگی آن توسط مس ضروری است.

هدف از این تحقیق، تولید کاربید تیتانیم با ترکیب شیمیایی کنترل شده به روش سنتز احتراقی 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 انحلال 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 ۹۹/۵٪ و اندازه ذرات بین $125\mu m$ - $180\mu m$ ، گرافیت با خلوص بالاتر از ۹۸/۵٪ و اندازه ذرات کوچک تر از $10\mu m$ ، پودر مس با اندازه ذرات کوچکتر از $75\mu m$ و خلوص بالا تر از ۹۹/۷ درصد و مفتول مسی با خلوص تجارتي $>99/5\%$ به منظور ذوب کردن استفاده شد.

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



شکل ۱- زاویه تر شوندگی کاربید تیتانیم توسط مس مذاب برحسب تابعی از نسبت C/Ti [%].

آزمایش را نشان می دهد.

دمای 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 تعبیه 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 $\text{CuK}\alpha$ (برابر $1.5406 \text{ \AA}$) استفاده شد.

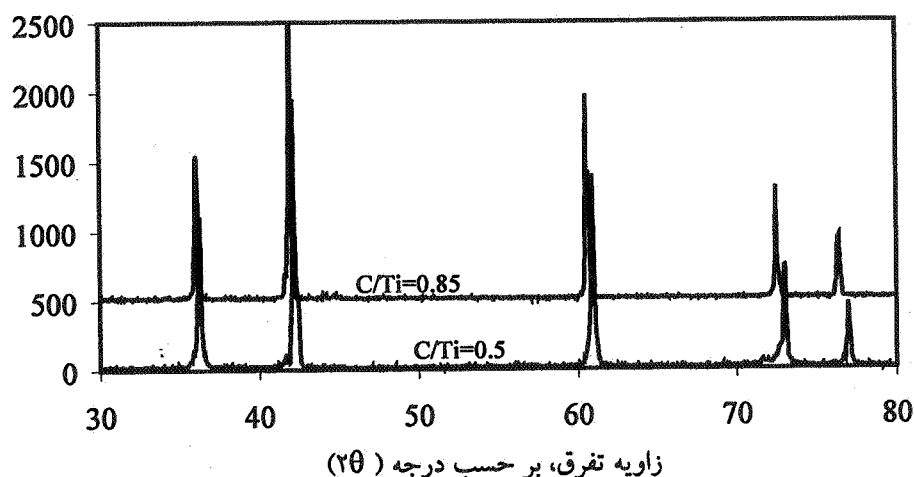
به منظور بررسی تاثیر ترشوندگی سطح ذرات کاربید بر نحوه توزیع آنها درون مس مذاب، دو پلت با مقادیر مختلف C/Ti تهیه شدند. در هر دو پلت ۳۰wt.% پودر مس استفاده شد اما پودر های تیتانیم و کربن به گونه ای توزین شدند که در یکی نسبت C/Ti در مخلوط خام برابر ۰/۸ و در دیگری برابر ۰/۳ باشد. پس از انجام واکنش سنتز احتراقی درون کوره القایی، هر پلت به ابعاد ۱mm خرد شده و ۳ گرم از هر نمونه همراه با ۶۰ گرم قطعات بریده شده از مفتول مسی در داخل یک بوتله گرافیتی قرار داده شده و در محیط گاز آرگون درون کوره القایی تا دمای 1200°C به مدت نیم ساعت گرما داده شد. در طول مدت عملیات، مذاب توسط مفتول سرامیکی همزده شد. مفتول

نسبت C/Ti با دقت توزین شده و به منظور ایجاد مخلوط یکنواختی از پودرها، هر نمونه همراه با چند عدد ساچمه 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 پودرها در هوا خشک شدند. ۵ گرم از هر مخلوط در قالب فلزی با قطر ۱۲mm تا فشار ۱۸۰ MPa پرس شد. برای گرم کردن نمونه ها تا دمای اشتعال، از کوره القایی 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 الامکان از اکسیژن عاری شود.

در مرحله تولید آلیاژساز با نسبت C/Ti کنترل شده، دو دسته آزمایش انجام شد. در دسته اول، قرص خام حاوی پودر های کربن و تیتانیم با مقادیر مختلف C/Ti بود. در دسته دوم ۳۰wt.% مس به مخلوط پودر های 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	.	.	.	.	.	.	.	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰
C/Ti	۱/۵	۰/۶	۰/۷	۰/۸	۱/۵	۰/۹	۱/۰	۰/۵	۰/۶	۰/۷	۰/۸	۰/۹	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 ۳۰ wt.% مس (نمونه های دسته دوم) را با هم مقایسه می کند.

شکلهای (۴) و (۵) تصاویر میکروسکپی الکترونی آلیاژساز های حاوی ۳۰ wt.% مس و نسبتهای C/Ti به ترتیب ۱ و ۰/۶ را نشان می دهند.

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

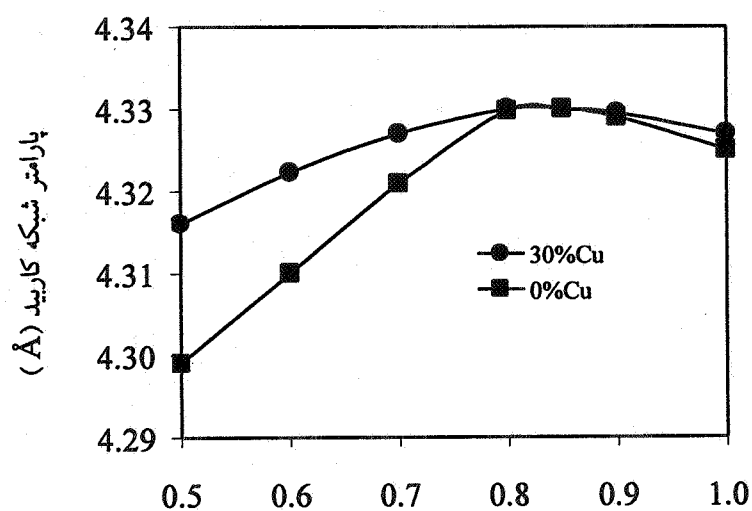
۴- بحث

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

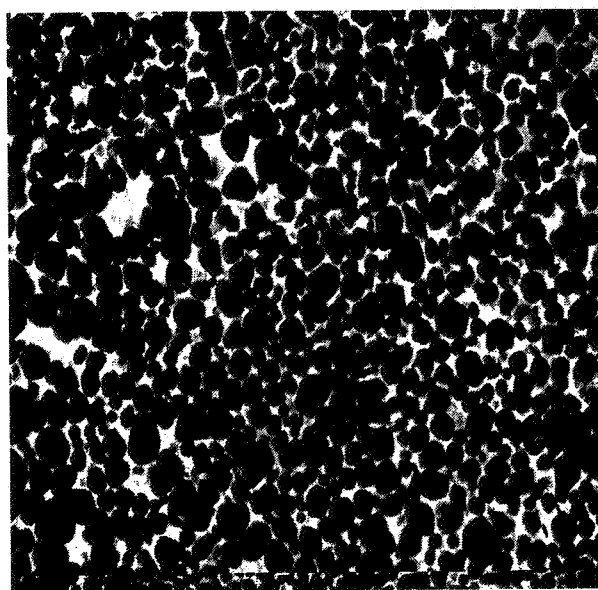
سرامیکی از درون سوراخ تعبیه شده در سرپوش کوره عبور کرده و اطراف آن در محل تماس با سوراخ کاملاً آب بندی شده بود تا از ورود هوا به درون محفظه کوره جلوگیری کند. در پایان نیم ساعت، کوره خاموش شده و بدون همزدن بیشتر به مذاب فرصت داده شد تا منجمد شود. پس از انجماد و سرد شدن، نمونه ها بریده شده و پس از آماده سازی، توسط میکروسکپ الکترونی روبشی 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 ۲θ مربوط به یک صفحه بلوری از دو نمونه فوق کاملاً مشهود است.

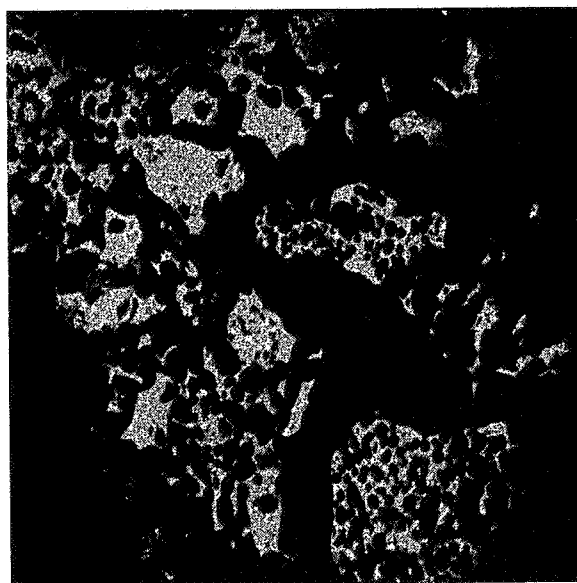


شکل ۳- پارامتر شبکه کاربید تیتانیم بر حسب تابعی از نسبت C/Ti در مخلوط اولیه، با و بدون حضور مس



شکل ۵ - تصویر الکترونیهای برگشتی از آلیاژساز حاوی

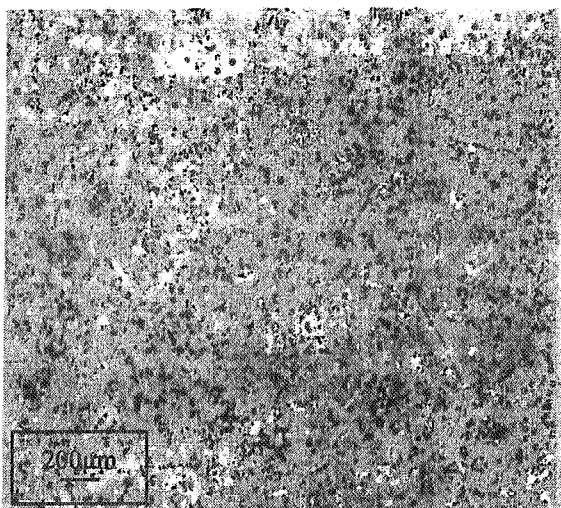
۳۰ wt.% مس و C/Ti=۰/۶



شکل ۴ - تصویر الکترونیهای برگشتی از آلیاژساز حاوی

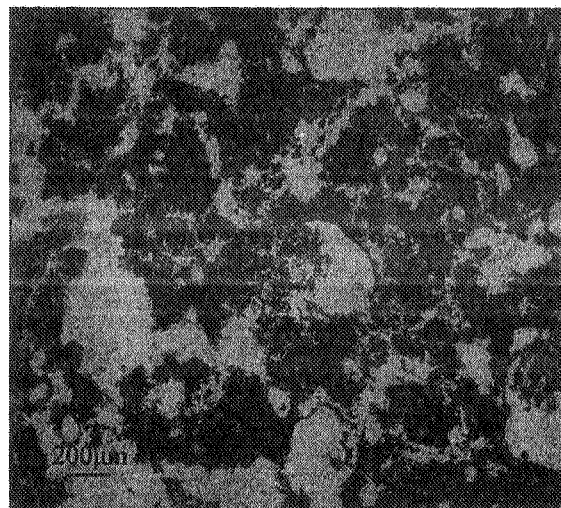
۳۰ wt.% مس و C/Ti=۱

مناطق روشن: مس، مناطق تیره: کاربید تیتانیم



شکل ۷ - تصویر الکترونیهای برگشتی مقطعی از نمونه مسی پس از انحلال آلیاژساز حاوی ۳۰ wt.% مس و $C/Ti = 0.3$

مناطق روشن: مس، مناطق تیره: کاربید تیتانیم



شکل ۶ - تصویر الکترونیهای برگشتی مقطعی از نمونه مسی پس از انحلال آلیاژساز حاوی ۳۰ wt.% مس و $C/Ti = 0.6$

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 مبنا 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 استوکیومتری 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 ۰/۸۵ به ۰/۵ افزایش نسبتاً چشمگیری در زاویه تفرق صفحات بلوری کاربید تیتانیم به وجود می آید. طبق قانون براگ، 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 وجوه مرکزدار باقی 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 واکنشگر های اولیه تیتانیم یا کربن را تأیید نمی کند. با توجه به مراقبت های به عمل آمده به منظور جلوگیری از اتلاف تیتانیم و کربن بر اثر اکسیداسیون حین واکنش، می توان نتیجه گرفت که نسبت C/Ti

منعکس کننده خواص مکانیکی و قابلیت تر شونده گی کاربرد توسط فلز مذاب است. ثانیاً اختلاف نسبت C/Ti اولیه و محصول، بیانگر مقدار تیتانیوم 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 کاربرد تیتانیوم با نسبت $C/Ti=1$ بهترین خواص از لحاظ نقطه ذوب و استحکام و سختی را داراست، اما تولید آلیاژساز با خواص مطلوب و پراکندن ذرات کاربرد در مس مذاب از طریق انحلال آلیاژساز امکانپذیر نیست. مشکل عمده بر سر عدم ترشوندگی کاربرد تیتانیوم با نسبت فوق توسط مس مذاب است. در مرحله تولید آلیاژساز و حین سستز احتراقی، ذرات کاربرد با نسبت $C/Ti=1$ توسط مس مذاب پس زده شده و به یکدیگر می پیوندند و در دمای احتراق سستز می شوند. لازم به ذکر است که دمای احتراق در نمونه حاوی ۳۰wt% مس و با نسبت $C/Ti=1$ در مخلوط اولیه، حدود $2500^{\circ}C$ اندازه گیری شده است. این پدیده سبب می شود که ساختار به هم پیوسته ای از ذرات کاربرد تیتانیوم در آلیاژساز به دست آید که عملاً پراکندن آنها در مس مذاب از طریق انحلال آلیاژساز امکانپذیر نیست. شکل (۴)، تصویر الکترونیهای برگشتی ریز ساختار فوق را نمایش می دهد. در این شکل، فاز پیوسته کاربرد تیتانیوم به رنگ تیره و زمینه فلزی به رنگ روشن تر مشاهده می شود.

با کاهش نسبت C/Ti در مخلوط اولیه به ۰/۶، مشکل ایجاد ساختار پیوسته در آلیاژساز رفع شده و ذرات مجزای کاربرد تیتانیوم با ابعاد حدود $2-5\mu m$ در ریزساختار نمایان می شود، شکل (۵). مقایسه نمودارهای شکل (۳) نشان می دهد که نسبت C/Ti در کاربرد حاصل از ۰/۶ بیشتر بوده و حدود ۰/۷ است. مابقی تیتانیوم ضمن احتراق مخلوط خام، در مس زمینه حل شده است. هر دو عامل فوق یعنی کاهش نسبت C/Ti از ۱ و انحلال تیتانیوم در زمینه، خواص تر شونده گی سطح کاربرد را بهبود بخشیده و باعث ایجاد ریز ساختار شکل

(۵) می شوند [۶ و ۹].

گرچه پس از تولید کاربرد با نسبت $C/Ti=0.7$ ، عملاً مشکل ایجاد ساختار پیوسته در آلیاژساز حل شده و ذرات ریز کروی کاربرد تیتانیوم به دست آمدند، اما هنوز پراکندن این ذرات در مس مذاب به کمک تجهیزات ساده ریخته گری امکانپذیر نیست. در عمل اختلاف زیاد در چگالی مس و کاربرد تیتانیوم، شرایط دشواری را ایجاد می کند که با نامناسب بودن زاویه ترشوندگی، مشکلات شدت می یابد. شکل (۶) ذرات کاربرد را نشان می دهد که توسط مذاب پس زده شده و بشکل کلوخه هایی بر سطح قطعه جمع شده اند.

با کاهش نسبت C/Ti از ۰/۶ به ۰/۳ در مخلوط خام، نسبت فوق در کاربرد از ۰/۷ به ۰/۵ 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 مجزای کاربرد تیتانیوم با اندازه $2-5\mu m$ در آلیاژساز به دست آمد. با انحلال این آلیاژساز در مس مذاب، ذرات کاربرد تیتانیوم به خوبی در مس مذاب پخش شده و توزیع نسبتاً یکنواختی از این ذرات در قطعات منجمد شده حاصل شد. شکل (۷) ذرات کاربرد تیتانیوم را که در این تصویر به رنگ سیاه دیده می شوند، در زمینه مس نشان می دهد. کاهش نسبت C/Ti باعث بهبود شرایط تر شونده گی سطح ذرات توسط مس مذاب شده و شرایط مساعد تری را برای پراکندن این ذرات فراهم می آورد.

۵- نتیجه گیری

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

در آلیاژسازهای که حاوی ۳۰wt.% مس بوده و نسبت C/Ti در مخلوط اولیه برابر ۱ باشد، پس از احتراق، شبکه پیوسته ای از کاربید تیتانیم با نسبت $C/Ti=1$ به دست می آید که قابلیت انحلال در مس مذاب را ندارد. با کاهش نسبت فوق به ۰/۶، ذرات مجزای کاربید تیتانیم با نسبت $C/Ti=0.6$ در آلیاژ ساز به دست می آید که هنوز توسط مس مذاب پس زده می شود. با کاهش این نسبت به ۰/۳، ذرات کاربید تیتانیم با نسبت ۰/۵ 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 آلیاژسازها 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 ۳۰wt.% 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., *Journal 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.