УДК 541.546.78.261
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-52-60

Энергия активации фазовых превращений при высокотемпературном синтезе карбида вольфрама методом электротеплового взрыва под давлением

© 2022 г. **В.Т. Телепа, М.И. Алымов, А.В. Щербаков**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл., Россия

Статья поступила в редакцию 24.05.21 г., доработана 29.12.21 г., подписана в печать 17.01.22 г.

Аннотация: Методом электротеплового взрыва (ЭТВ) под давлением исследовано влияние энергии активации на фазовые превращения (переходы) в системе W–C при стимулированном синтезе внешним источником тепла. Технология ЭТВ объединяет процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с дополнительным нагревом образца джоулевым теплом – прохождением электрического тока через синтезируемую смесь, и позволяет определять скорость химической реакции, которая очень чувствительна к внешним воздействиям: давлению, концентрации, форме образца, наличию пленки на продуктах горения и т.д. Изменяя энергию активации, возможно управлять скоростью химической реакции, т.е. током внешнего источника. Исследование проводилось в следующих условиях: температура T = 293÷3700 K; концентрация углерода 49,8–50,2 ат.%; квазиизостатическое сжатие под давлением 96 МПа; напряжение и плотность тока внешнего источника – 10 В и 20 МА/м^2 соответственно; образцы диаметром 8 мм и массой 6 г. С помощью термограммы T–τ системы W–C определены: четырехстадийность процесса синтеза, температуры особых точек фазовых превращений, температурные границы фаз и энергия активации процесса. Термограммы промежуточных состояний системы представлены в виде изотермических плато фазовых превращений. Анализ экспериментальных результатов и физическое представление процесса позволяют утверждать, что параметры температурного плато являются эффективной величиной энергии активации для продолжения режима синтеза. Описана каждая из 4 стадий синтеза смеси W–C. Предвзрывная стадия *I* – нагрев образца в температурной области T = 293÷563K, реакция эндотермическая, эффективная величина энергии активации для продолжения режима синтеза Q = 2,96 кДж, а с учетом 1-молярной массы E_a = 111,6 кДж/моль. Низкотемпературная (563–1190 K) стадия *II* – воспламенение, Q = 5,46 кДж, E_a = 109,2 кДж/моль. Высокотемпературная стадия (*III*) в интервале T = 1190÷2695K, превращение порядок–беспорядок, Q = 14,25 кДж, E_a = = 424 кДж/моль. И наконец, стадия *IV* протекает в интервале T = 2695÷3695K, Q = 14,31 кДж, E_a = 143,2 кДж/моль. Показано, что лимитирующей стадией с наибольшей энергией активации является процесс плавления.

Ключевые слова: электротепловой взрыв (ЭТВ), энергия активации, фазовые превращения (переходы), изотермическое плато, карбид вольфрама.

Телепа В.Т. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: magnetic@ism.ac.ru.

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.–кор. РАН, директор ИСМАН. E-mail: alymov@ism.ac.ru.

Щербаков А.В. – науч. сотрудник лаборатории энергетического стимулирования физико-химических процессов ИСМАН. E-mail: ismandrew@ism.ac.ru.

Для цитирования: *Телепа В.Т., Алымов М.И., Щербаков А.В.* Энергия активации фазовых превращений при высокотемпературном синтезе карбида вольфрама методом электротеплового взрыва под давлением. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2022. Т. 16. No. 2. С. 52–60. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-52-60.

Activation energy of phase transformations at high-temperature synthesis of tungsten carbide by electrothermal explosion under pressure

V.T. Telepa, M.I. Alymov, A.V. Shcherbakov

Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN), Chernogolovka, Russia

Received 24.01.2022, revised 21.02.2022, accepted for publication 28.02.2022

Abstract: The effect of activation energy on phase transformations (transitions) in the W–C system during the synthesis induced by an external heat source was investigated by electrothermal explosion (ETE) under pressure. The ETE technology combines

self-propagating high-temperature synthesis (SHS) with additional sample heating by Joule heat – electric current passing through the synthesized mixture, and it makes it possible to determine the chemical reaction rate that is highly susceptible to external impacts such as pressure, concentration, sample shape, any film present on combustion products, etc. The chemical reaction rate, i.e. external source current, may be controlled by changing the activation energy. The study was conducted in the following conditions: temperature T = 293÷3700 K; carbon concentration of 49.8–50.2 at.%; quasi-static compression at P = 96 MPa; external source voltage and current density V = 10 V, I = 20 MA/m^2, respectively; samples 8 mm in diameter weighing 6 g. The T–τ thermogram of the W–C system was used to determine the following parameters: four stages of the synthesis process, temperatures of special points of phase transformations, temperature boundaries of phases and process activation energy. Thermograms of intermediate states are presented as isothermal plateaus of phase transformations. The analysis of experimental results and the physical representation of the process make it possible to assert that temperature plateau parameters are the effective value of activation energy for synthesis mode maintenance. Each of the 4 W–C mixture synthesis stages is described. Pre-explosion stage *I* – sample heating in the temperature range of T = 293÷563K, endothermic reaction, effective activation energy for synthesis mode maintenance Q = 2.96 kJ, and taking into account 1-mole mass E_a = 111.6 kJ/mol. Low-temperature (563–1190 K) stage *II* – ignition, Q = 5.46 kJ, E_a = 109.2 kJ/mol. High-temperature stage (*III*) in the range of T = 1190÷2695K, order–disorder transformation, Q = 14.25 kJ, E_a = 424 kJ/mol. Finally, Stage *IV* occurs in the range of T = 2695÷3695K, Q = 14.31 kJ, E_a = 143.2 kJ/mol. It was shown that the limiting stage with the highest activation energy is the melting process.

Keywords: electrothermal explosion (ETE), activation energy, phase transformations (transitions), isothermal plateau, tungsten carbide

Telepa V.T. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical process, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow reg., Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: magnetic@ism.ac.ru.

Alymov M.I. – Dr. Sci. (Eng.), Prof., Corresponding Member of the RAS, Director of ISMAN. E-mail: alymov@ism.ac.ru.

Shcherbakov A.V. – Researcher of the Laboratory of energy stimulation of physical and chemical process, ISMAN. E-mail: ismandrew@ism.ac.ru.

For citation: *Telepa V.T., Alymov M.I., Shcherbakov A.V.* Activation energy of phase transformations at high-temperature synthesis of tungsten carbide by electrothermal explosion under pressure. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2022. Vol. 16. No. 2. P. 52–60 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2022-2-52-60.

Введение

Карбиды переходных металлов IV—VI групп Периодической системы известны как самые тугоплавкие и твердые из всех соединений, способных работать в агрессивных средах при высокой температуре и в условиях больших статических и ударных нагрузок. Теоретические и экспериментальные работы по данной тематике ведутся в направлениях совершенства технологий и повышения эксплуатационных характеристик материалов. Одним из наиболее востребованных из этой группы материалов является карбид вольфрама (WC), который по сравнению с карбидами других металлов обладает набором уникальных свойств: высоким модулем упругости, низким коэффициентом термического расширения, стабильностью эксплуатационных параметров при высоких температурах (до 1300 K) и др.

Среди многочисленных технологий получения WC представляет интерес метод электротеплового взрыва (ЭТВ), который позволяет обеспечить высокие температуры смеси (≈4000 K) при скорости нагрева до 1300 K/c. Высокая плотность выделяющейся энергии, быстрота и непрерывность протекания синтеза, сочетание быстрого нагрева с быстрым охлаждением — режим, необходимый при синтезе высокотемпературных материалов.

Для некоторых карбидов (B_4C, SiC, WC), адиабатическая температура которых мала, возможность горения соответствующих смесей весьма проблематична, что вызывает необходимость энергетического стимулирования эндотермических процессов, для которых не реализуется режим самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в «чистом» виде [1—5]. Для проведения многостадийной реакции при СВС карбида вольфрама необходимо использовать внешний источник тепла для получения достаточной энергии активации процесса, т.е. электротепловой взрыв.

Энергия активации (ЭА) фазовых превращений — это энергия внешнего источника, обеспечивающая протекание высокотемпературного синтеза в системе W—C с образованием промежуточных состояний и фазовых превращений.

При горении смеси W—C в режиме ЭТВ наблюдаются температурные фазовые превращения

(переходы) в виде площадок при T = const (особые точки — ОТ) [5]. Изотермическое плато в промежуточной области определяет величину поглощаемой энергии от внешнего источника. Для системы W—C внешняя энергия расходуется на синтез и фазовое превращение (эндотермическая реакция). При синтезе (горением) предложена последовательность структурно-фазовых изменений: распад исходной структуры при химической реакции — промежуточная стадия — образование нового вещества [1]. Регистрация фазовых превращений позволяет процесс карбидизации W—C представить в виде четырехстадийного высокотемпературного синтеза с определением величины ЭА по изотермическому плато фазового превращения. Согласно [6, 7] «теплота, поглощенная или выделенная во время фазового превращения, представляет скрытую теплоту (энергию) активации химической реакции».

Таким образом, метод ЭТВ позволяет контролировать процесс протекания синтеза: определять температурные области фаз и последовательность фазовых превращений и с высокой достоверностью в режиме реального времени оценивать скорость реакции и другие параметры процесса [7—10].

Цель настоящей работы — исследование фазовых превращений системы W—C при высокотемпературном синтезе методом ЭТВ, стимулированных энергией активации внешнего источника тока:

— определение температурных границ упорядоченных фаз;

— получение термограмм промежуточного состояния системы в режиме многостадийного синтеза;

— разработка электротеплового измерения энергии активации;

— определение энергии активации (E_a) молекул в активном состоянии при фазовых превращениях.

Методика эксперимента

Эксперименты по исследованию фазовых превращений системы W—C проводили на установке, описанной в работах [5, 8]. Синтез проходил в специальной пресс-форме при T ~ 4000 K, давлении до 100 МПа, скорости нагрева 100—1300 K/c.

В работе использовали стехиометрическую смесь порошков вольфрама марки ПВН (размер частиц d < 25 мкм, удельная поверхность $S_{уд}$ = 5÷10 м^2/г) и сажи марки П804Т (d < 0,2 мкм, $S_{уд}$ = 13÷15 м^2/г). Содержание сажи в смеси составляло 6,10 мас.% (точность взвешивания 10^{-4} г). Выбор указанного количества углерода проводился, исходя из стехиометрии WC, опытного подбора массы и литературных данных [2, 3, 5].

Подготовка эксперимента включала: приготовление смеси, сушку, смешивание, засыпку в пресс-форму, синтез при давлении 96 МПа. Максимальная плотность тока при синтезе достигала J = 20 МА/м^2, скорость нагрева v = 1300 K/c. Температуру в центре образца измеряли вольфрам-рениевой термопарой толщиной 100 мкм с частотой слежения 10 кГц. Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-3М с применением CuK_α-излучения. При расшифровке рентгенограмм использовали банк данных Power Diffraction File (PDF-2).

С целью снижения сопротивления электрической цепи и устранения дефектов в образце, образующихся в процессе синтеза, непрерывно отслеживали давление пуансона, обеспечивая его стабильность.

Стадийный рентгеноструктурный анализ проводили на образцах при остановке синтеза — отключении источника тока по заданной программе. Методика эксперимента подробно изложена в работе [8].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Методом ЭТВ проведен синтез системы W—C в следующих условиях: концентрация углерода 49,8—50,2 ат.%; T = 293÷3700 K; квазиизостатическое давление P = 96 МПа; максимальная плотность тока J = 20 МА/м^2; напряжение 10 и 5 В; образцы диаметром 8 мм и массой 6 г. Выбор концентрационного интервала по углероду связан с возможностью получения стехиометрического конечного продукта — карбида вольфрама. Процесс карбидизации рассматривается как «чисто химический» многостадийный синтез высокотемпературного материала с активационными процессами, сопровождаемый фазовыми превращениями. Система W—C состоит из вольфрама, углерода и устойчивых фаз ε-W_2C и β-W_2C (упорядоченная низкотемпературная и неупорядоченная высокотемпературная модификации низшего карбида вольфрама), а также δ-WC (высший стехиометрический гексагональный монокарбид).

Синтез осуществляли в течение 20 с. Полученная термограмма соответствует температурному диапазону фазовой диаграммы системы W—C (T = = 1250÷3700 K) [2, 5, 8], охватывая низкотемпературную область 293—563 K. Ее параметры (рис. 1, *а*, кр. *1*) определяют: условия инициирования ЭТВ; максимальную температуру реакции синтеза; промежуточные области фазовых превращений; температурные фазовые границы четырехстадийной химической реакции системы W—C в виде особых точек (ОТ *I*—*IV*).

В ходе эксперимента вместо точки фазового перехода образуется временной интервал фазового превращения при T = const (промежуточное состояние). Каждая точка термограммы имеет строго физико-химический смысл, так как характеризует определенное состояние системы — давление (P), объем (V) и температуру (T). Особые точки позволяют определять границы существующих фаз смеси и регламентируют процесс синтеза в виде химических температурных стадий (*I*—*IV*) (см. рис. 1, *а*).

При уменьшении мощности дополнительного источника до 50 % синтез протекал без теплового взрыва (рис. 1, *а*, кр. *2*).

После теплового взрыва источник тока отключали и образец охлаждали при комнатной температуре.

На рис. 1, *б* показано изменение тока в образце при постоянном напряжении U = 10 В. От характера изменения сопротивления зависит изменение тока образца, обусловленное поглощением тепловой энергии внешнего источника, влиянием давления на контактную поверхность порошка и изменением фазового состава (W, W_2C, WC). Процесс прохождения тока непрерывный: его «броски» не наблюдались. Величина электрического сопротивления образца варьировалась в пределах 10^{-3}—10^{-2} Ом. После теплового взрыва источник тока не отключался, и кривая I—τ практически выходит на токовое плато. Время протекания синтеза составило 20 с.

Исследование многостадийной химической реакции системы W—C в температурном диапазоне 293—3700 K предусматривает рассмотрение ее основных параметров, таких как фазовый состав, границы промежуточных фаз, температуры фазовых превращений и т.д. [11—15]. Для решения этой задачи получены рентгенограммы температурных фаз указанной системы (рис. 2) [5].

В предвзрывной стадии нагрева ОТ I (T = = 293÷563 K) происходят нагрев и воспламенение смеси W—C, приводящие к ускорению реакции синтеза с аккумулированием энергии для образования последующей области ОТ *II*. Скорость нагрева возрастает со 100 до 1300 K/с (скачок скорости реакции), и наблюдается фазовое превращение — переход 1-го рода, реакция эндотермическая — интенсивное поглощение тепла от внеш-

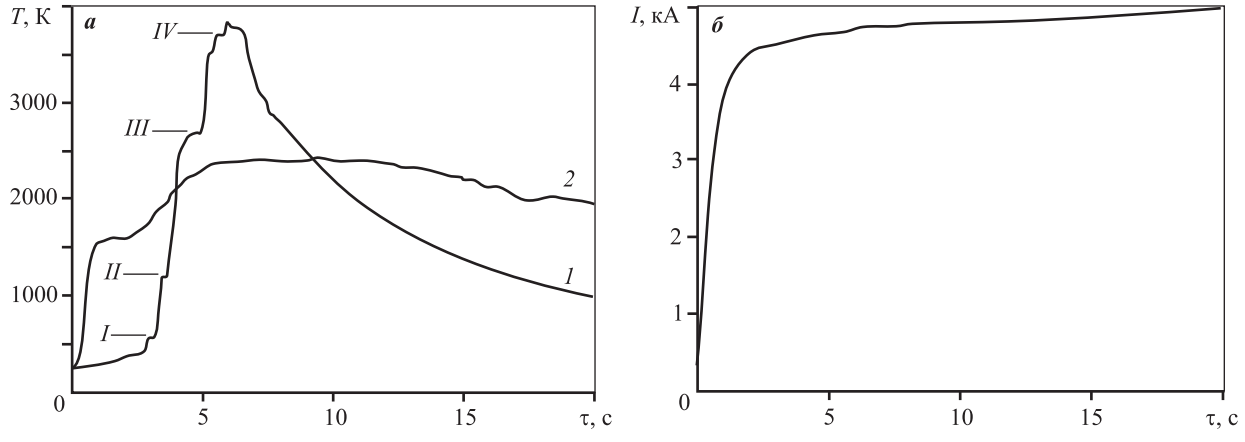

Рис. 1. Термо- (***а***) и электрограмма (***б***) гетерогенной смеси W–C при ЭТВ под давлением 96 МПа

1 – напряжение внешнего источника U > 10 В; ***2*** – U < 5 В

Особые точки фазовых превращений: *I* – предвзрывной нагрев, T = 563 K; *II* – низкотемпературное воспламенение, T = 1190 K; *III* – высокотемпературная точка, T = 2695 K; *IV* – плавление, T = 3695 K

Fig. 1. Thermogram (***а***) and electrogram (***б***) of W–C heterogeneous mixture during ETE at 96 MPa

1 – external source voltage U > 10 V; ***2*** – U < 5 V

Special phase transformation points: *I* – pre-explosion heating, T = 563 K; *II* – low-temperature ignition, T = 1190 K; *III* – high-temperature point, T = 2695 K; *IV* – melting, T = 3695 K

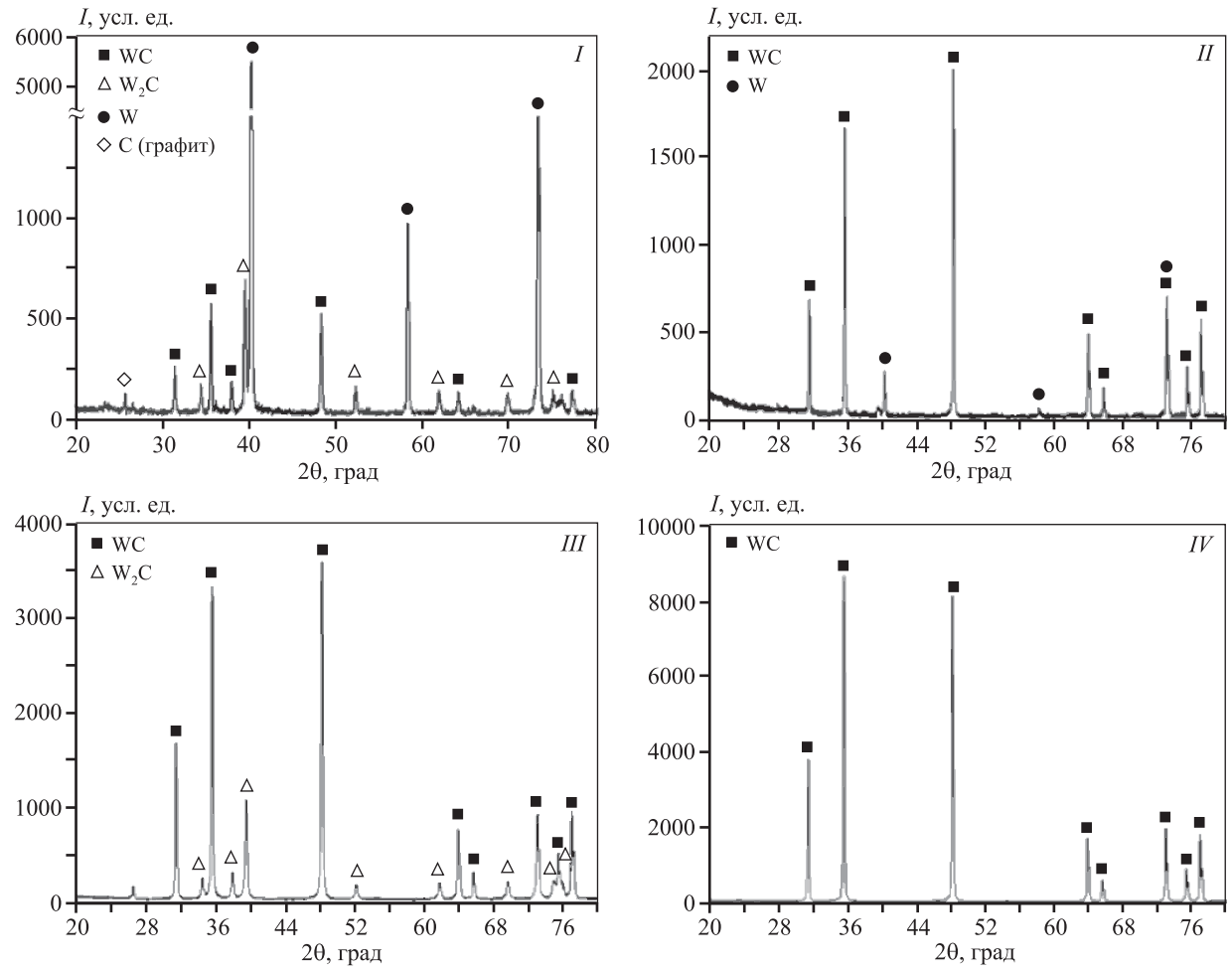

Рис. 2. Рентгенограммы стадийных фаз системы W–C при ЭТВ [5]

I – предвзрывная стадия (нагрев), $T = 293 \div 563$ K; ***II*** – низкотемпературная, воспламенение, $T = 563 \div 1190$ K; ***III*** – высокотемпературная, эвтектоидный распад, $T = 1190 \div 2695$ K; ***IV*** – плавление, $T = 2695 \div 3695$ K

Fig. 2. *X*-ray patterns of W–C system sequential stages during ETE [5]

I – pre-explosion stage (heating), $T = 293 \div 563$ K; ***II*** – low-temperature, ignition, $T = 563 \div 1190$ K; ***III*** – high-temperature, eutectoid decomposition, $T = 1190 \div 2695$ K; ***IV*** – melting, $T = 2695 \div 3695$ K

него источника [16—20]. Полученный состав предвзрывной фазы следующий, мас.%: ε-W_2C — 11,2, WC — 10,2, W — 78,6, C — 1,2 (см. рис. 2, *I*). Начальная стадия синтеза регламентирована тепловым режимом ЭТВ. Физический процесс в этой области можно рассматривать как одновременное протекание химических реакций, поглощения тепловой энергии от внешнего источника, спекания порошка при $J = 3{,}63$ МА/м^2 ($I = 1139$ А). Верхняя температурная граница области предвзрывного нагрева ($T = 563$ K) определена по термограмме ЭТВ (см. рис. 1, *a*, ОТ *I*) [21—23].

Границы четырехстадийного процесса карбидизации WC определяются особыми *T*-точками.

ОТ *I* — предвзрывная фаза (293—563 K). С учетом минимизации интенсивности сигналов ε-W_2C и WC получена нижняя температурная граница низшего карбида ε-W_2C, равная 450 K, определенная методом ЭТВ с 10 %-ной точностью.

ОТ *II* — область низкотемпературной фазы (563—1190 K), воспламенение — точка фазового превращения (1190 K), протекание реакции ε-W_2C + WC + W → W + WC (см. рис. 1, *a*, ОТ *II*).

ОТ *III* — высокотемпературная фаза ($1190 \le T \ge 2695$ K). Согласно фазовой диаграмме происходит распад W + WC → ε-W_2C + WC [9], т.е фазовый переход от упорядоченной структуры к неупорядоченной — фазовое превращение низшего карбида вольфрама β-W_2C с образованием его высокотемпературной фазы.

ОТ *IV* (2695 ≤ *T* ≥ 3695 K) соответствует фазе плавления смеси. При содержании в смеси ≈50,2 ат.% углерода температурный интервал ее плавления составляет 3350—3695 K. Получен плавленый стехиометрический гексагональный высший монокарбид вольфрама [8]. Имеет место фазовый переход (плавление) 1-го рода.

На рис. 3 представлены термограммы изотермических плато промежуточных стадий фазовых превращений ОТ *I*—*IV* системы W—C в режиме синтеза с активационными процессами. Анализ эксперимента позволяет утверждать, что полученные температурные плато представляют эффективную величину энергии активации химической реакции (фазовых превращений) для продолжения синтеза [6, 7].

Характер изотермического плато — независимость температуры от поступаемой энергии (протекание тока) за период протекания фазового перехода (см. рис. 3). При этом происходят атомарное поглощение тепловой энергии, увеличение интенсивности колебаний атомов внутри решетки, достаточной для преодоления потенциального барьера, разделяющего исходное и конечное состояния системы [24—27].

После прохождения током области фазового превращения (T = 563 K) процесс продолжился, горение и внешний источник тока активизировали дальнейшее протекание химической реакции. Параметры изотермического плато (U = 10 В, I = 1139 А, τ = 0,26 с) определяют эффективную энергию активации на реальную массу образца (6 г) $Q = UI\tau$ = 2,96 кДж, где U, I, τ — напряжение, ток и время, а с переводом на 1 моль E_a = = 116 кДж/моль (см. рис. 3, *I*).

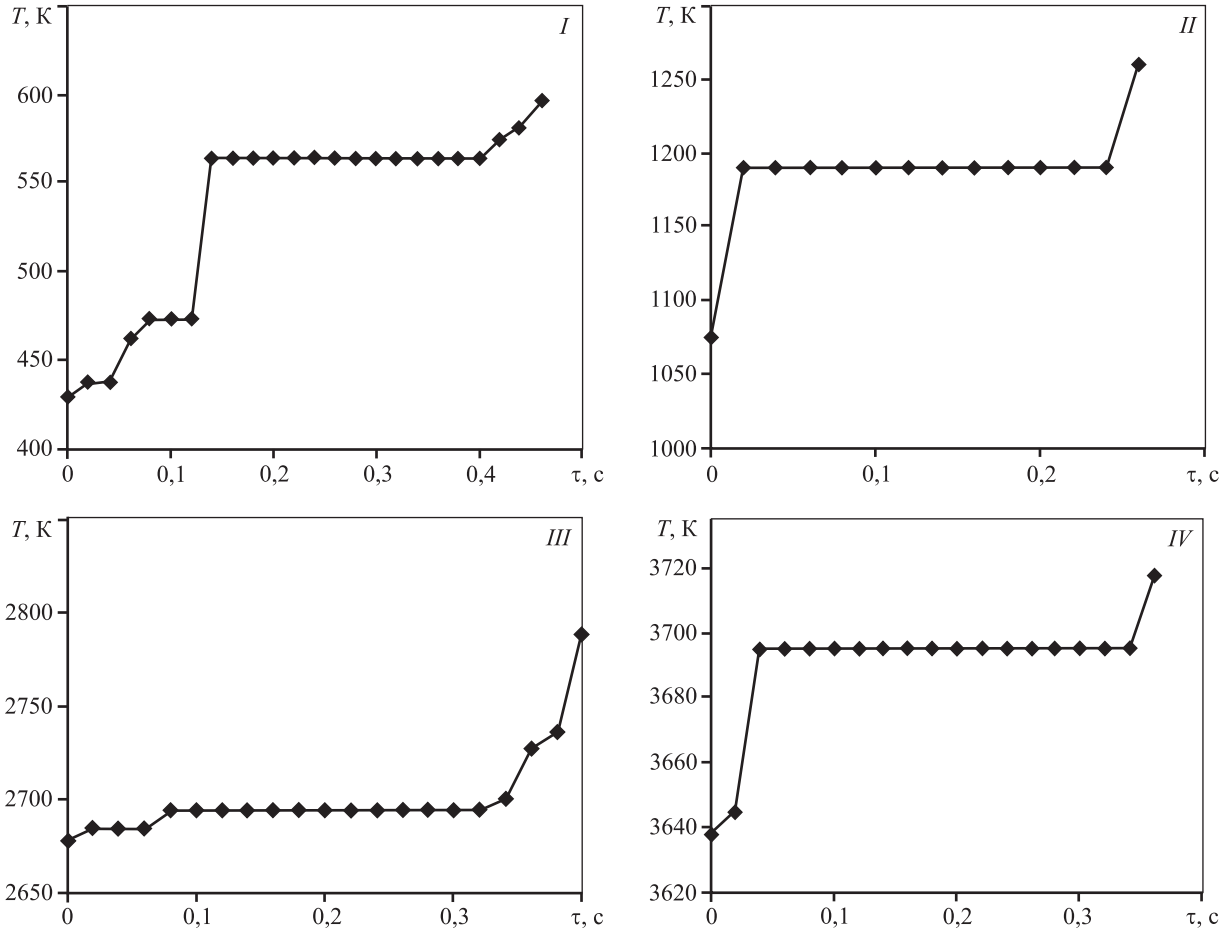

Рис. 3. Изотермические плато фазовых превращений

I – предвзрывная (нагрев); ***II*** – воспламенение, низкотемпературная стадия; ***III*** – эвтектоидный распад, высокотемпературная стадия; ***IV*** – плавление

Fig. 3. Isothermal plateaus of phase transformations

I – pre-explosion (heating); ***II*** – ignition, low-temperature stage; ***III*** – eutectoid decomposition, high-temperature stage; ***IV*** – melting

Технологический режим высокотемпературного синтеза карбида вольфрама

Process conditions of tungsten carbide high-temperature synthesis

Стадия	T, K	Состав		J, МА/м^2	I, А	Продолжительность τ, с		Энергетические параметры	
		Фаза	мас.%			плато	синтеза	Q, кДж	E_a, кДж/моль
I	273–563	W ε-W_2C WC	78,6 11,2 10,2	3,63	1139	0,26	3,08	2,96	111,6
II	563–1190	WC W	65,3 34,7	7,57	2376	0,23	3,6	5,46	109,2
III	1190–2695	β-W_2C WC	29,6 70,3	18,4	5777	0,25	4,9	14,25	424,4
IV	2695–3058	β-W_2C+WC [20]	99	15,2	4772	0,30	5,72	14,31	143,2
	3058–3695	WC							

Метод определения энергии активации электротепловым способом позволяет учесть многочисленные факторы, которые влияют на ее значения, рассматривая реальный материал с учетом его массы и концентрации компонентов, а также влияние исходных параметров системы на конечный продукт.

Результаты анализа температурных границ фазовой диаграммы и значения энергия активации промежуточных стадий (*I*—*IV*) сведены в таблицу технологического режима высокотемпературного синтеза карбида вольфрама.

Выводы

В процессе высокотемпературного синтеза системы W—C электротепловым взрывом получены следующие результаты.

1. Разработана электротепловая методика оценки величины энергии активации и параметров активационного процесса (U, J, τ), определяемых при фазовом превращении.

2. Показан четырехстадийный процесс фазовых превращений с активационными параметрами, разделивший систему W—C на упорядоченную низкотемпературную (T = 273÷1190 K) и неупорядоченную высокотемпературную (1190—3695 K) области (модификации низшего карбида вольфрама ε-W_2C и β-W_2C соответственно) [2, 3, 8].

3. Получены термограммы промежуточного состояния фаз при низкой температуре горения, определяемые кажущейся энергией активации (111,6 и 109 кДж/моль). Представлена лимитирующая фаза с наибольшим значением E_a = = 424 кДж/моль — плавление.

4. Установлена нижняя температурная граница низшего карбида вольфрама (ε-W_2C), составившая ~450 K.

5. По результатам проведенного анализа предложен технологический режим высокотемпературного синтеза карбида вольфрама.

Таким образом, предлагаемый метод ЭТВ позволяет проводить карбидизацию системы (эндотермическая реакция) в условиях, максимально приближенных к технологическим рекомендациям получения высококачественного материала: высокие температуры, непрерывный синтез, технологически «экологический» чистый процесс. Исследование детального механизма образования карбидов методом ЭТВ открывает путь к получению управляемого синтеза композиционных материалов и изделий на их основе с заданными физико-механическими свойствами.

Литература/References

1. *Мержанов А.Г.* Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998.
   Merzhanov A.G. Combustion processes and synthesis of materials. Chernogolovka: ISMAN, 1998 (In Russ.).
2. *Курлов А.С., Гусев А.И.* Физика и химия карбидов вольфрама. М.: Физматлит, 2013.
   Kurlov A.S., Gusev A.I. Physics and chemical of tungsten curbide. Moscow: Fizmatlit, 2013 (In Russ.).

3. *Зеликман А.Н., Никитина Л.С.* Вольфрам. М.: Металлургия, 1978.
   Zelikman A.N., Nikitina L.S. Volfram (tungsten). Moscow: Metallurgiya, 1978 (In Russ.).
4. *Rempel A.A., Wbrschum R., Schaefer H.-E.* Atomic defects in hexagonal tungsten carbide studied by positron annihilation. *Phys. Rev. B*. 2000. Vol. 61. No. 9. P. 5945—5948. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.5945.
5. *Telepa V.T., Alymov M.I., Shcherbakov V.A., Shcherbakov A.V., Kovalev I.D.* Observation of transition in the W—C system during electrothermal explosion under pressure. *Jnt. J. SHS*. 2019. Vol. 28. No. 3. P. 204—206. DOI: 10.3103/S1061 3862 190 30166.
6. *Уэрт Ч.А., Томсон Р.М.* Физика твердого тела. М.: Мир, 1969.
   Wert C.A., Thomson R.M. Physics of solids. N.Y., Toronto. 1964.
7. *Левашов А.Е., Рогачев А.С., Юхвид В.И., Боровинская И.П.* Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. М.: БИНОМ, 1999.
   Levashov E.A., Rogachev A.S., Yukhvid V.I., Borovinskaya I.P. Physico-chemical and technological bases of self-propagating high-temperature synthesis. Moscow: BINOM, 1999.
8. *Телепа В.Т., Алымов М.И., Щербаков В.А., Щербаков А.В., Вершинников В.И.* Синтез композита WC—W_2C методом электротеплового взрыва под давлением. *Письма о материалах*. 2018. Т. 8. No. 2. С. 119—122. DOI: 10.22226/2410-3535-2018-2-119-122.
   Telepa V.T., Alymov M.I., Shcherbakov V.A., Shcherbakov A.V., Vershinnikov V.I. Sinthesis of the WC—W_2C composit by electro-thermal explosion under. *Pis'ma o materialakh*. 2018. Vol. 8. No. 2. P. 119—122 (In Russ.).
9. *Курлов А.С., Гусев А.И.* Фазовые равновесия в системе W—C и карбиды вольфрама. *Успехи химии*. 2006. Т. 75. No. 7. С. 687—708. DOI:10.1002/chin.200701226.
   Kurlov A.S., Gusev A.I. Phase eguilibria in the W—C system and tungsten carbides. *Uspekhi khimii*. 2006. Vol. 75. No. 7. P. 687—708 (In Russ.).
10. *Baikalova Yu.V., Lomousky O.I.* Solid state synthesis of tungsten carbide in an inert copper matrix. *J. Alloys Compd*. 2000. Vol. 297. No. 1. P. 87—91. DOI: 10.1016/S0925-8388(99)00579-4.
11. *Berger S., Porat R.* Nanocrystalline materials: A study of WC-based hard metals. *Progr. Mater. Sci*. 1997. Vol. 42. No. 1-4. P. 311—320.
12. *Wu X.Y., Zhang W., Wang W., Yang F., Min J.Y., Wang B.Q., Guo J.D.* Ultrafine WC–10Co cemented carbides fabricated by electric-discharge compaction. *J. Mater. Research*. 2004. Vol. 19. No. 8. P. 2240—2244. DOI: 10.1557/JMR.2004.0324.
13. *Orru R., Licheri R., Locci A.M., Cincotti A., Cao G.* Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Mater. Sci. End*. 2009. Vol. 127-287. P. 158—166.
14. *Shcherbakov V.A., Telepa V.T., Shcherbakov A.V.* Fuset TiC dy elektrothermal explosion under pressure. *Jnt. J. SHS*. 2015. Vol. 24. No. 4. P. 251—252. DOI: 10.3103/S1061386215040111.
15. *Корчагин М.А., Булина Н.В.* Сверхадиабатический режим теплового взрыва с механически активированной смесью вольфрама с сажей. *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52. No. 2. С. 112—119. DOI: 10.15372/FGV 20160213.
   Korchagin M.A. Bulina N.V. Superadiabatic mode of thermal explosion with a mechanically activated mixture of tungsten and soot. *Fizika goreniya i vzryva*. 2016. Vol. 52. No. 2. P. 112—119 (In Russ.).
16. *Белоусов В.Я., Пилипченко А.В., Луцак Л.Д.* Некоторые закономерности инициирования СВ-синтеза при прямом электронагреве. *Порошковая металлургия*. 1988. No. 10. С. 65—68.
   Belousov V.Ya., Pilipchenko A.V., Lutsak L.A. Some regularities of sh-synthesis initiation during direct electric heating. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1988. No. 10. P. 65—68 (In Russ.).
17. *Курлов А.С., Гусев А.И.* Размеры частиц нанокристаллических порошков как функция параметров механического размола. *Письма ЖТФ*. 2007. Т. 33. No. 19. С. 46—54.
   Kurlov A.S., Gusev A.I. Particle sizes of nanocrystalline powders as a function of mechanical grinding parameters. *Pis'ma ZHTF*. 2007. Vol. 33. No. 19. P. 46—54 (In Russ.).
18. *Князик В.А., Штейнберг А.С.* Закономерности теплового взрыва в системе с дополнительным (нехимическим) источником тепла. *Докл. Академии наук*. 1993. Т. 328. No. 5. С. 580—584.
   Knyazik V.A., Shteinberg A.S. Regularities of thermal explosion in a system with an additional (non-chemical) heat source. *Doklady Akademii Nauk*. 1993. Vol. 328. No. 5. P. 580—584 (In Russ.)
19. *Григорьев О.И., Кушхов Х.Б., Шатохин А.М., Хоменко Г.Е., Тищенко А.А.* Свойства высокодисперсных порошков карбида вольфрама, полученных методом высокотемпературного электрохимического синтеза. *Порошковая металлургия*. 1991. No. 8. С. 1—4.
   Grigor'ev O.I., Kushkhov Kh.E, Shatokhin A.A., Khomen-

ko G.E., Tishchenko A.A. Properties of highly dispersed tungsten carbide powders obtained by high-temperature electrochemical synthesis. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1991. No. 8. P. 1—3 (In Russ.).

20. *Телена В.Т., Щербаков В.А., Щербаков А.В.* Получение композита Ti—C 30 вес.% Fe методом электротеплового взрыва под давлением. *Письма о материалах.* 2016. Т. 6. No. 4. С. 286—289. DOI: 10.22226/2410-3535-2016-4-286-289.
Telepa V.T., Shcherbakov V.A., Shcherbakov A.V. TiC—30 wt. Fe composit by pressure-assisted electrothermal explosion. *Pis'ma o materialach*. 2016. Vol. 6. No. 4. P. 286—289 (In Russ.).
21. *Sadangi R.K., Voronov O.A., Kear B.H.* WC—Co-diamond nanocomposites. *Nanostruct. Mater.* 1999. Vol. 12. No. 5-8. P. 1031—1034. DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00293-7.
22. *Jain M., Sadangi R.K., Cannon W.R., Kear B.H.* Processing of functional grabed WC/Co/diamond nanocomposites. *Scripta Mater.* 2001. Vol. 44. No. 8-9. P. 2099—2103. DOI: 10.1016/S1359-6462(01)00882-X.
23. *Lünnberg B., Lundstrüm T., Tellgren R.* A neutron powder diffraction study of Ta_2C and W_2C. *J. Less-Common Metals.* 1986. Vol. 120. No. 2. P. 239—245. DOI: 10.1016/0022-5088(86)90648-X.
24. *Epicier T., Dubois J., Esnouf C., Fantozzi G., Convert P.* Neutron powder diffraction studies of transition metal hemicarbides M_2C_{1-x}. II. In situ hign temperature study of W_2C_{1-x} and Mo_2C_{1-x}. *Acta Metallurg.* 1988. Vol. 36. No. 8. P. 1903—1921. DOI: 10.1016/0001-6160(88)90293-3.
25. *Kurlov A.S., Gusev A.I.* Pecualirities of vacuum annealing of nanocrystalline WC powders. *Int. J. Refr. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 32. No. 5. P. 51—60. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2012.01.009.
26. *Kurlov A.S., Gusev A.I.* Neutron and x-ray diffraction study and symmetry analysis of phase transformations in lower tungsten carbide W_2C. *Phys. Rev.* B. 2007. Vol. 76. No. 17. Art. 174115. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.174115.
27. *Rudy E., Windisch S.* Evidence to zeta Fe_2N-type sublattice order in W_2C at intermediate temperatures. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1967. Vol. 50. No. 5. P. 272—273. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15105.x.