



# Обработка металлов

## (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



### Низкоэнергетическая механическая обработка порошка нестехиометрического карбида титана

Татьяна Саблина<sup>1, а, \*</sup>, Ирина Севостьянова<sup>1, 2, б</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, 634055, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, г. Томск, 634050, Россия

<sup>а</sup> <https://orcid.org/0000-0002-5941-5732>, [sabtat@ispms.ru](mailto:sabtat@ispms.ru), <sup>б</sup> <https://orcid.org/0000-0001-6706-6512>, [sevir@ispms.ru](mailto:sevir@ispms.ru)

#### ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 538.911; 539.87

#### История статьи:

Поступила: 06 мая 2021  
 Рецензирование: 24 мая 2021  
 Принята к печати: 30 июля 2021  
 Доступно онлайн: 15 сентября 2021

#### Ключевые слова:

Карбид титана  
 Нестехиометрия  
 Фазовый состав  
 Кристаллическая решетка  
 Механическая обработка

#### Финансирование:

Результаты получены при выполнении комплексного проекта «Создание высокотехнологичного импортозамещающего производства полного цикла металлорежущих сложнопрофильных многогранных твердосплавных пластин для приоритетных отраслей промышленности» (соглашение о предоставлении субсидии от 27.11.2019 № 075-11-2019-036), реализуемого ИФПМ СО РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках постановления Правительства РФ от 09.04.2010 № 218.

#### Благодарности:

Авторы статьи выражают благодарность и признательность м.н.с. Абдульменовой Е.В. за помощь при проведении механической обработки порошка и д.ф.-м.н., профессору С.Н. Кулькову за конструктивное обсуждение полученных результатов. Исследования выполнены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов».

#### АННОТАЦИЯ

**Введение.** В связи с расширяющимся практическим значением нестехиометрических карбидов титана  $TiC_x$  в различных областях техники и в медицине важное значение имеют исследования как способов получения порошка карбида титана, так и его свойств в широком диапазоне изменения стехиометрии. Одним из эффективных способов воздействия на физико-механические свойства порошковых систем является их механическая обработка. При ударно-сдвиговом воздействии, реализуемом при обработке в шаровой мельнице, порошковой системе передается механическая энергия, в результате чего происходит ее измельчение, формирование центров с повышенной активностью на вновь образованных поверхностях, возможна реализация фазовых превращений, деформация кристаллической решетки, аморфизация, образование дефектов и т. п. **Цель работы:** исследование влияния низкоэнергетической механической обработки в шаровой мельнице на структуру, фазовый состав и параметры тонкой кристаллической структуры нестехиометрического порошка карбида титана, полученного восстановлением оксида титана углеродом и кальцием. **Материалы и методы.** Исследовали порошок карбида титана  $TiC$ , полученный карбидно-кальциевым восстановлением оксида титана. Порошок подвергали механической обработке в шаровой мельнице барабанного типа. Структуру порошков до и после обработки изучали на растровом электронном микроскопе Philips SEM 515. Площадь удельной поверхности определяли методом БЭТ. Фазовый состав и параметры тонкой кристаллической структуры порошковых материалов исследовали методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. **Результаты и обсуждение.** В работе установлено, что увеличение продолжительности механической обработки в шаровой мельнице нестехиометрического порошка карбида титана  $TiC_{0,7}$  приводит к увеличению площади удельной поверхности порошка с 0,6 до 3,4 м<sup>2</sup>/г, а рассчитанный из нее средний размер частиц уменьшается с 2 мкм до 360 нм. Показано, что в процессе обработки порошка нестехиометрического карбида титана  $TiC_{0,7}$  происходит изменение его структурно фазового состояния. Частицы порошка состоят из двух структурных составляющих с различным атомным отношением углерода к титану:  $TiC_{0,65}$  и  $TiC_{0,48}$ . Механическая обработка порошка карбида титана приводит к уменьшению микронапряжений кристаллической решетки  $TiC_x$  и размеров ОКР с 55 до 30 нм для фазы  $TiC_{0,48}$ . Для фазы  $TiC_{0,65}$  с увеличением продолжительности механической обработки, так же как и для  $TiC_{0,48}$ , размер ОКР понижается, а уровень микронсажений кристаллической решетки растет. Это свидетельствует о том, что в процессе механической обработки происходит не только измельчение частиц порошка, но и увеличение их дефектности.

**Для цитирования:** Саблина Т.Ю., Севостьянова И.Н. Низкоэнергетическая механическая обработка порошка нестехиометрического карбида титана // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2021. – Т. 23, № 3. – С. 112–123. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-112-123.

#### \*Адрес для переписки

Саблина Татьяна Юрьевна, к.т.н.  
 Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,  
 пр. Академический, 2/4,  
 634055, г. Томск, Россия  
 Тел.: 8 (3822) 286-988, e-mail: [sabtat@ispms.ru](mailto:sabtat@ispms.ru)

## Введение

Материалы на основе карбида титана сегодня вызывают большой практический и научный интерес. Карбид титана благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как высокая твердость в широком интервале температур, износостойкость, стойкость к агрессивным средам, низкий коэффициент трения, стойкость к тепловым и механическим нагрузкам, востребован при производстве термостойкой керамики и высокотемпературных керамических композитов, защитных покрытий, режущего инструмента [1–6], биосовместимых материалов в медицине [7, 8], а пористый TiC является уникальным адсорбентом для очищения окружающей среды от загрязнений [9]. Кроме того, порошок TiC также используется в качестве перспективного материала для хранения водорода [10]. На сегодняшний день способам получения порошков и изучению различных свойств карбида титана посвящено много работ [11–22]. Как правило, основные свойства карбидов изучены для стехиометрических или близких к стехиометрии карбидов титана  $TiC_x$ . Принципиальным отличием карбида титана  $TiC_x$  является его широкая область гомогенности в интервале концентрации углерода  $x = 0,33...1,0$ , т. е. кристаллическая структура сохраняется даже при концентрации вакансий по углероду до 67%. В зависимости от состава, условий синтеза и термообработки карбид  $TiC_x$  может находиться в неупорядоченном или упорядоченном состоянии [23]. В этом интервале концентрации вакансий свойства TiC могут существенно изменяться [23–26], что позволяет получать материалы с необходимыми эксплуатационными характеристиками. В связи с расширяющимся практическим значением нестехиометрических карбидов титана  $TiC_x$  в технике и промышленности, а также в медицине важное значение имеют исследования как способов получения нестехиометрического карбида титана  $TiC_x$ , так и его свойств в широком диапазоне изменения концентрации вакансий. Одним из эффективных способов воздействия на физико-механические свойства порошковых систем является их механическая обработка [27–29], в частности, обработка в шаровой мельнице. Энергия, получаемая порошком в процессе механической обработки, а соответственно и эффекты активации зависят от

вида воздействия (удар, истирание, раздавливание, комбинация этих воздействий) [29–31]. При ударно-сдвиговом воздействии, реализующемся при обработке в шаровой мельнице, порошковой системе передается механическая энергия, в результате чего происходит ее измельчение, формирование центров с повышенной активностью на вновь образованных поверхностях, возможна реализация фазовых превращений, деформация кристаллической решетки, аморфизация, образование дефектов и т. п. Однако систематических исследований, позволяющих в некоторых пределах управлять дисперсностью, микроструктурой, стехиометрией продуктов обработки, практически не проводилось.

Целью данной работы было исследование влияния низкоэнергетической механической обработки в шаровой мельнице на структуру, фазовый состав и параметры тонкой кристаллической структуры нестехиометрического порошка карбида титана, полученного восстановлением оксида титана углеродом и кальцием.

## Материалы и методы исследования

Для исследования был выбран порошок TiC составом: Ti – 15 объемн. % C, полученный карбидно-кальциевым восстановлением оксида титана. Порошок TiC подвергался механической обработке (МО) в сухом режиме в шаровой мельнице барабанного типа с корундовыми мелющими телами. Скорость вращения барабана составляла 40 об/мин. Время механической обработки изменяли от 5 до 100 часов. Исследование структуры порошков до и после механической обработки проводили с помощью растрового электронного микроскопа Philips SEM 515. Площадь удельной поверхности (SSA) определяли на приборе SORBI 4.1 (фирма МЕТА, г. Новосибирск) четырехточечным методом БЭТ с использованием низкотемпературной адсорбции азота. Насыпную плотность исходного порошка определяли методом воронки согласно международному стандарту ISO 3923-1: 2018. Фазовый состав и параметры тонкой кристаллической структуры порошковых материалов исследовали методом рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН (Россия) с фильтрованным  $Cu\ K\alpha$ -излучением в режиме сканирова-

ния  $2\theta$  от 30 до 145 град. Экспозиция на каждую точку обеспечивала статистическую точность не меньше 0,5 %. Дифракционные профили аппроксимировались функцией Лоренца. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по уравнению Шеррера [32] по первой линии рентгеновских профилей (111), а величину микродисторсии кристаллической решетки рассчитывали по формуле Стокса–Уилсона [33] по последней различимой линии рентгеновских профилей (511).

### Результаты и обсуждение

На рис. 1, а представлено РЭМ-изображение исходного порошка TiC. Видно, что исходный порошок TiC слабо агломерирован и состоит в основном из частиц неправильной формы. Наряду с частицами осколочной и губчатой формы, характерных для порошков, полученных методом восстановления, присутствуют и частицы порошка с формой, близкой к сферической. Порошки имеют широкое унимодальное распределение частиц по размерам: наряду с мелкими (до 2 мкм) частицами порошок содержит крупные, агломерированные частицы размером до 25 мкм, рис. 1, б.

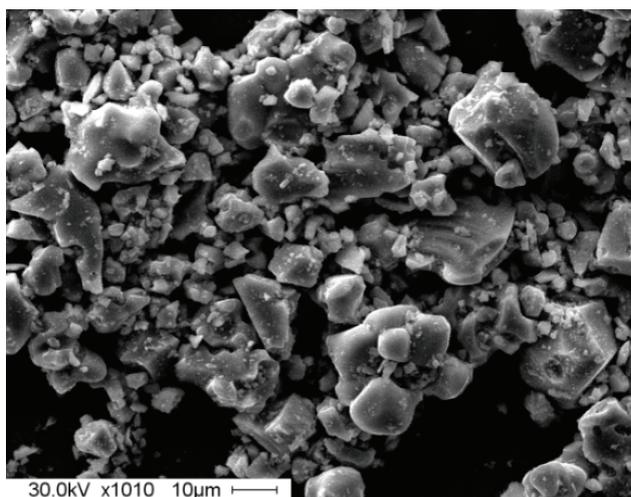
Средний размер частиц порошка, включая агломераты, рассчитанный методом [34], составляет 6 мкм, а средний размер кристалли-

тов, определенный по уширению рентгеновских рефлексов, – 55 нм. Удельная поверхность исходного порошка составила  $0,6 \text{ м}^2/\text{г}$ , а насыпная плотность  $0,1\rho_{\text{теор}}$ .

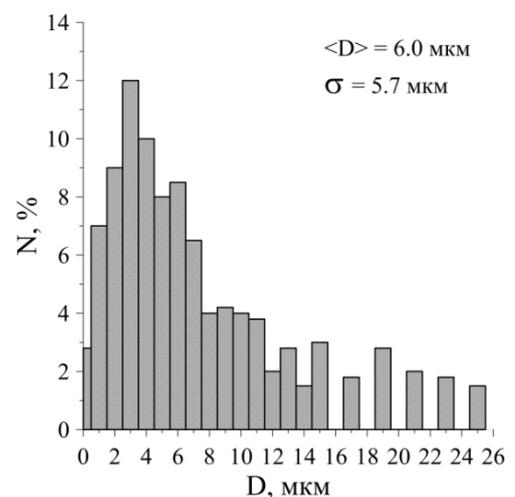
Зависимость площади удельной поверхности порошка карбида титана от времени механической обработки представлена на рис. 2. Видно, что исходный порошок имел невысокую удельную поверхность, а низкоэнергетическая обработка приводила к заметным изменениям площади удельной поверхности. С увеличением продолжительности такого воздействия происходил значительный рост площади удельной поверхности. Наиболее интенсивное увеличение площади удельной поверхности более чем в 5 раз, происходило до 50 часов механической обработки, и с дальнейшим увеличением времени МО зависимость выходила в насыщение. Удельная поверхность к 100 часам механической обработки составила  $3,4 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Расчет размера частиц порошка из значений удельной поверхности в предположении сферичности частиц показал (рис. 2), что их размер с увеличением времени механической обработки уменьшается с 2 мкм до 360 нм.

На изменение размера частиц порошка  $\text{TiC}_x$  при механической обработке могут оказывать влияние как параметры помола, так и изменение в стехиометрии. В частности, в работе [25] показано, что увеличение продолжительности по-



а



б

Рис. 1. РЭМ-изображение (а) и распределение частиц порошка по размерам (б) исходного порошка TiC

Fig. 1. SEM image (a) and particle size distribution (b) of the initial TiC powder

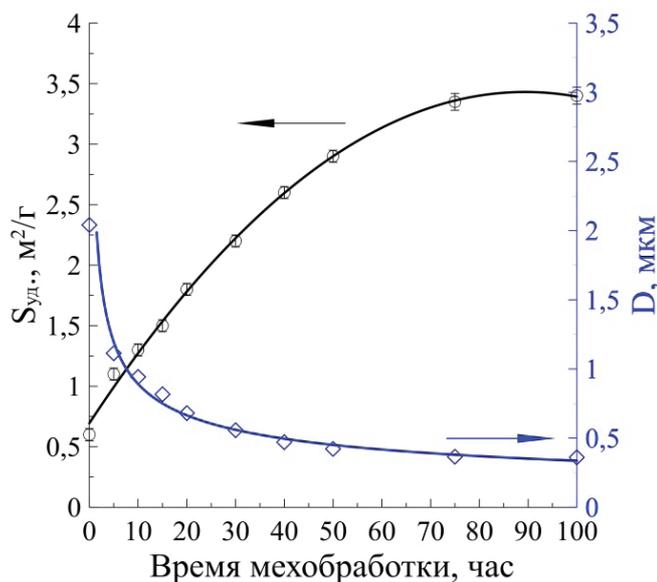


Рис. 2. Изменение удельной поверхности и рассчитанного из этих значений размера частиц порошка TiC в зависимости от продолжительности механической обработки

Fig. 2. Change in the specific surface area (SSA) and the TiC powder particle size calculated from these values vs. the mechanical treatment time

мола порошка  $\text{TiC}_x$  приводит к уменьшению размера частиц, а при одинаковых условиях помола размер частиц измельченного порошка зависит от относительного содержания неметалла  $x$ , т. е. от стехиометрии карбида  $\text{TiC}_x$  [23]. Об изменении стехиометрии карбида титана в процессе механической обработки можно судить на основании анализа рентгеновских дифрактограмм до и после обработки.

На рис. 3 приведены рентгеновские дифрактограммы исходного и механически обработанного при различных временах порошка. Дифракционные максимумы на всех дифрактограммах соответствуют кубической решетке  $\text{TiC}_x$  типа NaCl.

Пиков, принадлежащих другим фазам или продуктам помола от корундовых мелющих тел на рентгеновских дифрактограммах, не обнаружено. Параметр кристаллической решетки порошка в исходном состоянии соответствует составу  $\text{TiC}_{0.7}$ . Увеличение времени механической обработки порошка  $\text{TiC}_x$  не приводит к изменению фазового состава. Однако подробный анализ дифрактограмм показал, что в процессе механической обработки порошков их дифракционные картины меняются, дифракционные рефлексы разбиваются на две составляющие.

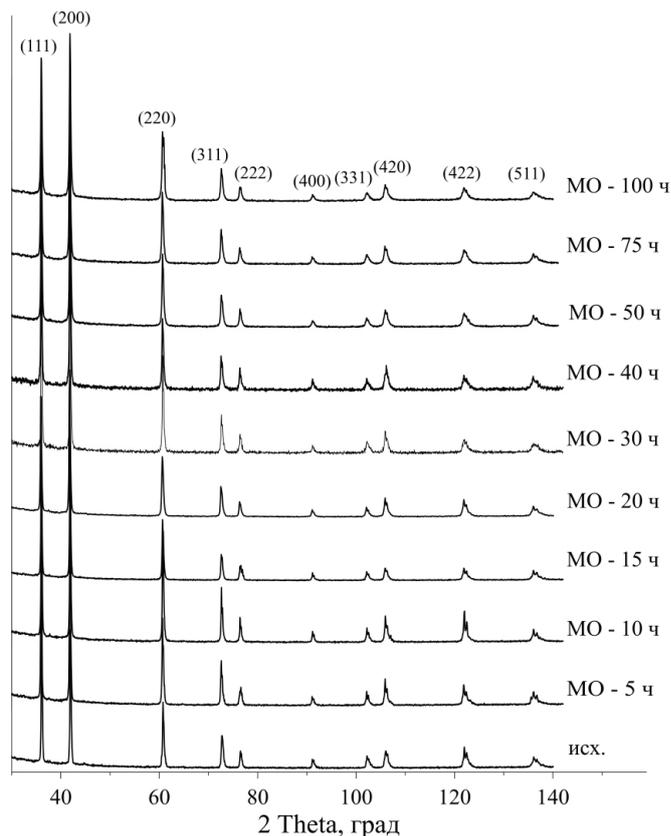


Рис. 3. Дифрактограммы порошка  $\text{TiC}_x$  в зависимости от времени механической обработки

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of  $\text{TiC}_x$  powder vs. mechanical treatment time

На рис. 4 показаны фрагменты дифрактограмм плоскостей (111) и (511) порошка в исходном состоянии и после механической обработки.

Все дифракционные профили порошка в исходном состоянии с высокой статистической точностью описываются одной функцией (рис. 4, а, б), а для порошков после механической обработки дифракционные профили разделяются на две составляющие (рис. 4, в, г). Такое разделение дифракционных рефлексов может указывать на различное содержание углерода ( $x$ ) в порошках  $\text{TiC}_x$  [35–37], сопровождающееся появлением точечных дефектов, таких как структурные вакансии, или с происходящими процессами упорядочения и разупорядочения. Влияние дефектности структуры на свойства нестехиометрических соединений весьма значительно [37]. Считается [37–39], что широкую область гомогенности от  $\text{TiC}_{0.48}$  до  $\text{TiC}_{1.00}$  имеет исключительно неупорядоченный  $\text{TiC}_x$ , и в нем при определенных условиях могут образовываться упорядоченные фазы типа  $\text{M}_2\text{C}$ ,  $\text{M}_3\text{C}_2$  и  $\text{M}_6\text{C}_5$  с кубической, триклинной или ромбиче-

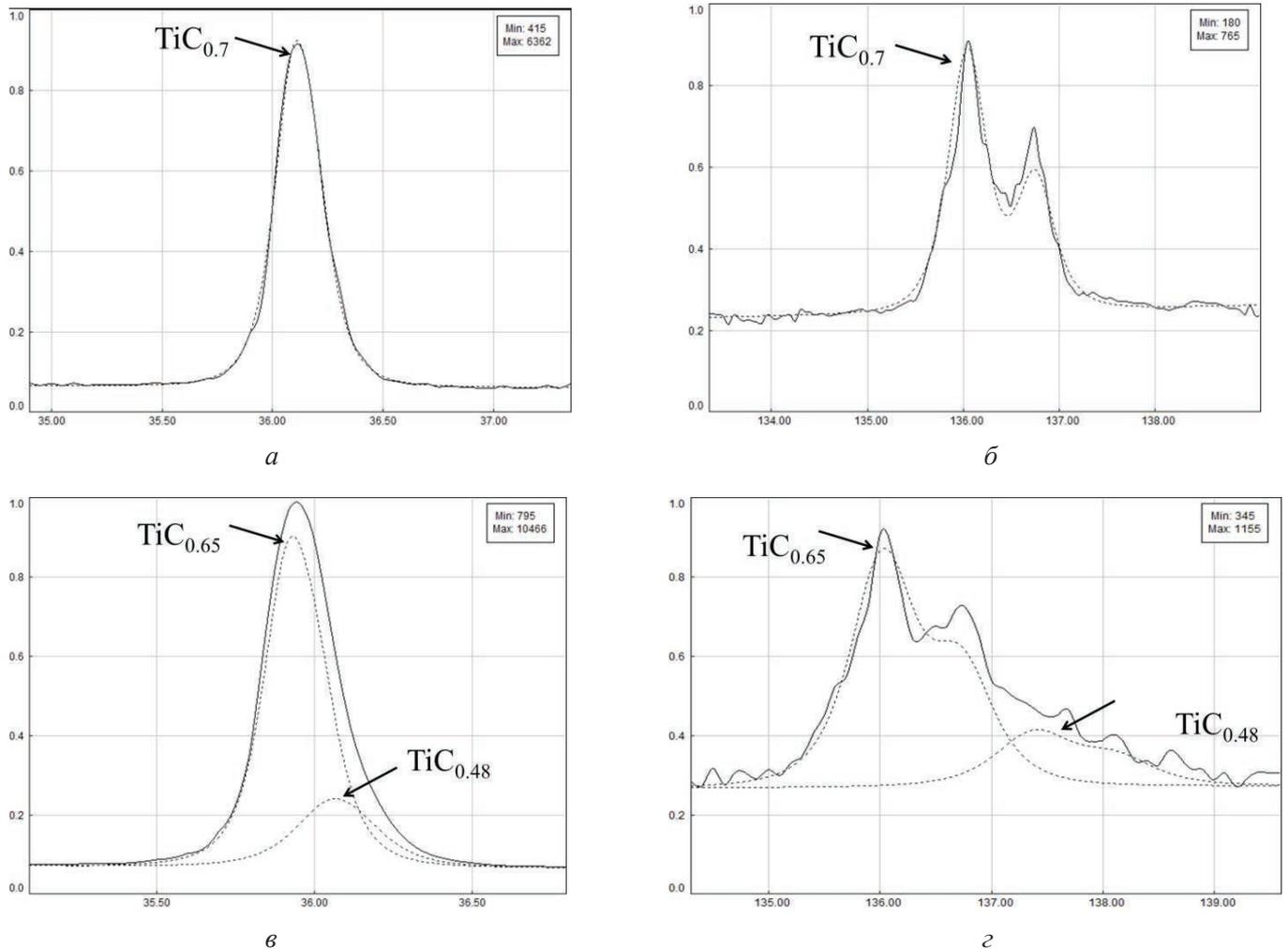


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм плоскостей (111) (а, в) и (511) (б, г) порошка в исходном состоянии (а, б) и после механической обработки (в, г)

Fig. 4. Fragments of X-ray diffraction patterns of planes (111) (а, в) and (511) (б, г) of the powder in the initial state (а, б) and after mechanical treatment (в, г)

ской решеткой. В нашем случае дифракционные рефлексы соответствуют составам  $TiC_{0,65}$  и  $TiC_{0,48}$ . Увеличение продолжительности механической обработки порошка  $TiC_x$  с 5 до 100 часов не приводит к изменению атомного соотношения углерода к титану в обеих фазах. На рис. 5 представлены зависимости размера ОКР (а) и микроискажений кристаллической решетки (б) от времени механической обработки для структурных составляющих порошка  $TiC_{0,65}$  и  $TiC_{0,48}$ .

Из рис. 5, а видно, что с увеличением времени механической обработки до 50 часов размер ОКР для  $TiC_{0,65}$  почти не меняется, а затем с дальнейшим увеличением времени МО до 100 часов уменьшается. Для  $TiC_{0,48}$  с увеличением времени МО до 20 часов сначала наблюдается резкое снижение размера ОКР с 55 до 35 нм, а с дальнейшим увеличением времени МО до 100

часов размер ОКР снижается незначительно. С увеличением времени механической обработки происходит сближение значений размеров ОКР для структурных составляющих порошка  $TiC_{0,65}$  и  $TiC_{0,48}$ , и при экстраполяции зависимостей размеров ОКР получено, что после обработки в течение 115 часов размер ОКР для  $TiC_{0,65}$  и  $TiC_{0,48}$  сравняется и составит около 30 нм. Иной ход кривых наблюдается для зависимостей микроискажений кристаллической решетки для структурных составляющих порошка  $TiC_{0,65}$  и  $TiC_{0,48}$  от времени механической обработки, рис. 5, б. Видно, что до 50 часов величины микроискажений кристаллической решетки  $TiC_{0,65}$  и  $TiC_{0,48}$  близки по значениям и практически не зависят от продолжительности воздействия при механической обработке. Дальнейшее увеличение времени обработки до

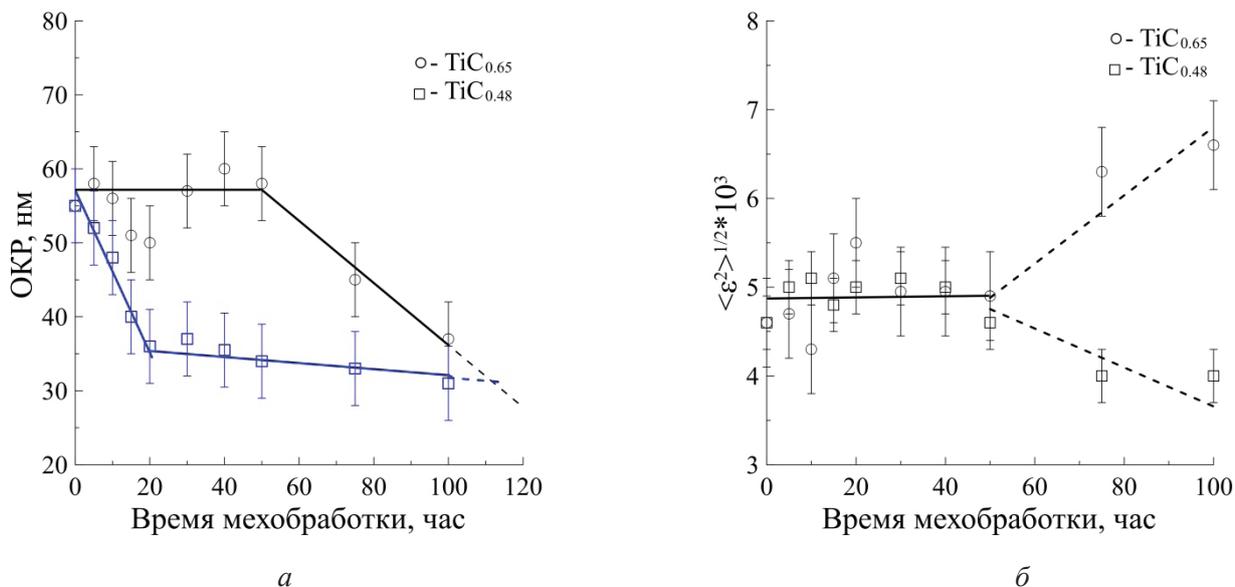


Рис. 5. Зависимость размера ОКР (а) и уровня микроискажений кристаллической решетки (б) от времени механической обработки для двух структурных состояний TiC<sub>0,65</sub> и TiC<sub>0,48</sub>  
 Fig. 5. CDD size (a) and crystal lattice microdistortions (b) vs. mechanical treatment time for two structural states TiC<sub>0,65</sub> and TiC<sub>0,48</sub>

100 часов приводит к росту микроискажений кристаллической решетки TiC<sub>0,65</sub> и уменьшению микроискажений кристаллической решетки TiC<sub>0,48</sub>.

Зависимость для величины микроискажений кристаллической решетки TiC<sub>0,65</sub> от продолжительности механической обработки хорошо коррелирует с зависимостью для размеров ОКР, т.е. уменьшение ОКР TiC<sub>0,65</sub> после 50 часов механической обработки сопровождалось ростом микроискажений кристаллической решетки. Вероятно, в процессе механической обработки происходила активация частиц карбида титана за счет накопления микроповреждений.

Зависимости отношения пиковых интенсивностей структурных составляющих порошка TiC<sub>0,65</sub> и TiC<sub>0,48</sub> от времени механической активации, рассчитанные для рефлексов (111) и (511), показаны на рис. 6.

Видно, что отношение пиковых интенсивностей для рефлекса (111) не изменяется до 50 часов механической обработки, а затем наблюдается эффект влияния механической обработки, отношение пиковых интенсивностей для рефлекса (111) резко возрастает с увеличением времени механической обработки до 100 часов. Расчет отношения пиковых интенсивностей для рефлекса (511) показал, что при увеличении времени механической обработки соотношение

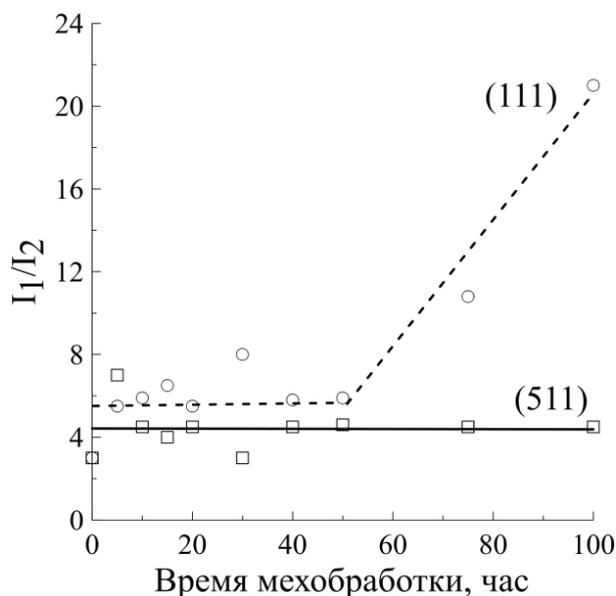


Рис. 6. Отношение пиковых интенсивностей TiC<sub>0,65</sub> и TiC<sub>0,48</sub> в зависимости от времени механической обработки для пиков (111) и (511)  
 Fig. 6. Ratio of peak intensities of TiC<sub>0,65</sub> and TiC<sub>0,48</sub> depending on the time of mechanical treatment for peaks (111) and (511)

пиков не изменяется. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами работы [25], где представлены подобные зависимости изменения в ОКР и микродисторсии кристаллической решетки, но при высокоэнергетической обработке. Обработка в течение длительного

времени приводила не только к измельчению порошка, но и к сильному искажению кристаллической решетки и увеличению количества дефектов.

### Выводы

Установлено, что с увеличением продолжительности механической обработки в шаровой мельнице нестехиометрического порошка карбида титана  $TiC$  площадь удельной поверхности порошка увеличивается с 0,6 до 3,4 м<sup>2</sup>/г, а рассчитанный из нее средний размер частиц уменьшается с 2 до 0,36 мкм.

Показано, что в исходном состоянии порошок соответствует составу  $TiC_{0,7}$ , а после механической обработки частицы нестехиометрического карбида титана состоят из двух структурных составляющих с различным атомным отношением углерода к титану:  $TiC_{0,65}$  и  $TiC_{0,48}$ .

Механическая обработка порошка карбида титана приводит к уменьшению микронапряжений кристаллической решетки  $TiC_x$  и размеров ОКР с 55 до 30 нм для фазы  $TiC_{0,48}$ . А для фазы  $TiC_{0,65}$  с увеличением продолжительности механической обработки, так же как и для  $TiC_{0,48}$ , размер ОКР понижается, а уровень микроискажений кристаллической решетки растет. Это свидетельствует о том, что в процессе механической обработки происходит не только измельчение частиц порошка, но и увеличение их дефектности.

### Список литературы

1. Ortner H.M., Etmayer P., Kolaska H. The history of the technological progress of hardmetals // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Vol. 44. – P. 148–159. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.07.014.
2. Li Y.-L., Takamasa I. Incongruent vaporization of titanium carbide in thermal plasma // Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Vol. 345, iss. 1–2. – P. 301–308. – DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00506-3.
3. Lee D.W., Alexandrovskii S.V., Kim B.K. Novel synthesis of substoichiometric ultrafine titanium carbide // Materials Letters. – 2004. – Vol. 58, iss. 9. – P. 1471–1474. – DOI: 10.1016/j.matlet.2003.10.011.
4. Synthesis of titanium carbide from a composite of  $TiO_2$ , nanoparticles/methyl cellulose by carbothermal reduction / Y. Gotoh, K. Fujimura, M. Koike, Y. Ohkoshi, M. Nagura, K. Akamatsu, S. Deki // Materials Research

Bulletin. – 2001. – Vol. 36, iss. 13–14. – P. 2263–2275. – DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00713-9.

5. Formation of  $TiN$ ,  $TiC$  and  $TiCN$  by metal plasma immersion ion implantation and deposition / P. Huber, D. Manova, S. Mandl, B. Rauschenbach // Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 174–175. – P. 1243–1247. – DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00458-4.

6. Lenggauer W. Transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides // Handbook of ceramic hard materials / ed. by R. Riedel. – Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000. – Ch. 7. – P. 238–241. – DOI: 10.1002/9783527618217.ch7.

7. Protein adsorption and platelet attachment and activation, on  $TiN$ ,  $TiC$ , and DLC coatings on titanium for cardiovascular applications / M.I. Jones, I.R. McColl, D.M. Grant, K.G. Parker, T.L. Parker // Journal of Biomedical Materials Research. – 2000. – Vol. 52, iss. 2. – P. 413–421. – DOI: 10.1002/1097-4636(200011)52:23.0.CO;2-U.

8. Экспериментальная оценка биосовместимости нового СВС-материала на основе карбида титана со сквозной пористостью на культурах мезенхимальных стволовых клеток костного мозга человека / И.М. Байриков, А.П. Амосов, О.В. Тюмина и др. // Вопросы челюстнолицевой, пластической хирургии, имплантологии и клинической стоматологии. – 2011. – № 1–2. – С. 23–27.

9. Application of the powder of porous titanium carbide ceramics to a reusable adsorbent for environmental pollutants / H. Moriwaki, S. Kitajima, K. Shirai, K. Kiguchi, O. Yamada // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 185, iss. 2–3. – P. 725–731. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.079.

10. Carbide-derived carbons: effect of pore size on hydrogen uptake and heat of adsorption / G. Youshin, R. Dash, J. Jagiello, J.E. Fisher, Y. Gogotsi // Advanced Functional Materials. – 2006. – Vol. 16. – P. 2288–2293. – DOI: 10.1002/adfm.200500830.

11. Role of mechanical activation in SHS synthesis of  $TiC$  / F. Magnalia, U. Anselmi-Tamburini, C. Deidda, F. Delogu, G. Cocco, Z.A. Munir // Journal of Materials Science. – 2004. – Vol. 39. – P. 5227–5230. – DOI: 10.1023/B:JMASC.0000039215.28545.2f.

12. Crystal growth of  $TiC$  grains during SHS reactions / B. Cochepina, V. Gauthiera, D. Vrelb, S. Dubois // Journal of Crystal Growth. – 2007. – Vol. 304. – P. 481–486. – DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.02.018.

13. Tong L., Reddy R.G. Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma // Scripta Materialia. – 2005. – Vol. 52, iss. 12. – P. 1253–1258. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.02.033.

14. Dewan M.A.R., Zhang G., Ostrovski O. Carbothermal reduction of titania in different

gas atmospheres // Metallurgical and Materials Transactions: B. – 2009. – Vol. 40. – P. 62–69. – DOI: 10.1007/s11663-008-9205-z.

15. *Woo Y., Kang H., Kim D.J.* Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO<sub>2</sub> // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – Vol. 27, iss. 2–3. – P. 719–722. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.090.

16. *Grove D.E., Gupta U., Castleman A.W.* Effect of carbon concentration on changing the morphology of titanium carbide nanoparticles from cubic to cubooctahedron // ACS Nano. – 2010. – Vol. 4. – P. 49–54. – DOI: 10.1021/nn901041.

17. *Preiss H., Berger L.M., Schultze D.* Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors // Journal of the European Ceramic Society. – 1999. – Vol. 19, iss. 2. – P. 195–206. – DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00190-3.

18. Preparation of titanium carbide powders by sol-gel and microwave carbothermal reduction methods at low temperature / H. Zhang, F. Li, Q. Jia, G. Ye // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2008. – Vol. 46. – P. 217–222. – DOI: 10.1007/s10971-008-1697-0.

19. A simple method of synthesis and surface purification of titanium carbide powder / S. Dyjak, M. Norek, M. Polański, S. Cudziło, J. Bystrzycki // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2013. – Vol. 38. – P. 87–91. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.01.004.

20. *Fu Z., Koc R.* Pressureless sintering of submicron titanium carbide powders // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, iss. 18. – P. 17233–17237. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.050.

21. *Tong L., Reddy R.G.* Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma // Scripta Materialia. – 2005. – Vol. 52, iss. 12. – P. 1253–1258. – DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.02.033.

22. Preparation of titanium carbide powders by carbothermal reduction of titania/charcoal at vacuum condition / W. Sen, H. Sun, B. Yang, B. Xu, W. Ma, D. Liu, Y. Dai // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2010. – Vol. 28, iss. 5. – P. 628–632. – DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.06.005.

23. Фазовые превращения беспорядок-порядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана / В.Н. Липатников, А. Коттар, Л.В. Зуева, А.И. Гусев // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 7. – С. 1332–1340.

24. *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П.* Карбид титана: получение, свойства, применение. – М.: Металлургия, 1987. – 215 с.

25. *Kurlov A.S., Gusev A.I.* High-energy milling of nonstoichiometric carbides: effect of nonstoichiometry

on particle size of nanopowders // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 582. – P. 108–118. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.008.

26. *Горбачева Т.Б.* Рентгенография твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1985. – 205 с.

27. Effect of mechanical treatment on properties of Si-Al-O zeolites / A.Y. Buzimov, W. Eckl, L.A. Gömze, I. Kocserha, E. Kurovics, A.S. Kulkov, S.N. Kulkov // Épitóanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials. – 2018. – Vol. 70, iss. 1. – P. 23–26. – DOI: 10.14382/epitoanyag-jsbcm.2018.5.

28. Peculiarities of the formation of high-defect states in mechanocomposites and powders of niobium and aluminum under severe deformation in planetary ball mills / I.A. Ditenberg, A.N. Tyumentsev, K.I. Denisov, M.A. Korchagin // Physical Mesomechanics. – 2013. – Vol. 16. – P. 84–92. – DOI: 10.1134/S1029959913010098.

29. *Абдульменова Е.В., Кульков С.Н.* Влияние механической активации порошка ВК-8 на свойства спеченных твердых сплавов // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2021. – Т. 23, № 1. – С. 68–78. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.1-68-78.

30. *Boldyrev V.V.* Mechanochemistry and mechanical activation of solids // Russian Chemical Reviews. – 2006. – Vol. 75, iss. 3. – P. 177–189. – DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205.

31. *Urakaev F.K., Boldyrev V.V.* Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices // Powder Technology. – 2000. – Vol. 107, iss. 1–2. – P. 93–107. – DOI: 10.1016/S0032-5910(99)00175-8.

32. *Scherrer P.* Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen // Kolloidchemie Ein Lehrbuch. – Berlin; Heidelberg: Springer, 1912. – P. 387–409. – DOI: 10.1007/978-3-662-33915-2\_7.

33. *Stokes A.R., Wilson A.J.C.* The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates // Proceedings of the Physical Society. – 1944. – Vol. 56 (3). – P. 174–181. – DOI: 10.1088/0959-5309/56/3/303.

34. *Салтыков С.А.* Стереометрическая металлография. – М.: Металлургия, 1970. – 376 с.

35. High-energy ball-milling combined with annealing of TiC powders and its influence on the microstructure and mechanical properties of the TiC-based cermets / H. Xiong, Z. Li, X. Gan, L. Chai, K. Zhou // Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Vol. 694. – P. 33–40. – DOI: 10.1016/j.msea.2017.03.092.

36. *Xiong H., Li Z., Zhou K.* TiC whisker reinforced ultra-fine TiC-based cermets: microstructure and mechanical properties // Ceramics International. –

2016. – Vol. 42, iss. 6. – P. 6858–6867. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.069.

37. Влияние механической обработки на структуру и свойства порошка нестехиометрического карбида титана / М.В. Григорьев, Л.М. Молчунова, С.П. Буякова, С.Н. Кульков // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 7-2. – С. 206–210.

38. Ремпель А.А. Эффекты атомно-вакансионного упорядочения в нестехиометрических карбидах //

Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166, № 1. – С. 32–62.

39. Гусев А.И. Превращение беспорядок-порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях // Успехи физических наук. – 2000. – Т. 170, № 1. – С. 3–40.

40. Гусев А.И. Нестехиометрия и сверхструктуры // Успехи физических наук. – 2014. – Т. 184, № 9. – С. 905–945.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2021 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)



Obrabotka metallov -

Metal Working and Material Science

Journal homepage: [http://journals.nstu.ru/obrabotka\\_metallov](http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov)



## Low energy mechanical treatment of non-stoichiometric titanium carbide powder

Tatyana Sablina<sup>1, a, \*</sup>, Irina Sevostyanova<sup>1, 2, b</sup>

<sup>1</sup> Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, 2/4 pr. Akademicheskii, Tomsk, 634055, Russian Federation

<sup>2</sup> National Research Tomsk State University, 36 Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russian Federation

<sup>a</sup>  <https://orcid.org/0000-0002-5941-5732>,  [sabtat@ispms.ru](mailto:sabtat@ispms.ru), <sup>b</sup>  <https://orcid.org/0000-0001-6706-6512>,  [sevir@ispms.ru](mailto:sevir@ispms.ru)

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received: 06 May 2021

Revised: 24 May 2021

Accepted: 30 July 2021

Available online: 15 September 2021

#### Keywords:

Titanium carbide

Non-stoichiometry

Phase composition

Crystal lattice

Mechanical treatment

#### Funding

The results were obtained in the framework of the Integrated Project “Establishment of import-substituting high-tech full-cycle production of complex-shaped indexable carbide cutting inserts for priority industries” (Agreement No. 075-11-2019-036 dated November 27, 2019) implemented by the ISPMS SB RAS at the financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation as part of Decree of the Government of the Russian Federation No. 218 dated April 09, 2010.

#### Acknowledgements

The authors of the paper express their acknowledgement to the researcher with Abdulmenova E. for help in mechanical treatment of the powder and Professor S.N. Kulkov for a constructive discussion of the results obtained. Research were conducted at core facility “Structure, mechanical and physical properties of materials”.

### ABSTRACT

**Introduction.** The practical significance of non-stoichiometric titanium carbides  $TiC_x$  in various fields of technology and in medicine is expanding. In this regard, it is important to investigate both methods of obtaining titanium carbide powder and its properties in a wide range of stoichiometry. One of the effective ways to influence the physical and mechanical properties of powder systems is its mechanical treatment. Under shock-shear action, which is realized during processing in a ball mill, mechanical energy is transferred to the powder system, as a result of which it is ground, centers with increased activity on newly formed surfaces are formed; phase transformations, crystal lattice deformation, amorphization, formation of defects, etc. are possible. **The aim of this work** is to study the effect of low-energy mechanical treatment in a ball mill on the structure, phase composition and parameters of the fine crystal structure of non-stoichiometric titanium carbide powder obtained by reduction of titanium oxide with carbon and calcium. **Materials and methods.** Powder of titanium carbide  $TiC$ , obtained by calcium carbonization of titanium oxide was investigated. The powder was treated in a drum type ball mill. The structure of the powders before and after treatment was studied using the Philips SEM 515 scanning electron microscope. The specific surface area was determined by the BET method. The phase composition and parameters of the fine crystal structure of powder materials were investigated by X-ray analyzes. **Results and discussion.** It was established that an increase of the time of mechanical treatment in a ball mill of a non-stoichiometric titanium carbide powder  $TiC_{0.7}$  leads to an increase in the specific surface area of the powder from 0.6 to 3.4  $m^2/g$ , and the average particle size calculated from it decreases from 2  $\mu m$  to 360 nm. It is shown that in the process of treatment of the non-stoichiometric titanium carbide  $TiC_{0.7}$  powder, its structural phase state changes. Powder particles consist of two structural components with different atomic ratio of carbon to titanium:  $TiC_{0.65}$  and  $TiC_{0.48}$ . Mechanical treatment of titanium carbide powder leads to a decrease in the microstresses of the  $TiC_4$  crystal lattice and the size of coherently diffracting domains (CDD) from 55 to 30 nm for the  $TiC_{0.48}$  phase. For the  $TiC_{0.65}$  phase, with an increase in the duration of mechanical treatment, as well as for  $TiC_{0.48}$ , the size of CDD decreases, and the level of microdistortions of the crystal lattice increases. This indicates that in the process of mechanical treatment, not only the grinding of powder particles occurs, but also an increase in its defects.

**For citation:** Sablina T.Yu., Sevostyanova I.N. Low energy mechanical treatment of non-stoichiometric titanium carbide powder. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2021, vol. 23, no. 3, pp. 112–123. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.3-112-123. (In Russian).

#### \* Corresponding author

Sablina Tatyana Yu., Ph.D. (Engineering)

Institute of Strength Physics and Materials Science  
 of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
 2/4 pr. Akademicheskii,  
 634055, Tomsk, Russian Federation

Tel.: 8 (3822) 286-988, e-mail: [sabtat@ispms.ru](mailto:sabtat@ispms.ru)

## References

1. Ortner H.M., Etmayer P., Kolaska H. The history of the technological progress of hardmetals, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2014, vol. 44, pp. 148–159. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.07.014.
2. Li Y.-L., Takamasa I. Incongruent vaporization of titanium carbide in thermal plasma. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, vol. 345, iss. 1–2, pp. 301–308. DOI: 10.1016/S0921-5093(02)00506-3.
3. Lee D.W., Alexandrovskii S.V., Kim B.K. Novel synthesis of substoichiometric ultrafine titanium carbide. *Materials Letters*, 2004, vol. 58, iss. 9, pp. 1471–1474. DOI: 10.1016/j.matlet.2003.10.011.
4. Yasuo G., Kensaku F., Mikio K., Yutaka O., Masanobu N., Kensuke A., Deki S. Synthesis of titanium carbide from a composite of TiO<sub>2</sub>, nanoparticles methyl cellulose by carbothermal reduction. *Materials Research Bulletin*, 2001, vol. 36, iss. 13–14, pp. 2263–2275. DOI: 10.1016/S0025-5408(01)00713-9.
5. Huber P., Manova D., Mandl S., Rauschenbach B. Formation of TiN, TiC and TiCN by metal plasma immersion ion implantation and deposition. *Surface and Coatings Technology*, 2003, vol. 174–175, pp. 1243–1247. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00458-4.
6. Lengauer W. Transition metal carbides, nitrides, and carbonitrides. *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Ed. by R. Riedel. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000, ch. 7, pp. 238–241. DOI: 10.1002 / 9783527618217.ch7.
7. Jones M.I., McColl I.R., Grant D.M., Parker K.G., Parker T.L. Protein adsorption and platelet attachment and activation, on TiN, TiC, and DLC coatings on titanium for cardiovascular applications. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, vol. 52, iss. 2, pp. 413–421. DOI: 10.1002/1097-4636(200011)52:23.0.CO;2-U.
8. Bairikov I.M., Amosov A.P., Tyumina O.V., et al. Eksperimental'naya otsenka biosovmestivosti novogo SVS-materiala na osnove karbida titana so skvoznoi poristost'yu na kul'turakh mezenkhimal'nykh stvolovykh kletok kostnogo mozga cheloveka [Experimental assessment of biocompatibility of a new SHS-material based on titanium carbide with through porosity on cultures of human bone marrow mesenchymal stem cells]. *Voprosy chelyustnolitsevoi, plasticheskoi khirurgii, implantologii i klinicheskoi stomatologii = Maxillofacial, plastic surgery, implantology and clinical dentistry issues*, 2011, no. 1–2, pp. 23–27.
9. Moriwaki H., Kitajima S., Shirai K., Kiguchi K., Yamada O. Application of the powder of porous titanium carbide ceramics to a reusable adsorbent for environmental pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 185, iss. 2–3, pp. 725–731. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.079.
10. Youshin G., Dash R., Jagiello J., Fisher J.E., Gogotsi Y. Carbide-derived carbons: effect of pore size on hydrogen uptake and heat of adsorption. *Advanced Functional Materials*, 2006, vol. 16, pp. 2288–2293. DOI: 10.1002/adfm.200500830.
11. Magnalia F., Anselmi-Tamburini U., Deidda C., Delogu F., Cocco G., Munir Z.A. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC. *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, pp. 5227–5230. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000039215.28545.2f.
12. Cochepina B., Gauthiera V., Vrelb D., Dubois S. Crystal growth of TiC grains during SHS reactions. *Journal of Crystal Growth*, 2007, vol. 304, pp. 481–486. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.02.018.
13. Tong L., Reddy R.G. Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma. *Scripta Materialia*, 2005, vol. 52, iss. 12, pp. 1253–1258. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.02.033.
14. Dewan M.A.R., Zhang G., Ostrovski O. Carbothermal reduction of titania in different gas atmospheres. *Metallurgical and Materials Transactions: B*, 2009, vol. 40, pp. 62–69. DOI: 10.1007/s11663-008-9205-z.
15. Woo Y., Kang H., Kim D.J. Formation of TiC particle during carbothermal reduction of TiO<sub>2</sub>. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, vol. 27, iss. 2–3, pp. 719–722. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.090.
16. Grove D.E., Gupta U., Castleman A.W. Effect of carbon concentration on changing the morphology of titanium carbide nanoparticles from cubic to cuboctahedron. *ACS Nano*, 2010, vol. 4, pp. 49–54. DOI: 10.1021/nn901041.
17. Preiss H., Berger L.M., Schultze D. Studies on the carbothermal preparation of titanium carbide from different gel precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 1999, vol. 19, iss. 2, pp. 195–206. DOI: 10.1016/S0955-2219(98)00190-3.
18. Zhang H., Li F., Jia Q., Ye G. Preparation of titanium carbide powders by sol–gel and microwave carbothermal reduction methods at low temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2008, vol. 46, pp. 217–222. DOI: 10.1007/s10971-008-1697-0.
19. Dyjak S., Norek M., Polański M., Cudziło S., Bystrzycki J. A simple method of synthesis and surface purification of titanium carbide powder. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2013, vol. 38, pp. 87–91. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2013.01.004.
20. Fu Z., Koc R. Pressureless sintering of submicron titanium carbide powders. *Ceramics International*, 2017, vol. 43, iss. 18, pp. 17233–17237. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.09.050.
21. Tong L., Reddy R.G. Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma. *Scripta Materialia*, 2005, vol. 52, iss. 12, pp. 1253–1258. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2005.02.033.

22. Sen W., Sun H., Yang B., Xu B., Ma W., Liu D., Dai Y. Preparation of titanium carbide powders by carbothermal reduction of titania/charcoal at vacuum condition. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2010, vol. 28, iss. 5, pp. 628–632. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2010.06.005.
23. Lipatnikov V.N., Kottar A., Zueva L.V., Gusev A.I. Fazovye prevrashcheniya besporyadok-poryadok i elektrosoprotivlenie nestekhiometricheskogo karbida titana [Disorder-order phase transformations and electrical resistivity of nonstoichiometric titanium carbide]. *Fizika tverdogo tela = Physics of the Solid State*, 1998, vol. 40, no. 7, pp. 1332–1340. (In Russian).
24. Kiparisov S.S., Levinskii Yu.V., Petrov A.P. *Karbid titana: poluchenie, svoistva, primenenie* [Titanium carbide: preparation, properties, application]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987. 215 p.
25. Kurlov A.S., Gusev A.I. High-energy milling of nonstoichiometric carbides: effect of nonstoichiometry on particle size of nanopowders. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, vol. 582, pp. 108–118. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.08.008.
26. Gorbacheva T.B. *Rentgenografiya tverdykh splavov* [X-ray of hard alloys]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. 205 p.
27. Buzimov A.Y., Eckl W., Gömze L.A., Kocserha I., Kurovics E., Kulkov A.S., Kulkov S.N. Effect of mechanical treatment on properties of Si-Al-O zeolites. *Építőanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*, 2018, vol. 70, iss. 1, pp. 23–26. DOI: 10.14382/epitoanyag-jsbcm.2018.5.
28. Ditenberg I.A., Tyumentsev A.N., Denisov K.I., Korchagin M.A. Peculiarities of the formation of high-defect states in mechanocomposites and powders of niobium and aluminum under severe deformation in planetary ball mills. *Physical Mesomechanics*, 2013, vol. 16, pp. 84–92. DOI: 10.1134/S1029959913010098.
29. Abdulmenova E.V., Kulkov S.N. Effect of mechanical activation of WC-based powder on the properties of sintered alloys. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2021, vol. 23, no. 1, pp. 68–78. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.1-68-78.
30. Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian chemical reviews*, 2006, vol. 75, iss. 3, pp. 177–189. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205.
31. Urakaev F.K., Boldyrev V.V. Mechanism and kinetics of mechanochemical processes in comminuting devices. *Powder Technology*, 2000, vol. 107, iss. 1–2, pp. 93–107. DOI: 10.1016/s0032-5910(99)00175-8.
32. Scherrer P. Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. Berlin, Heidelberg, Springer, 1912, pp. 387–409. DOI: 10.1007/978-3-662-33915-2\_7.
33. Stokes A.R., Wilson A.J.C. The diffraction of X-rays by distorted crystal aggregates. *Proceedings of the Physical Society*, 1944, vol. 56 (3), pp. 174–181. DOI: 10.1088/0959-5309/56/3/303.
34. Saltykov S.A. *Stereometricheskaya metallografiya* [Stereometric metallography]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1970. 376 p.
35. Xiong H., Li Z., Gan X., Chai L., Zhou K. High-energy ball-milling combined with annealing of TiC powders and its influence on the microstructure and mechanical properties of the TiC-based cermets. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, vol. 694, pp. 33–40. DOI: 10.1016/j.msea.2017.03.092.
36. Xiong H., Li Z., Zhou K. TiC whisker reinforced ultra-fine TiC-based cermets: microstructure and mechanical properties. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, iss. 6, pp. 6858–6867. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.01.069.
37. Grigor'ev M.V., Molchunova L.M., Buyakova S.P., Kul'kov S.N. Vliyanie mekhanicheskoi obrabotki na strukturu i svoistva poroshka nestekhiometricheskogo karbida titana [Influence of the mechanical processing on the structure and properties of the nonstoichiometric titanium carbide powder]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Fizika = Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 7-2, pp. 206–210.
38. Rempel A.A. Effekty atomno-vakansionnogo uporyadocheniya v nestekhiometricheskikh karbidakh [Atomic and vacancy ordering in nonstoichiometric carbides]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physics-Uspekhi*, 1996, vol. 166, no. 1, pp. 32–62. (In Russian).
39. Gusev A.I. Prevrashchenie besporyadok-poryadok i fazovye ravnovesiya v sil'no nestekhiometricheskikh soedineniyakh [Order–disorder transformations and phase equilibria in strongly nonstoichiometric compounds]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physics-Uspekhi*, 2000, vol. 170, no. 1, pp. 3–40. (In Russian).
40. Gusev A.I. Nestekhiometriya i sverkhstruktury [Nonstoichiometry and superstructures]. *Uspekhi fizicheskikh nauk = Physics-Uspekhi*, 2014, vol. 184, no. 9, pp. 905–945.

## Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.