

УДК: 672.11, 539.3

DOI: 10.30838/J.BPSACEA.2312.281221.75.817

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДЕФОРМАЦІЙНОЇ ТА ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ НА ФАЗОВИЙ СКЛАД СТАЛІ

ФІЛОНЕНКО Н. Ю.¹, канд. фіз.-мат. наук, с. н. с., доц.,

БАБАЧЕНКО О. І.^{2*}, докт. техн. наук, с. н. с.,

КОНОНЕНКО Г. А.³, докт. техн. наук, с. н. с.

¹ Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, пл. акад. Стародубова, 1, Дніпро, 49107, Україна, Дніпровський державний медичний університет, вул. Володимира Вернадського, 9, Дніпро, 49044, Україна, тел. +38 (056) 790-05-14, e-mail: office.isi@nas.gov.ua; ORCID ID: 0000-0003-1219-348X

^{2*} Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, пл. акад. Стародубова, 1, Дніпро, 49107, Україна, тел. +38 (056) 790-05-14, e-mail: office.isi@nas.gov.ua; ORCID ID: 0000-0003-4710-0343

³ Інститут чорної металургії ім. З. І. Некрасова НАН України, пл. акад. Стародубова, 1, Дніпро, 49107, Україна, тел. +38 (056) 790-05-14, e-mail: office.isi@nas.gov.ua; ORCID ID: 0000-0001-7446-4105

Анотація. В даній роботі проведений аналіз фазового складу сталі, додатково легованої алюмінієм, азотом, титаном після кристалізації, деформаційної та термічної обробки. **Мета роботи:** визначити фазовий склад сталі, додатково легованої алюмінієм, азотом, титаном; послідовність утворення фаз при кристалізації; морфологію багаточастичастих включень. **Методи.** Для визначення структурного стану сплавів використовували мікроструктурний, мікрорентгеноспектральний та рентгенофазовий аналізи. **Результати.** Показано, що при додатковому легуванні після кристалізації відбувається утворення багаточастичастих включень, оксидів, нітридів та карбонітридів. Показано, що при кристалізації сталі відбувається утворення з розплаву багаточастичастих включень, в центрі яких розташований метастабільний оксид $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, що був оточений нітридом $(Ti, Fe)N$. **Висновки.** Після подальшого нагріву сталі до температури (1533 ± 10) К та гарячої пластичної деформації зі ступенем 50 % (ГПД) оксид $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, як структурна складова в сталі не був виявлений. В центрі багаточастичастих включень спостерігали фазу $(Ti, Al)N$, яка була оточена нітридом титану $(Ti, Fe)N$. Після нагріву і витримки за (1533 ± 10) К, спостерігали окремі включення нітриду титану TiN , $(Ti, Fe)N$.

Ключові слова: сталь; додатково легована титаном; алюмінієм; азотом; багаточастичасті включення; оксиди алюмінію; нітриди титану

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF DEFORMATION AND HEAT TREATMENT OF STEEL ON THE PHASE COMPOSITION OF STEEL

FILONENKO N. Yu.¹, Cand. Sc. (Phys.-Math.), Sen. Res., Assoc. Prof.,

BABACHENKO O. I.^{2*}, Doct. Sc. (Tech.), Sen. Res.,

KONONENKO H. A.³, Doct. Sc. (Tech.), Sen. Res.

¹ Z.I. Nekrasov Iron and Steel Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Ak. Starodubova Sq., Dnipro, 49107, Ukraine; Dnipro State Medical University, 9, Vernadskyi St., Dnipro, 49044, Ukraine, tel. +38 (056) 790-05-14, e-mail: office.isi@nas.gov.ua; ORCID ID: 0000-0003-1219-348X

^{2*} Z.I. Nekrasov Iron and Steel Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Ak. Starodubov Sq., Dnipro, 49107, Ukraine, tel. +38 (056) 790-05-14, e-mail: office.isi@nas.gov.ua; ORCID ID: 0000-0003-4710-0343

³ Z.I. Nekrasov Iron and Steel Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, 1, Ak. Starodubov Sq., Dnipro, 49107, Ukraine, tel. +38 (056) 790-05-14, e-mail: office.isi@nas.gov.ua; ORCID ID: 0000-0001-7446-4105

Abstract. In this paper, the phase composition of steel alloyed additionally with aluminum, nitrogen, titanium after deformation and heat treatment of steel is analyzed. **The purpose of this work** is to determine the phase composition of steel alloyed additionally with aluminum, nitrogen, titanium, the phase forming sequence during crystallization, morphology of multilayer inclusions. **Research methods:** Microstructural, X-ray microanalysis and X-ray diffraction analyses are used to determine the structural state of alloys. **Research results:** It is shown that during additional doping after crystallization the formation of multilayer inclusions, oxides, nitrides and carbonitrides occurs. It is testified that during the crystallization of steel the multiphase inclusions, in the center of which there is a metastable oxide $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ surrounded by nitride $(Ti, Fe)N$, are formed from the melt. After further heating of the steel to a temperature of (1533 ± 10) K and hot plastic deformation with a degree of 50 % (HPD), the oxide $(Al, Ti)_2(O, N)_3$ is not

revealed in the steel as a structural component. In the center of the multilayer inclusions the phase (Ti, Al) N surrounded by titanium nitride (Ti, Fe) N is observed. After heating and exposure at $(1\ 123\pm 10)$ K, individual inclusions of titanium nitride TiN, (Ti, Fe) N are observed.

Keywords: *steel; alloyed additionally with aluminum; nitrogen; microalloying; multilayer inclusions; aluminum oxides; titanium nitrides*

Вступ. Відомо, що комплексне легування вітчизняних сталей сприяє отриманню сталей з високим комплексом механічних властивостей [1–3]. Велике значення має послідовність формування структурних складових на механічні властивості сплавів та сталей. Як відомо, додаткове легування сталей титаном та азотом призводить до формування нітридів та карбонітридів титану [4].

Нітрид титану (TiN) і карбід титану (TiC) є надзвичайно твердими матеріалами, що мають антикорозійну властивість [5–7].

Термодинамічні розрахунки показують, що включення TiN нестабільні в рідкій марагентній сталевій ванні. Сегрегація в кашоподібній зоні розплаву сталі під час затвердіння підвищує вміст Ti і N в міждендритній рідині, що створює умови для утворення нітридів титану. Результати розрахунків показали, що розмір включень неоднорідний по всьому радіусу виливки, а найбільші включення локалізовані в зоні середнього радіуса, швидкість плавлення впливає на розмір включення, оскільки змінює час затвердіння [2].

Нітрид титану (TiN) і карбід титану (TiC) відносять до нітридів і карбідів перехідних металів. Ці матеріали мають особливі властивості завдяки тому, що вони поліморфні і можуть утворювати нітриди та карбіди в залежності від концентрації між Ti/N і Ti/C [5]. Нітрид титану та карбід титану мають майже однакові хімічні зв'язки між атомами металу та вуглецем, які об'єднуються в три типи іонних, ковалентних і металевих зв'язків [5].

Розрахунки функціоналу густини (DFT), дозволили визначити мінімальну енергію сполук: фази TiN – -14,55eV, а TiC – -15,5 eV [8] Таким чином, вірогідність

утворення при кристалізації або в твердому стані нітриду титану вища, ніж карбіду.

Відомо, що утворення карбонітриду титану $Ti(C_{1-x}N_x)$ з ґраткою типу NaCl буде стабільною сполукою при $x > 0,65$. Слід зазначити, що в структурі сплавів може відбуватись утворення, як нітриду титану (TiN) і карбіду титану (TiC), так і карбонітриду титану $Ti(C_{1-x}N_x)$ [9].

Автори роботи [10] зазначають, що в карбонітриді титану вміст азоту складає 30 % (ат.), вуглецю – 32 % (ат.), титану – 38 % (ат.). Представлені в роботі [11] результати досліджень умов утворення карбонітриду титану показали, що рівноважні концентрації титану, вуглецю та азоту в рівновазі з карбонітридом титану були отримані при 1 873 K.

В роботі [12] зазначено, що за певних умов в сталі можливе утворення фаз – Ti (C, O), Ti (N, O), та Ti (C, N, O).

В сталях легованих алюмінієм можливе утворення оксидів алюмінію. Оксид алюмінію Al_2O_3 (корунд) вважається стабільною сполукою, але має досить багато модифікацій [13]. Слід зазначити, що під дією тиску та температури можливе утворення інших оксидів алюмінію або їх розпад [14].

Метою даної роботи було дослідити формування окремих включень та морфологію багат шарових включень в дослідній сталі K + (Al–Ti–N) після кристалізації, гарячої пластичної деформації та наступного відпуску.

Матеріали та методика досліджень. В даній роботі проводили дослідження вуглецевої сталі K + (Al–N–Ti) з підвищеним вмістом кремнію та марганцю, мікролегованої титаном, алюмінієм та азотом (табл.).

Хімічний склад дослідної сталі К + (Al–Ti–N)

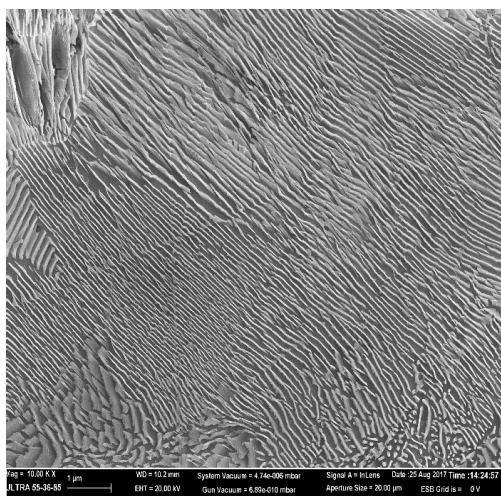
Вміст елементів, % мас.										
C	Si	Mn	P	S	V	Mo	Al	Ti	(N)	(O)
0,58	0,88	0,89	0,013	0,005	≤ 0,005	0,016	0,026	0,022	0,018	0,007

Виплавку сталей проводили в печі в алунових тиглях в атмосфері аргону. Швидкість охолодження сплавів після лиття складала 10 К/с. Після лиття виконали гарячу пластичну деформацію (ГПД) – нагрів до $(1\ 260 \pm 10)$ °С протягом 1 години 45 хв. (+15 хв.). Схема деформації: вільне осаджування на 50 % (за зміною висоти проби) – відповідає схемі та ступеню деформації металу ободу колеса в місці, де відбираються зразки для контролю механічних властивостей). ГПД підлягали проби розміром $70 \times 70 \times 80$ мм, вирізані з лабораторних злитків діаметром 100 мм.

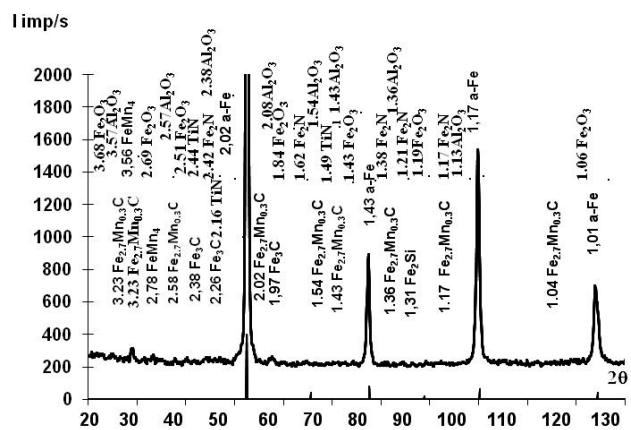
Металографічні шліфи сталей виготовляли за стандартними методиками з застосуванням алмазних паст. Для визначення хімічного складу сплаву використовували хімічний та спектральний аналіз. Фазовий склад сплавів визначали за допомогою оптичного мікроскопа «Неофот-21». Основні результати мікрорентгено-спектрального аналізу отримані за

допомогою електронного мікроскопа JSM–6490 зі скануючою приставкою ASID-4D й енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора «LinkSystems 860» із програмним забезпеченням. Рентгеноструктурний аналіз здійснювали на дифрактометрі ДРОН-3 у монохрома-тизованому Fe-K α випромінюванні.

Результати та їх обговорення. В мікроструктурі сталі К + (Al–N–Ti) були виявлені окремі включення – нітриди – (FeTi) N, Ti₂FeN, карбонітриди – (FeTi)(NC); оксиди – (AlTi)₂O₃, Fe₂Al₂O₃, Fe₂(Al)O₃ та Ti₂(Al)NO. Окрім цього, в структурі було визначено утворення карбіду Fe_{2,7}Mn_{0,3}C. Про можливе утворення складних оксидів та нітридів вказують результати досліджень авторів [6; 8–9; 12]. Ферит, був легований манганом до 2,0 % (ат.), титаном 1,5 % (ат.), силіцієм 1,5 % (ат.) та алюмінієм 0,9 % (ат.).



а



б

Рис. 1. Перліт дослідної сталі К + (Al–N–Ti) після лиття (а), дифрактограма (б)

В структурі сталі К + (Al–Ti–N) спостерігали дисперсний перлітита ферит, який був легований манганом до 2,0 % (ат.), титаном 1,5 % (ат.), силіцієм 1,5 % (ат.) та алюмінієм 0,9 % (ат.).

В структурі сталі після лиття спостерігали багатофазові включення (рис. 2).

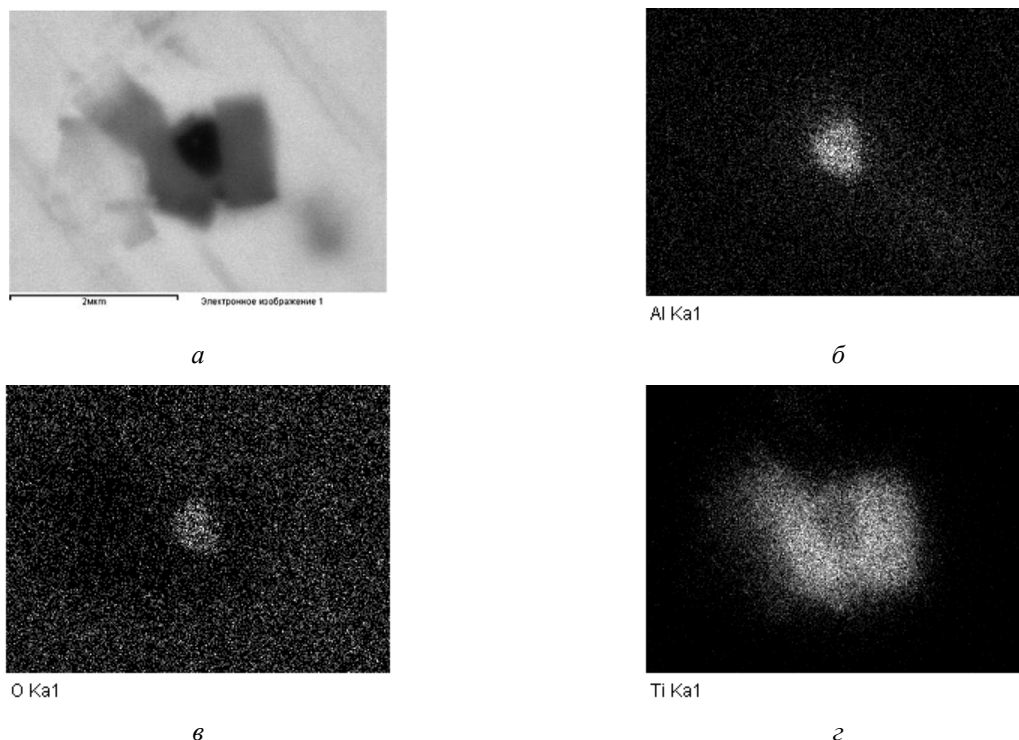


Рис. 2. Мікроструктура багатошарового включення в сталі марки К + (Al–N–Ti) (а) та картограма розподілу хімічних елементів (б – Al, в – O, г – Ti)

На дифрактограмі лінії фази Al_2O_3 (рис. 1) зміщені в сторону більших кутів, що можна пояснити легуванням фази титаном та азотом [12] (рис. 2). В структурі сплаву були виявлені окремі багатошарові включення, які мали розмір 1,5...2 мкм та були розташовані в твердому розчині α -заліза. В центрі багатофазного включення розташований метастабільний оксид алюмінію $(Al, Ti)_2(O, N)_3$, який є основою для утворення фази $(Ti, Fe)N$.

Слід зазначити, що виявлені в мікроструктурі включення були розташовані не тільки по границям зерен, а й в зерні перліту.

Після гарячої пластичної деформації (ГПД) при температурі 1 260 °С та витримки протягом 20 хв. Дослідної сталі К + (Al–N–Ti) спостерігали збільшення розмірів зерна перліту.

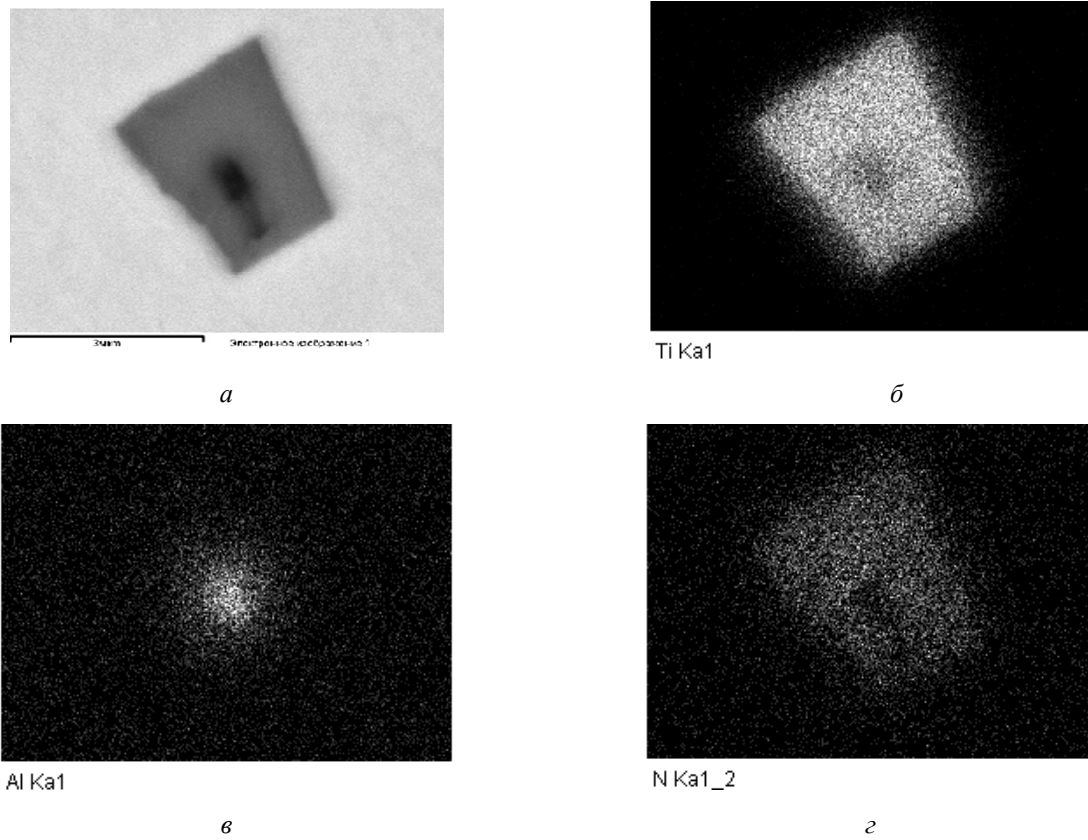


Рис. 3. Мікроструктура багатошарового включення в дослідній сталі $K + (Al-N-Ti)$ після ГПД (а) та картограма розподілу хімічних елементів (б – Ti, в – Al, г – N)

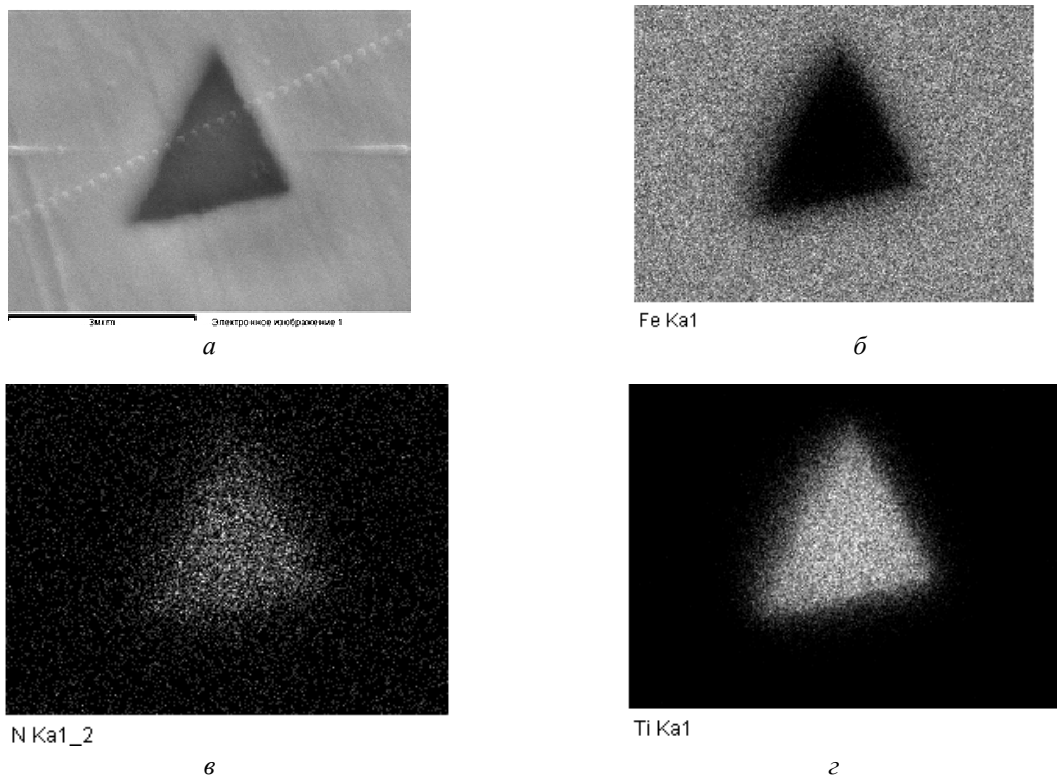


Рис. 4. Нітрид титану (а) та картограма розподілу хімічних елементів (б – Fe, в – N, г – Ti) дослідної сталі $K + (Al-N-Ti)$

В центрі багатофазового включення спостерігали не оксид алюмінію, легований титаном, а нітрид (Ti, Al) N, що був оточений нітридом титану (Ti, Fe) N. Слід зазначити, що в другому шарі багатошарового включення відбувається збільшення вмісту заліза від 4,2 % (ат.) в зоні біля внутрішнього шару, до 10,8 % (ат.) біля краю. В роботі [9] зазначено, що карбіди металів Ta, W та інших можуть розчинятись після обробки в твердому розчині та легувати карбонітрид титану. Утворення в центрі багатофазового включення нітриду (Ti, Al) N замість метастабільного оксиду (AlTi)₂O₃ можна пояснити тим, що під дією тиску та температури відбувається розпад оксиду [14].

Після гарячої пластичної деформації сплавів у фериті спостерігали до 1,15 % (ат.) марганцю, 1,5% (ат.) кремнію, 0,6 % (ат.) титану, 0,034 % (ат.) вуглецю.

Після ГПД при температурі 1 260 °C та ТО при температурі 860 °C в мікроструктурі залишаються нітриди титану TiN, леговані кремнієм 0,5 % (ат.), марганцем до 1,0 % (ат.), алюмінієм до 1,5 % (ат.) (рис. 4).

Окрім цього, були зафіксовані виділення вторинних нітридів титану (TiFe) N та включення карбонітридів титану: (Ti, Fe)(N, C), (Ti, Fe)₂(N, C), що були леговані марганцем до 1,3 % (ат.), кремнієм 1,0 % (ат.), алюмінієм 1,0 % (ат.);

(Ti, Fe)(NC), легованого марганцем до 0,5 % (ат.), кремнієм 1,0 % (ат.).

Цементит був легований марганцем до 1,0 % (ат.), титаном до 2,0 % (ат.), кремнієм 1,5 % (ат.).

ТО сплавів при температурі 860 °C призвела до того, що у фериті спостерігали зменшення вмісту легуючих елементів: марганцю до 1,1 % (ат.), кремнію до 1,0 % (ат.), титану до 0,3 % (ат.), до 0,022 % (ат.) вуглецю, у порівнянні з литим станом. Утворення дрібнодисперсних включень нітридів та карбонітридів в результаті деформаційної і термічної обробки сталі K + (Al-N-Ti), збіднення α-Fe та цементиту легуючими елементами, у порівнянні з литим станом буде сприяти збільшенню пластичності та твердості сталі.

Висновки. Вперше встановлено особливості утворення багатошарових включень після лиття в структурі сталі K + (Al-N-Ti). При кристалізації відбувається утворення первинної фази (Al, Ti)₂(O, N)₃, що є основою для утворення нітриду (Ti, Fe)N, оточеного феритом. Фаза (Al, Ti)₂(O, N)₃ – метастабільна, після наступної обробки – нагріву до (1 260±10) °C та гарячої деформації зі ступенем 50 % (ГПД) в мікроструктурі фаза (Al, Ti)₂(O, N)₃ не була виявлена. В центрі багатошарових включень спостерігали фазу (Ti, Al) N, яка була оточена нітридом титану (Ti, Fe) N. Після нагріву і витримки при (860±10) °C, спостерігали окремі включення нітриду титану TiN, (Ti, Fe) N.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Тогобицкая Д. Н., Бабаченко А. И., Козачёк А. С. и др. Информационно-математическое обеспечение оценки влияния химического состава на свойства колесной стали. *Сучасні проблеми металургії*. 2013. № 16. С. 51–56. URL: http://spm.nmetau.edu.ua/journals/99/6_a_ru.pdf.
2. Тогобицкая Д. Н., Бабаченко А. И., Козачёк А. С. и др. Оптимизация химического состава колесных марок сталей на основе параметров межатомного взаимодействия. *Математичне моделювання*. 2014. Вип. 30. С. 44–47.
3. Тогобицкая Д. Н., Бабаченко А. И., Козачёк А. С. и др. Оптимизация химического состава стали для железнодорожных колес, обеспечивающего стабилизацию механических и повышение эксплуатационных свойств. *Металлургическая и горнорудная промышленность*. 2016. Вип. 2. С. 67–73.
4. Descotes V., Quatravaux T., Bellot J., etc. Titanium Nitride (TiN) Germination and Growth during Vacuum Arc Remelting of a Maraging Steel. *Metals*. 2020. № 10 (4). Pp. 541–548. URL: <https://doi.org/10.3390/met10040541>.
5. Sabitzer C., Steinkellner C., Koller C., etc. Diffusion behavior of C, Cr, and Fe in arc evaporated TiN- and CrN-based coatings and the influence on the malstability and hardness. *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 275. Pp. 185–192. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.05.020.

6. Parra E. R., Arango P. J. A., Trujillo S. C. Algunos conceptos sobrenitruro detitanio y elcarburo detitanio *DYNA*. 2009. Vol. 76 (157). Pp. 213–224.
7. Espitia-Rico M. J., Casiano-Jiménez G., Ortega-López C. Comparative study TiC/TiN and TiN/CN multilayers. *DYNA*. 2014. Vol. 81 (188). Pp. 160–165. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v81n188.41637>.
8. Zhang S. Y. Titanium carbonitride based cermets: processes and properties. *Mater. Sc. Eng. A*. 1993. Vol. 163. Pp. 141–147. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90588-6](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(93)90588-6).
9. Kuptsov K. A., Kiryukhantsev K. V., Sheveyko A. N. Comparative study of electrochemical and impact wear behaviour of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 216. Pp. 273–281. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.058>.
10. Ozturk B., Fruehan R. J. Thermodynamics of inclusion formation in Fe–Ti–C–N alloys. *Metallurgical Transactions B*. 1990. Vol. 21. Pp. 879–884. DOI: 10.1007 / bf0265781.
11. Fan G., Hou Y., Huang D. Synthesis of Ti (C, N, O) from TiO₂ by CH₄–H₂–N₂ Gas Mixture at Low Temperature 2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-520202/v1.
12. Xu S., Jaegers N. R., Hu W., Kwak J. H., Bao X., Sun J., Wang Y., Hucor J. Z. High-Field One-Dimensional and Two-Dimensional ²⁷Al Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of θ -, δ -, and γ -Al₂O₃ Dominated Aluminum Oxides: Toward Understanding the Al Sites in γ -Al₂O₃. *ACS Omega*. 2021. № 6 (5). Pp. 4090–4099. DOI: 10.1021/acsomega.0c06163.
13. Liu Y., Oganov A. R., Wang S., Zhu Q., Dong X., Kresse G. Prediction of new thermodynamically stable aluminium oxides. *Scientific Reports*. 2015. № 5. P. 9518 (7). DOI: 10.1038/srep09518.
14. Amrute A. P., Jeske K., Łodziana Z., Prieto G., Schüth F. Hydrothermal Stability of High-Surface-Area α -Al₂O₃ and Its Use as a Support for Hydrothermally Stable Fischer – Tropsch Synthesis Catalysts. *Chem. Mater.* 2020. Vol. 32. Pp. 4369–4374. URL: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01587>.

REFERENCES

1. Togobitskaya D.N., Babachenko A.I., Kozachek A.S. and al. *Informatsionno-matematicheskoye obespecheniye otsenki vliyaniya khimicheskogo sostava na svoystva kolesnoy stali* [Information and mathematical support for assessing the effect of chemical composition on the properties of wheel steel]. *Suchasni problemi metalurgii* [Current Problems in Metallurgy]. 2013, no. 16, pp. 51–56. URL: http://spm.nmetau.edu.ua/journals/99/6_a_ru.pdf (in Russian).
2. Togobitskaya D.N., Babachenko A.I., Kozachek A.S. and al. *Optimizatsiya khimicheskogo sostava kolesnykh marok staley na osnove parametrov mezhatomnogo vzaimodeystviya* [Optimization of the chemical composition of wheel steel grades based on the parameters of interatomic interaction]. *Matematichne modelyuvannya* [Mathematical Modeling]. 2014, vol. 30, pp. 44–47 (in Russian).
3. Togobitskaya D.N., Babachenko A.I., Kozachek A.S. and al. *Optimizatsiya khimicheskogo sostava stali dlya zhelezodorozhnykh koles, obespechivayushchego stabilizatsiyu mekhanicheskikh i povysheniye ekspluatatsionnykh svoystv* [Optimization of the chemical composition of steel for railway wheels, which ensures the stabilization of the mechanical properties and the increase in operational properties]. *Metallurgicheskaya i gornorudnaya* [Metallurgical and Mining Industry]. 2016, iss. 2, pp. 67–73 (in Russian).
4. Descotes V., Quatravaux T., Bellot J., etc. Titanium Nitride (TiN) Germination and Growth during Vacuum Arc Remelting of a Maraging Steel. *Metals*. 2020, no. 10 (4), pp. 541–548. URL: <https://doi.org/10.3390/met10040541>.
5. Sabitzer C., Steinkellner C., Koller C., etc. Diffusion behavior of C, Cr, and Fe in arc evaporated TiN- and CrN-based coatings and the influence on the malstability and hardness. *Surf. Coat. Technol.* 2015, vol. 275, pp. 185–192. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.05.020.
6. Parra E.R., Arango P.J.A. and Trujillo S.C. Algunos conceptos sobrenitruro detitanio y elcarburo detitanio *DYNA*. 2009, vol. 76 (157), pp. 213–224.
7. Espitia-Rico M.J., Casiano-Jiménez G. and Ortega-López C. Comparative study TiC/TiN and TiN/CN multilayers. *DYNA*. 2014, vol. 81 (188), pp. 160–165. DOI: <http://dx.doi.org/10.15446/dyna.v81n188.41637>.
8. Zhang S.Y. Titanium carbonitride based cermets: processes and properties. *Mater. Sc. Eng. A*. 1993, vol. 163, pp. 141–147. URL: [http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093\(93\)90588-6](http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(93)90588-6).
9. Kuptsov K.A., Kiryukhantsev K.V. and Sheveyko A.N. Comparative study of electrochemical and impact wear behaviour of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2013, vol. 216, pp. 273–281. URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.058>.
10. Ozturk B. and Fruehan R.J. Thermodynamics of inclusion formation in Fe–Ti–C–N alloys. *Metallurgical Transactions B*. 1990, vol. 21, pp. 879–884. DOI: 10.1007 / bf0265781.
11. Fan G., Hou Y. and Huang D. Synthesis of Ti (C, N, O) from TiO₂ by CH₄–H₂–N₂ Gas Mixture at Low Temperature. 2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-520202/v1.
12. Xu S., Jaegers N.R., Hu W., Kwak J.H., Bao X., Sun J., Wang Y. and Hucor J.Z. High-Field One-Dimensional and Two-Dimensional ²⁷Al Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of θ -, δ -, and

γ -Al₂O₃ Dominated Aluminum Oxides: Toward Understanding the Al Sites in γ -Al₂O₃. ACS Omega. 2021, no. 6 (5), pp. 4090–4099. DOI: 10.1021/acsomega.0c06163.

13. Liu Y., Oganov A. R., Wang S., Zhu Q., Dong X. and Kresse G. Prediction of new thermodynamically stable aluminium oxides. Scientific Reports. 2015, no. 5, p. 9518 (7). DOI: 10.1038/srep09518.

14. Amrute A.P., Jeske K., Łodziana Z., Prieto G. and Schüth F. Hydrothermal Stability of High-Surface-Area α -Al₂O₃ and Its Use as a Support for Hydrothermally Stable Fischer – Tropsch Synthesis Catalysts. Chem. Mater. 2020, vol. 32, pp. 4369–4374. URL: <https://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01587>.

Надійшла до редакції: 01.12.2021.