Р. А. Шишкин (І), к. т. н. А. А. Елагин, д. т. н. А. Р. Бекетов, д. т. н. М. В. Баранов

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет», г. Екатеринбург, Россия

# удк 661.55.002.2:544.3 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НОВОГО ГАЗОФАЗНОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Высокочистый ультрадисперсный порошок нитрида алюминия был получен в Физико-технологическом институте на уникальной опытно-промышленной установке газофазным способом через образование монофторида алюминия. Однако практически не освещенным остается термодинамический анализ взаимодействия материалов в реакционной зоне и непосредственно в загружаемой шихте. Особое внимание в работе уделено выбору спекающих добавок и их влиянию в процессе синтеза нитрида алюминия на удаление нежелательных примесей кислорода. Полученная смесь для спекания может быть использована для одностадийного энергоэффективного изготовления из нитрида алюминия готового изделия с высокой теплопроводностью.

Ключевые слова: синтез, нитрид алюминия, термодинамический анализ.

## введение

Нитрид алюминия является многообещающим керамическим материалом для использования в электронике, электротехнике, теплотехнике, машиностроении, металлургии и атомной энергетике благодаря таким свойствам, как высокие теплопроводность и электросопротивление, низкий температурный коэффициент линейного расширения. Его механическая прочность и сопротивление тепловому удару выше, чем у корундовой керамики [1–3].

Свойства нитрида алюминия в значительной степени зависят от его чистоты. Малейшее содержание кислорода ведет к значительному снижению теплопроводности (наиболее важного качества данного материала) вследствие образования оксидов и оксинитридов на поверхности зерен. В статьях [4, 5] проведен детальный обзор методов получения нитрида алюминия, представлены их положительные и отрицательные стороны. Так, порошки, полученные основными промышленными способами — карботермическим восстановлением и прямым азотированием не могут отличаться высокой чистотой. Данные процессы требуют высоких температур синтеза, длительной выдержки и сложного аппаратурного оформления со сложной многостадийной технологией. Другие способы, такие как получение нитрида алюминия из органических соединений, низкотемпературный синтез в автоклаве или самораспространяющийся высокотемпературный синтез, также не позволяют получить высоко-

> ⊠ P. A. Шишкин E-mail: r.shishkin@yahoo.com

чистый порошок нитрида алюминия с невысокой стоимостью.

Авторами работы [6] предложена новая перспективная технология получения нитрида алюминия. В ее основе лежит давно известная технология получения высокочистого порошка металлического алюминия с помощью рафинирования. В работе затронута теоретическая база нового метода получения нитрида алюминия и проведен тщательный термодинамический анализ поведения всех компонентов шихты, загружаемой для синтеза нитрида алюминия, материалов печи, возможных примесей, а также сделан ряд рекомендаций для последующей разработки установки по получению ультрадисперсного высокочистого нитрида алюминия.

Многие исследователи [7–9] посвятили свои научные работы изучению влияния фторидных добавок на спекание нитрида алюминия, эффективности замены ими общеиспользуемых оксидных. Таким образом, целесообразно провести термодинамический анализ возможного введения добавок, способствующих спеканию, на стадии синтеза для предотвращения попадания малейшего количества кислорода в нитрид алюминия при смешивании. В настоящей работе рассматриваются термодинамические условия газофазной одностадийной технологии синтеза нитрида высокой чистоты, пригодного для дальнейшего спекания с целью получения готового изделия.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Опытно-промышленное получение нитрида алюминия газофазным способом проводится при температурах выше 1000 °С и общем давлении газа в реакционной зоне, близком к атмосферному. Для термодинамического обоснования и анализа процесса была использована программа «HSC Chemistry8.1».

Многими авторами показано [10-12], что в диапазоне 1000-1500 °С взаимодействие идет по реакциям:

$$AlF_3$$
 (ras) + Al ( $x$ ) = 3AlF (ras), (1)

 $3AlF(ras) + N_2(ras) = 2AlN + AlF_3(ras),$ 

 $2AI(\mathbf{x}) + N_2(ras) = 2AIN,$  (3)

$$2Al(ras) + N_2(ras) = 2AlN.$$
 (4)

Согласно данным, полученным в исследовании [13], зависимость давления монофторида алюминия и трифторида алюминия от температуры представлена с помощью следующих уравнений:

 $lgP(AlF_3) = 13,729 - 12970/T,$ (5)

 $\lg P(AIF) = 10,952 - 11800/T,$ (6)

где Р — давление, Па.

#### ТЕОРИЯ И РАСЧЕТЫ

Результаты расчета свободной энергии Гиббса для реакций (1)–(4) представлены на рис. 1. Расчетные данные свидетельствуют о том, что реакция образования монофторида протекает при более низких температурах, чем экспериментально определено в работе [14]. Температура плавления алюминия 933,6 К, температура кипения 2793 К [15]. Для насыщенного пара алюминия получены уравнения: в интервале 298–933,6 К  $\lg p_{\rm Al}^0 = -16078/T + 5,754.$ 

В насыщенном паре алюминия содержатся также молекулы  $Al_2$ . Энергия диссоциации  $Al_2$   $D_0 = 184 \pm 42$  кДж/моль [16].

Для константы K' атомизации  $Al_2$  получим: lg $K'_{Al_2} = -10227/T + 5,265$ . Таким образом, концентрация молекул  $Al_2$  в насыщенном паре при температуре кипения алюминия составит 2,5 %. При рабочих температурах процесса 1273–1473 К



**Рис. 1.** Расчет энергии Гиббса *G* реакций (1)–(4). Реакции обозначены на кривых

концентрация молекул Al<sub>2</sub> в газовой фазе будет незначительной. Уравнения для расчета энергии Гиббса образования AlN по данным [14] представлены в табл. 1.

Для константы атомизации молекул по уравнению

$$\lg K'_{AlN} = \lg p^{0}_{Al} + \frac{1}{2} \lg K'_{N_{2}} - \lg \left(\frac{p_{AlN}}{a_{Al} p_{N_{2}}^{1/2}}\right)$$
(7)

в интервале 1000-2793 К получим

(2)

$$\lg K'_{AlN} = -\frac{19570}{T} + 6,126.$$
 (8)

Термодинамические константы системы Al-N и параметры газовой фазы над системой AlN-Al приведены в табл. 2 [18].

В условиях равновесия системы AlN-Al до 2000 К в газовой фазе содержится только алюминий. Выше 2000 К для суммарного давления газовой фазы получим

$$\lg \sum p = \frac{-16865}{T} + 6,210.$$
(9)

Температура кипения системы AlN-Al (ж) по уравнению (9) 2716 К. Давление алюминия существенно выше давления азота, следовательно, диссоциация AlN конгруэнтна. Давление алюми-

Таблица 1. Расчет энергии Гиббса образования нитрида алюминия [14]

Параметры	Температура, К					
	298-933	933-2793				
$\Delta G_{T}^{0}(\text{AlN})$	-318612 + 105,98T	-327190 + 115,35T				
$\lg a_{ m Al}^2 \cdot p_{ m N_2}*$	-33282/T + 11,071	-34178/T + 12,050				
$\Delta G_T^0$ (AlN газ)	435590 - 82,34T	411175 - 56,17T				
* а — активно	СТЬ.					

Таблица 2. Термодинамические константы системы AI–N и параметры газовой фазы над системой AIN–AI

Поромотри	Температура, К							
параметры	298	500	933,6	1000	1500			
	Сис	тема Al–	N					
$-\lg p^{\scriptscriptstyle 0}_{\operatorname{Al}}$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,886			
$-\lg K'_{Al_2}$	29,037	15,189	5,689	4,962	1,553			
$-\lg K'_{ m N_2}$	159,620	92,686	46,586	43,064	26,439			
$- \lg a_{ m Al}^{ m \scriptscriptstyle 2} \cdot p_{ m N_2}$	100,557	55,493	24,578	22,128	10,735			
$-\mathrm{lg} p_{\mathrm{AlN}}/a_{\mathrm{Al}}\cdot p_{\mathrm{N_2}}^{_{\mathrm{N_2}}}$	71,654	39,757	19,957	18,412	11,253			
$-\lg K'_{AlN}$	58,808	29,944	14,804	13,422	6,853			
Равновесие AlN–Al								
$-\lg p_{Al}^0$	50,652	23,358	11,468	10,302	4,886			
$-\lg p^{0}_{Al_{2}}$	72,267	31,527	17,347	15,642	7,419			
$-\lg p_{N_2}$	100,557	55,493	24,548	22,128	10,735			
$-\lg p_{ m N}$	130,089	74,090	35,567	32,596	18,587			
$-\lg p^{0}_{AlN}$	121,933	67,504	32,231	29,476	16,620			
–lg∑p	50,652	23,358	11,468	10,302	4,885			
Состав, об. %:								
Al	100,0	100,0	100,0	100,0	99,71			
$Al_2$	0	0	0	0	0,29			
N2	0	0	0	0	0			

ния при конгруэнтной диссоциации рассчитываем по уравнению без учета *p*<sub>Al2</sub>:

$$\lg p_{\rm Al} = \frac{1}{3} \left( 2 \lg p_{\rm Al}^0 + \lg p_{\rm N_2} \cdot a_{\rm Al}^2 + 0,301 \right). \tag{10}$$

Результаты расчета диссоциации AlN приведены в табл. 3.

В интервале 298–2723 К и несколько выше AlN диссоциирует конгруэнтно. Для компонентов газовой фазы и общего давления при диссоциации AlN получим уравнения, представленные в табл. 4 [18]. Температура кипения системы по уравнению (11) 2716 К согласуется с данными работы [16], в которой указано, что AlN сублимирует при 2723 К. Активность алюминия по уравнению (12) достигается практически при той же температуре (2743 К).

Условия равновесия прямого азотирования алюминия в газообразном состоянии по реакции (4) определяются двумя параметрами. Величина константы равновесия  $K_{\rm p} = P_{\rm N_2} \cdot P_{\rm Al}$  будет зависеть от температуры и общего давления газовой фазы при неизменном составе газовой фазы или температуры и состава газовой фазы при постоянном общем давлении в реакционной зоне.

Для реакции (1)  $K_p = P^3(AlF)/P(AlF_3)$  определяется двумя параметрами: температурой и общим давлением при постоянном составе газовой фазы или температурой и составом газовой фазы при постоянном давлении.

Зависимость термодинамических величин от температуры и общего давления в системе приведена в табл. 5. Для расчета были взяты рабочие температуры процесса и общее давление в системе: 0,03, 0,05 и 0,1 МПа.

Расчеты подтверждают, что процесс образования монофторида начинается при температурах выше 1373 К и что давление паров AlF увеличивается с ростом температуры. Снижение давления в соответствии с принципом Ле Шателье приводит к смещению равновесия реакции в

Таблица 3. Параметры газовой фазы при диссоциации AIN

Поромотри	Температура, К						
параметры	298	933,6	933,6 1000 150				
$-\lg p_{\mathrm{Al}}$	67,187	15,738	14,144	6,735			
$-\lg p_{N2}$	67,488	16,039	14,445	7,036			
$-\lg p_{ m N}$	113,554	31,313	28,755	16,738			
$-lgp_{AlN}^0$	121,933	32,231	29,476	16,620			
$-\lg p_{Al_2}$	105,337	25,787	23,326	11,917			
–lg∑p	67,011	15,562	13,968	6,559			
$-lga_{Al}$	16,535	4,270	3,342	1,849			

Таблица 4. Уравнения для расчета давлений компонентов газовой фазы и общего давления при диссоциации AIN

Поромотри	Температура, К					
параметры	298–933,6	933,6-2723           402         -22120/T + 7,955           101         22120/T + 7,955				
$\lg p_{ m Al}$	-22537/T + 8,402	-22120/T + 7,955				
$\lg p_{ m N2}$	-22537/T + 8,101	-22120/T + 7,654				
$\lg p_{ m Al_2}$	-34846/T + 11,537	-34014/T + 10,646				
$\lg p_{ m AlN}^0$	-39293/T + 9,857	-38582/T + 9,095				
lg∑ $p$	-22537/T + 8,578	-22137/T + 8,150 (11)				
$\lg a_{\mathrm{Al}}$	-5373/T + 1,485	-6042/T + 2,202 (12)				

направлении, в котором увеличивается суммарное количество молей газов, т. е. в направлении увеличения количества AlF.

Для реакции (2) K<sub>p</sub> = *P*(AlF)/(*P*<sup>3</sup>(AlF<sub>3</sub>)·*P*(N<sub>2</sub>)) определяется одновременно тремя параметрами: температурой, общим давлением и составом газовой фазы.

Зависимость термодинамических величин от температуры и общего давления в системе приведена в табл. 6. Для расчета были взяты рабочие температуры процесса и общее давление в системе: 0,03, 0,05 и 0,1 МПа.

Расчеты подтверждают, что процесс образования нитрида алюминия возможен во всем интервале рабочих температур. Снижение давления приводит к смещению равновесия реакции

		-							
Поромотри	Температура, К								
параметры	1373	1373	1373	1423	1423	1423	1473	1473	1473
Давление, МПа	0,03	0,05	0,10	0,03	0,05	0,10	0,03	0,05	0,10
d <i>G,</i> кДж	5,73	17,38	22,48	-12,25	-0,16	5,11	-20,32	-7,82	-2,35
$K_{\rm p}$	0,61	0,22	0,14	2,82	1,01	0,65	5,26	1,89	1,21
<i>P</i> (AlF <sub>3</sub> ), кПа	19,15	42,08	89,95	8,06	25,45	62,16	4,91	17,71	46,34
<i>P</i> (AlF), кПа	12,55	11,60	9,17	40,34	25,80	22,69	56,16	33,54	25,84
Содержание, %:									
AlF <sub>3</sub>	99,80	99,96	99,99	99,09	99,80	99,94	98,32	99,63	99,88
AlF	0,20	0,04	0,01	0,91	0,20	0,06	1,68	0,37	0,12

Таблица 5. Зависимость термодинамических величин от температуры и общего давления в системе

#### Таблица 6. Зависимость энергии Гиббса от температуры и общего давления в системе

Параметры	Температура, К								
	1373	1373	1373	1423	1423	1423	1473	1473	1473
Р, МПа	0,03	0,05	0,10	0,03	0,05	0,10	0,03	0,05	0,10
d <i>G,</i> кДж	-303,19	-320,53	-358,28	-269,17	-290,05	-329,17	-250,86	-269,47	-309,96

в направлении увеличения количества N<sub>2</sub> и AlF<sub>3</sub>.

Для реакции (3) K<sub>p</sub> = 1/P(N<sub>2</sub>) определяется одним из параметров — температурой, давлением или составом газовой фазы.

Для реакции (4) условия равновесия описываются уравнением  $K_p = 1/(P(N_2) \cdot P^2(Al))$  и зависят от двух параметров.

Анализ уравнений (1)-(4) показывает, что изменение температуры, состава газовой фазы или общего давления в том или ином сочетании может стимулировать или, наоборот, тормозить образование продуктов реакции, т. е. в конечном счете влиять на характер процессов при получении AlN по газофазному механизму.

О том, что газофазный процесс получения AlN исследован недостаточно, свидетельствует отсутствие каких-либо опубликованных сведений о поведении добавок, которые в последующем играют заметную роль, например в процессе спекания порошкообразного нитрида алюминия с целью получения компактных изделий. Наиболее распространенной добавкой к порошкообразному нитриду алюминия при прессовании является оксид иттрия, что нашло отражение в ряде работ [19–21]. Поэтому целесообразно проанализировать поведение добавки иттрия, а также ряда фторидов других редкоземельных, переходных и щелочно-земельных металлов в процессах газофазного синтеза AlN.

Из возможных добавок особый интерес представляют только те, температуры возгонки которых близки к температурам синтеза и которые образуют монофториды или низшие фториды. С помощью термодинамического анализа был проведен расчет процессов очищения от кислородных примесей конечного продукта для получения высокочистого нитрида алюминия. Это позволяет осуществить реакцию пирохимического синтеза в одну стадию, а именно: смешивание нитрида алюминия со спекающей добавкой будет происходить непосредственно в реакционной камере, что позволит избежать лишних 0,5–1,2 % кислорода при коллоидном смешивании.

Согласно физико-химическим данным возможные спекающие добавки могут быть разделены на две группы: образующие и не образующие твердые растворы нитридов. Особое внимание должно быть уделено тем добавкам, температуры возгонки которых сопоставимы с температурами синтеза. Таким образом, наиболее интересны фторидные добавки: YF<sub>3</sub>, MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, GaF<sub>3</sub>, TaF<sub>5</sub>, HfF<sub>4</sub>, ZrF<sub>4</sub>, TiF<sub>4</sub>.

Было установлено, что ни один фторид не азотируется напрямую с получением нитрида металла. Однако при взаимодействии с расплавом алюминия при температурах до 1200 °С часть из вышеупомянутых добавок образуют фториды более низких степеней окисления, из них, в свою очередь, могут быть получены нитриды. Остановимся на нескольких возможных реакциях с участием трифторида иттрия в условиях получения нитрида алюминия газофазным способом, тем более что трифторид иттрия имеет температуру возгонки, сопоставимую с температурой синтеза AlN:

 $2Al(x) + YF_3(ras) = YF(ras) + 2AlF(ras),$  (13)

 $2AI(x) + 3YF_3(ras) = 3YF(ras) + 2AIF_3(ras),$  (14)

Al 
$$(x) + YF_3(ras) = Y + AlF_3(ras),$$
 (15)

 $2YF_3 (ras) + N_2 (ras) = 2YN + 3F_2 (ras),$  (16)

$$2YF_3 (ras) + Al_2O_3 = Y_2O_3 + 2AlF_3 (ras).$$
 (17)

Термодинамический анализ показывает, что из приведенных реакций возможно только взаимодействие (17), рис. 2. Введение трифторида иттрия выводит из реакционной зоны оксид алюминия, как нежелательную примесь. Одновременно образуется оксид иттрия, который в дальнейшем способствует процессу спекания порошкообразного нитрида алюминия.

Поведение других возможных добавок отличается значительно большей сложностью:

- $TiF_4 + Al(\mathbf{x}) = TiF_3 + AlF(ras), \tag{18}$
- $TiF_4 + 2Al(x) = TiF_2 + 2AlF(ra3),$  (19)
- $TiF_4 + 3Al (\mathfrak{m}) = TiF + 3AlF (ras), \qquad (20)$
- $8\text{Ti}F_3 + N_2 (ra3) = 6\text{Ti}F_4 + 2\text{Ti}N, \qquad (21)$
- $6\text{Ti}F_2 + N_2 (\text{ras}) = 4\text{Ti}F_3 + 2\text{Ti}N,$  (22)
- $4\text{Ti}F_2 + N_2 (ras) = 2\text{Ti}F_4 + 2\text{Ti}N, \qquad (23)$
- $4\text{TiF}(\text{ras}) + N_2(\text{ras}) = 2\text{TiF}_2 + 2\text{TiN},$  (24)
- $3\text{TiF}(\text{ras}) + N_2(\text{ras}) = \text{TiF}_3 + 2\text{TiN},$  (25)
- $4\text{TiF}(ras) + 1,5\text{N}_2(ras) = \text{TiF}_4 + 3\text{TiN},$  (26)
- $1,5TiF_4 + Al_2O_3 = 1,5TiO_2 + 2AlF_3.$  (27)

Таким образом, фториды титана, циркония, гафния, магния, кальция, бария и галлия образуют промежуточные фториды с их последующим азоти-



**Рис. 2.** Зависимость энергии Гиббса *G* от температуры *T* для реакций с участием YF<sub>3</sub>. Реакции обозначены на кривых

56

рованием с образованием нитридов. Следовательно, термодинамически вероятно образование смешанных высокогомогенных сплавов нитридов газофазным методом. Ряд работ исследователей посвящены изучению свойств и получению таких соединений, как TiN–AlN [24–26], что свидетельствует о перспективности данного направления. Следует отметить, что фториды вышеперечисленных металлов, как и фторид иттрия, способствуют удалению оксида алюминия с образованием оксида соответствующего металла. Это в значительной мере может увеличить чистоту конечного нитрида алюминия.

Важной особенностью является широкое разнообразие образуемых фторидов. Например, у титана 4 фторида, у галлия 3, у щелочно-земельных металлов 2. Такое разнообразие может быть достигнуто реакцией с расплавленным алюминием. Но стоит отметить, что во всех реакциях образования фторидов более низких степеней окисления как сопутствующий продукт образуется монофторид алюминия (реакции (18)–(20)), что увеличивает выход продуктов реакции.

Очевидно, что нитрид алюминия может быть получен как в чистом виде со спекающей добавкой фторида иттрия, так и с образованием твердого раствора заданного состава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В условиях пирохимического синтеза нитрида алюминия из фторидов алюминия возможно одновременное протекание нескольких процессов, ведущих к образованию AlN.

#### Библиографический список

1. Lee, J. M. Low temperature synthesis of AlN nanopowders by microwave assisted combustion method /J. M. Lee, B. I. Kim, J. H. Lee [et al.] // J. Ceram. Processing Research. — 2013. — Vol. 14,  $\mathbb{N}$  8. — P. 707–711.

2. *Liu, F.* Controlled synthesis of ultra-long AlN nanowires in different densities and in situ investigation of physical properties of an individual AlN nanowire / *F. Liu, Z. J. Su, F. Y. Mo* [et al.] // Nanoscale. — 2011. — № 3. — P. 610–618.

3. *Tang, Y.* Synthesis of rectangular cross-section AlN nanofibers by chemical vapor deposition / *Y. Tang, H. Cong, Z. Wang* [et al.] // Chemical physics letters. — 2005. — № 416. — P. 171–175.

4. *Елагин, А. А.* Нитрид алюминия. Способы получения / *А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2012. — № 11. — С. 57–67.

**Elagin, A. A.** Aluminum nitride. Preparation methods (review) / A. A. Elagin, A. R. Beketov, M. V. Baranov [et al.] // Refractories and industrial ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 6. — P. 395–403.

5. **Елагин, А. А.** Нитрид алюминия. Способы получения (окончание) / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов [и др.] // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 49–55.

**Elagin, A. A.** Aluminum nitride. Preparation methods / A. A. Elagin, A. R. Beketov, M. V. Baranov [et al.] // Refractories and industrial ceramics. -2013. -Vol. 54, No 1. -P. 44-49.

Изменение основных параметров проведения реакции (температуры, давления газовой среды, состава газовой фазы) позволяет влиять на соотношение различных процессов при пирохимическом получении AlN с использованием фторидов алюминия.

Трифторид иттрия является возможной добавкой для удаления кислорода, а следовательно, способствует повышению чистоты нитрида алюминия, получаемого пирохимическим способом с использованием фторидов алюминия.

Использование фторидов титана, циркония, гафния, магния, кальция, бария, галлия ведет к удалению кислорода из реакционной зоны, более того, образуются высокогомогенные сплавы нитридов.

\* \* \*

Исследования выполнены в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» по лоту шифр 2014-14-576-0056 по теме «Разработка высокоэффективной одностадийной газофазной технологии получения наноразмерного нитрида алюминия и опытно-промышленной установки для ее осуществления» (шифр заявки «2014-14-576-0056-070»). Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57514X0006. Исследования выполнены при финансовой поддержке молодых ученых в рамках программы

держке молодых ученых в рамках программы развития ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет».

6. *Елагин, А. А.* Механизм процесса и технология газофазного синтеза нитрида алюминия / *А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов* [и др.] // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 3.

7. **Pat. 4810679 A US.** Rare earth fluoride additive for sintering aluminum nitride, 1989.

8. **Gross, G. M.** Thermodynamic assessment and experimental check of fluoride sintering aids for AlN / G. M. Gross, H. J. Seifert, F. Aldinger // J. Europ. Ceram. Soc. -1998. -N 18. -P. 871–877.

9. *Jarridge, J.* Thermal diffusivity of AlN with fluoride additives / *J. Jarridge, J. Mexmain, J. P. Michelet* // 2nd Europ. Ceram. Soc. Conf. (ECSC), Augsburg. — 1991. — P. 1849–1853.

10. **Dyke, J. M.** A study of aluminium monofluoride and aluminum trifluoride by high-temperature photoelectron-spectroscopy / J. M. Dyke, C. Kirby, A. Morris [et al.] // Chemical Physics. — 1984. — № 88. — P. 289–298.

11. **Пат. 2312060 РФ.** Способ получения порошка нитрида алюминия / Афонин Ю. Д., Бекетов А. Р., Бекетов Д. А., Черный Н. Л. — № 2005102149 ; заявл. 28.01.05 ; опубл. 10.07.06.

12. **Елагин, А.** А. Термодинамический анализ реакций при получении нитрида алюминия газофазным способом / А. А. Елагин, Р. А. Шишкин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов // Современные проблемы науки и образования. — 2013. — № 2. (http://www.science-education.ru/pdfi).

13. **Беляев, А. И.** Одновалентный алюминий в металлургических процессах / А. И. Беляев, Л. А. Фирсанова. — М. : Металлургиздат, 1952. — 142 с.

14. **Бекетов, Д. А.** Композиционные покрытия на основе нитрида алюминия с органическим связующим / Д. А. Бекетов, А. Р. Бекетов, Л. Б. Хорошавин // Новые огнеупоры. — 2003. — № 1. — С. 34, 35.

**Beketov, D. A.** Composite coatings based on aluminum nitride and anorganic binder / D. A. Beketov, A. R. Beketov, L. B. Khoroshavin // Refractories and Industrial Ceramics. -2003. - N = 44. - P. 65, 66.

15. *Глушко, В. П.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ / *В. П. Глушко.* — М. : Наука, 1978. — 495 с.

16. *Гуревич, Л. В.* Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство элементов к электрону: справочник / *Л. В. Гуревич.* — М.: Наука, 1974. — 351 с.

17. *Stull, D. R.* Janaf Thermodinamical / *D. R. Stull, H. Prophet* // Washington : C-ov Print off. — 1971. — Vol. 24, № 9. — P. 1099.

18. **Куликов, И. С.** Термодинамика карбидов и нитридов / *И. С. Куликов.* — Челябинск : Металлургия, 1988. — 320 с.

19. **Molisani, A. L.** Effect of  $Y_2O_3$  content on sintering of aluminum nitride / A. L. Molisani, H. N. Yoshimura, H. Goldenstein // Ceramica. — 2006. — Vol. 322, № 52. — P. 151–160.

20. *Iwamoto, Y.* Effect of powder properties on thermalconductivity of aluminum nitride / *Y. Iwamoto,* 

A. Kuibira, I. Sugiura [et al.] // J. Ceram. Soc. Japan. — 1992. — Vol. 100, № 5. — P. 652–656.

21. **Troczynski, T. B.** Effect of additives of the pressureless sintering of aluminum nitride between 1500-degrees and 1800-degrees-C / T. B. Troczynski, P. S. Nicholson // J. Amer. Ceram. Soc. — 1989. — Vol. 72, № 8. — P. 1488–1491.

22. **Diebner, R. L.** Absorption spectrum of vaporized titanium monofluoride / *R. L. Diebner, J. G. Kay* // J. Chem. Physics. — 1969. — Vol. 51, № 8. — P. 3547–3554.

23. *MacFarlane, D. R.* Methods of purification of zirconium tetrafluoride for fluorozirconate glass / *D. R. MacFarlane, P. J. Newman, A. Voelkel* // J. Amer. Ceram. Soc. — 2002. — Vol. 85, № 6. — P. 1610–1612.

24. **Rogstrom, L.** Auto-organizing ZrAlN / ZrAlTiN / TiN multilayers / *L. Rogstrom, N. Ghafoor, M. Ahlgren* [et al.] // Thin solid films. — 2012. — № 520. — Р. 6451–6454.

25. *Franz, R.* Oxidation behavior and tribo logical properties of arc-exaporated ZrAlN hard coatings / *R. Franz, M. Lechthaler, C. Polzer* [et al.] // Surface & coating technology. — 2012. — № 206. — P. 2337–2345.

26. **Setoyama, M.** Formation of cubic – AlN in TiN/AlN super lattice / *M. Setoyama, A. Nakayama, M. Tanaka* [et al.] // Surface & coatings technology. — 1996. — № 86. — P. 225–230. ■

Получено 02.12.14 © Р. А. Шишкин, А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

