

Р. А. Шишкин (✉), 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 661.55.002.2:016

ПОВЕДЕНИЕ ГРАФИТА ПРИ ГАЗОФАЗНОМ СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Чистота AlN, синтезированного с помощью газофазной технологии, в значительной степени зависит от взаимодействия компонентов шихты и промежуточных соединений с конструкционными материалами. Рассмотрен химизм превращений и характер взаимодействий фторидов и нитрида алюминия с разными типами графита, выявлено влияние фторидов на конечный продукт синтеза, а также объяснен химизм их взаимодействия с графитом при синтезе AlN. Установлена возможность создания защитного покрытия на графите из химически осажденного AlN. Полученные расчетные и экспериментальные данные являются основой для разработки модернизированной опытно-промышленной установки по получению дисперсного AlN высокой чистоты.

Ключевые слова: нитрид алюминия, газофазный синтез, графит, фторид алюминия.

ВВЕДЕНИЕ

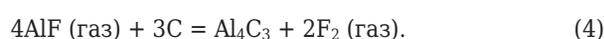
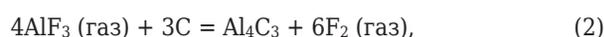
Нитрид алюминия является перспективным материалом, обладающим высокими теплопроводностью, твердостью, большой шириной запрещенной зоны, низкими ТКЛР и плотностью [1–3]. Однако метода, обеспечивающего промышленное получение высокочистого нитрида алюминия, не существует [4, 5]. Ряд работ [4–7] рассматривают новый перспективный газофазный синтез нитрида алюминия. Эта технология, по данным авторов, дает возможность получить нитрид алюминия высокой чистоты в промышленных масштабах. Тем не менее практически не упоминаются взаимодействие конструкционных материалов с компонентами шихты и поведение примесей в процессе синтеза, что может значительно влиять на чистоту конечного продукта. Следует отметить, что футеровочный материал реакционной зоны подвержен воздействиям металлического алюминия (паров), а также трифторида и монофторидов алюминия. В этой связи необходим тщательный выбор конструкционных материалов. Предлагаемый графит обладает рядом особенностей в зависимости от марки и плотности; при этом характер и химизм поверхностного взаимодействия может варьироваться в больших диапазонах.

Создание нитридного защитного слоя на графите может значительно изменить характер взаимодействия материалов шихты и графита

[8–10]. Вследствие сложной многокомпонентной смеси, изменяющегося состава газовой фазы и влияния примесей механизм образования нитридных покрытий через азотирование фторидов остается не до конца изученным.

ТЕОРИЯ И РАСЧЕТЫ

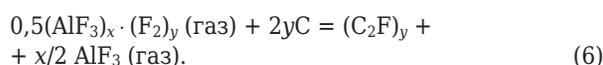
При анализе газофазного способа получения AlN вопрос о влиянии функциональных и конструкционных материалов реакционной зоны на свойства конечного продукта — нитрида алюминия является открытым. Наиболее известным и широко применяемым футеровочным материалом при работе со фторидами при температурах выше 1000 °С является графит. Многие ученые исследовали взаимодействие фторидов металлов и графита [11–16]. Эти исследования заключались в следующем: порошкообразный фторид металла в атмосфере фтора (1–3 бар) нагревали до температур порядка 550 °С в графитовой трубке или исследовали смесь порошкообразных фторида металла и графита при тех же условиях:



Данные, подтвержденные термодинамическими расчетами и экспериментами, показывают: реакции (1)–(4) не протекают в процессе синтеза нитрида алюминия газофазным способом вследствие образования плотной нитридной пленки на поверхности графита. Согласно данным [11–16] может наблюдаться хемосорб-

✉
Р. А. Шишкин
E-mail: r.shishkin@yahoo.com

ция фторидов металлов на графите при достаточно низких температурах (100–150 °С). Хемосорбция отличается слабыми полуионными связями; другими словами, фториды металлов обладают малым сродством к графиту. Сам газообразный фтор [11–13] без присутствия каких-либо катализаторов (таких, как пары HCl, AlF₃ или других фторидов) не проникает в межплоскостное пространство графита. Однако было установлено, что возможны сложные двухстадийные химические реакции без изменения степени окисления металла, приводящие к значительной диффузии фтора в графит с образованием прочных ковалентных связей:



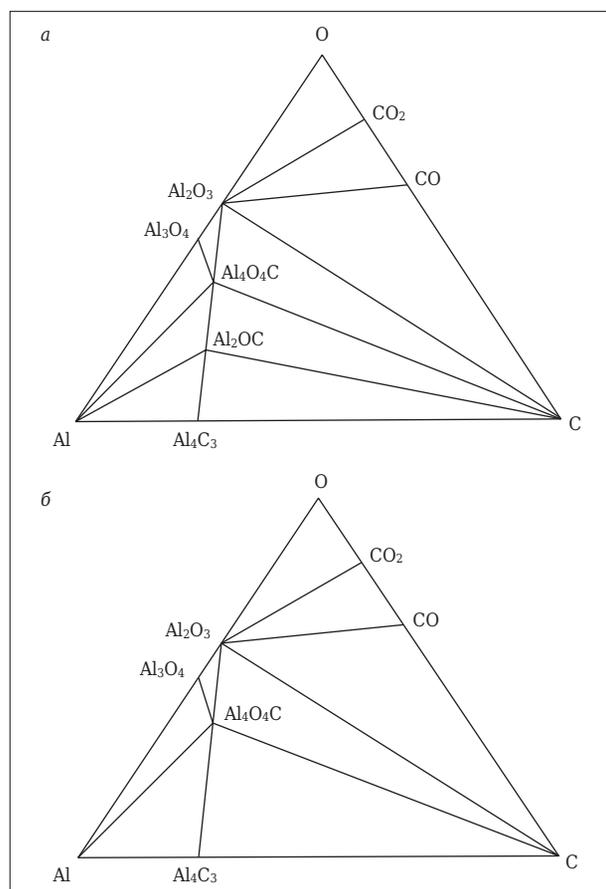
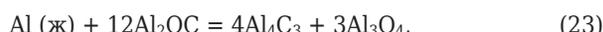
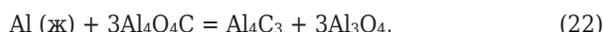
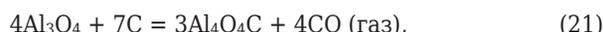
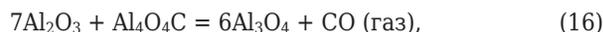
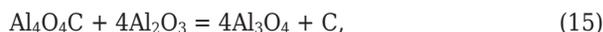
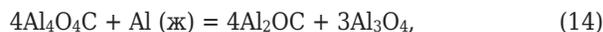
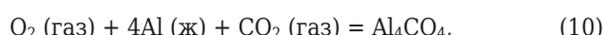
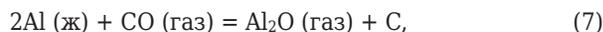
Реакция (5) наблюдается при 300–350 °С, в то время как реакция (6) протекает при температурах выше 550 °С. Следует отметить, что при образовании газообразных комплексных соединений по уравнениям (5) и (6) наблюдается более ярко выраженная диффузия фтора в графит. Несмотря на практически полное

отсутствие длительной хемосорбции непосредственно фторидов металлов и их комплексов при температурах синтеза нитрида алюминия 1000–1300 °С, наблюдается коррозия конструкционного материала. При анализе различных типов графита [13–15] было выявлено, что, несмотря на высокую плотность пирографита, он является превосходной поверхностью для фторирования.

Величина и скорость коррозии согласно реакциям (5) и (6) может быть определена количеством газообразного фтора в реакционной зоне, который может появиться в этой зоне только вследствие диссоциации используемых фторидов и оксифторидов алюминия, энергии связей которых приведены ниже [16]:

Реакция	Энергия связи, кДж
$\text{AlF}_3 = \text{AlF}_2 + \text{F}$	544 ± 46 (при 0 К)
$\text{AlF}_2 = \text{AlF} + \text{F}$	546 ± 42 (при 0 К)
$\text{AlF} = \text{Al} + \text{F}$	659 ± 6 (при 0 К)
$\text{AlOF} = \text{AlO} + \text{F}$	674 ± 84 (при 298 К)
$\text{OAlF} = \text{AlF} + \text{O}$	582 (при 298 К)

Основными примесными компонентами в реакционной зоне могут быть оксиды углерода вследствие хемосорбированного кислорода на пористом графите и оксидная пленка на поверхности металлического алюминия. Рассмотрим возможные варианты взаимодействия исходных компонентов с графитом внутри реакционной зоны:



Триангуляция системы Al–O–C до температуры 1239 К (а) и в интервале 1239–2000 К (б)

Таблица 1. Термодинамические константы системы Al–C (*p*–парциальное давление; *a* – активность; *K'* – константа равновесия)

Параметр	Значение параметра при температуре, К			
	500	933,6	1000	1500
$-\lg p_{Al}^4 \cdot p_C^3$	329,425	151,100	137,472	73,762
$-\lg p_{Al}^0$	27,358	11,468	10,302	4,886
$-\lg p_C^0$	66,857	31,966	29,293	16,772
$-\lg p_{Al}^{04} \cdot p_C^{03}$	310,001	141,769	129,088	69,859
$-\lg a_{Al}^4 \cdot a_C^3$	19,423	9,331	8,383	3,903
$-\Delta G_T^0$ [22]	185941	166791	160507	112102
$-\Delta G_T^0$ [17]	195184	175878	169461	121137
$-\Delta G_T^0$ [18]	–	176233	169920	122390
$-\lg K'_{Al_2}$	12,658	4,457	3,831	0,911
$-\lg K'_{C_2}$	56,842	27,546	25,297	14,731
$-\lg K'_{C_3}$	124,391	60,511	55,606	32,566
$-\lg K'_{AlC}$	33,013	15,206	13,838	7,407
$-\lg K'_{AlC_2}$	100,590	48,115	44,091	25,210
$-\lg K'_{Al_2C_2}$	140,699	66,388	60,695	34,003

В низкотемпературной области системы Al–O–C (< 1239 К) сосуществуют следующие фазы (см. рисунок, а): Al₂O₃–CO₂, Al₂O₃–CO, Al₂O₃–C, Al₂O₃–Al₄O₄C, Al₄O₄C–Al₂OC, Al₂OC–Al₄C₃, Al₃O₄–Al₄O₄C, Al–Al₄O₄C, Al–Al₂OC, Al₄O₄C–C, Al₂OC–C. В интервале 1239–2000 К в системе Al–O–C сосуществуют следующие фазы: Al₂O₃–CO₂, Al₂O₃–CO, Al₂O₃–C, Al₂O₃–Al₄O₄C, Al₄O₄C–Al₄C₃, Al₃O₄–Al₄O₄C, Al–Al₄O₄C, Al₄O₄C–C (см. рисунок, б) [17]. Исходя из термодинамических расчетов, в газовой фазе системы Al–O–C при 1423–1473 К могут присутствовать только CO₂ и CO. В связи с этим необходимо узнать, возможны ли нежелательные реакции этих соединений с основными компонентами, находящимися в газовой фазе в процессе получения нитрида алюминия по фторидной технологии:



Расчет показывает, что реакции (25) и (26) имеют место быть (энергия Гиббса $\Delta G < 0$) до температур 1423 и 1173 К соответственно. Однако от 1273 до 1473 К CO₂ в системе практически полностью переходит в CO по реакции [18]



Образующийся при этом CO, как показывает термодинамический расчет, не взаимодействует в этом диапазоне температур с газообразным AlF, а ниже 1273 К образование AlF затруднено. Таким образом, соединения CO и CO₂ не будут взаимодействовать с AlF, а следовательно, не будут загрязнять получаемый нитрид алюминия примесными C и AlOF по реакции в газовой фазе. Существует также

вероятность попадания кислорода в реакционную зону в качестве примесей оксифторидов и других фторидных соединений, таких как криолит, являющихся основными примесями в промышленных порошках трифторида алюминия.

Согласно данным [19, 20] присутствие оксифторидов значительно увеличивает скорость окисления нитрида алюминия. Исходя из этого, для получения высокочистого нитрида алюминия используемый трифторид алюминия должен быть полностью обезвожен и очищен от малейших примесей кислорода. Но несмотря на это, термодинамический анализ показал, что при пирохимическом получении нитрида алюминия в случае попадания в реакционную зону кислорода возможно протекание реакций (7)–(24). Это свидетельствует о том, что при использовании графита в качестве конструкционного материала реакционной зоны установки по получению нитрида алюминия пирохимическим способом необходимо избегать попадания кислорода в реакционную зону.

Растворимость C углерода в алюминии, по данным [21], ат. %:

$$\lg[C] = -18000/T + 8,9(1283-2273 \text{ К}).$$

Изменение энергии Гиббса при образовании карбида Al₄C₃ из компонентов в стандартных состояниях, по данным [21], составляет:

$$\Delta G_T^0 = -215894 + 41,42T, \lg K = -11276/T + 2,163(298-933 \text{ К}), \quad (28)$$

$$\Delta G_T^0 = -266102 + 96,65T, \lg K = -13899/T + 5,048(933-2000 \text{ К}), \quad (29)$$

по данным [20]:

Таблица 2. Параметры и состав газовой фазы над системой Al₄C₃-C

Показатели	Значение показателя при температуре, К			
	500	933,6	1000	1500
Параметр:				
-lg a_{Al} [22]	4,856	2,333	2,096	0,976
-lg a_{Al} [17, 18]	5,097	2,462	2,216	1,060
-lg $a_{Al(ср)}$	4,977	2,398	2,156	1,017
-lg p_{Al}	32,335	13,866	12,458	5,903
-lg p_{Al_2}	52,012	23,275	21,085	10,895
-lg p_C^0	66,857	31,966	29,293	16,772
-lg $p_{C_2}^0$	76,872	36,386	33,289	18,813
-lg $p_{C_3}^0$	76,180	34,237	32,274	17,751
-lg p_{AlC}	66,179	30,626	27,913	15,268
-lg p_{AlC_2}	65,459	29,683	26,953	14,237
-lg $p_{Al_2C_2}$	57,685	25,296	22,807	11,347
-lg Σp	32,355	13,866	12,458	5,903
Объемный состав, %:				
Al	100,00	100,00	100,00	100,00
Al ₂	-	-	-	-
Al ₂ C ₂	-	-	-	-
AlC ₂	-	-	-	-
AlC	-	-	-	-
{Al/C}	-	-	-	-

$$\Delta G_T^0 = -264972 + 95,06T, \lg K = -13840/T + 4,965 \quad (933-2273 \text{ K}), \quad (30)$$

по данным [20]:

$$\Delta G_T^0 = -208024 + 44,17T, \lg K = -10865/T + 2,307 \quad (500-933,6 \text{ K}), \quad (31)$$

$$\Delta G_T^0 = -256739 + 96,34T, \lg K = -13410/T + 5,032 \quad (933,6-2400 \text{ K}). \quad (32)$$

В работе [22] приведены также константы атомизации K карбида Al₄C₃ и газообразных соединений алюминия с углеродом (табл. 1); ΔG_T^0 образования Al₄C₃ из компонентов в стандартных состояниях [22] рассчитаны по константам атомизации. В табл. 1 для сравнения приведены также ΔG_T^0 по другим справочным данным [17, 18]. Как видно из табл. 1, между разными показателями имеются некоторые различия, однако они находятся в пределах точности термодинамических констант Al₄C₃. В табл. 1 [22] приведена активность алюминия, рассчитанная по ΔG_T^0 образования Al₄C₃ [21], а также ее средние значения [17, 18] в условиях равновесия фаз Al₄C₃-C. Как видно из сопоставления этих данных, различия невелики и для дальнейшего анализа газовой фазы приняты средние значения, по которым рассчитано ее парциальное давление p над системой Al₄C₃-C [22]. Как видно из табл. 2, газовая фаза над рассматриваемой системой до 2000 К содержит лишь пары алюминия.

Осаждение нитридов металлов на графит, являющееся давно изучаемой, но в то же время актуальной проблемой [8–10, 23, 24], сможет решить задачу фторирования конструкционных материалов. Однако, по данным [8–10], нитриды не образуют прочных связей с графитом, не наблюдается также практически никакой хемосорбции, покрытия из нитридов держатся только за счет сил Ван-дер-Ваальса. Поэтому марка графита играет основную роль в формировании защитной пленки из нитрида алюминия — ведь в пористом графите осаждаемый нитрид алюминия будет попадать в поры. Такое покрытие будет более плотным и прочным, чем нитрид алюминия, осажденный на беспористом пирографите.

Важной особенностью этого вида химического осаждения по сравнению с вышеупомянутыми является присутствие фторидов алюминия, которые первоначально могут являться катализаторами роста прочной нитридной пленки ввиду азотирования монофторида алюминия, хемосорбированного на поверхности графита. Однако для образования плотной нитридной пленки необходимо предотвратить неблагоприятное капиллярное давление паров монооксида углерода в порах графита, которое не позволяет диффундировать газам внутрь пор с последующим химическим осаждением нитрида алюминия из газовой фазы. Для максимального удаления CO (газ) необходима спе-

циальная подготовка пористого графита. Более того, для протекания пирохимической реакции газофазного осаждения нитрида алюминия необходимо присутствие алюминия в виде паров:



В то же время присутствие алюминия будет способствовать реакции прямого азотирования, которая не позволит получить покрытие из нитрида алюминия достаточной толщины и прочности [25]. Поэтому необходимо подобрать технологические параметры таким образом, чтобы фторидные комплексные соединения алюминия хемосорбировались на поверхности графита, где в порах восстанавливались парами алюминия и при взаимодействии в газовой фазе с азотом химически осаждались непосредственно в самом графите. Это позволит создавать защитное покрытие из нитрида алюминия достаточной толщины и прочности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исучен сложный многостадийный процесс взаимодействия фторидов металлов (в частно-

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.] // Journal of Ceramic Processing Research. — 2013. — Vol. 14, № 6. — 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, H. M. Cheng // Chemical physics letters. — 2005. — № 416. — P. 171–175.
4. **Елагин, А. А.** Нитрид алюминия. Способы получения (окончание) / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин // Новые огнеупоры. — 2013. — № 1. — С. 49–55.
5. **Елагин, А. А.** Алюминий нитрид. Подготовка методов / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин // Новые огнеупоры. — 2012. — № 11. — С. 57–67.
6. **Елагин, А. А.** Алюминий нитрид. Подготовка методов (ревью) / А. А. Елагин, А. Р. Бекетов, М. В. Баранов, Р. А. Шишкин // Refractories and Industrial ceramics. — 2013. — Vol. 53, № 6. — P. 395–403.

сти, фторида алюминия с графитом). Проанализировано влияние возможных примесных компонентов на реакцию образования нитрида алюминия. Обсужден химизм взаимодействия материалов шихты и конструкционных материалов реакционной камеры. Рассмотрена возможность создания прочного равномерного защитного покрытия нитрида алюминия на графите, позволяющего устранить коррозию конструкционных материалов, а также повысить чистоту синтезируемого порошка нитрида алюминия.

* * *

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.

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. **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.
8. **Бурыкина, А. Л.** Покрытия из нитрида алюминия на графите / А. Л. Бурыкина, Т. В. Дубовин, Т. М. Евтушонок, А. Н. Краснов // Теплофизика высоких температур. — 1965. — Vol. 6, № 3. — С. 883–885.
9. **Tiekun, J.** Microstructure and properties of AlN coating/graphite fabricated via in-situ reaction / J. Tiekun, W. Weimin, F. Zhengyi [et al.] // Journal of Wuhan University of Technology — Material science. — 2007. — Vol. 22, № 4. — P. 718–721.
10. **Armas, B.** Deposition of aluminium nitride coatings using a cold wall CVD reactor / B. Armas, M. D. Herrera, F. Sibieude // Surface and coatings technology. — 2000. — № 123. — P. 199–203.
11. **Rosenthal, G.** New salts of graphite, $\text{C}_{12}^+\text{HF}_2^-$ & $\text{C}_{24}^+\text{SiF}_5^-$ and the threshold for the oxidative intercalation of graphite / G. Rosenthal, F. Okino, T. Mallouk, N. Barlett // Journal of Fluorine Chemistry. — 1982. — Vol. 21, № 1. — P. 26.
12. **Tressaud, A.** Aspects of intercalation of fluorine and metal fluorides into graphite / A. Tressaud //

Molecular crystals and liquid crystals science and technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals. — 1994. — № 244. — P. 13–28.

13. **Flandrois, S.** Graphite intercalation compounds with transition metal fluorides / *S. Flandrois, B. Hun, J. Grannec* [et al.] // *Synthetic Metals*. — 1988. — № 23. — P. 435–439.

14. **Nakajma, T.** Electrical conductivity and chemical bond of graphite intercalation compound with fluorine and metal fluoride / *T. Nakajma, M. Kawaguchi, N. Watanabe* // *Solid State Ionics*. — 1983. — № 11. — P. 65–69.

15. **Piriaux, L.** Transport properties in graphite intercalation compounds with transition metal fluorides / *L. Piriaux, K. Amine, V. Bayot* [et al.] // *Solid State communications*. — 1992. — Vol. 82, № 5. — P. 371–375.

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

17. **Борисенко, О. Н.** Термодинамические исследования системы Mg–O–C–Al / *О. Н. Борисенко, Г. Д. Семченко, В. В. Повшук* [и др.] // Сборник научных трудов УкрНИИО имени А. С. Бережного. — 2012. — С. 112.

18. **Ланидус, А. Л.** Реакция Белла–Будуара и водяного газа в условиях синтеза Фишера–Тропша / *А. Л. Ланидус, О. Л. Елизеев, М. В. Крючков* // Химия твердого топлива. — 2011. — № 5. — С. 26–33.

19. **Геххарт, Е.** Газы и углерод в металлах / *Е. Геххарт, Е. Фромм*. — М. : Металлургия, 1980. — 712 с.

20. **Глушко, В. П.** Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Книга 1 / *В. П. Глушко*. — М. : Наука, 1978. — 495 с.

21. **Тургдоган, Е. Т.** Физическая химия высокотемпературных процессов / *Е. Т. Тургдоган*. — М. : Металлургия, 1985. — 344 с.

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

23. **Shankar, A. R.** Characterization of nitride coatings on high density graphite deposited by magnetron sputtering / *A. R. Shankar, B. P. Reddy, V. Chawla* [et al.] // *Surface & coatings technology*. — 2010. — Vol. 204, № 20. — P. 3214–3221.

24. **Jaschek, R.** Aluminum and titanium nitride coatings on graphite, prepared by pyrolysis of a polymeric precursor film / *R. Jaschek, C. Russel* // *Thin Solid films*. — 1992. — Vol. 208, № 1. — P. 7–10.

25. **Rozenberg, A. S.** Regularities of pyrolytic boron-nitride coating formation on a graphite matrix / *A. S. Rozenberg, Y. A. Sinenko, N. V. Chukanov* // *Journal of Material Science*. — 1993. — Vol. 28, № 20. — P. 5528–5533. ■

Получено 02.12.14

© П. А. Шишкин, А. А. Елагин, А. П. Бекетов, М. В. Баранов, 2015 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



14th Biennial Worldwide Congress

UNITECR

2015

VIENNA · AUSTRIA
SEPTEMBER 15–18

Unified International Technical
Conference on Refractories

Partnership in Materials
and Technology

UNITECR 2015 — 14-й Всемирный конгресс и Объединенная техническая конференция по огнеупорам

15–18 сентября 2015 г. г. Вена, Австрия

Темы:

- Огнеупоры для промышленности, *A. Buhr*
- Сырье и переработка, *W. Schönwelski*
- Достижения в области производства, контроля и применения огнеупоров, *P. Tassot*
- Тесты, испытание оборудования и стандартизация, *O. Krause*
- Инновационные материалы и технологии, *B. Buchberger*
- Фундаментальная наука об огнеупорах, *Ch. G. Aneziris*
- Огнеупорный инжиниринг — проектирование, моделирование и модернизация, *H. Harmuth*
- Окружающая среда и устойчивое развитие, *F. Maier*
- Образование, *P. Quirmbach*
- Экономические и политические проблемы, *Ch. Dannert*

www.unitecr2015.org



**UNITECR 2015 пройдет одновременно
с 58-м Международным коллоквиумом
по огнеупорам.**