

УДК 546.881.5:546.62:544.015.4

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ V_2O_5 –AlN

© 2023 г. В. А. Ларионов¹ *, Р. И. Гуляева¹, Е. А. Нифонтова¹

¹Институт металлургии УрО Российской академии наук, ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия

*e-mail: larionov.imet@ya.ru

Поступила в редакцию 23.06.2022 г.

После доработки 18.11.2022 г.

Принята к публикации 21.11.2022 г.

Методами химического, рентгенофазового анализов, а также совмещенного термического и масс-спектрометрического анализов изучены взаимодействия в системе V_2O_5 –AlN. Установлено, что нагрев смесей с молярным отношением AlN : $V_2O_5 \geq 2.33$ выше 1100°C приводит к образованию в конденсированных продуктах нитридов ванадия: V_2N , $VN_{0.81}$ и VN. Образования твердых растворов алюминия в ванадии либо алюминидов ванадия при нагревании смесей во всем исследуемом интервале температур не выявлено. При химическом взаимодействии V_2O_5 с AlN соблюдается принцип последовательности превращений А.А. Байкова: $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_4O_7 \rightarrow V_3O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO \rightarrow V$.

Ключевые слова: оксиды ванадия, нитриды ванадия, нитрид алюминия, фазообразование, рентгенофазовый анализ, термический анализ

DOI: 10.31857/S0002337X23010141, **EDN:** OTLEGU

ВВЕДЕНИЕ

Нитрид алюминия обладает рядом интересных физических свойств. Высокое электросопротивление, коррозионная стойкость к воздействиям воздуха и расплавов металлов при повышенных температурах, стойкость к термоудару делают AlN незаменимым при изготовлении тиглей для разлива некоторых металлов, при изготовлении алюминиевых электролизеров и других видов продукции [1, 2]. Благодаря высокой теплопроводности, высокому объемному сопротивлению и умеренным диэлектрическим свойствам нитрид алюминия находит широкое применение в области электроники (например, для изготовления керамических алюминитридных диэлектрических теплоотводящих подложек и коммутационных плат для ракетно-космической техники) и в строительной сфере [3–5]. Тем не менее, для изделий из AlN характерны те же проблемы, что и для всех материалов с ковалентным типом связи (твердость, хрупкость, дефектность структуры). Их решают путем добавки небольших количеств оксидов редких, редкоземельных и/или щелочноземельных металлов, способствующих лучшему спеканию, повышению плотности, теплопроводности, устранению грубых структурных дефектов в изделиях [6–10].

В качестве реагента-носителя азота нитрид алюминия используют при выплавке азотсодержащих ванадий-алюминиевых лигатур, предназначенных для легирования титана. AlN в шихту

плавки вводят либо в виде самостоятельного реагента [11], либо в составе прекурсора, получаемого азотированием порошков промышленных сплавов V(85–45)–Al методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [12, 13]. Известно [11, 14, 15], что лигатуры V–Al–N–(C) получают внепечным алюминотермическим способом. Реакции восстановления ванадия из его оксидов алюминием являются экзотермическими с выделением количества тепла, достаточного для самопроизвольного протекания процессов восстановления [16]. В работе [17] установлено, что независимо от того, в каком виде азот вводится в шихту для выплавки вышеупомянутых лигатур – $NaNO_3$, VN, V_2N , AlN либо в виде смесей нитридов алюминия и ванадия – непосредственно в самих лигатурах азот всегда присутствует только в виде AlN.

Цель данной работы – изучение фазообразований, происходящих при взаимодействии V_2O_5 с AlN, для совершенствования технологий производства азотированных ванадий-алюминиевых лигатур и для разработки составов и способов получения оксидно-нитридной керамики.

Ранее [18] методами термодинамического моделирования, а также химического и рентгенофазового анализов были изучены взаимодействия, происходящие при нагревании брикетированных смесей V_2O_5 с AlN. Однако полученные в работе

[18] данные потребовали уточнения и экспериментального дополнения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального изучения взаимодействия в системе V_2O_5 –AlN были приготовлены брикетированные смеси по обычной керамической технологии. Давление прессования – 10 МПа. В качестве исходных компонентов использовали пентаоксид ванадия квалификации “ч.д.а.” производства фирмы Glencore Operations SA PTY Ltd (Южная Африка) и порошок нитрида алюминия марки СВС ТЧ-1 производства ИСМАН РАН (Россия, г. Черноголовка) по ТУ 88-1-200-92 крупностью минус 0.045 мкм с удельной поверхностью 0.5 м²/г. Согласно ТУ, в нитриде алюминия содержалось (мас. %): 32.5 N, 0.5 O, 0.11 Fe, 0.02 C, остальное Al.

Процессы, происходящие при взаимодействии V_2O_5 с AlN, изучали двумя методами.

1. Химическим и рентгенофазовым анализами (РФА) продуктов нагревания брикетированных смесей V_2O_5 + AlN. Отношение AlN/ V_2O_5 = 0.67–9.0 (моли). Смеси исходных компонентов готовили по обычной керамической технологии. Давление прессования 10.0 МПа. Нагрев брикетов вели в токе гелия в печи СШВЛ-0.62/16-И2 с вольфрамовым нагревателем до температур ≤1600°C с последующей изотермической выдержкой при заданной температуре 0.5–1.0 ч. Скорость нагрева – 7.0–10.0°C/мин.

2. Дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), термогравиметрическим и масс-спектрометрическим анализами смеси V_2O_5 + AlN на приборе синхронного термического анализа Netzsch STA 449 C Jupiter. Относительная погрешность определения температуры составила ±3°C, а энтальпии – ±10%. Определение состава газов, выделяющихся при нагреве смеси, выполнено на сопряженном с термоанализатором квадрупольном масс-спектрометре QMS 403 C Aeolos в режиме заданных массовых чисел. Нагрев образцов до 1300°C и охлаждение до 500°C осуществлено с постоянной скоростью (20°C/мин) в токе аргона (30 мл/мин) в тиглях для ДСК из Al₂O₃ с крышечками, имеющими отверстия. Масса измельченных и спрессованных материалов составляла ≈30.0 мг. Отношение AlN/ V_2O_5 задавали равным 1.67 (моли).

О характере фазообразования судили по результатам РФА продуктов взаимодействия, выполненного на автоматизированном дифрактометре ДРОН-2.0 (излучение CuK_{α} отфильтрованное, монохроматизированное), оборудованном высокотемпературной приставкой УВД-2000. Высокотемпературную съемку порошкообразного образца с

мольным отношением AlN/ V_2O_5 = 7.44 вели в токе гелия при нагреве от комнатной температуры до 1230°C и последующем охлаждении. При расшифровке дифрактограмм пользовались базой данных ICDD PDF2.

Содержание элементов в исходных образцах и конечных продуктах определено методами атомно-абсорбционной (спектрометр SOLAAR M6) и оптической эмиссионной (спектрометр Spectro-Flame Modula S) спектроскопии.

Расчет энергий Гиббса химических реакций выполнен с использованием программного комплекса HSC Chemistry 6.12 [19]. Отсутствующие в базе данных программы значения термодинамических характеристик (энтальпию образования ΔH_f^0 , энтропию ΔS и коэффициенты A , B и C эмпирического уравнения теплоемкости c_p) алюминидов ванадия (V_5Al_8 , VAI_3 , V_3Al_2) заимствованы из работы [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение взаимодействия V_2O_5 и AlN методом спекания брикетированных смесей. Результаты экспериментального изучения фазообразования при нагреве брикетированных смесей $xV_2O_5 + yAlN$ представлены в табл. 1 и на рис. 1–3. Согласно данным табл. 1, в области температур 1200–1600°C взаимодействие между V_2O_5 и AlN приводит к образованию нитридов ванадия V_2N , $VN_{0.81}$ и VN . Конденсированная фаза также представлена оксидами ванадия и алюминия.

Соотношение реагентов в смеси и температура экспериментов закономерно отражаются на фазовом составе продуктов взаимодействия V_2O_5 и нитрида алюминия. Из табл. 1 и рис. 1–3 видно, что при увеличении AlN/ V_2O_5 от 0.67 до 9.0 (моли) степень окисления ванадия изменяется от VO_2 до V_2O_3 .

В продуктах взаимодействия смесей с AlN/ V_2O_5 ≥ 2.33 после нагрева до температур выше 1100°C обнаружена фаза ванадата алюминия AlV_2O_4 [21], причем ее количество прямо пропорционально количеству AlN в исходных смесях. Образование шпинели такого состава подтверждается в работах [22, 23], в которых ее специально синтезировали путем спекания смесей $V_2O_3 + V_2O_5 + Al$ в кварцевых ампулах в вакууме при $t = 1100^\circ C$. Ванадат алюминия можно представить в виде смеси $Al_2O_3 + V_2O_3 + 2VO$. Следовательно, в согласии с данными [24] соблюдается принцип последовательности превращений А.А. Байкова: $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_4O_7 \rightarrow V_3O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO$. Дальнейшее увеличение температуры выше 1100°C, согласно результатам РФА, приводит к восстанов-

Таблица 1. Фазовый состав продуктов взаимодействия V₂O₅ с AlN

Молярное отношение AlN/V ₂ O ₅ в шихте	Фазовый состав после нагрева и изотермической выдержки при			
	1000°C	1100°C	1200°C	1600°C
9.00	AlN, V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (мало)	AlN, AlV ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₃ (мало)	AlN, VN, Al ₂ O ₃	AlN, VN _{0.81} , V ₂ N, Al ₂ O ₃
7.44	AlN, V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (мало)	AlN, AlV ₂ O ₄ , V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	AlN, VN _{0.81} , Al ₂ O ₃	AlN, Al ₂ O ₃ , VN*
5.66	AlN, V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (мало)	AlN, AlV ₂ O ₄ , V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	VN, AlN, Al ₂ O ₃ , V ₂ N (мало)	VN _{0.81} , V ₂ N, Al ₂ O ₃ , AlN
4.00	AlN, V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (мало)	AlN, V ₂ O ₃ , AlV ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃	VN, Al ₂ O ₃ , AlN, V ₂ N, AlV ₂ O ₄ (мало), V ₂ O ₃ (мало)	V ₂ N, VN _{0.81} , Al ₂ O ₃ , AlN
3.33	AlN, V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ (мало)	AlN, V ₂ O ₃ , AlV ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃	VN _{0.81} , Al ₂ O ₃ , V ₂ N (мало), AlV ₂ O ₄ (мало)	VN, Al ₂ O ₃ *
2.33	V ₂ O ₃ , AlN, Al ₂ O ₃ , VO ₂ (мало)	V ₂ O ₃ , AlN, AlV ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃	AlV ₂ O ₄ , Al ₂ O ₃ , V ₂ N, V ₂ O ₃	AlV ₂ O ₄ , V ₂ N, Al ₂ O ₃ , VN _{0.81}
1.22	Al ₂ O ₃ , V ₄ O ₇ , V ₃ O ₅ , VO ₂ , AlN	V ₃ O ₅ , Al ₂ O ₃ , VO ₂ , AlN	V ₂ O ₃ , V ₃ O ₅ , Al ₂ O ₃ , VO ₂ , AlN	V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , AlN
0.67	VO ₂ , Al ₂ O ₃ , AlN (мало)	VO ₂ , Al ₂ O ₃ , AlN (мало)	VO ₂ , Al ₂ O ₃ , AlN (мало)	V ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , AlN (мало)

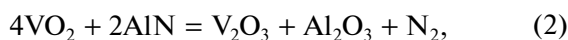
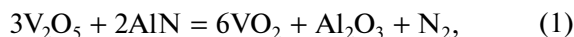
* При *t* = 1500°C.

Таблица 2. Изменение содержания азота в продуктах взаимодействия V₂O₅ с AlN

Молярное отношение AlN/V ₂ O ₅	Убыль массы Δ <i>m</i> (%) и содержание азота C _N (мас. %) после выдержки при					
	1000°C		1200°C		1500°C	
	Δ <i>m</i>	C _N	Δ <i>m</i>	C _N	Δ <i>m</i>	C _N
7.44	3.4	14.2	5.4	12.6	6.0	9.5
3.33	4.4	7.8	9.5	7.4	9.7	5.3

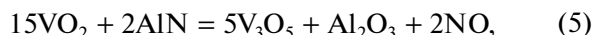
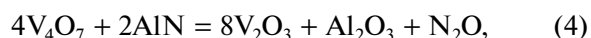
лению ванадия из ванадата алюминия и образованию нитридов ванадия.

Результаты химического анализа на содержание азота в конденсированных продуктах взаимодействия V₂O₅ с AlN и контроля убыли массы смесей при нагревании (табл. 2) показывают, что наряду с реакциями



для которых (Дж) Δ*G*₍₁₎ = –640 826 – 206.96*T*(298–998 К), Δ*G*₍₁₎ = –378 451 – 259.38*T*(1798–2773 К); Δ*G*₍₂₎ = –446 303 – 96.38*T*(298–1798 К), Δ*G*₍₂₎ = –832 651 + 118.25*T*(1898–2198 К), Δ*G*₍₂₎ = –348 916 – 97.11*T*(2298–2773 К), при высоких температурах протекает взаимодействие низших оксидов

ванадия с AlN, сопровождающееся образованием и выделением в газовую фазу оксидов азота, например, по реакциям



для которых (Дж) Δ*G*₍₄₎ = –135 250 – 177.23*T*(298–2198 К), Δ*G*₍₄₎ = 1036 093 – 698.40*T*(2298–2773 К); Δ*G*₍₅₎ = 258 112 – 499.31*T*(298–2773 К).

Следовательно, шпинель AlV₂O₄ может образовываться в результате протекания реакций с участием NO и N₂O, например:



Следует отметить, что ранее [18] фаза с дифракционными максимумами *d/n*, равными (Å):

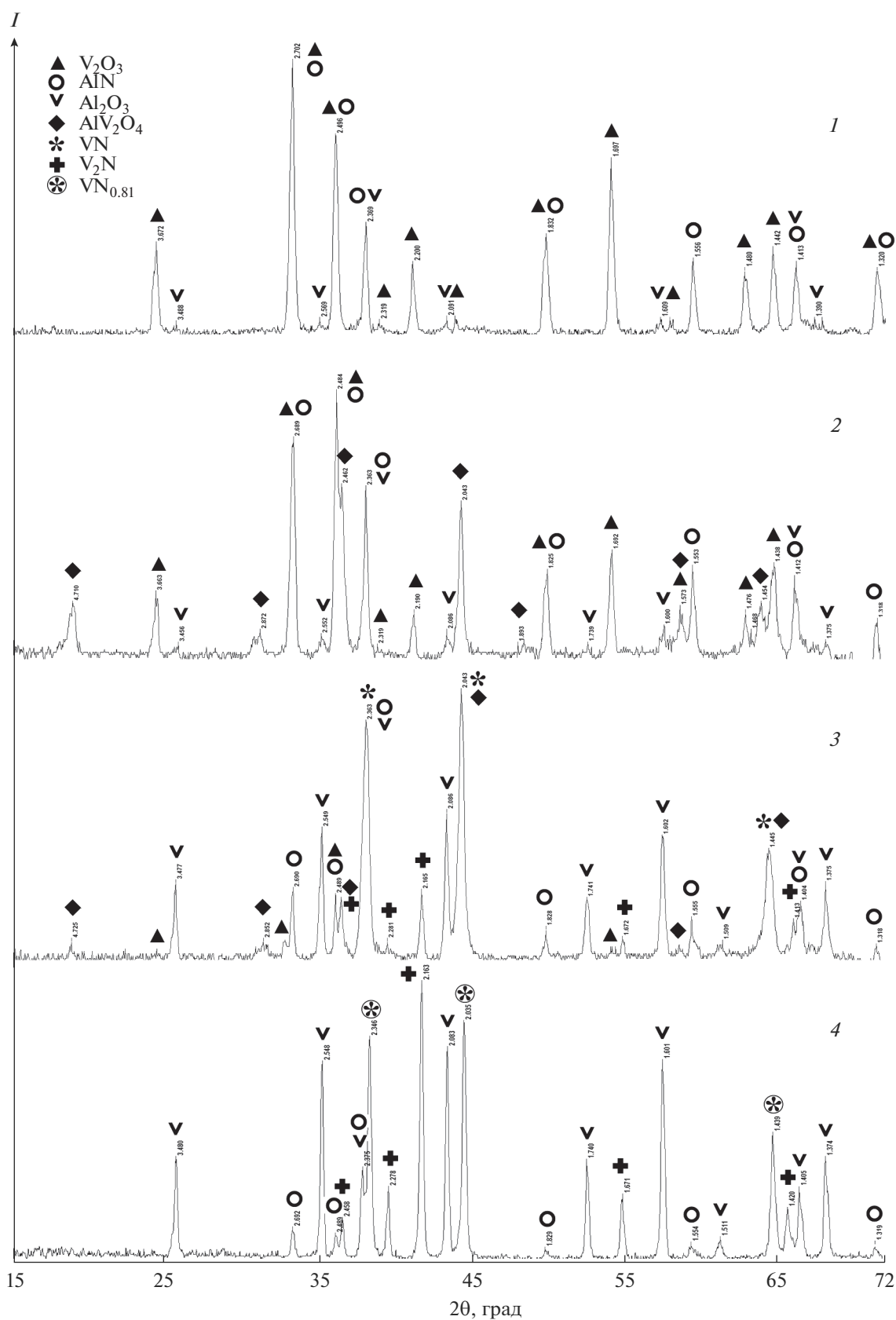


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов взаимодействия V_2O_5 с AlN после нагрева и изотермической выдержки образцов с соотношением $AlN/V_2O_5 = 4.00$ при 1000 (1), 1100 (2), 1200 (3), 1600°C (4).

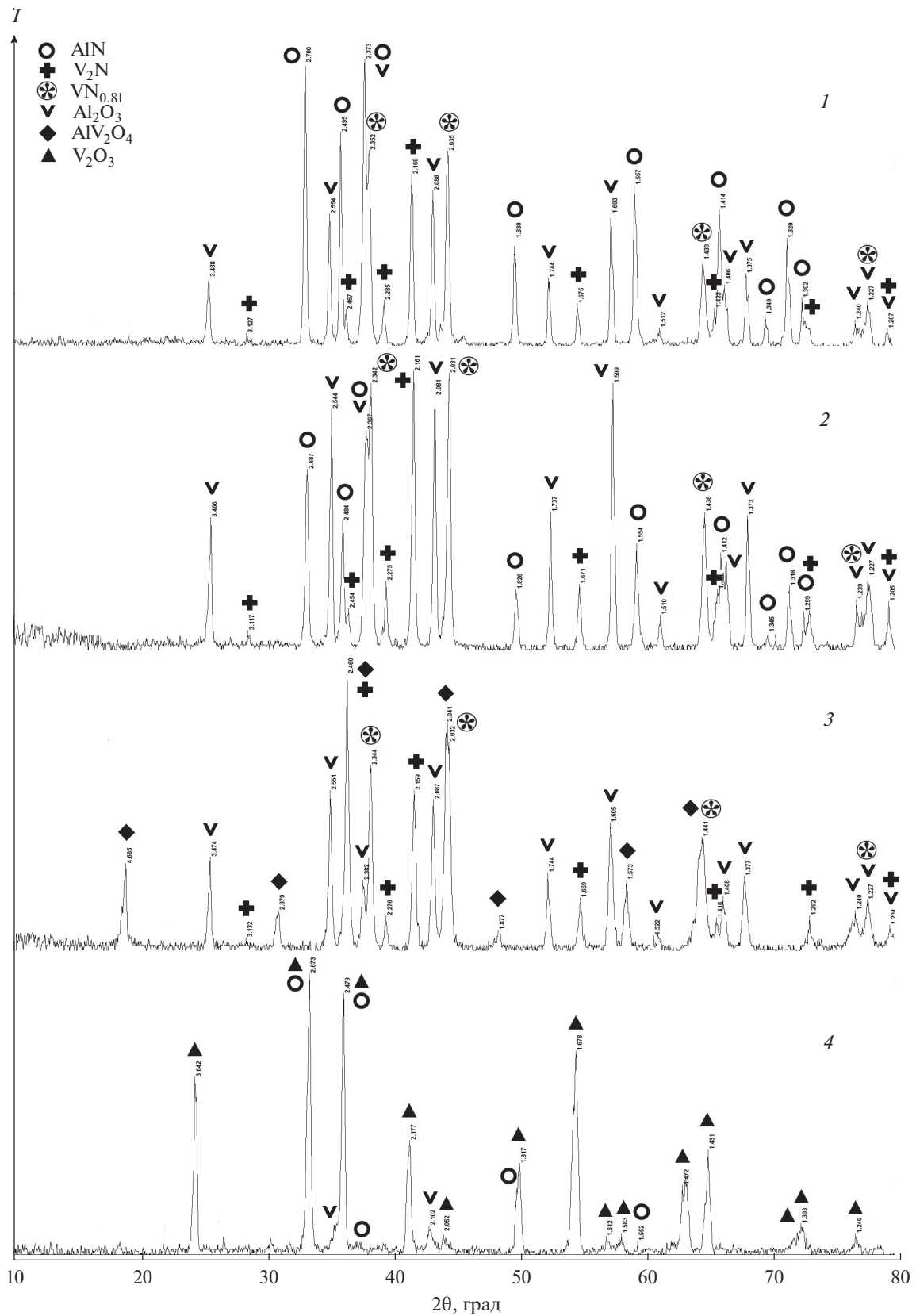


Рис. 2. Дифрактограммы продуктов взаимодействия V₂O₅ с AlN после нагрева и изотермической выдержки при $t = 1600^\circ\text{C}$ образцов с соотношением AlN/V₂O₅, равным 9.00 (1), 5.66 (2), 2.33 (3), 0.67 (4).

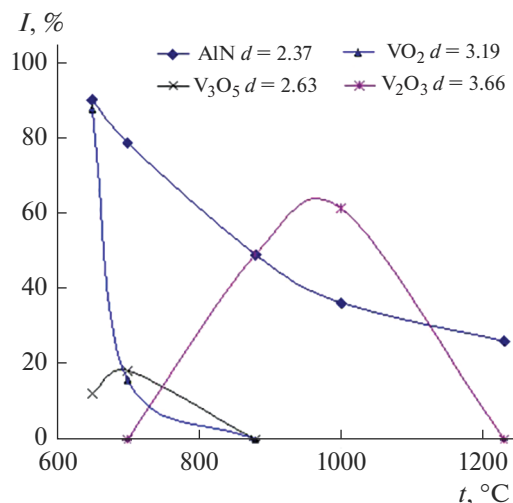


Рис. 3. Изменение интенсивности рефлексов фаз, формирующихся в результате взаимодействия V_2O_5 и AlN при нагреве в гелии в высокотемпературной рентгеновской приставке ($AlN/V_2O_5 = 7.44$).

2.031–2.049, 2.345–2.366, 1.436–1.449, 1.225–1.235, определялась нами как оксид ванадия VO [25]. Исследуя в дальнейшем фазообразование в тройной системе V_2O_5 –Al–AlN, мы пришли к выводу, что в данном случае фазами с такими линиями являются $VN_{0.81}$ ($d/n = 2.029, 2.342, 1.434, 1.223, \text{Å}$) [26] или VN ($d/n = 2.045, 2.361, 1.446, 1.233, \text{Å}$) [27]. Возможность их образования согласуется с диаграммой состояния V–N [28].

Таким образом, методом РФА установлено, что взаимодействие пентаоксида ванадия с нитридом алюминия при $t > 1100^\circ\text{C}$ приводит к образованию в продуктах взаимодействия нитридов V_2N , $VN_{0.81}$ и VN. Формирования твердых растворов алюминия в ванадии либо алюминидов ванадия не происходит.

Изучение взаимодействия V_2O_5 и AlN методами термического и масс-спектрометрического анализ. Термический анализ исходных компонентов показал, что AlN при нагреве со скоростью $20.0^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 1300°C в потоке аргона практически не претерпевает превращений (рис. 4). Незначительное повышение массы с 900°C , достигающее 1.28% (от исходной массы), обусловлено, вероятно, окислением примесей (Al, Fe и пр.) следовыми содержаниями кислорода в аргоне. На ДСК-кривой пентаоксида ванадия выявлен эндотермический эффект с началом и максимумом при 664 и 675°C , вызванный его плавлением (рис. 5). Оценка теплоты плавления V_2O_5 (65.19 кДж/моль, что близко табличным значениям [29]) подтвердила хорошее качество используемого реактива. Убыль массы образца V_2O_5 при нагреве до температуры 1200°C составила 2.34%.

Результат определения термических эффектов и изменения массы образца при взаимодействии пентаоксида ванадия с нитридом алюминия представлен на рис. 6, а дифрактограмма продуктов взаимодействия смеси после нагрева – на рис. 7. Судя по рис. 6, взаимодействие V_2O_5 с нитридом алюминия начинается при температуре, близкой к температуре плавления V_2O_5 , и сопровождается ступенчатой убылью массы, достигающей 4.92% при 1300°C . На кривой ДСК при этом выявлены экзотермические эффекты: первый, совмещенный, с началом при 655°C и двумя максимумами при 657 и 713°C , второй – с началом при 857°C и максимумом при 998°C . Дальнейший нагрев сопровождается появлением слабого растянутого экзотермического эффекта, указывающего на незавершенность процесса взаимодействия. Масс-спектрометрический анализ образующихся газов выявил (рис. 6) периодическое, синхронное по температуре с максимумами на линии ДСК выделение азота (максимумы при $656, 710, 998$ и 1250°C), а также выделение N_2O – активное в интервале 500 – 700°C и постоянное при дальнейшем нагреве до 1300°C . Значительное количество ионов с массовым числом 30 а.е.м., характерным для масс-спектров оксидов азота (N_2O, NO_2, NO и др.), наблюдается при нагреве смеси V_2O_5 и AlN в области температур 250 – 850°C .

Согласно результатам РФА, основными продуктами взаимодействия смеси с отношением исходных компонентов $AlN/V_2O_5 = 1.67$ (моли) после непрерывного нагрева до 1300°C являются $V_2O_3, AlV_2O_4, Al_2O_3$ и непрореагировавший AlN (рис. 7). Эти результаты хорошо согласуются с результатами РФА, полученными при изучении фазообразова-

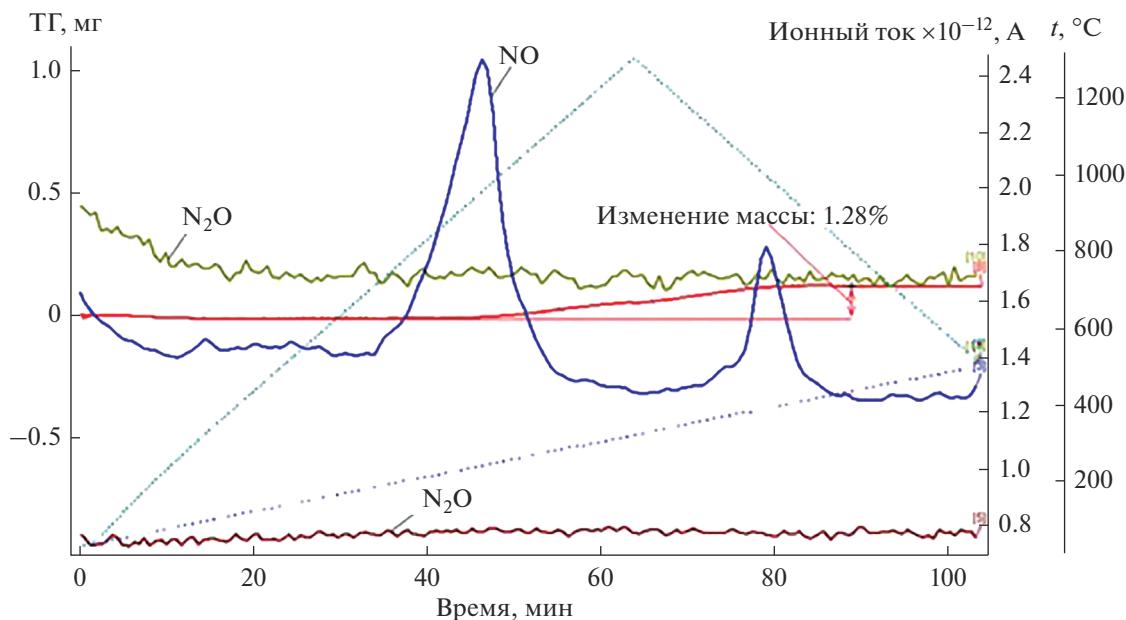


Рис. 4. Масс-спектрометрические и термогравиметрические данные при нагреве AlN.

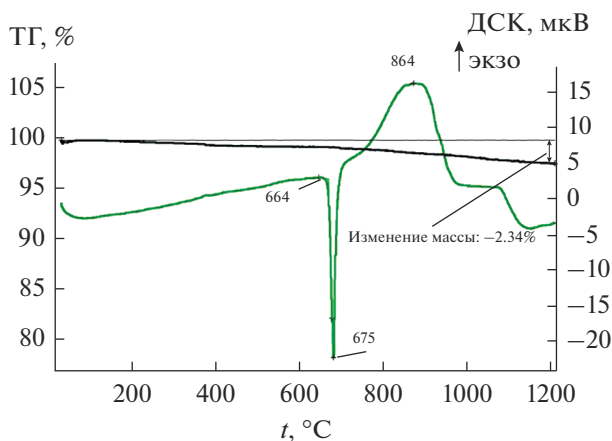


Рис. 5. Изменение массы (ТГ) и теплового потока (ДСК) при нагреве V_2O_5 .

ния между V_2O_5 и AlN методом спекания брикетированных смесей в вакуумной печи (табл. 1).

Таким образом, можно сделать вывод, что термоэффекты при 713 и 998°C на кривой ДСК (рис. 6) соответствуют образованию низших оксидов ванадия, а слабый растянутый экзотермический эффект при $t > 1040^\circ\text{C}$ – образованию шпинели AlV_2O_4 . Масс-спектрометрический анализ отходящих газов подтверждает сделанное ранее предположение о том, что ванадат алюминия AlV_2O_4 может образовываться в результате протекания реакций с участием NO и N_2O .

Тестирование нитрида алюминия показало, что при его нагревании также происходит выделение NO (рис. 4). Однако температура начала выделения NO несколько ниже, чем термического эффекта, зафиксированного при нагревании смеси $V_2O_5 + AlN$. Это обстоятельство может указывать на то, что вначале идет разрушение оксонитрида $Al_xN_yO_z$, присутствующего, вероятно, в нитриде, и лишь затем получают развитие реакции, протекающие с образованием N_2 , N_2O , NO.

Таким образом, результаты термического и масс-спектрометрического изучения взаимодей-

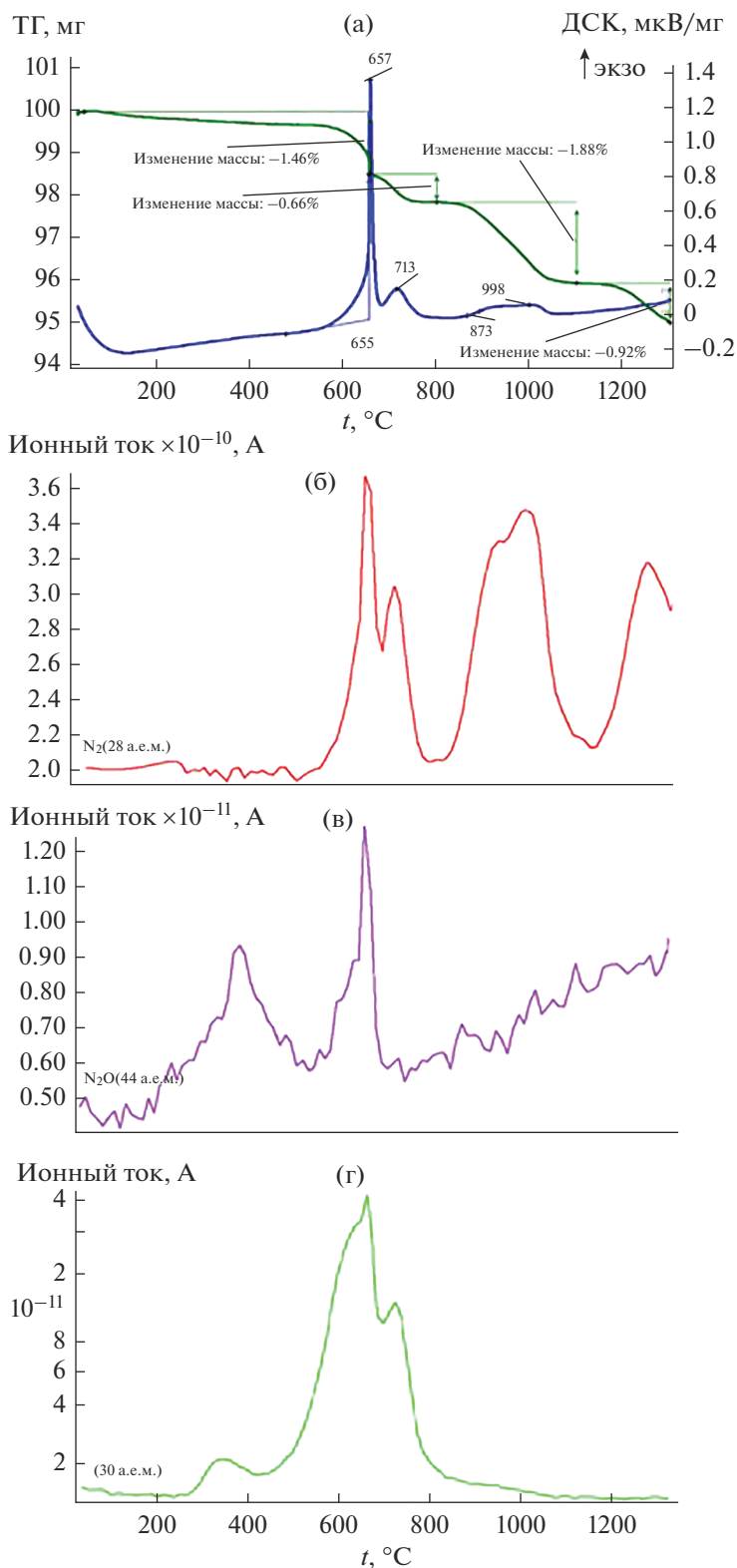


Рис. 6. Результаты термического анализа (а) смеси $V_2O_5 + AlN$ с молярным отношением $AlN/V_2O_5 = 1.67$ и масс-спектрометрические данные отходящих газов (б–г).

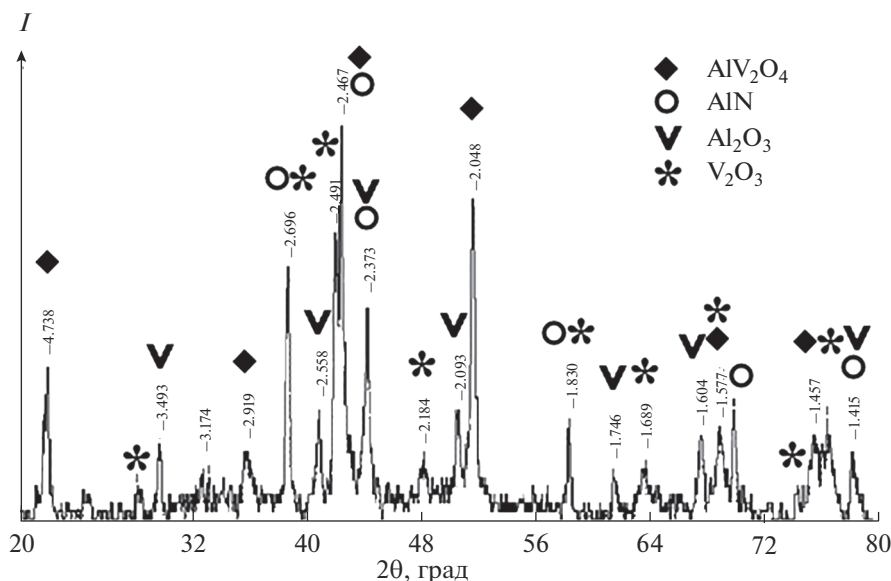


Рис. 7. Дифрактограмма продуктов взаимодействия V_2O_5 с AlN после термического анализа ($AlN/V_2O_5 = 1.67$).

ствия V_2O_5 с AlN при нагреве до температуры $1300^\circ C$ указывают на частичное образование и выделение в газовую фазу азота и его оксидов, что подтверждает данные, полученные ранее при изучении взаимодействия V_2O_5 с AlN методом спекания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами РФА, химического анализа, а также совмещенного термического и масс-спектрометрического анализов изучено взаимодействие в системе V_2O_5 –AlN при молярных отношениях $AlN/V_2O_5 = 0.67$ – 9.00 . Установлено, что нагрев смеси $V_2O_5 + AlN$ с молярным отношением $AlN/V_2O_5 \geq 2.33$ выше $1100^\circ C$ приводит к образованию в конденсированных продуктах взаимодействия нитридов ванадия: V_2N , $VN_{0.81}$ и VN . При нагревании смесей соблюдается принцип последовательности превращений А.А. Байкова: $V_2O_5 \rightarrow VO_2 \rightarrow V_4O_7 \rightarrow V_3O_5 \rightarrow V_2O_3 \rightarrow VO \rightarrow V$.

При взаимодействии V_2O_5 с AlN на начальной стадии протекает восстановление ванадия из V_2O_5 до V_2O_3 с выделением в газовую фазу азота, N_2O и NO . Последующее взаимодействие V_2O_3 с оксидами азота приводит к образованию шпинели AlV_2O_4 . Дальнейшая реакция ванадата алюминия с AlN приводит к образованию нитридов ванадия.

Образование твердых растворов алюминия в ванадии или алюминидов ванадия в конденсированных продуктах взаимодействия V_2O_5 с AlN при различном соотношении исходных компонентов

во всем исследованном интервале температур не установлено.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова Т.Я. Тугоплавкие нитриды. Киев: Наук. думка, 1983. 174 с.
2. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969. 264 с.
3. Virkar A.V., Jackson T.B., Cutler R.A. Thermodynamic and Kinetic Effects of Oxygen Removal on the Thermal Conductivity of Aluminum Nitride // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 11. P. 2031–2042. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06027.x>
4. Никитушкин И.В., Сивков А.А., Иватушенко А.С. Плазмодинамический синтез ультрадисперсного нитрида алюминия и получение AlN-керамики методом искрового плазменного спекания // Решетневские чтения. 2017. № 21-1. С. 156–157.
5. Савченко Е.М., Чупрунов А.Г., Сидоров В.А., Биларус И.А. Алюмонитридная керамика в коммутационных платах силовой электроники // Электрон. техника. Сер. 2: Полупроводниковые приборы. 2019. № 4 (255). С. 43. <https://doi.org/10.36845/2073-8250-2019-255-4-43-54>
6. Cannard P., Ekström T., Tilley R.J.D. The Reaction of AlN with Some Metal Oxides at High Temperatures // J. Eur. Ceram. Soc. 1992. V. 9. № 1. P. 53–60. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(92\)90077-Q](https://doi.org/10.1016/0955-2219(92)90077-Q)

7. *Toy C., Savrun E.* Novel Composites in the Aluminum Nitride-Zirconia and—Hafnia Systems // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998. V. 18. № 1. P. 23–29. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00104-0](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00104-0)
8. *Qiao L., Zhou H., Xue H., Wang S.* Effect of Y_2O_3 on Low Temperature Sintering and Thermal Conductivity of AlN Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. № 1. P. 61–67. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00079-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00079-1)
9. *Fabrichnaya O., Pavlyuchkov D., Neher R., Herrmann M., Seifert H.J.* Liquid Phase Formation in the System Al_2O_3 – Y_2O_3 –AlN: Part II. Thermodynamic Assessment // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. T. 33. № 13–14. P. 2457–2463. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.004>
10. *González J.C., Rodríguez M.Á., Figueroa I.A., Villafuerte-Castrejón M.-E., Diaz G.C.* Development of AlN and TiB_2 Composites with Nb_2O_5 , Y_2O_3 and ZrO_2 as Sintering Aids // *Materials*. 2017. V. 10. № 3. P. 324. <https://doi.org/10.3390/ma10030324>
11. *Рылов А.Н., Райков А.Ю., Мартынов А.В., Чумарев В.М., Ларионов А.В., Сельменских Н.И.* Использование нитрида алюминия при выплавке лигатуры V–Al–N // *Металлы*. 2013. № 4. С. 3–7.
12. *Закоржевский В.В., Боровинская И.П., Дубровский А.Я., Зелянский А.В., Паздников И.П., Чумарев В.М.* Способ получения азотсодержащего материала на основе нитридов металлов для лигатур титановых сплавов и азотсодержащий материал для лигатур титановых сплавов: Пат. 2422246. РФ БИ № 18.
13. *Закоржевский В.В., Ковалев И.Д., Дубровский А.Я.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащего материала на основе нитридов алюминия и ванадия для получения лигатур титановых сплавов // *Новые огнеупоры*. 2018. № 8. С. 49–52. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2018-8-49-52>
14. *Чумарев В.М., Ларионов А.В., Сельменских Н.И., Панкратов А.А., Дубровский А.Я., Рылов А.Н., Райков А.Ю.* Структура и фазовый состав лигатуры V–Al–N // *Металлы*. 2012. № 6. С. 9–15.
15. *Taranov D.V., Larionov A.V., Chumarev V.M., Smirnov L.A., Trubachev M.V., Vohmentsev S.A.* Structure and Phase Composition of V–Al–N–C Master Alloy // Theoretical and Practical Conference with International Participation and School for Young Scientists “FERROALLOYS: Development Prospects of Metallurgy and Machine Building Based on Completed Research and Development” (NIOKR-2018). Yekaterinburg, 2018 // *KnE Materials Science*. 2019. P. 118–125. <https://doi.org/10.18502/kms.v5i1.3958>
16. *Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Игнатенко Г.Ф., Ланно С.И.* Алюминотермия. М.: Металлургия, 1978. 424 с.
17. *Ларионов А.В.* Физико-химическое обоснование применения нитрида алюминия при выплавке ванадийсодержащих азотированных лигатур для титановых сплавов: дис. ... канд. техн. наук. Екатеринбург: ИМЕТ УрО РАН, 2016. 121 с.
18. *Чумарев В.М., Марьевич В.П., Ларионов А.В., Дубровский А.Я.* Взаимодействие V_2O_5 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 с AlN // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. № 3. С. 317–322.
19. *Roine A.* Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reactions and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2002.
20. *Удоева Л.Ю., Чумарев В.М., Ларионов А.В., Рылов А.М., Трубачев М.В.* Моделирование алюминотермической выплавки сплавов Mo–Ti–Al и Mo–Ti–V–Cr–Al // *Металлы*. 2013. № 2. С. 12–19.
21. База данных ICDD PDF2 № 01-077-2131.
22. *Prytz O., Flage-Larsen E., Gu L.* Charge-Ordered Spinell AlV_2O_4 : High-Energy-Resolution EELS and Computational Studies // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. 2012. V. 85. № 19. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.195112>
23. *Kalavathi S., Amirthapandian S., Chandra S. et al.* Valence State, Hybridization and Electronic Band Structure in the Charge Ordered // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2014. V. 26. № 1. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/1/015601>
24. *Елютин В.П., Павлов Ю.А.* Высокотемпературные материалы М.: Металлургия, 1972. 264 с.
25. База данных ICDD PDF2 № 01-071-6420; № 01-077-2173; № 03-065-2896; № 03-065-4054; № 03-065-9475.
26. База данных ICDD PDF2 № 01-071-1139.
27. База данных ICDD PDF2 № 00-025-1252.
28. *Carlson O.N., Smith J.F., Nafziger R.H.* The Vanadium-Nitrogen System: a Review // *Metall. Mater. Trans. A*. 1986. V. 17. № 10. P. 1647–1656. <https://doi.org/10.1007/BF02817263>
29. *Ефимов А.И., Белорукова Л.П., Василькова И.В., Чечев В.П.* Свойства неорганических соединений. Л.: Химия, 1983. 392 с.