

<https://doi.org/10.15407/plit2025.03.023>

УДК 669.715:621.74

В.Г. Могилатенко, докт. техн. наук, професор;

e-mail: vmogilatenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-6550-2058>

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (Київ, Україна)

УТВОРЕННЯ НІТРИДІВ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ АЗОТУ З РІДКИМ АЛЮМІНІЄМ І ЙОГО СПЛАВАМИ

Метою представленої роботи є обґрунтування утворення розчину азоту в рідких алюмінії та силуміні. Вважалося, що взаємодія азоту з рідким алюмінієм відбувається безпосередньо на поверхні розплаву, і у зв'язку з цим виникло питання можливості утворення дисперсних нітридів в об'ємі розплаву при газовій азотації. Термодинамічними розрахунками доведено, що реакція утворення нітриду алюмінію в стандартних умовах, за яких поправка на поверхневу енергію (дисперсність) частинок нітриду дуже мала, тобто продукт реакції $\text{Al} + 0,5\text{N}_2 = \text{AlN}$ масивний, відбувається при будь-яких реальних температурах. А при утворенні нітриду алюмінію великої дисперсності можлива компенсація, за певних умов, вільної енергії системи. Розраховано, при яких розмірах дисперсних нітридів, що можливо утворюються, їх поверхнева енергія компенсує зміну вільної енергії реакції утворення нітриду алюмінію в стандартних умовах. Визначено розмір нітридів при певних температурах, при яких термодинамічно ймовірно їх утворення. Експерименти проводили, створюючи умови проточної системи. Тобто з одного боку зразка створювали тиск суміші азоту з воднем, а з протилежного — вакуум. Розрахунок показав, що в стандартних умовах поверхнева енергія нітриду становить $8,52 \cdot 10^{-3}$ Дж/моль і є малою величиною. Зміна поверхневої вільної енергії частинок нітриду алюмінію розміром $1,2 \cdot 10^{-9}$ м при температурі 1373 К становить 168605 Дж/моль, а при температурі 1473 К — 82428 Дж/моль. Рентгенографічно встановлено, що в умовах проточної системи газ-розплав утворюється розчин азоту в алюмінії, а при кристалізації розплаву — випадають нітриди. Одержані дані корелюють із наведеними в науковій літературі щодо взаємодії високореакційних металів з азотом. Визначено, що процес насичення розплаву алюмінію азотом у проточних умовах без проведення кристалізації розплаву є оборотним, а у стаціонарних системах при температурах нижче 2940 К, що відповідає негативним значенням зміни вільної енергії реакції утворення нітриду алюмінію, процес необоротний.

Ключові слова: нітриди, термодинаміка утворення, рідкий алюміній, розчин азоту, проточна система «газ-розплав».

Вступ

Наприкінці 60-х — на початку 70-х років попереднього століття з'явилися роботи щодо дисперсного зміцнення металів і сплавів частинками оксидів, нітридів, карбідів тощо, тобто тугоплавкими, стабільними у розплаві відповідного металу дисперсними хімічними сполуками [1–7]. Зі змінним успіхом щодо результатів подібні роботи проводилися протягом наступних 50-ти років, і на сьогодні вони досі актуальні [5,6, 7–11].

Існує доволі багато способів введення або одержання дисперсних тугоплавких частинок у металі. Одержання екзогенних частинок пов'язано з певними труднощами. Найбільшою проблемою в реалізації технології обробки алюмінієвих розплавів дисперсними тугоплавкими частинками є погане змочування практично всіх їх типів. Наприклад, нітрид алюмінію починає змочуватися рідким алюмінієм при температурі 1400 К у вакуумі. Цей процес іде з утворенням перехідної зони, що складається з твердого розчину азоту в алюмінії і самого AlN. Утім, є способи одержання ендегенних нітридів у рідкому металі або на твердому виробу. Зокрема, це стосується нітридів алюмінію і нітридів легувальних елементів сплаву, одержання яких у розплаві пов'язано з його азотацією з газової атмосфери. Азотація може проводитися під газовим тиском в автоклаві, з активацією азоту плазмою, електричною дугою тощо.

Алюміній є дуже активним елементом і швидко взаємодіє з азотом з утворенням нітриду. Уважалося, що з рідким алюмінієм азот взаємодіє безпосередньо на поверхні розплаву. І в цьому випадку виникає питання: чи може азот утворювати дисперсні нітриди в об'ємі розплаву алюмінію?

Діаграма стану системи Al–N має простий вигляд [12, 13]. Нітрид алюмінію утворюється при початковій концентрації азоту 50 ат. % у металі, яка легко досягається при дифузійному насиченні твердого алюмінію, тому що коефіцієнт дифузії азоту малий при температурах твердого стану до 933 К. Двофазна область у твердому стані складається з нітриду алюмінію і або розчину азоту в алюмінії, або просто алюмінію. Не будемо вдаватися до температур, при яких починається змочування, і вище, але відзначимо, що при температурах плавки алюмінію не встановлено концентрацію азоту, яка відповідає його розчину в розплаві.

Однак слід зауважити, що є окремі роботи [8, 14], у яких при плазмовому обробленні розплаву алюмінію процес насичення азотом відбувається не шляхом випаровування алюмінію в плазмовому струмені із синтезом нітриду в газовій фазі, а дифузійним шляхом на поверхні поділу фаз. Термодинамічний і молекулярно-динамічний аналізи показали [8], що утворення AlN є неминучим при виробництві алюмінієвих сплавів в атмосфері повітря. Утворення AlN безперервно збільшується з підвищенням температури та збільшенням часу реакції. Механізми утворення AlN авторами характеризуються не тільки як поверхнєве азотування розплаву алюмінію, а і як внутрішнє азотування розплаву. Що відповідає утворенню розчину азоту в металі.

Газове азотування алюмінієвих сплавів зараз використовується обмежено. Основною перешкодою цьому є висока сприйнятливості алюмінію до пасивації. Оксидна плівка забезпечує ефективний бар'єр для дифузії азоту. Автори [9] знайшли рішення цього питання в поверхнєвій обробці алюмінієвих твердих підкладок, що спрямована на видалення пасивованого шару оксиду алюмінію та нанесення покриття одним з таких металів, як хром, мідь, нікель і залізо у поєднанні з подальшим газовим азотуванням. Така обробка є ефективним методом, який забезпечує дифузію азоту через захисне покриття всередину алюмінію, у результаті чого утворюється зона дифузії азоту в твердому алюмінії [9].

З огляду на те, що експериментально підтверджено утворення дифузійного шару азоту на твердому алюмінії, постає питання про обґрунтування утворення розчину азоту в рідких алюмінії та його сплавах і можливість утворення нітридів алюмінію безпосередньо в об'ємі розплаву при газовій азотації.

Методика дослідження

Стовпчик металу розташовували у капілярі з кераміки на пористому фільтрі. Капілярна керамічна трубка, виготовлена з оксиду алюмінію, практично непроникна для газів до температур близьких до 1873 К і хімічно не взаємодіє з розплавами алюмінію. Фільтром, на якому знаходиться розплав, слугує пориста вставка з нітриду алюмінію з дійсною пористістю 50...60 %. Матеріал фільтра термостійкий і не взаємодіє з алюмінієм. Максимальний діаметр пор фільтра не перевищує $(3...4) \cdot 10^{-4}$ м, що забезпечує вільне проходження газів і виключає проникнення рідкого металу. Висота стовпчика рідкого металу становила 23...30 мм при діаметрі капіляра 2,2...2,8 мм.

Після встановлення зразка в зону нагрівання його дегазували і підвищували температуру до 1073...1223 К. Для зменшення помилки досліду, викликані сорбованими газами на внутрішніх поверхнях вакуумної системи й капіляра, проводили тренування очищеним воднем при його тиску 2,67...3,33 кПа. Позмінне відкачування і впуск водню створювали умови для змочування алюмооксидної кераміки алюмінієм виключали утворення оксидної плівки на поверхні розплаву. Після тренування систему відкачували протягом 10–15 хв і знижували температуру до необхідної.

Сутність проведення експерименту полягає в тому, що над поверхнею ретельно дегазованого розплаву (залишковий тиск не більший за $13,3 \cdot 10^{-3}$ Па) створюється постійний тиск суміші водню й азоту (рис. 1). Завдяки вакуумуванню з боку нижньої поверхні металу відбувається десорбція азоту та водню і створюється постійний перепад концентрації газів по висоті шару металу.

Експерименти проводили як з дегазацією перед кристалізацією зразка, так і без дегазації, зразу після витримки в азот-водневій суміші.

Для визначення наявності нітридів у металі застосовували рентгенівський фазовий аналіз.

Результати та їх обговорення

Термодинамічні розрахунки вказують, що реакція утворення нітриду алюмінію ($\text{Al} + 0,5\text{N}_2 = \text{AlN}$) у стандартних умовах має велику негативну зміну вільної енергії:

$$\Delta G = G_{\text{AlN}} - G_{\text{Alp}} - G_{\text{пл Al}} - 0,5G_{\text{N}_2},$$

де ΔG — зміні вільної енергії реакції, кДж/моль; G_{AlN} — вільна енергія утворення нітриду алюмінію, кДж/моль; G_{Alp} — вільна енергія розплаву алюмінію, кДж/моль; $G_{\text{пл Al}}$ — вільна енергія фазового перетворення (плавлення) алюмінію, кДж/моль; G_{N_2} — вільна енергія утворення молекулярного азоту, кДж/моль.

Але при цьому не враховуються відхилення від стандартних умов.

Якщо все-таки утворюється не масивний нітрид алюмінію, а великої дисперсності, то слід вводити поправку на поверхневу енергію ($G_{\text{пов}}$), яка вираховується як:

$$G_{\text{пов}} = F \cdot \sigma_{\text{Al-AlN}},$$

де $\sigma_{\text{Al-AlN}}$ — поверхневий натяг на межі поділу фаз $\text{Al}_{\text{рідкий}} - \text{AlN}_{\text{твердий}}$, Дж/м²; F — загальна поверхня нітриду алюмінію, м².

Для оцінки $\Delta G_{\text{пов}}$ скористаємося наведеними в літературі даними $\sigma_{\text{Al-AlN}}$ [15] (табл. 1).

Для визначення поверхневого натягу на межі поділу фаз нітрид-вакуум ($\sigma_{\text{AlN-вакуум}}$) використаємо результати, наведені в роботі [16] для різних карбідів і нітридів (табл. 2),

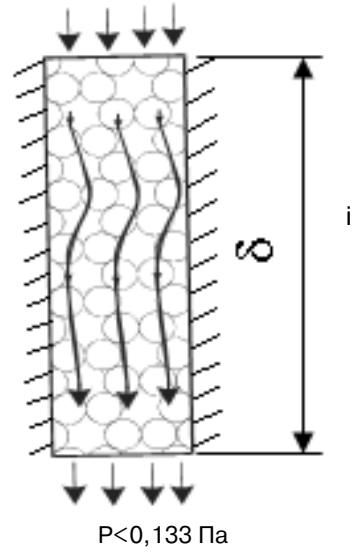


Рис.1. Схема проведення експерименту: δ — висота стовпчика рідкого металу

Таблиця 1
Вихідні дані для розрахунку поправки на поверхневу енергію

Температура, К	Кут змочування, град.	Робота адгезії, Дж/м ²	$\sigma_{\text{Al-AlN}} - \sigma_{\text{AlN-вакуум}}$, Дж/м ²
1373	116	0,513	0,400
1473	15	1,800	-0,887

оскільки дані для нітриду алюмінію в доступній і сучасній літературі відсутні. Прийmemo найменше значення поверхневого натягу, тому що це менше за все ускладнить утворення нітриду у розплавi. Приймаемо $\sigma_{\text{AlN-вакуум}} = 2,118 \text{ Дж/м}^2$. Розрахуємо поверхневий натяг на межi подiлу фаз нітрид-розплав алюмінію ($\sigma_{\text{Al-AlN}}$) при температурах 1373 К і 1473 К.

При 1373 К

$$\sigma_{\text{Al-AlN}} - \sigma_{\text{вакуум-AlN}} = 0,4 \text{ Дж/м}^2$$

$$\sigma_{\text{Al-AlN}} = 0,4 + 2,118 = 2,518 \text{ Дж/м}^2.$$

Аналогічно для 1473 К:

$$\sigma_{\text{Al-AlN}} = -0,887 + 2,118 = 1,231 \text{ Дж/м}^2.$$

Зміна вільної енергії реакції утворення нітриду з урахуванням поправки на поверхневу енергію нової фази, що утворюється (ΔG^1), визначиться як:

$$\Delta G^1 = G_{\text{пов}} + G_{\text{AlN}} - G_{\text{Alp}} - G_{\text{пл Al}} - 0,5 G_{\text{N}_2}.$$

Визначимо, при яких розмірах нітридів, що утворюються, їх поверхнева енергія компенсує зміну вільної енергії реакції утворення нітриду в стандартних умовах, тобто коли $\Delta G^1 = 0$:

$$G_{\text{пов}} = -G_{\text{AlN}} + G_{\text{Alp}} + G_{\text{пл Al}} + 0,5 G_{\text{N}_2}.$$

Праву суму позначимо як ΔG^T і тоді:

$$\Delta G^T = G_{\text{пов}} = F \cdot \sigma_{\text{Al-AlN}}.$$

Оскільки при стандартних умовах розрахунок вільної енергії ведеться на 1 моль нітриду алюмінію, то припустимо, що цей один моль AlN, який утворюється, має кубічну форму з характерним розміром «а».

Розрахована величина ΔG^T для температури 1373 К дорівнює 172176 Дж/моль. Молярна маса нітриду (M_{AlN}) складе $(27+14) \cdot 10^{-3} = 0,041 \text{ кг/моль}$.

З урахуванням густини нітриду алюмінію, яка дорівнює 3050 кг/м³, об'єм його 1 моля (V_M) становитиме:

$$0,041 / 3050 = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3.$$

Тоді характерний розмір буде дорівнювати:

$$a = \sqrt[3]{1,34 \cdot 10^{-5}} = 2,375 \cdot 10^{-2} \text{ м}.$$

Таблиця 2

Поверхневий натяг нітридів і карбідів на межі поділу з газовою фазою за результатами наведеними у роботах [16]

Фаза	TiN	TiN	TiC	ZrN	HfN	VN	HbN	Індекси площин (hkl)	$\sigma_{\text{нітрид-вакуум}}$, Дж/м²
		Середнє	Середнє	Середнє	Середнє	Середнє	Середнє		
		111	111	111	111	111	111		
		100	100	100	100	100	100		
		Середнє	Середнє	Середнє	Середнє	Середнє	Середнє		
		2,31	2,755	2,18	2,225	2,31	2,36		
		2,225	2,28	3,14	3,465	3,325	3,46		
		3,265	2,36	2,635	2,75	2,79	2,85		

У стандартних умовах поверхнева енергія нітриду становитиме:

$$G_{\text{пов}} = 6 \cdot a^2 \cdot \sigma_{\text{Al-AlN}} = 6 \cdot 5,64 \cdot 10^{-4} \cdot 2,518 = 8,52 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/моль},$$

що являє собою дуже малу величину.

Розрахуємо кількість частинок (n) нітриду, поверхнева енергія яких компенсує зміну вільної енергії реакції у стандартних умовах:

$$n = V_{\text{м}} / V_{\text{п}} = V_{\text{м}} / a^3,$$

де $V_{\text{п}}$ — об'єм дисперсної частинки нітриду, м^3 .

Тоді

$$\Delta G = 6 \cdot a^2 \cdot n \cdot \sigma_{\text{Al-AlN}} = (6 \cdot V_{\text{м}} \cdot \sigma_{\text{Al-AlN}}) / a$$

та

$$a = (6 \cdot V_{\text{м}} \cdot \sigma_{\text{Al-AlN}}) / \Delta G.$$

При $\Delta G = 172176 \text{ Дж/моль}$ і $V_{\text{м}} = 1,34 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ « a » дорівнює:

$$a = (6 \cdot 1,34 \cdot 10^{-5} \cdot 2,518) / 172176 = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ м}.$$

Утворення нітридів менших розмірів для умов розрахунку термодинамічно неймовірне. Аналогічний розрахунок для температури 1473 К при ($\Delta G = 161164 \text{ Дж/моль}$) дає значення « a », що дорівнює $0,6 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

Отже, для утворення нітриду алюмінію при температурах нижчих 1373 К необхідно, щоб критична концентрація азоту досягалася в об'ємі, який відповідає мінімум 18 елементарним чарункам нітриду, що легко реалізується у стаціонарних системах абсорбції азоту. Але в умовах квазістаціонарного дифузійного потоку газу через розплави це не може бути реалізовано.

Розрахуємо зміну вільної енергії реакції утворення нітриду алюмінію розміром $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ м}$.

Кількість частинок нітриду становитиме:

$$n = 1,34 \cdot 10^{-5} / (1,728 \cdot 10^{-27}) = 0,775 \cdot 10^{22}.$$

Тоді при температурі 1373 К :

$$\Delta G_{\text{пов}} = 6 \cdot 1,44 \cdot 10^{-18} \cdot 0,775 \cdot 10^{22} \cdot 2,518 = 168605 \text{ Дж/моль},$$

а при температурі 1473 К :

$$\Delta G_{\text{пов}} = 6 \cdot 1,44 \cdot 10^{-18} \cdot 0,775 \cdot 10^{22} \cdot 1,231 = 82428 \text{ Дж/моль}.$$

Одержані результати зміни вільної енергії реакції утворення нітриду алюмінію наведені на рис. 2. При низьких температурах умови змочування нітриду розплавом погіршуються і знижується ймовірність утворення дисперсного AlN. Отже, стають цілком зрозумілими термодинамічні ускладнення утворення нітриду алюмінію при низьких температурах.

Разом із тим витримка рідкого алюмінію в азот-водневій атмосфері для досягнення стаціонарних умов або підвищення тиску водню й азоту можуть привести до поступового збільшення кількості абсорбованого азоту. А це підвищить ймовірність утворення нітриду алюмінію в рідкому металі. Як свідчать дані роботи [17], кінетика абсорбції азоту такими високореакційними рідкими металами, як титан, ніобій, цирконій, ванадій, хром при достатній тривалості абсорбції описується рівнянням другого порядку, що свідчить про обмеження взаємодії в цілому поверхневими

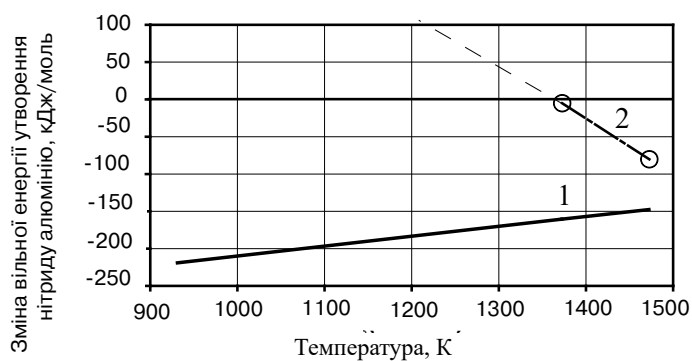


Рис. 2. Зміна вільної енергії реакції $\text{Al}_p + 1/2 \text{N}_2 = \text{AlN}_{\text{ТВ}}$:
1 — стандартні умови; 2 — при розмірі частинок нітриду $1,2 \cdot 10^{-9}$ м

процесами. Однак аналіз наведених експериментальних даних вказує на те, що кінетика абсорбції азоту в початковий період поглинання газу при невеликих його тисках вказаними вище металами може описуватися рівняннями першого порядку. Тобто стадією, що обмежує процес абсорбції в початковий період, може бути дифузія азоту в металі. Наприклад, для взаємодії титану з азотом це наступні умови: тиск азоту 0,09...6,25 кПа, температура 2373 К і тривалість абсорбції до 20 хв; для цирконію — тиск азоту 0,09 кПа, температура 2273 К і тривалість абсорбції до 10 хв; для ванадію — тиск азоту 0,09...0,25 кПа, температура 2373 К і тривалість абсорбції відповідно до тиску газу від 15 до 30 хв. Утворення же нітридів може відбуватися при кристалізації розплавів.

Для встановлення можливості одержання нітридів у твердому металі після обробки його розплаву азот-водневою сумішшю провели рентгенівський фазовий аналіз закристалізованих зразків сплаву Al–6,8 ат. % Si. Перш за все визначили, чи є процес обробки розплаву азот-водневою атмосферою оборотним. Для цього після 30-хвилинної обробки розплаву азотом і воднем в умовах квазістаціонарного потоку газу через розплав проводили дегазацію стовпчика рідкого металу протягом 30 хв і кристалізували сплав. Рентгенографічне дослідження не виявило жодних змін у фазовому складі зразка. Проявлялися тільки дифракційні максимуми алюмінію й кремнію. Виключення дегазації металу і кристалізація зразка безпосередньо після обробки азот-водневою атмосферою могли створити умови для утворення нітридів алюмінію та кремнію. Рентгенограми сплаву порівнювали з рентгенограмою нітриду кремнію і розраховували міжплощинні відстані алюмінію, кремнію та нітриду алюмінію, які порівнювали з експериментальними (рис. 3). Встановлено, що обробка розплаву силуміну азот-водневою газовою сумішшю в умовах проточної системи і охолодження сплаву без дегазації призвели до утворення у твердому сплаві нітридів.

Таким чином, утворення нітридів алюмінію та кремнію слід пов'язувати з азотом, який знаходився в об'ємі рідкого металу в розчиненому стані завдяки дифузії з газової фази у проточних системах.

У стаціонарних системах абсорбції азот накопичується переважно в поверхневому шарі розплаву і формує масивний нітрид. Як показують термодинамічні розрахунки, зміна вільної енергії реакції утворення нітриду алюмінію при температурах нижче 2940 К має негативні значення, що вказує на необоротність процесу утворення нітриду алюмінію в стаціонарних системах насичення розплаву азотом.

Висновки

Установлено, що для утворення нітриду алюмінію при температурах нижчих 1373 К необхідно, щоб критична концентрація азоту досягалася в об'ємі не меншому ніж 18 елементарних чарунок нітриду, що легко реалізується в стаціонарних системах

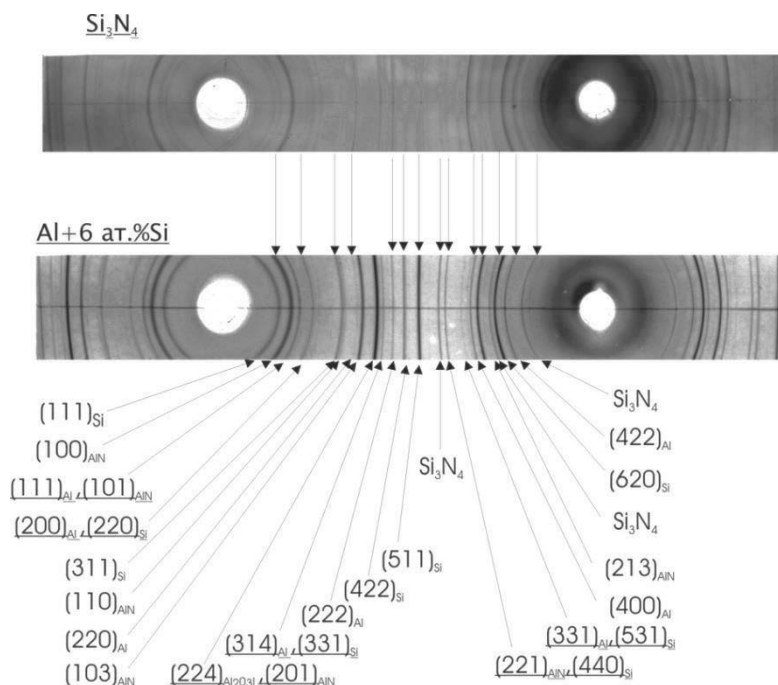


Рис. 3. Рентгенограми дисперсного нітриду Si_3N_4 і сплаву Al–6,8 ат. % Si після обробки азот-водневою газовою атмосферою

абсорбції азоту. Але в умовах квазістаціонарного дифузійного потоку газу через розплав це не може бути реалізовано.

Установлено, що обробка розплаву силуміну азот-водневою газовою сумішшю в проточній системі і охолодження сплаву без дегазації призводять до утворення нітридів при кристалізації.

Визначено, що процес обробки розплаву азот-водневою атмосферою в умовах квазістаціонарного потоку газу через розплав є оборотним. Дегація стовпчика рідкого металу протягом 30 хв після 30-хвилинної обробки розплаву азотом і воднем, знімала ефект утворення нітридів після кристалізації сплаву, що підтверджено рентгенографічним дослідженням.

В умовах стаціонарної непроточної системи при температурах нижче 2940 К, що відповідає негативним значенням зміни вільної енергії реакції утворення нітриду алюмінію, процес насичення розплаву азотом є необоротним і відповідає стандартним термодинамічним умовам. У проточній системі кристалізація металу без дегазації призводить до пересичення азотом локальних об'ємів розплаву й утворення дисперсних нітридів. Дегація перед кристалізацією знімає цей ефект і вказує на оборотність реакції утворення розчину азоту.

Список літератури

- 1 Hansen N. Dispersion strengthening of aluminium-aluminium oxide products. *Acta Metallurgica*. 1970. 18 (1). P. 137–145. DOI: 10.1016/0001-6160(70)90077-5 . [https://sci-hub.se/10.1016/0001-6160\(70\)90077-5](https://sci-hub.se/10.1016/0001-6160(70)90077-5)
- 2 Yuksel Mehmet. Erhöhung der zeitstandfestigkeit von aluminium legierungen durch zirkonium und stickstoff. Diss. doct.: Ind. Fak. Maschinerw. Techn. Univ. Hanover. 1975. 132 s.
- 3 Пат. N 28870, Япония. Композиционный материал на основе алюминия. Марукава Гохэй, Оикава Такаси, Хамада Аринобу, Япония. Опубл. 12.12.64. Бюл. № 34, 1968.

- 4 Surappa M.K., Rohatgi P.K. Preparation and properties of cast aluminium-ceramic particle composites. *J. Mater. Sci.* 1981. Vol. 16. , P. 983–993. <https://doi.org/10.1007/BF00542743>.
- 5 Hosking F.M., Portillo F., Wunderlin R., Mehrabian R. Composites of aluminium alloys: fabrication and wear behavior. *J. Mater.Sci.* 1982. Vol. 17. 2. P. 477–498. <https://sci-hub.se/10.1007/BF00591483>
- 6 Krishan B.P., Surappa M.K., Rohatgi P.K. The UPAL process: a direct method of preparing cast aluminium alloy - graphite particle composites. *J. Mater. Sci.* 1981. Vol. 16. 5. P. 1210–1216. <https://doi.org/10.1007/BF01033834> . https://www.academia.edu/49195979/The_UPAL_process_a_direct_method_of_preparing_cast_aluminium_alloy_graphite_particle_composites
- 7 Троцан А.И., Каверинский ВВ., Бродецкий И.Л. Влияние порошковых модификаторов на структурообразование железоуглеродистых и алюминиевых сплавов. *Вісник УМТ.* №1 (7). 2014. С. 81–98. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/125418>
- 8 Jun Liu, Shengen Zhang, Bingjie Lou, Hanlin Shen. Formation of aluminum nitride in dross by contact-diffusion reaction during aluminum recycling. *Journal of Alloys and Compounds.* 2025. 1010. P. 177432-177444. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177432>
- 9 Tacikowski, M.; Słoma, J.; Jakiela, R.; Marciniak, S.; Diduszko, R.; Wierzchoń, T. Diffusion Nitride Surface Layers on Aluminum Substrates Produced by Hybrid Method Using Gas Nitriding. *Metals.* 2024. 14. P. 524. <https://doi.org/10.3390/met14050524>
- 10 Shypytsyn S., Isaeva E., Lykhovey D., Stepanova T., Kiryakova N. Metallurgical aspects of dispersion nitride hardening of high-carbon steel. Message 1. The effect of austenizing heating and tempering parameters on the phase redistribution of nitrogen and vanadium in steels. *The Scientific Technical journal Metal Science and Treatment of Metals.* 2023. Vol. 29, 4. P. 58–67. <https://doi.org/10.15407/mom2023.04.058>
- 11 Могилатенко В.Г., Чернега Д.Ф. Влияние дисперсных тугоплавких частиц в расплаве на кристаллизацию алюминия и силумина. *Литейное производство.* 2002. № 12. С. 6–8
- 12 Wriedt, H.A. The Al–N (Aluminum–Nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams.* 1986. № 7. P. 329–333. <https://doi.org/10.1007/BF02873001>
- 13 L. Siang-Chung. Phase stability of the Al–N system. *Journal of materials science letters.* 1997. № 16. С. 759–760. <https://doi.org/10.1023/A:1018545501212> .
- 14 Свидуневич Н.А., Пальчевский Б.Н., Сидоров В.А. Плазмохимическая обработка алюминиевого сплава. *Химия и химическая технология: Республиканский межведомственный сборник.* Минск, 1975. Вып. 9. С. 67–70. <https://elib.belstu.by/handle/123456789/57451>
- 15 Панасюк А.Д., Белых А.Б. Взаимодействие неметаллических нитридов с жидкими алюминием, кремнием и сплавами на их основе. Сб.: *Адгезия и пайка материалов.* Киев: Наукова думка, 1983. № 11. 52–55.
- 16 Кислый П.С., Кузенкова М.А. Оценка поверхности некоторых материалов и тугоплавких соединений. *Порошк. металлургия.* 1969. № 10, . С. 39–43.
- 17 Григоренко Г.М., Помарин Ю.М., Орловский В.Ю., Лакомский В.В. Азот в жидких высокореакционных металлах и сплавах. НАН Украины. Ин-т электросварки им. Е.О. Патона. Киев, 2003. 156 с. ISBN 966-95847-7-9.

Надійшла 12.05.2025

References

- 1 Hansen N. Dispersion strengthening of aluminium-aluminium oxide products. *Acta Metallurgica.* 1970. 18(1). 137-145. DOI: 10.1016/0001-6160(70)90077-5 . [https://sci-hub.se/10.1016/0001-6160\(70\)90077-5](https://sci-hub.se/10.1016/0001-6160(70)90077-5)
- 2 Yüksel Mehmet. Erhöhung der zeitstandfestigkeit von aluminium legierungen durch zirkonium und stickstoff. *Diss. doct.: Ind. Fak. Maschinerw.* Techn. Univ., Hanover. 1975. 132 s.

- 3 Pat. N 28870, Yaponiya. Kompozytsyonnyi material na osnove aliumyniya. Marukava Hokhai, Oykava Takasy, Khamada Arynobu., /Iaponiya/. Opubl. 12.12.64. Biul. № 34, 1968 [in Russian].
- 4 Surappa M.K., Rohatgi P.K. Preparation and properties of cast aluminium-ceramic particle composites. *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. , 983–993. <https://doi.org/10.1007/BF00542743>
- 5 Hosking F.M., Portillo F., Wunderlin R., Mehrabian R. Composites of aluminium alloys: fabrication and wear behavior. *J. Mater. Sci.* 1982. V. 17. 2, 477–498. <https://sci-hub.se/10.1007/BF00591483>
- 6 Krishan B.P., Surappa M.K., Rohatgi P.K. The UPAL process: a direct method of preparing cast aluminium alloy - graphite particle composites. *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. 5, 1210–1216. <https://doi.org/10.1007/BF01033834> . https://www.academia.edu/49195979/The_UPAL_process_a_direct_method_of_preparing_cast_aluminium_alloy_graphite_particle_composites
- 7 Trotsan A.Y., Kavarynskyi V.V., Brodetskyi Y.L. Vliyanye poroshkovykh modifykatorov na strukturoobrazovanye zhelezouhlerodystykh y aliumynyevykh splavov. «Visnyk» UMT, №1 (7), 2014, 81-98. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/125418> [in Russian].
- 8 Jun Liu, Shengen Zhang, Bingjie Lou, Hanlin Shen. Formation of aluminum nitride in dross by contact-diffusion reaction during aluminum recycling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2025. 1010, 177432-177444. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177432>
- 9 Tacikowski, M.; Słoma, J.; Jakiela, R.; Marciniak, S.; Diduszko, R.; Wierzchoń, T. Diffusion Nitride Surface Layers on Aluminum Substrates Produced by Hybrid Method Using Gas Nitriding. *Metals*. 2024. 14, 524. <https://doi.org/10.3390/met14050524>
- 10 Shypytsyn S., Isaeva E., Lykhovey D., Stepanova T., Kiryakova N. Metallurgical aspects of dispersion nitride hardening of high-carbon steel. Message 1. The effect of austenizing heating and tempering parameters on the phase redistribution of nitrogen and vanadium in steels. The Scientific Technical journal Metal Science and Treatment of Metals. 2023. V.29, 4, 58-67. <https://doi.org/10.15407/mom2023.04.058>
- 11 Mogylatenko V.G., Chernenha D.F. Vliyanye dyspersnykh tuhoplavkykh chastyts v rasplave na krystallyzatsiyu aliumyniya i sylumyna. Lyteinoe proyzvodstvo. 2002. 12, 6-8. [in Russian]
- 12 Wriedt, H.A. The Al–N (Aluminum–Nitrogen) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1986. 7, 329–333. <https://doi.org/10.1007/BF02873001>
- 13 L. Siang-Chung. Phase stability of the Al–N system. *Journal of materials science letters*. 1997. 16, 759 – 760. <https://doi.org/10.1023/A:1018545501212> .
- 14 Svydunovych N.A., Palchevskyi B.N., Sydorov V.A. Plazmokhymycheskaia obrabotka aliumynyevoho splava. Khymiya y khymycheskaia tekhnolohiya: Respublykanskiy mezhvedomstvennyi sbornyk. Mynsk, 1975. Vyp. 9. C. 67–70. <https://elib.belstu.by/handle/123456789/57451> [in Russian].
- 15 Panasiuk A.D., Belykh A.B. Vzaymodeistvie nemetallycheskykh nytrydov s zhydkymy aliumynym, kremnyem y splavamy na ykh osnove. Sb.: Adheziya y paika materialov. Kyev: Naukova dumka, 1983. № 11. 52–55 [in Russian].
- 16 Kyslyi P.S., Kuzenkova M.A. Otsenka poverkhnosti nekotorykh materialov y tuhoplavkykh soedyneniy. Poroshk. metallurhiya. 1969. № 10, 39–43 [in Russian].
- 17 Hryhorenko H.M., Pomaryn Yu.M., Orlovskiy V.Yu., Lakomskiy V.V. Azot v zhydkykh vysokoreaktsyonnykh metallakh i splavakh. NAN Ukrainy. Yn-t elektrosvarky ym. E.O. Patona. Kyev, 2003. 156 s. ISBN 966-95847-7-9 [in Russian].

12.05.2025

V.G. Mogylatenko, Dr. Sci. (Engin.), Professor; e-mail: vmogilatenko@gmail.com;
<https://orcid.org/0000-0002-6550-2058>

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute» (Kyiv, Ukraine)

FORMATION OF NITRIDES DURING THE INTERACTION OF NITROGEN WITH LIQUID ALUMINUM AND ITS ALLOYS

The purpose of the presented work is to substantiate the formation of a nitrogen solution in liquid aluminum and silumin. It was believed that the interaction of nitrogen with liquid aluminum occurs directly on the surface of the melt, and in this regard, the question of the possibility of the formation of dispersed nitrides in the volume of the melt during gas nitration arose. Thermodynamic calculations have proven that the reaction of aluminum nitride formation under standard conditions, under which the correction for the surface energy (dispersion) of nitride particles is very small, i.e. the reaction product $\text{Al} + 0.5\text{N}_2 = \text{AlN}$ is massive, occurs at any real temperatures. And when forming aluminum nitride of high dispersion, compensation is possible, under certain conditions, of the free energy of the system. It has been calculated at what sizes of dispersed nitrides that may be formed, their surface energy compensates for the change in the free energy of the reaction of aluminum nitride formation under standard conditions. The size of nitrides was determined at certain temperatures at which their formation is thermodynamically probable. The experiments were carried out by creating the conditions of a flow system. That is, on one side of the sample, the pressure of a mixture of nitrogen and hydrogen was created, and on the opposite side, a vacuum. The calculation showed that under standard conditions, the surface energy of nitride will be $8.52 \cdot 10^{-3}$ J/mol and is a small value. The change in the surface free energy of aluminum nitride particles with a size of $1.2 \cdot 10^{-9}$ m at a temperature of 1373 K will be 168605 J/mol, and at a temperature of 1473 K – 82428 J/mol. It was established by X-ray diffraction that under the conditions of a flowing gas-melt system, a nitrogen solution is formed in aluminum, and during the crystallization of the melt, nitrides precipitate. The obtained data correlate with those given in the scientific literature on the interaction of highly reactive metals with nitrogen. It was determined that the process of saturation of the aluminum melt with nitrogen under flowing conditions without crystallization of the melt is reversible, and in stationary systems at temperatures below 2940 K, which corresponds to the negative values of the change in the free energy of the reaction of aluminum nitride formation, the process is irreversible.

Keywords: nitrides, thermodynamics of formation, liquid aluminum, nitrogen solution, gas-melt flow system.