

## ДИФфуЗИОННОЕ НАСЫЩЕНИЕ ЦИРКОНИЯ АЗОТОМ С АКТИВАЦИЕЙ ПРОЦЕССА $TiH_2$

**Соловар А.Н., Бобина М.Н., Хижняк В.Г. Зинович С.В.**

Национальный технический университет Украины «Киевский Политехнический Институт», г. Киев, ул. Политехническая, 35, корп. №9, [mtom@iff-kpi.kiev.ua](mailto:mtom@iff-kpi.kiev.ua)

Цирконий имеет высокую стойкость к действию биологических сред, а также отличную биосовместимость, что обуславливает его использование для изготовления костных, суставных, зубных протезов и хирургического оборудования. Основная проблема при использовании циркония – его небольшая прочность. Повышения поверхностной твердости циркония и износостойкости при сохранении вязкой основы – актуальная проблема современного материаловедения. До нашего времени известны способы азотирования циркония при высоких температурах ( $\approx 2000^\circ C$ ) и продолжительных выдержках (до 24 часов). Целью данной работы была разработка нового способа азотирования циркония при низших температуре и времени выдержки, с сохранением удовлетворительных механических свойств матрицы. С этой целью в состав насыщающей среды дополнительно вводили водород (в виде порошка  $TiH_2$ ), который, согласно литературным данным, [] значительно интенсифицирует процесс азотирования циркония.

Азотирование проводили при пониженном давлении. Процесс проводили при температуре  $900^\circ C$  в течение 2 часов в атмосфере технически чистого азота. Количество гидрида титана в реакционной камере изменяли с  $0,01 \text{ кг/ м}^2$  до  $0,035 \text{ кг/ м}^2$ . Рентгеноструктурным анализом показано, что при введении в насыщаемую смесь  $0,01 \text{ кг/ м}^2$   $TiH_2$  на поверхности образца циркония образовался слой нитрида циркония  $ZrN$  толщиной (2,5-3,0) мкм с микротвердостью 12 ГПа и параметром решетки  $0,4535 \text{ нм}$ . Кроме азота в покрытии присутствует кислород – на поверхности  $20,06 \text{ мас.}\%$ , что соответствует соединению  $ZrO_2$ . Его толщина не превышает (0,3-0,5) мкм. Под нитридом расположена зона твердого раствора азота в  $\alpha\text{-Zr}$ . В этой зоне также присутствует кислород до глубины примерно 10 мкм. Увеличение количества  $TiH_2$  в реакционном пространстве до  $0,02 \text{ кг/ м}^2$  позволяет получить нитридный слой толщиной до (4,5-5,0) мкм с микротвердостью (14,5-15) ГПа. Оксидная зона также увели-

чилась по толщине до (1,5-2,0) мкм. При данных условиях насыщения, зона оксида состоит из двух кристаллических модификаций  $35 \text{ мас.}\%$   $ZrO_2$  – с тетрагональной решеткой ( $a=0,3593 \text{ нм}$ ,  $c=0,5252 \text{ нм}$ ), и  $65 \text{ мас.}\%$  с моноклинной решеткой ( $a=0,5169 \text{ нм}$ ,  $b=0,5209 \text{ нм}$ ,  $c=0,5324 \text{ нм}$ ). Толщина и микротвердость твердого раствора азота в  $\alpha\text{-Zr}$  не изменились. Введение в реакционное пространство  $0,035 \text{ кг/ м}^2$   $TiH_2$  привело к охрупчиванию поверхности циркониевых образцов, что, возможно, является результатом насыщения поверхности водородом. Установлено, что при таких условиях насыщения, на поверхности образца циркония формируется многослойное покрытие. Внешний слой, толщиной (1,5-2,0) мкм, содержит поровну тетрагонального ( $a=0,3598 \text{ нм}$ ,  $c=0,4211 \text{ нм}$ ) и моноклинного ( $a=0,5158 \text{ нм}$ ,  $b=0,5208 \text{ нм}$ ,  $c=0,5317 \text{ нм}$ ) оксида циркония. Внутренний слой до (5,0-6,0) мкм – нитрид циркония  $ZrN$ , микротвердостью около 17,0 ГПа. Содержание азота в нитриде составляет  $13,04 \text{ мас.}\%$ , кислорода – (1,8-2,1) мас.%. Возможно растворение водорода в  $ZrN$ , но гидридных фаз рентгеноструктурно не выявлено. Оба слоя хрупкие, легко скалываются при изготовлении шлифа. В местах, где покрытие было разрушено еще во время насыщения – возле поверхности располагались зоны, содержащие дисперсные включения, диаметр которых не превышал (0,1-0,2) мкм. Возможно, при отсутствии защитного слоя из оксидов и нитрида циркония, эти фазы образовывались в твердом растворе азота в  $\alpha\text{-Zr}$ . Таким образом, введение (0,015-0,025)  $\text{кг/ м}^2$   $TiH_2$  в реакционное пространство при азотировании циркония в среде азота, позволяет получать качественные диффузионные покрытия. Учитывая высокие защитные свойства нитрида циркония, а также большую коррозионную стойкость оксида циркония, покрытия на основе этих фаз могут быть перспективными для упрочнения изделий медицинской, химической промышленности и атомной энергетики.