

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

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) 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.