

МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО ТА МАШИНОБУДУВАННЯ

УДК 621.785.5.621.793

М.М. Бобіна, О.М. Соловар, В.Г. Хижняк, І.В. Заболотний

АЗОТУВАННЯ ЦИРКОНІЮ В ЗАКРИТОМУ РЕАКЦІЙНОМУ ПРОСТОРИ

Currently there are methods for zirconium nitriding at high temperatures (1300–2000 °C) and long-term exposure (up to 24 hours). This paper aims at developing a novel method of zirconium nitriding at lower temperature and exposure time, while maintaining such satisfactory mechanical properties as coating and matrix. Nitriding was conducted at 900 °C for about 2 hours in an atmosphere of technically pure nitrogen. Samples were placed in the reaction chamber, which could provide the necessary degree of tightness and vacuum. An amount of titanium hydride TiN_2 changed from 0,01 to 0,035 kg/m² in the reaction chamber. Coating was formed on the samples surface. It consists of zirconium oxide ZrO_2 on the surface and zirconium nitride under it and a solid solution of nitrogen in α -Zr. Depending on the amount of titanium hydride in the reaction chamber, these layers had different thickness, nitrogen content and microhardness. The obtained results allow developing methods to surface hardening by applying nitrogen and oxygen zirconium alloys used in nuclear power, chemical and medical industries.

Вступ

Використання цирконію як матеріалу для виготовлення тепловидільних елементів та інших конструкцій ядерних реакторів розпочалося ще на початку 30-х рр. ХХ ст. [1]. Подальше дослідження властивостей цирконію дало можливість розширити область його використання. Цирконій має високу стійкість до впливу біологічних середовищ, навіть більшу, ніж титан, а також відмінну біосумісність, що дає змогу використовувати його для виготовлення кісткових, суглобних, зубних протезів, інших хірургічних виробів. Покриття з нітриду цирконію широко застосовується в стоматології. Висока корозійна стійкість дає можливість використовувати цирконій у хімічній промисловості для виготовлення вузлів хімічних реакторів, арматури, деталей насосів, що працюють у кислотних середовищах [1, 2].

Основною проблемою при використанні цирконію є його невелика міцність. Розроблення нових раціональних методів хіміко-термічної обробки цирконію і його сплавів для підвищення поверхневої твердості та зносостійкості при збереженні в'язкої основи – актуальна проблема сучасного матеріалознавства.

Найбільш ефективним і перспективним способом зміцнення цирконію та його сплавів є азотування [3–5]. Азотування посилює твердість, міцність, зносостійкість, хімічну стійкість при підвищених температурах, корозійну стійкість.

Постановка задачі

На сьогодні відомі способи [4] азотування цирконію при високих температурах (1300–

2000 °C) і довготривалих витримках (до 24 год). Тому метою дослідження було розроблення нового способу азотування цирконію при нижчих температурі і часі витримки зі збереженням задовільних механічних властивостей як покриття, так і матриці.

Експериментальні результати і їх обговорення

З метою інтенсифікації процесу азотування цирконію до складу насичувального середовища додатково вводився водень (у вигляді порошку TiH_2). Водень, згідно з літературними даними [3], значно прискорює процес азотування перехідних металів.

Азотування зразків з цирконію проводилося в спеціально виготовленій установці на базі шахтної печі типу СШОЛ 1.1.6/12 при зниженому тиску. Зразки розміщувалися в реакційній камері, яка забезпечувала герметичність і необхідний ступінь розрідження. Процес відбувався при температурі 900 °C впродовж 2 год в атмосфері технічно чистого азоту. Кількість TiH_2 у реакційній камері змінювалася з 0,01 до 0,035 кг/м².

У процесі формування дифузійних покриттів відбувається масообмін між поверхнею оброблюваного матеріалу й активною газовою фазою, яка утворюється в реакційному просторі при одночасному або послідовному протіканні певних хімічних реакцій як в об'ємі активної газової фази, так і на межі поділу з матеріалом. Хімічні реакції, що його зумовлюють, істотно впливають на протікання процесу формування покриттів. Термодинамічний аналіз дає можливість визначити головні хімічні реакції, знайти спосіб впливу на окремі стадії масопереносу і його направленість.

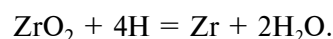
Аналіз хімізму процесів, що відбуваються при насиченні цирконію азотом та киснем, як за наявності водню, так і без нього, показав, що за наявності TiH_2 в реакційному середовищі преребіг реакцій утворення нітридів та оксидів цирконію стає більш імовірним. При цьому хімічні реакції з участю водню можуть протікати як з виділенням водню, так і з утворенням гідриду цирконію, наявність якого в структурі має негативний вплив на властивості покриття.

Склад активної газової фази, яка утворюється в реакційному просторі під час насичення цирконію азотом та киснем, обумовлює фазовий і структурний склад покриттів, а отже, і їх властивості. Саме тому для обґрунтування вибору технологічних параметрів цієї обробки на підставі термодинамічних розрахунків було вивчено рівноважний склад середовища, яке утворюється в реакційному просторі при вибраних умовах ведення процесу. Було виконано розрахунки рівноважного складу систем при різному співвідношенні вихідних компонентів у заданому температурному інтервалі (250–1100 °C) і при сталому тиску (10^4 Па). Аналіз складу систем проводився за допомогою стандартних програм з базою термодинамічних даних, що дають можливість здійснювати пошук рівноважного складу закритої системи з максимумом ентропії [6].

Показано (табл. 1), що склад як газових, так і конденсованих фаз залежить від співвідношення цирконію, азоту, кисню та водню в системі. При жодному з досліджених співвідношень компонентів у системах з участю води не виявлено утворення в конденсованій фазі гідриду цирконію, а інші сполуки в конденсованій фазі існують в такій же кількості й у тому ж інтервалі температур як за наявності водню в реакційному середовищі, так і за його відсутності. Це дає змогу зробити висновок, що водень при температурі хіміко-термічної обробки

не утворює гідриду цирконію і, таким чином, не буде мати негативного впливу на фазовий склад отриманих покриттів.

Відомо [3, 4], що адсорбція азоту на поверхні перехідних металів значно прискорюється за наявності водню. Цим пояснюється можливість азотування перехідних металів у середовищі молекулярного азоту та водню. Перехідні метали мають більшу спорідненість до електрона, ніж водень. Молекула водню при зіштовхуванні з поверхнею перехідного металу дисоціює на атоми, які віддають свої електрони металу. Це полегшує утворення негативних іонів азоту. Додатковий позитивний вплив водню проявляється в руйнуванні атомарним воднем оксидної плівки на поверхні цирконію, яка перешкоджає азотуванню. Атомарний водень взаємодіє з ZrO_2 за реакцією



Наявність парів води в газовому середовищі підтверджено розрахунками рівноважного складу систем 9 і 10 (див. табл. 1).

Аналіз отриманих даних про хімізм та термодинаміку процесів і рівноважний склад реакційного середовища в широкому інтервалі температур дає змогу обґрунтовано підійти до визначення складу реакційного середовища і температурно-часового режиму насичення цирконію вуглецем, азотом, киснем.

Дифузійні покриття, отримані після азотування цирконію в атмосфері технічно чистого азоту, досліджувалися сучасними методами фізичного матеріалознавства: металографічним, дюрOMETричним, рентгеноструктурним, мікрорентгеноспектральним.

Результати проведених досліджень фазового і хімічного складу, товщини та мікротвердості отриманих покриттів подані в табл. 2. При введенні в насичувальну суміш $0,01 \text{ кг/м}^2$ TiH_2 на поверхні зразка з цирконію утворився шар нітриду цирконію ZrN (рис. 1).

Таблиця 1. Рівноважний склад реакційних середовищ ($T = 250\text{--}1100$ °C, $P = 10^4$ Па)

Система	Склад газового середовища	Склад конденсованої фази
Zr–N = 1:1	–	ZrN
Zr–N–O = 1:1:1	N_2	ZrO_2 , ZrN
Zr–N–O = 1:1:0,1	N_2	ZrO_2 , ZrN
Zr–N–O = 2:1:0,05	–	Zr, ZrO_2 , ZrN
Zr–N–C–O=1:0,4:0,5:0,01	–	Zr, ZrC, ZrO_2 , ZrN
Zr–N–H = 1:1:0,1	H_2	ZrN
Zr–N–O–H = 1:1:0,1:0,1	H, H_2 , H_2O , N_2 , NH_3	ZrO_2 , ZrN
Zr–N–O–H = 1:1:0,1:0,05	H_2 , N_2 , H_2O , NH_3	ZrO_2 , ZrN

Таблиця 2. Фазовий склад і властивості покриттів, отриманих при азотуванні цирконію в середовищі молекулярного азоту ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ год)

Вміст TiH_2 , кг/м^2	Фазовий склад покриття		Періоди кристалічної ґратки, нм	Товщина, мкм	Мікротвердість, ГПа	Масовий хімічний склад, %	
						N	O
0,01	ZrO_2 (тетрагональний)		$a = 0,3592$ $c = 0,5236$ $c/a = 1,5907$	0,3–0,5	–	2,8	20,0
	ZrN		$a = 0,4535$	2,5–3,0	11,5	7,5	2,0
	$\alpha\text{-Zr(N)}$	На межі з ZrN	$a = 0,3240$ $c = 0,5154$	15–20	10,0	4,2	1,9
		На глибині 25 мкм	$a = 0,3230$ $c = 0,5144$		7,0	1,1	–
0,02	35 % мас. ZrO_2 (тетрагонального)		$a = 0,3593$ $c = 0,5252$ $c/a = 1,4617$	1,5–2,0	24,0	6,2	24,0
	65 % мас. ZrO_2 (моноклінного)		$a = 0,5169$ $b = 0,5209$ $c = 0,5324$				
	ZrN		$a = 0,4539$	4,5–5,0	15,0	10,82	1,5
	$\alpha\text{-Zr(N)}$	На межі з ZrN	$a = 0,3242$ $c = 0,5150$	20–25	10,0	5,1	0,6
		На глибині 25 мкм	$a = 0,3231$ $c = 0,5146$		6,8	2,0	–
0,035	50 % мас. ZrO_2 (тетрагонального)		$a = 0,3598$ $c = 0,4211$ $c/a = 1,1704$	1,5–2,0	24,0	7,0	25,0
	50 % мас. ZrO_2 (моноклінного)		$a = 0,5158$ $b = 0,5208$ $c = 0,5317$				
	ZrN		$a = 0,4545$	5,0–6,0	17,0	13,0	2,0
	$\alpha\text{-Zr(N)}$	На межі з ZrN	$a = 0,3241$ $c = 0,5155$	25–35	11,0	–	–
		На глибині 25 мкм	$a = 0,3233$ $c = 0,5148$		7,5	–	–

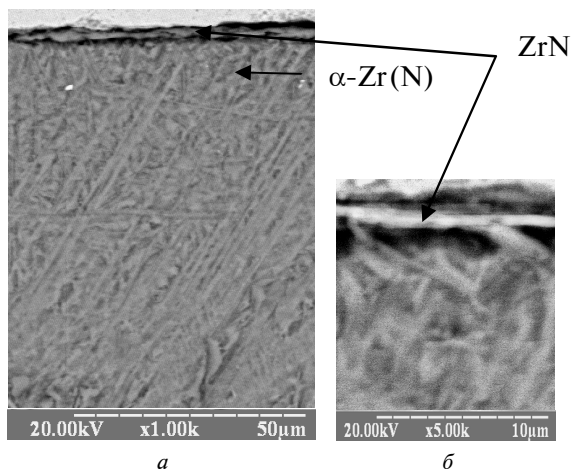


Рис. 1. Дифузійне покриття на поверхні цирконію, отримане при азотуванні ($T = 950\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ год) за наявності $0,01\text{ кг/м}^2\text{ TiH}_2$: а – $\times 1000$; б – $\times 5000$

Масовий вміст азоту в складі нітриду цирконію становить 7,53 %. Крім азоту, в покритті є кисень, кількість якого на поверхні 20,06 %, що відповідає сполуці ZrO_2 , наявність якої підтверджується і рентгеноструктурним аналізом. Шар цієї сполуки не перевищує 0,5 мкм.

Істотна відмінність ступеня тетрагональності кристалічної ґратки ZrO_2 від літературних даних [6] – $c/a = 1,017$, імовірно, пояснюється розчиненням у ній азоту і, можливо, водню.

Під шаром ZrN розміщена зона твердого розчину азоту в $\alpha\text{-Zr}$. У цій зоні також є кисень, який розповсюджується на глибину близько 10 мкм.

Збільшення кількості гідриду титану TiH_2 в реакційному просторі до $0,02\text{ кг/м}^2$ призводить до зростання товщини всіх шарів (рис. 2,

3). За таких умов насичення зона оксиду складається з двох кристалографічних модифікацій ZrO_2 – з тетрагональною кристалічною ґраткою, масовий вміст якого в складі оксидів становить приблизно 35,0 %, та з моноклінною ґраткою в кількості 65,0 %. Внаслідок розчинення в оксиді азоту (рис. 4) параметри оксидів (див. табл. 1) значно відрізняються від наведених у літературі для монолітного матеріалу [5].

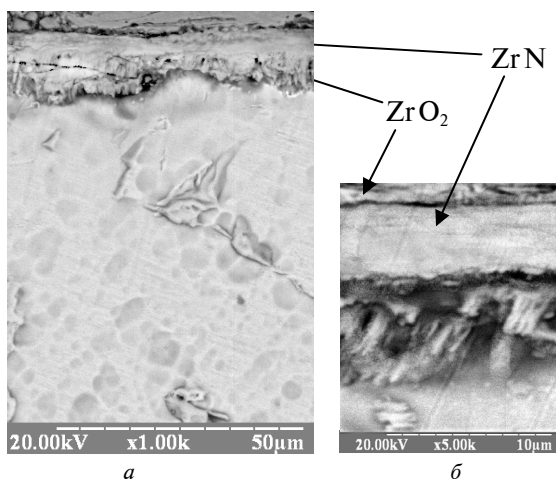


Рис. 2. Дифузійне покриття на поверхні цирконію, отримане при азотуванні ($T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ год) за наявності $0,02\text{ кг/м}^2\text{ TiH}_2$; *a* – $\times 1000$; *б* – $\times 5000$

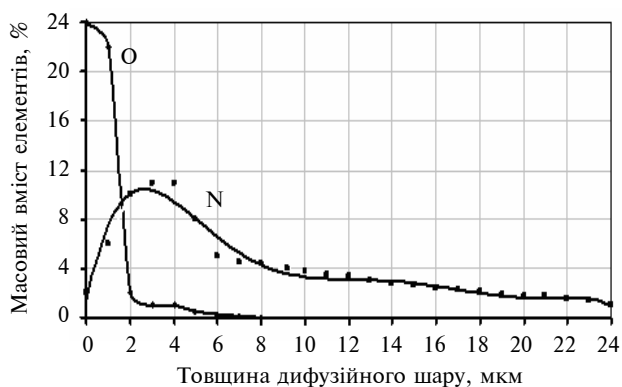


Рис. 3. Розподіл елементів у дифузійному покритті на цирконію після азотування ($T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ год) за наявності $0,02\text{ кг/м}^2\text{ TiH}_2$

Максимальний масовий вміст азоту спостерігається в ZrN і становить 10,8 %. Вміст кисню в нітриді і глибина проникнення в покриття за таких умов насичення зменшились. Це можна пояснити формуванням на поверхні більш товстого, порівняно зі звичайним азотуванням за методом [1], шару нітриду ZrN зі складом, ближчим до стехіометричного і менш дефектною по неметалах ґраткою, який має

бар'єрні властивості. Власне з тієї ж причини майже не змінилися склад, товщина та мікротвердість твердого розчину азоту в $\alpha\text{-Zr}$.

Підвищена мікротвердість нітридного шару, порівняно з попередніми даними, може бути пояснена саме збільшенням в ньому вмісту азоту (див. рис. 4).

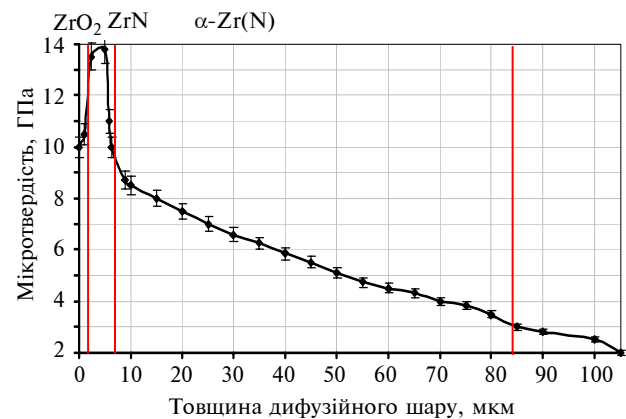


Рис. 4. Розподіл мікротвердості в дифузійному покритті на цирконію після азотування ($T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 2$ год) за наявності $0,02\text{ кг/м}^2\text{ TiH}_2$

Травлення азотованих зразків цирконію травником, що складається з плавикової кислоти, перекису водню та гліцерину, дало змогу встановити стовпчасту будову нітридного шару. Середній діаметр кристалів не перевищує 0,5–0,8 мкм.

Введення в реакційний простір $0,035\text{ кг/м}^2$ гідриду титану призвело до окрихчування покриттів, отриманих на поверхні цирконієвих зразків (рис. 5, *a*). Тріщини з'являлися при будь-якій спробі вимірювання мікротвердості. Навіть при навантаженні 0,2 Н з кожних десяти відбитків 8 були з тріщинами. Ймовірно, це є результатом насичення поверхні воднем.

За таких умов насичення на поверхні зразка з цирконію формується покриття, що складається із зовнішнього шару, який містить порівну тетрагонального та моноклінного оксидів цирконію. Внутрішній шар відповідає нітриду цирконію (див. табл. 1). Масовий вміст азоту в нітриді становить 13,0 %, кисню – 1,8–2,1 %. Гібридних фаз у покриттях рентгеноструктурно визначено не було.

Обидва шари крихкі, легко сколюються при виготовленні шліфа. В деяких місцях спостерігалися тріщини в покритті після закінчення процесу хіміко-термічної обробки. В місцях зруйнованого покриття поблизу поверхні розмішувалися зони, збагачені дисперсними вклю-

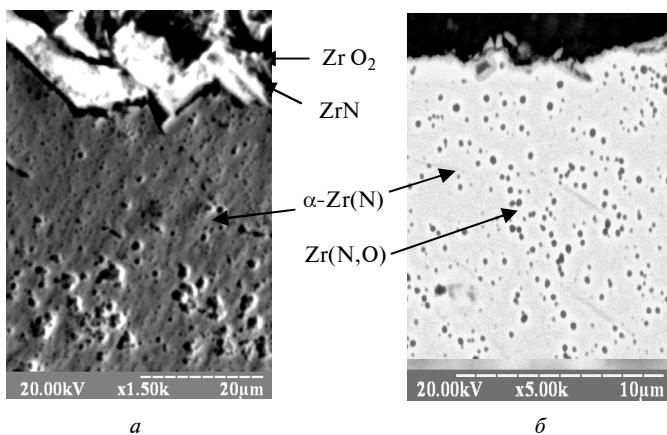


Рис. 5. Дифузійне покриття на поверхні цирконію, отримане при азотуванні ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ год) за наявності $0,035\text{ кг/м}^2$ TiH_2 : $a - \times 1500$; $b - \times 5000$

Таблиця 3. Розподіл оксинітридних включень у дифузійній зоні

Відстань від поверхні, мкм	10	20	30	40	50	75	100	125
Об'ємна частка включень, %	5	10	10	8	8	3	1	0,5

ченнями, діаметр яких не перевищував $0,1-0,2$ мкм. За відсутності зруйнованого під час насичення захисного шару з оксидів і нітриду цирконію ці фази утворювалися в твердому розчині азоту в $\alpha\text{-Zr}$ (рис. 5, б). Об'ємна частка включень зменшується від поверхні до середини зразка (табл. 3).

Розміщуються включення переважно по границях зерен, що зумовлено полегшеною граничною дифузією азоту та кисню в основи.

Треба відзначити, що в усіх розглянутих випадках обробки гідриду цирконію не утворювалося. Крихкість отриманих покриттів, за умови вмісту в реакційному середовищі $0,01-0,025\text{ кг/м}^2$ TiH_2 , була задовільна. При вимірюванні мікротвердості з навантаженням $0,5\text{ Н}$ відбитків з тріщинами було $1-3\%$, а при навантаженні 1 Н – 10% .

Висновки

Показано можливість отримання якісних дифузійних покриттів при азотуванні цирконію в атмосфері технічно чистого азоту.

Введення при азотуванні цирконію в середовищі азоту в реакційний простір TiH_2 у кількості $0,015-0,025\text{ кг/м}^2$ дає можливість отримувати дифузійні азотовані покриття за участю ZrN товщиною $2-5$ мкм та мікротвердістю $10-24\text{ ГПа}$ при температурі $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ впродовж 2 год.

Отримані результати дають змогу в подальшому розробити технологічно прості та екологічно чисті технології поверхневого зміцнення азотом і киснем виробів з цирконієвих сплавів, що використовуються в атомній енергетиці, хімічній і медичній промисловості.

1. *Цирконий и его сплавы: технология производства, области применения: Обзор* / В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, С.Г. Лавриненко и др. – Х.: ННЦ ХФТИ, 1998. – С. 89.
2. *Biomaterials for orthopedics* / В. Rodriguez, A. Romero, O. Soto, O. de Varona // Applications of Engineering Mechanics in Medicine, GED – University of Puerto Rico, May 2004. – Puerto Rico, 2004. – P. 5–15.
3. *Минкевич А.Н.* Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – М.: Машиностроение, 1965. – 490 с.
4. *Кипарисов С.С., Левинский Ю.В.* Азотирование тугоплавких металлов. – М.: Металлургия, 1972. – 160 с.
5. *Самсонов Г.В., Эпик А.П.* Тугоплавкие покрытия. – 2-е изд., пер. и доп. – М.: Металлургия, 1973. – 400 с.
6. *Применение ЭВМ для термодинамических процессов в металлургии* / Г.В. Синярев, Н.А. Ватолин, Б.Г. Трусов и др. – М.: Наука, 1982. – 264 с.