

Научная статья

УДК 666.3

DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-124-135

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-СВЯЗАННОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ С РЕГУЛИРУЕМОЙ ТВЕРДОСТЬЮ И ВЫСОКИМИ ТЕПЛОПРОЧНОСТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

В.В. Викулин¹, А.Н. Мухин², Е.И. Курбаткина¹, О.В. Замякова¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

²Опытно-конструкторское бюро имени А. Люльки – филиал Объединенной двигателестроительной корпорации – Уфимского моторостроительного производственного объединения, Москва, Россия; okb@okb.umpo.ru

***Аннотация.** Приводятся особенности получения керамики Si_3N_4-BN в результате совместного азотирования кремния и бора в присутствии добавок никеля с последующей защитой керамики от высокотемпературного окисления путем создания в поверхностном слое боросиликатных стекол и твердого раствора замещения $Si-B-O-N$. Приведены некоторые высокотемпературные характеристики керамики, результаты трибологических исследований и результаты испытаний образцов и изделий.*

***Ключевые слова:** кремний, бор, нитрид кремния, нитрид бора, карбонильный никель, этилсиликат, боросиликатные стекла, трибологические испытания, инфракрасные спектры пропускания и отражения*

Для цитирования: Викулин В.В., Мухин А.Н., Курбаткина Е.И., Замякова О.В. Возможность получения керамики на основе реакционно-связанного нитрида кремния с регулируемой твердостью и высокими теплопрочностными характеристиками // Труды ВИАМ. 2026. № 1 (155). С. 124–135. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-124-135.

Scientific article

POSSIBILITY OF OBTAINING CERAMICS BASED ON REACTION-BOUND SILICON NITRIDE WITH ADJUSTABLE HARDNESS AND HIGH HEAT STRENGTH CHARACTERISTICS

V.V. Vikulin¹, A.N. Mukhin², E.I. Kurbatkina¹, O.V. Zaklyakova¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

²A. Lyulka Experimental Design Bureau branch of the United Engine – Building Corporation – Ufa Engine – Building Production Association, Moscow, Russia; okb@okb.umpo.ru

***Abstract.** The article presents the features of obtaining silicon nitride-boron nitride ceramics Si_3N_4-BN as a result of the joint interaction of silicon and boron with nitrogen in the presence of nickel additives with the subsequent protection of ceramics from high-temperature oxidation by the formation of borosilicate glasses and a solid substitution solution $Si-B-O-N$ in the surface layer.*

Some high-temperature characteristics of ceramics, the results of tribological studies and the results of tests of samples and products are given.

Keywords: *silicon, boron, silicon nitride, boron nitride, carbonyl nickel, ethyl silicate, borsilicate glasses, tribological tests, infrared transmission and reflection*

For citation: Vikulin V.V., Mukhin A.N., Kurbatkina E.I., Zaklyakova O.V. Possibility of obtaining ceramics based on reaction-bound silicon nitride with adjustable hardness and high heat strength characteristics. *Trudy VIAM*, 2026, no. 1 (155), pp. 124–135. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2026-0-1-124-135.

Введение

Керамика на основе реакционно-связанного нитрида кремния (РСНК), синтезируемая из сформованных порошков тонкодисперсного кремния в газообразном азоте при температурах до 1450–1500 °С, имеет ряд преимуществ перед другими видами керамики из нитрида кремния, получаемыми спеканием, методом горячего прессования или горячего изостатического прессования. Эти преимущества обусловлены возможностью получения деталей сложной формы без механической обработки, с высокой термостойкостью из-за низких напряжений, возникающих в условиях высоких темпов нагрева и охлаждения. Но низкая скорость взаимодействия чистого кремния с азотом в диапазоне температур 1000–1200 °С, экзотермический эффект реакции при взаимодействии кремния с азотом при более высоких температурах и необходимость защищать керамику от окисления на воздухе ограничивают применение этой технологии. В свое время с такими сложностями столкнулись некоторые немецкие фирмы, когда они пытались перенести технологию и реализовать достаточно высокие прочностные свойства, полученные на образцах, при переходе к изготовлению изделий [1]. По этой же причине в России в настоящее время исследованиями и технологией разработки изделий из РСНК продолжают заниматься практически только в нескольких организациях [2–4].

Значительным достижением в технологии синтеза РСНК оказались следующие факты, установленные впервые: применение в качестве добавок, ускоряющих взаимодействие высокочистого кремния с азотом в диапазоне температур 900–1200 °С, контролируемых количеств оксидов железа и никеля; устранение влияния неконтролируемого повышения температуры из-за экзотермического тепла реакции и разработка простой и эффективной технологии защиты пористой керамики от окисления на воздухе и в продуктах сгорания топлива при сохранении прочности до температур 1400–1500 °С [5–9].

В настоящее время для применения в современном приборостроении и образцах техники может представлять интерес композиционный материал системы «реакционно-связанный нитрид кремния–нитрид бора» (РС Si₃N₄–BN), обладающий повышенными термостойкостью и теплопроводностью, регулируемой твердостью, возможностью эксплуатации при температуре >1000 °С и отсутствием непрореагировавшего кремния в керамике.

Основная информация по керамике на основе РСНК (в том числе по керамике системы Si₃N₄–BN), свойствам, технологии изготовления изделий и результатам их испытаний приведена в работах [10–12]. Более ранняя информация о свойствах материала системы «нитрид кремния–нитрид бора» и его применении представлена в публикациях [7, 9], но многие технологические особенности и закономерности его получения не публиковались и могут представлять интерес для исследователей, конструкторов и технологов.

Так, в работе [13] за основу взяты опубликованные ранее исследования в области получения керамики системы РС $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--BN}$ при совместном азотировании кремния и бора в присутствии добавок карбонильного никеля. На основе этой композитной керамики разработаны тигли объемом 0,1–1,5 л для плавления и литья металлов и их сплавов, а также проведены исследования ее свойств и микроструктуры.

Повышение теплопроводности и снижение твердости при получении материала на основе РСНК может обеспечить гексагональный нитрид бора. Однако вводить в исходный порошок кремния порошок нитрида бора нецелесообразно, поскольку в процессе синтеза (т. е. при образовании Si_3N_4) частицы нитрида бора будут играть роль инертного наполнителя, препятствующего не только образованию прочных связей друг с другом и с нитридом кремния, но и образованию прочного каркаса РСНК.

Применение аморфного бора в составе порошка кремния в присутствии добавок никеля, ускоряющего реакцию азотирования как кремния, так и бора, позволяет одновременно получать РСНК и нитрид бора при температурах 1450–1550 °С.

Материалы и методы

В работе применялись порошки полупроводникового кремния и аморфного бора, воско-парафиновая связка и глинозем для ее удаления из образцов после формования, низкотемпературные и высокотемпературные печи, инфракрасные спектрометры. Высокотемпературные и трибологические испытания проводили на нестандартном оборудовании.

Результаты и обсуждение

Известно, что бор даже при температурах до 2000 °С с трудом вступает в реакцию с газообразным азотом [14], однако возбужденный при температуре 1000 °С атом никеля, содержащий неспаренные *d*-электроны, может переводить при этой температуре не только азот и кремний в возбужденные *sp*3-орбитали атомов кремния и три гибридные *p*-орбитали атомов азота, но и бор в возбужденные *sp*2-орбитали, обеспечивая их взаимодействие и приводя к образованию нитридов кремния и бора при температурах >1000 °С.

В кремний полупроводниковой чистоты марки КСП-1 в процессе помола вводили порошок аморфного бора марки Б-99 с дисперсностью ~1 мкм, а также 0,5–3,0 % (по массе) карбонильного никеля. После помола из порошка кремния со средним размером частиц 5 мкм по технологии термопластичного литья под давлением воско-парафинового шликера готовили образцы, которые после удаления технологической связки азотировали в диапазоне температур 1100–1550 °С с общей продолжительностью синтеза 50–60 ч и изотермическими выдержками, начиная с температуры 1100 °С.

Если теоретический привес при синтезе РСНК составляет 66,7 %, то привес массы в синтезируемых образцах при увеличении содержания бора в порошке кремния с 0,5 до 20 % (по массе) достигает 66 % за счет меньшего теоретического привеса нитрида бора (рис. 1). Привес увеличивается с повышением температуры от 1450 до 1550 °С в результате более полного перехода кремния и бора в соответствующие нитриды. Следует отметить, что решающее влияние на переход бора в нитрид оказывает присутствие добавок никеля (рис. 2). В отсутствие никеля привес в синтезируемых образцах составлял ~54 % за счет образования нитрида кремния и имел максимум при концентрации бора в порошке кремния 3 % (по массе).

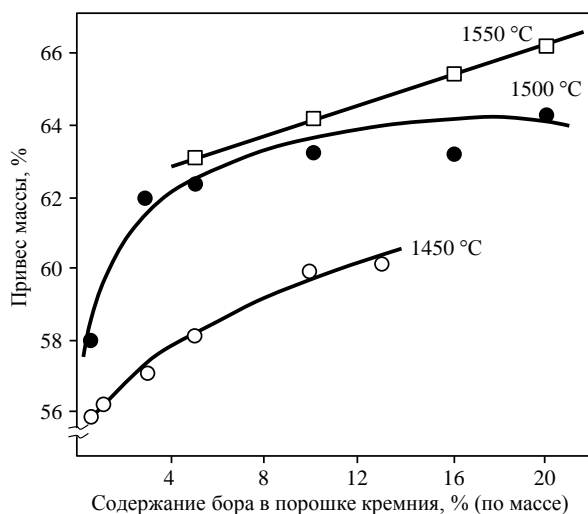


Рис. 1. Влияние температуры синтеза и содержания бора в порошке кремния на привес массы образцов керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$

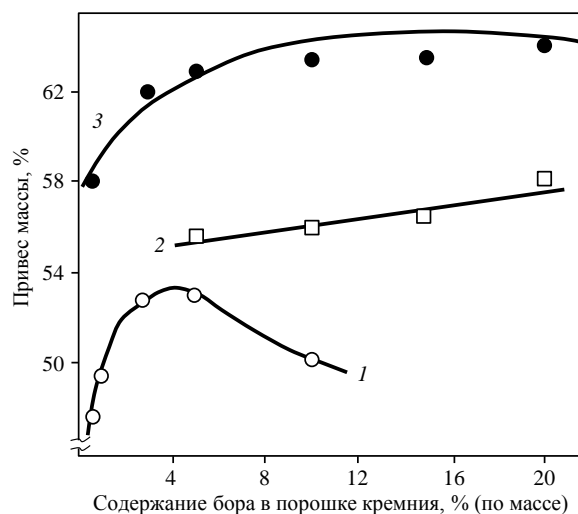


Рис. 2. Влияние содержания никеля 0 (1); 0,5 (2); 3,0 % (по массе) (3) и бора в образце кремния на привес массы образцов керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ при температуре синтеза $1500\text{ }^\circ\text{C}$

По мере увеличения содержания никеля в образце кремния и бора (с 0,5 до 5 % (по массе)) увеличивается привес азотируемой системы за счет ускорения реакции образования как нитрида кремния, так и нитрида бора, подтвержденный 100%-ной спектральной линией BN. Содержание $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ значительно превосходит содержание $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ($\beta/\alpha = 17,8$), что подтверждает механизм жидкофазного перехода α -модификации в β -модификацию в присутствии жидкой фазы силицида бора, поскольку в РСНК, синтезированном при температуре $1450\text{ }^\circ\text{C}$ и не содержащем бора, α - и β -модификации Si_3N_4 находятся в равных соотношениях. Образование жидкой эвтектики силицида бора способствует диффузии азота в объем уплотняемого образца, состоящего из нитридов кремния и бора, а также растворению азота в жидкой эвтектике, которая при температурах $>1400\text{ }^\circ\text{C}$ переходит в соответствующие нитриды кремния и бора. Переход α -модификации нитрида кремния в β -модификацию через жидкую фазу подтверждается и при получении самоармированного нитрида кремния при высокотемпературной обработке РСНК, содержащего в качестве активаторов спекания MgO и Y_2O_3 , при температурах $>1500\text{ }^\circ\text{C}$ [11].

Именно по этой причине в образцах материала $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ присутствие остаточного кремния не обнаружено, в то время как в большинстве видов керамики из РСНК может содержаться от 1,5 до 6,3 % (по массе) непрореагировавшего кремния, даже если реакцию азотирования проводят в течение длительного времени, превышающего сотни часов [1]. Отсутствие в керамике из нитрида кремния металлического кремния является принципиальным для изделий высокотемпературного применения.

Литературные научно-технические данные подтверждают образование силицида бора, который плавится при температуре $1370\text{ }^\circ\text{C}$ [15] и разлагается при более высокой температуре [16].

Азотирование чистого бора при температуре $1400\text{ }^\circ\text{C}$ происходит крайне медленно, о чем свидетельствует низкий привес массы и интенсивность дифракционных линий нитрида бора. С возрастанием содержания никеля наблюдается увеличение содержания нитрида бора, а также переход турбостратной структуры кристаллической решетки нитрида бора в гексагональную.

Подобную картину перехода турбостратного нитрида бора в гексагональный авторы статьи [17] установили методом нейтронно-активационного анализа в присутствии ион-радикала железа, добавляемого в турбостратный нитрид бора в виде оксалата железа при его термообработке.

Следует отметить, что для реагирующей системы весьма трудно определить точный материальный баланс по привесу массы из-за отсутствия количественного состава продуктов реакции. Рентгенофазовый анализ керамического материала, полученного при температуре 1550 °С и содержащего в исходном порошке 10 % (по массе) В и 3 % (по массе) Ni, показал наличие соединений β -Si₃N₄, BN и полное отсутствие непрореагировавшего кремния, подтвержденное химическим и спектральным анализами, а также следы бора и силицида бора. Силицид никеля не обнаружен из-за его малого количества или из-за наложения дифракционных линий.

Содержание добавок бора в синтезируемой керамике в количестве 20 % (по массе) является предельным. Это связано с объемными изменениями, происходящими в процессе взаимодействия бора с азотом и образованием нитрида бора. В случае азотирования чистого кремния объем образующегося нитрида кремния увеличивается на 22 %, но линейные размеры практически не изменяются в результате того, что масса образующегося вещества, т. е. нитрида кремния, заполняет пространство пор образца кремния, которое после удаления связки составляет приблизительно 36–40 %. С учетом мольных объемов бора (4,62 см³/моль) и нитрида бора (11,03 см³/моль) объем системы при образовании одного моля BN из одного моля В увеличивается на 6,41 см³/моль или на 139 %.

В результате реакции азотирования компактного образца кремния и бора его объем увеличивается за счет образования в порах образца нитридов кремния и бора на величину $22n + 139m$ [%], где n и m – массовые доли кремния и бора в смеси, т. е. синтез керамики из кремния и бора с образованием нитридов кремния и бора должен проходить без изменения линейных размеров при содержании бора в сформованной заготовке не более 15 % (по массе) в соответствии с выражением

$$\Delta V_1(1 - m) + \Delta V_2 m \leq 40,$$

где ΔV_1 и ΔV_2 – изменения объемов кремния и бора при азотировании, равные 22 и 139 % соответственно; 40 – объем пор образца после удаления связки, %.

На практике увеличение линейных размеров образцов наблюдается уже при содержании бора, начиная с 5 % (по массе), и достигает 2,8 % при содержании бора 20 % (по массе) (рис. 3). Такое явление обусловлено тем, что образование нитрида бора происходит при температурах, когда основная масса кремния уже превратилась в нитрид и сформировала прочный каркас, заняв часть пространства, которое должен занять нитрид бора. В ряде случаев, например при концентрации бора 20 % (по массе), азотирование системы происходит не только с увеличением линейных размеров (рис. 3), но и приводит к появлению микро- и макротрещин и снижению прочности, особенно при увеличении массы образца.

Для снижения пористости и повышения стойкости к высокотемпературному окислению синтезированную керамику пропитывали этилсиликатом и после полного его разложения до SiO₂ подвергали кратковременному нагреву на воздухе при температуре ≤ 1300 °С, как и в случае с РСНК.

После пропитки и окисления открытая пористость керамики, имеющей плотность 2,45–2,50 г/см³, снижается с 18 до 10–12 %, при этом плотность образцов достигает 2,65 г/см³ (рис. 4).

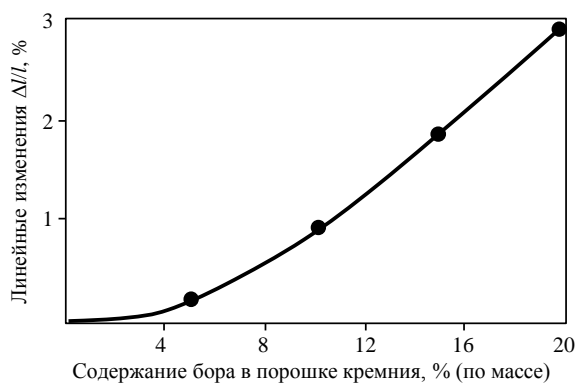


Рис. 3. Влияние содержания бора в порошке кремния на изменение линейных размеров образца при синтезе керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ (температура синтеза 1450 °С)

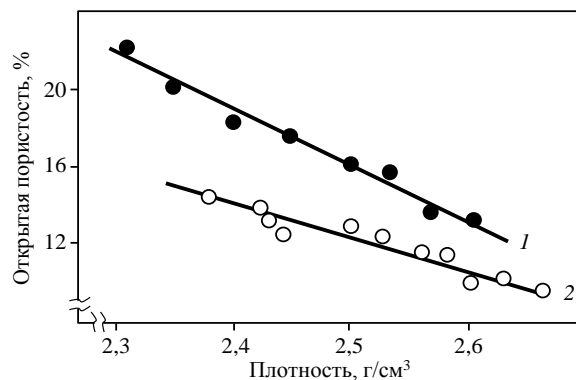


Рис. 4. Зависимость пористости от плотности керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ после синтеза (1) и модификации (2) (температура синтеза 1500 °С; концентрация, % (по массе): 3 никеля; 12,5 бора)

На рис. 5 представлена зависимость предела прочности при изгибе при комнатной температуре от плотности керамики, содержащей в исходном порошке по 3 % (по массе) бора и никеля. Исключение составляет керамика с плотностью 2,2 г/см³, полученная в отсутствие добавки никеля.

На рис. 6 представлена зависимость предела прочности керамики при изгибе от содержания добавок бора в заготовке кремния и модифицирующей пропитки. Присутствие в структуре нитрида кремния нитрида бора приводит к некоторому снижению прочности по сравнению с керамикой, не содержащей нитрид бора.

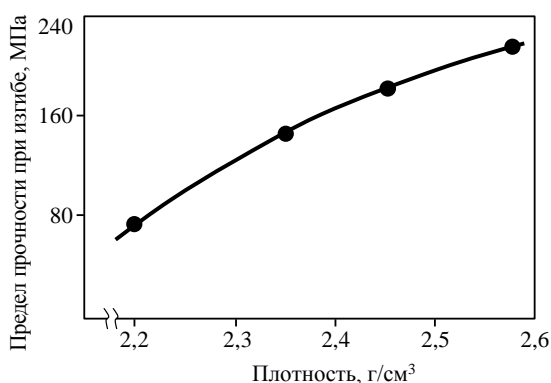


Рис. 5. Зависимость прочности керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ от плотности (температура синтеза 1500 °С; концентрация бора и никеля по 3 % (по массе))

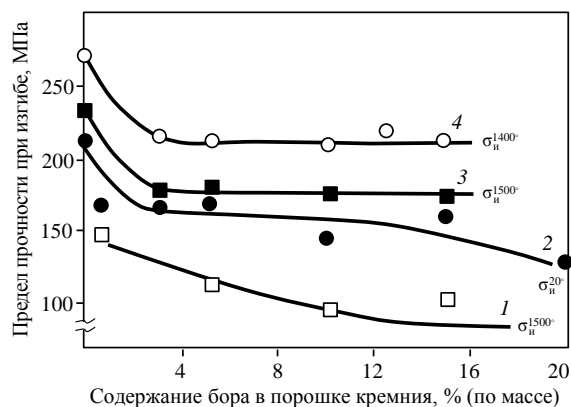


Рис. 6. Влияние содержания бора в исходном порошке кремния на прочность при изгибе керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ при различных температурах испытаний: 1 – после синтеза; 2–4 – после пропитки этилсиликатом и окислительной термообработки

Одна из причин снижения прочности керамики заключается в том, что прочность связи между зёрнами нитридов кремния и бора меньше по сравнению с аналогичной характеристикой в чистом РСНК. Микроструктура в месте излома представлена мелкокристаллическими зёрнами пластинчатой морфологии (рис. 7). Структура преимущественно двухфазная с высокой гомогенностью распределения структурных составляющих размером 8 мкм. Фрактографический анализ поверхности разрушения показал, что

зоны медленного развития трещин в основном сглаженные, представляют картину смешанного разрушения. Поверхность в зоне быстрого развития трещин имеет более грубый рельеф в соответствии со структурным состоянием каждого образца.

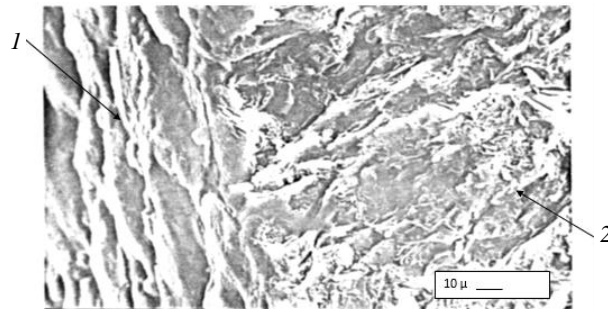


Рис. 7. Микроструктура излома (1) и поверхности (2) образца керамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$

В результате пропитки кремнийорганическим соединением (этилсиликатом) и окислительной термообработки на воздухе происходят залечивание дефектов керамики и повышение ее прочности при изгибе. Особенно эффект повышения прочности выражен при температурах 1400–1500 °С. Прочность керамики при температуре 1400 °С в ~1,5 раза больше прочности керамики при комнатной температуре (рис. 6).

В связи с низкой стойкостью нитрида бора к окислению можно ожидать, что присутствие его в значительных количествах в РСНК приведет к повышению окисляемости керамики при температурах ~1300 °С, несмотря на пропитку этилсиликатом. На рис. 8 представлены кинетические зависимости изменения массы при окислении керамики, содержащей различные количества нитрида бора и предварительно защищенной от окисления. Как следует из данных рис. 8, окисляемость керамики снижается с увеличением содержания нитрида бора. Окисление чистого нитрида бора начинается при температурах ниже температуры окисления Si_3N_4 , и образующийся на поверхности борный ангидрид уже сам по себе препятствует диффузии кислорода в объем керамики, когда он при температуре <1000 °С обладает еще достаточно высокой вязкостью. В дальнейшем соединения B_2O_3 и BN начинают взаимодействовать с соединениями SiO_2 и Si_3N_4 с образованием боросиликатных стекол и твердого раствора замещения типа Si-B-O-N . Пленка такого состава, имеющая повышенную вязкость, надежно препятствует диффузии кислорода воздуха внутрь образца, предотвращает дополнительное образование соединений B_2O_3 и SiO_2 , одновременно повышает прочность и твердость поверхности керамики. Окисление образцов при температуре 1300 °С в течение 45–50 ч и последующее термоциклирование (25 термоциклов: 1 мин в печи при 1300 °С, 1 мин вне печи) показали, что образцы керамики, содержащие нитрид бора в широких пределах, сохраняют свою прочность на воздухе.

Следует отметить, что керамика системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$, не пропитанная этилсиликатом, обладает эффектом «самозалечивания» в процессе окисления. Так, окисляемость нитрида кремния, содержащего в исходном порошке кремния 12,5 % (по массе) добавок бора и не пропитанного этилсиликатом, за 50 ч при температуре 1300 °С не превышала 1 % (рис. 8) и сохраняла первоначальную прочность. Экспериментально подтвержден факт отсутствия двух взаимоисключающих процессов: привеса за счет дополнительного образования SiO_2 и испарения образующегося B_2O_3 .

Исследуя структуру керамики с помощью микрорентгеноспектрального анализа, установили наличие на поверхности материала слоя толщиной до 2 мм с содержанием кислорода до 1,6 % (по массе). При удалении от поверхности вглубь образца концентрация кислорода снижается до 0,4 % (по массе). Образующаяся на поверхности пленка

более эффективна по сравнению с защитной пленкой на чистом РСНК. Так, окисляемость в аналогичных условиях нитрида кремния, содержащего 10 % (по массе) BN , в 10 раз меньше окисляемости аналогичной керамики, не содержащей нитрида бора, которая за 50 ч при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $\sim 1\%$.

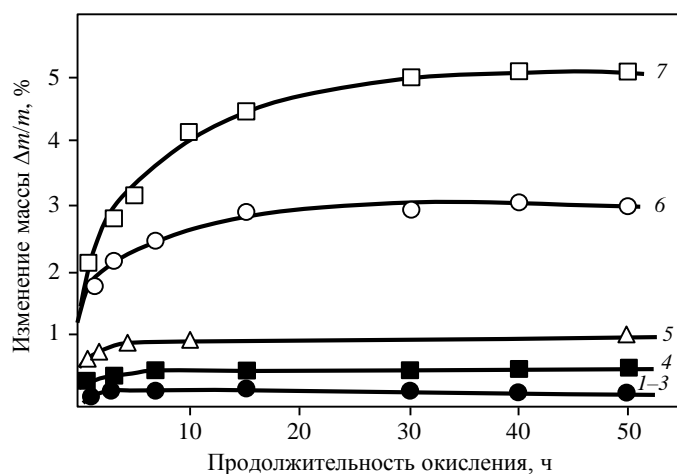


Рис. 8. Кинетические кривые окисления керамики при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$, модифицированной этилсиликатом с содержанием бора в исходных порошках кремния, % (по массе): 20 (1); 12,5 (2); 5 (3); 3 (4); 12,5 (5) (керамика без пропитки и обработки); 1 (6); 0,5 (7)

Измерены инфракрасные спектры пропускания и отражения поверхности образцов керамики в области длин волн $200\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, где расположены характерные для этих материалов полосы поглощения, обусловленные колебаниями связей Si-N , B-N , Si-O и B-O , а также изменением угла этих связей. Образцы содержали различные количества нитрида бора и окислены до и после модификации этилсиликатом. Установлено преобладание полос поглощения, свойственных соединению $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ с небольшой примесью α -фазы, нитриду бора и соединению, принадлежащему системе $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$, в которой может быть боросиликатное стекло. Показано также отсутствие полосы кристобалита, свидетельствующее о том, что присутствие соединений бора в керамике тормозит процесс образования кристобалита в ее поверхностном слое, что является чрезвычайно важным фактором для керамики, эксплуатируемой в условиях термоциклических нагрузений, когда появление кристобалита приводит к увеличению степени окисления и деградации прочности материала из-за нарушения целостности поверхности. При увеличении первоначального содержания нитрида бора в керамике после ее окисления и термоциклирования увеличивается количество полос в спектрах отражения, свойственных связям Si-O и Si-N , что позволяет предположить образование твердого раствора замещения азота на кислород и кремния на бор в соединении $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, который можно характеризовать подобно β' -сиалонам с химической формулой Si-B-O-N [18].

Присутствие нитрида бора и модификация поверхности оказывают значительное влияние на микротвердость керамики и ее трибологические свойства. На рис. 9 приведена зависимость микротвердости керамики от содержания бора в исходном порошке кремния для пропитанных и непропитанных образцов. Изменение микротвердости в широких пределах (от $20 \cdot 10^3$ до $3,5 \cdot 10^3$ МПа) в зависимости от количества образующегося в нитриде кремния в процессе синтеза нитрида бора при стабильной высокотемпературной прочности и отсутствии окисления, позволит применять данный материал не только в качестве термостойкой керамики и материала радиотехнического назначения, но и для притираемых высокотемпературных уплотнений в некоторых образцах техники.

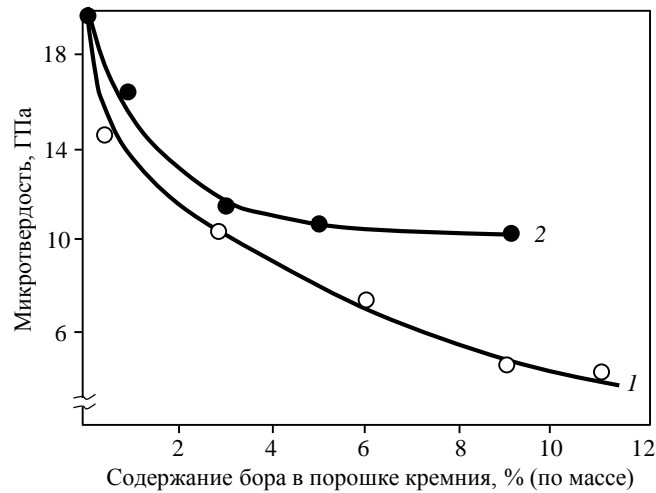


Рис. 9. Влияние содержания BN в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ на микротвердость непитанной (1) и питанной этилсиликатом керамики (2)

Микротвердость или степень изнашиваемости керамики может выбираться в зависимости от контактируемого материала, скорости притирания и температурных условий, т. е. в зависимости от конкретных условий уплотнительный материал может сочетать, с одной стороны, хорошую прирабатываемость, с другой – стойкость к эрозионному уносу (если материал работает в газовых потоках). Одновременно микротвердость можно регулировать, повышая или снижая содержание нитрида бора и создавая на поверхности защитную пленку либо применяя материал без модифицирующей пропитки этилсиликатом. Последний вариант тем более возможен и предпочтителен, поскольку материал имеет тенденцию к самозалечиванию поверхности. После того, как в процессе притирания к уплотнительной детали часть «мягкого» слоя материала удалится, под воздействием высоких температур и окислительной среды произойдет образование защитной оксидной пленки, не только предохраняющей материал от дальнейшего объемного окисления, но и повышающей прочность изделия.

Так, прочность при изгибе керамики, содержащей в своем составе 0,5 % (по массе) Ni и 5,0 % (по массе) B, составляла при температуре 1400 °C до пропитки 131 МПа, после пропитки и термообработки 203 МПа, после окисления в течение 50 ч при температуре 1300 °C: 200 МПа, а после термоциклирования при температуре 1300 °C: 212 МПа. При содержании бора в керамике РСНК–BN от 0,5 до 3,0 % (по массе), открытой пористости 11–12 % коэффициент теплопроводности составлял соответственно 10,2 и 11,0 Вт/(м·К) при температурах 100 и 900 °C; температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 20–300 °C и 200–900 °C соответственно составлял 2,4 и $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Коэффициенты трещиностойкости, измеренные по микротвердости и длине образующейся трещины и методом изгиба с надрезом оказались близкими по значениям: $2,3 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ – для немодифицированного материала, $2\text{--}3 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$ – для модифицированного материала. Следует отметить, что материал в средней части образцов обладает более высокой вязкостью разрушения: при вдавлении индентора с нагрузкой 10 Н трещин вокруг отпечатка и на поверхности микрошлифа не образуется; при испытании при изгибе – среднее значение $K_{1c} = 4 \text{ МПа}\sqrt{\text{м}}$. Для данного материала частицы нитрида бора, по-видимому, могут выполнять роль дисперсий, тормозящих развитие трещины.

Испытания образцов из модифицированной керамики на трение и износ в зависимости от состава материала показали в контакте с РСНК (микротвердость 21000 МПа; коэффициент трения 16,9–17,2): коэффициенты трения модифицированного материала – от 14,9 до 17,2; интенсивность износа – $(4,9–16,9) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·м) при микротвердости от 10500 до 11500 МПа.

Для немодифицированного материала РСНК–BN аналогичные значения составили: коэффициенты трения 9,8–10,2; интенсивность износа $(7,1–8,6) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·м) при микротвердости 4500–4550 МПа.

Испытания проводили на установке при скорости вращения 0,8 м/с и нагрузке 0,1 МПа. Испытывали образцы в виде кольца с наружным диаметром 50 мм, внутренним диаметром 15 мм и толщиной 10 мм.

Испытания образцов в контакте с металлическим диском проводили на установке с использованием диска с диаметром гребешков 600 мм из стали ЭИ961 и твердостью материала НВ = 321–388. Усилия прижатия керамической вставки к гребешкам диска составили 2–3 и 18–20 Н. Испытания проводили при частоте вращения диска 50000 об/м с выдержкой 3 мин при содержании в исходном составе керамики 12 % бора. Глубина врезания гребешков материала: от 0,02 до 0,13 мм – для модифицированных образцов и от 0,07 до 0,16 – для немодифицированных. Температура обоймы составляла 25–60 °С. Гребешки диска после проведенного испытания практически не имели износа.

Испытания в условиях, приближенных к эксплуатационным при температурах 1300 и 1550 °С, показали отсутствие эрозионного уноса в окислительной атмосфере и высокую термостойкость керамического материала Si₃N₄–BN.

Надроторные уплотнения из материала Si₃N₄–BN без модификации прошли успешные испытания на двигателе при хорошей притираемости, отсутствии эрозионного уноса в потоке газа и истираемости кромок металлических лопаток [12].

Заключения

Поскольку высокотемпературная прочность материала системы Si₃N₄–BN остается стабильной до температуры 1500 °С на воздухе при высокой термостойкости и окислительной стойкости, представленные материалы могут иметь конструкционное и функциональное применение в машиностроении и приборостроении.

Технология синтеза боросиликатных стекол и твердого раствора замещения системы Si–B–O–N может быть применена также при создании защитных высокотемпературных покрытий на других керамических или металлокерамических материалах.

Список источников

1. Langer M., Sibels J., Heindrich H. Turbinen rotoren aus nichtoxidischen keramischen Werkstoffen. Keramische komponenten fur Fahrzeug-Gasturbinen III. Berlin: Springer-Velger, 1984. P. 419–447.
2. Способ получения оболочки антенного обтекателя из реакционно-связанного нитрида кремния: пат. 2453520 Рос. Федерация; заявл. 20.12.10; опубл. 20.06.12.
3. Кондратьева Л.А., Бичуров Г.В. Химическая стабильность образования нитридных композиций Si₃N₄–TiN, Si₃N₄–BN, Si₃N₄–AlN в режиме СВС-А3 // Вестник СамГТУ. 2016. № 3 (52). С. 130–135.
4. Кондратьева Л.А. О химической стабильности и структурообразовании композиций SiN–BN в режиме азидной технологии СВС // Современные материалы, техника и технологии. 2017. № 4 (12). С. 22–26.
5. Рудькина В.Н., Параносенков В.П., Викулин В.В. Особенности получения реакционно-связанного нитрида кремния // Методы получения реакционно-связанного нитрида кремния. Рига: Зинатне, 1980. С. 165–166.

6. Викулин В.В., Курская И.Н., Киндинова О.Н. Исследование влияния никеля на синтез и некоторые свойства реакционно-связанного нитрида кремния // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов: в 3 ч. М.: ВИМИ, 1984. Ч. 1: Жаропрочные керамические материалы. С. 89.
7. Способ получения изделий на основе нитрида кремния: пат. 2239613 Рос. Федерация; заявл. 28.07.04; опубл. 20.05.06.
8. Викулин В.В. Влияние добавок на механизм синтеза и свойства реакционно-связанного нитрида кремния // Перспективные материалы. 2007. № 5. С. 12–15.
9. Викулин В.В., Чикина А.А., Борзилова В.Д., Ромашин А.Г. Особенности синтеза реакционно-связанного нитрида кремния в присутствии добавок бора // Конструкции и технология получения изделий из неметаллических материалов: в 3 ч. М.: ВИМИ, 1984. Ч. 1: Жаропрочные керамические материалы. С. 21–23.
10. Викулин В.В. Конструкционные керамические материалы с целенаправленными свойствами из нитрида и карбида кремния и изделия из них для авиакосмической техники: дис. ... д-ра техн. наук. Обнинск, 1990. 422 с.
11. Викулин В.В. Производство изделий на основе Si_3N_4 и их применение в авиационно-космической промышленности // Перспективные материалы. 2006. № 5. С. 14–19.
12. Викулин В.В., Шкарупа И.Л. Испытание материалов на основе нитрида и карбида кремния в экстремальных условиях // Тез. докл. II науч.-техн. конф. «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». М.: ВИАМ, 2016. С. 26.
13. Ушеренко С.М., Овчинников В.И., Шмурадко В.Т., Киршина Н.В. Керамический материал на основе реакционно-связанного нитрида кремния для огнеупорных тиглей // Литье и металлургия. 2000. № 2. С. 26–30.
14. Самсонов Г.В. Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969. 264 с.
15. Arnesen D. Steels Quarterly Profits So-So Nonferrous Strong // Iron Age. 1980. Vol. 223. No. 19. P. 43–45.
16. Элиот Р. Структура двойных сплавов; пер. с англ. М. Металлургия, 1970. 928 с.
17. Викулин В.В., Русанова Л.Н., Кузнецова В.Ф., Смахтин Л.А. Исследование влияния температуры термообработки на содержание кислорода в активных порошках нитрида бора методом нейтронно-активационного анализа // Порошковая металлургия. 1978. № 9. С. 64–70.
18. Wild S., Elliot H., Thompson D. Combined infrared and X-ray studies of β -silicon nitride and β -sialons // Journal Material Science. 1978. Vol. 13. P. 1769–1775.

References

1. Langer M., Sibels J., Heindrich H. *Turbinen rotoren aus nichtoxidischen keramischen Werkstoffen. Keramische komponenten fur Fahrzeug-Gasturbinen III*. Berlin: Springer-Verlag, 1984, pp. 419–447.
2. *Method for producing an antenna radome shell from reaction-bonded silicon nitride*: pat. 2453520 Rus. Federation; appl. 20.12.10; publ. 20.06.12.
3. Kondratieva L.A., Bichurov G.V. Chemical stages of formation of nitride composites Si_3N_4 -TiN, Si_3N_4 -BN, Si_3N_4 -AlN in the SHS-AZ mode. *Vestnik SamGTU*, 2016, no. 3 (52), pp. 130–135.
4. Kondratieva L.A. On chemical stability and structure formation of SiN-BN composites in the azide SHS mode. *Sovremennye materialy, tekhnika i tekhnologii*, 2017, no. 4 (12), pp. 22–26.
5. Rudykina V.N., Paranosenkov V.P., Vikulin V.V. Features of producing reaction-bonded silicon nitride. *Methods for producing reaction-bonded silicon nitride*. Riga: Zinatne, 1980, pp. 165–166.
6. Vikulin V.V., Kurskaya I.N., Kindinova O.N. Study of the influence of nickel on the synthesis and some properties of reaction-bonded silicon nitride. *Designs and technology for producing products from non-metallic materials*: in 3 parts. Moscow: VIMI, 1984, part 1: Heat-resistant ceramic materials, p. 89.
7. *Method for producing products based on silicon nitride*: pat. 2239613 Rus. Federation; appl. 28.07.04; publ. 20.05.06.
8. Vikulin V.V. Effect of additives on the synthesis mechanism and properties of reaction-bonded silicon nitride. *Perspektivnye materialy*, 2007, no. 5, pp. 12–15.

9. Vikulin V.V., Chikina A.A., Borzilova V.D., Romashin A.G. Features of the synthesis of reaction-bonded silicon nitride in the presence of boron additives. *Designs and technology for producing products from non-metallic materials*: in 3 parts. Moscow: VIMI, 1984, part 1: Heat-resistant ceramic materials, pp. 21–23.
10. Vikulin V.V. *Structural ceramic materials with targeted properties made of silicon nitride and carbide and products made of them for aerospace engineering*: thesis, Dr of Sc. (Tech.). Obninsk, 1990, 422 p.
11. Vikulin V.V. Production of Si₃N₄-Based Products and Their Application in the Aerospace Industry. *Perspektivnye materialy*, 2006, no. 5, pp. 14–19.
12. Vikulin V.V., Shkarupa I.L. Testing Silicon Nitride and Carbide-Based Materials under Extreme Conditions. *Abstract of the 2nd Scientific and Technical Conf. «High-Temperature Ceramic Composite Materials and Protective Coatings»*. Moscow: VIAM, 2016, p. 26.
13. Usherenko S.M., Ovchinnikov V.I., Shmuradko V.T., Kirshina N.V. Ceramic Material Based on Reaction-Bonded Silicon Nitride for Refractory Crucibles. *Litye i metallurgiya*, 2000, no. 2, pp. 26–30.
14. Samsonov G.V. *Non-metallic Nitrides*. Moscow: Metallurgy, 1969, 264 p.
15. Arnesen D. Steels Quarterly Profits So-So Nonferrous Strong. *Iron Age*, 1980, vol. 223, no. 19, pp. 43–45.
16. Eliot R. *Structure of Binary Alloys*; trans. from Engl. Moscow: Metallurgy, 1970, 928 p.
17. Vikulin V.V., Rusanova L.N., Kuznetsova V.F., Smakhtin L.A. Study of the Effect of Heat Treatment Temperature on the Oxygen Content in Active Boron Nitride Powders by Neutron Activation Analysis. *Poroshkovaya metallurgiya*, 1978, no. 9, pp. 64–70.
18. Wild S., Elliot H., Thompson D. Combined infrared and X-ray studies of β-silicon nitride and β-sialons. *Journal Material Science*, 1978, vol. 13, pp. 1769–1775.

Информация об авторах

Викулин Владимир Васильевич, помощник генерального директора по науке, главный научный сотрудник, д.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Мухин Андрей Николаевич, главный конструктор, к.т.н., «ОКБ им. А. Люльки» филиал ПАО «ОДК-УМПО», okb@okb.umpo.ru

Курбаткина Елена Игоревна, начальник лаборатории, к.т.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Заклякова Оксана Викторовна, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Vladimir V. Vikulin, Assistant to Director General of Science, Chief Researcher, Doctor of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Andrey N. Mukhin, Chief Designer, Candidate of Sciences (Tech.), A. Lyulka Experimental Design Bureau branch of the United Engine – Building Corporation – Ufa Engine – Building Production Association, okb@okb.umpo.ru

Elena I. Kurbatkina, Head of Laboratory, Candidate of Sciences (Tech.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Oxana V. Zaklyakova, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 29.08.2025; одобрена и принята к публикации после рецензирования 12.09.2025.
The article was submitted 29.08.2025; approved and accepted for publication after reviewing 12.09.2025.