

COMPOZITE CERAMICE PE BAZĂ DE Si_3N_4 ȘI SiC CU PROPRIETĂȚI MECANICE RIDICATE HIGH MECHANICAL PROPERTIES OF Si_3N_4 AND SiC BASED CERAMIC COMPOSITES

FLORENTINA ALBU*, CRISTIAN ȘEITAN, CHRISTU ȚARDEI, VIOLETA TSAKIRIS, GEORGETA VELCIU

Institutul National pentru Cercetare și Dezvoltare în Ingineria Electrică ICPE-CA, Splaiul Unirii nr. 313, sector 3, București, România

Această lucrare prezintă rezultate experimentale obținute la dezvoltarea materialelor ceramice compozite bazate pe SiC și Si_3N_4 , sinterizate prin metoda de sinterizare în plasmă (Spark Plasma Sintering (SPS)). Procesul de sinterizare a avut loc în atmosferă controlată de azot (N_2), la temperatura de 1850°C . Experimentele au avut ca scop obținerea unor plăci ceramice bazate pe SiC și Si_3N_4 dopate cu diferite adaosuri de sinterizare (Al_2O_3 , Y_2O_3) și caracterizarea acestora.

Au fost determinați parametrii fizico-mecanici (densitatea aparentă, porozitatea aparentă, absorbția de apă, rezistența la rupere și duritatea). De asemenea au fost realizate analize de compoziție mineralogică prin difracție de Raze X pentru ambele materiale compozite obținute. Rezultatele reflectă avantajele metodei de obținere prin sinterizarea în plasmă, deoarece rezultă caracteristici superioare comparativ cu materialele obținute prin metoda clasică.

This paper presents experimental results obtained in developing ceramic composites based on SiC and Si_3N_4 , sintered by plasma sintering method (Spark Plasma Sintering (SPS)). Sintering process took place in a controlled atmosphere of nitrogen (N_2), at a temperature of 1850°C . The experiments aimed to obtain ceramic plates based on SiC and Si_3N_4 doped with different sintering additives (Al_2O_3 , Y_2O_3) and their characterization.

Physical-mechanical parameters were determined (bulk density, apparent porosity, water absorption, tensile strength and hardness). Mineralogical composition analysis was also carried out by X-ray diffraction for both composites. The results reflect the benefits of obtaining by plasma sintering method, because of the superior characteristics results comparing with those materials obtained by the classical method.

Keywords: ceramic composites, SiC , Si_3N_4 , SPS sintering, physico-mechanical parameters

1. Introducere

Din ce în ce mai mult, materialele ceramice devin lider pe piață din cauza diversității compoziționale, a tehnologiilor de procesare și nu în ultimul rând a proprietăților deosebite. Ceramicile neoxidice sunt materiale cu proprietăți excelente în ceea ce privește rezistența față de condițiile extrem de ostile de lucru cum sunt temperaturile ridicate, mediul coroziv, solicitările mecanice. Ele au la bază materiale cu microstructură controlată și cu un înalt grad de stabilitate a proprietăților lor. De asemenea, în procesarea unui material ceramic neoxidic un rol important îl au condițiile complexe de fabricație precum și prețul de cost redus.

Pentru a fi utilizată, o ceramică termomecanică trebuie să răspundă unor criterii de care vor depinde caracteristicile intrinseci ale materialului, cât și caracteristicile principale de funcționare [1].

Realizarea acestor criterii tehnice și implicit a proprietăților, depinde în principal de macro și microstructura materialelor ceramice, adică de morfologie, natura fazelor prezente, structura cristalografică, calitatea suprafeței, etc. Controlând aceste caracteristici pot fi favorizate anumite proprietăți sau comportamente ale produselor

1. Introduction

More and more ceramic materials become market leader because of compositional diversity, processing technology and not least the special properties. Non-oxide ceramics are materials with excellent resistance to the extremely hostile working conditions such as high temperatures, corrosive environments, and mechanical stress. They are base materials with controlled microstructure and a high degree of stability of their properties. In processing non-oxide ceramics manufacturing complex conditions have an important role and also low cost prices.

A thermo mechanical ceramic must meet criteria that will depend on the intrinsic characteristics of the material and the main operating characteristics [1].

Achieving these technical criteria and default properties depends mainly on the macro and microstructure of ceramic materials, which are the morphology, the nature of present phases, crystallographic structure, surface quality, etc. Controlling these characteristics may benefit certain properties or behavior of ceramic products. Range of ceramic materials that meet some or all of these characteristics is relatively high.

* Autor corespondent/Corresponding author,
 Tel. +40722540723, Email: alflorentinamarilena@yahoo.com

ceramice. Gama de materiale ceramice care îndeplinesc în parte sau în totalitate aceste caracteristici este relativ mare.

Avantajul esențial al materialelor ceramice compozite constă în posibilitatea modelării proprietăților, obținându-se astfel o gamă foarte variată de materiale, a căror utilizare se poate extinde în aproape toate domeniile de activitate tehnică. Proprietățile lor sunt puse în valoare prin metode construcționale particulare ale materialului, rezultând materiale cu proprietăți deosebite: rezistență specifică ridicată și rigiditate, rezistență la temperaturi înalte, rezistență la uzură, creșterea eficienței greutății totale a mașinilor, mijloacelor de transport, a diferitelor construcții sau a aparatelor de zbor.

Carbura de siliciu este recunoscută de mult ca un material ideal pentru aplicații acolo unde sunt foarte importante proprietățile mecanice superioare cum ar fi duritatea, modulul Young, rezistența la încovoiere, precum și rigiditatea și rezistența la oxidare la temperaturi înalte, conductivitatea termică mare (120 W/mK), coeficient de dilatare termică scăzut ($4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), și rezistența ridicată la uzură și abraziune [2].

Nivelul atins de proprietățile mecanice ale ceramicilor pe bază de nitru de siliciu demonstrează că acestea au o combinație favorabilă de proprietăți – duritate mare ($16,2\text{-}18,6\text{ GPa}$), rezistență foarte bună la încovoiere ($690\text{-}830\text{ MPa}$), rezistență la rupere ($6,5\text{-}9\text{ MPa/m}^2$) în condițiile unei densități scăzute ($3,2\text{-}3,45\text{ g/cm}^3$) [3] – pentru utilizarea lor în condiții dure de exploatare. Utilizarea adaosurilor de sinterizare (Al_2O_3 , Y_2O_3), la sinterizarea ceramicilor neoxidice poate fi privită nu numai ca un element de ajutor în procesul de densificare ci și ca element cheie în ceea ce privește obținerea proprietăților, din moment ce acestea sunt influențate în mod direct de microstructură și de compoziția chimică [4].

Sinterizarea în plasmă (SPS), reprezintă o metodă relativ nouă de sinterizare, care a devenit destul de repede foarte importantă în procesarea a numeroase materiale cum ar fi materialele nanostructurate și materialele compozite. Procesul de compactare are loc în domeniu-asistat, care permite rate de încălzire și răcire foarte rapide, iar obținerea unor probe foarte dense se face în timp relativ scurt, la temperaturi de sinterizare mai scăzute față de temperatura de sinterizare normală. În loc de a folosi o sursă de căldură externă (ca și în presarea la cald convențională), se trece un curent electric pulsatoriu prin matriță sub presiune și, în unele cazuri, de asemenea, prin probă; în acest fel această matriță în sine se comportă ca o sursă de căldură, astfel încât proba este încălzită atât din interior cât și din exterior [5].

Datorită proprietăților deosebite ale Si_3N_4 și SiC , în acest studiu ne-am propus ca pe baza lor, cu diverse adaosuri de sinterizare, să realizăm materiale ceramice neoxidice compozite cu

Major advantage, essentially, of the composite ceramics lies in the possibility of modulation properties, thus achieving a wide variety of materials, whose use is expanding in almost all fields of technical activity. Their properties are emphasized by particular constructive methods of the material, resulting materials with special properties: high specific strength and stiffness, high temperature resistance, wear resistance, increased efficiency of the total weight of machinery, vehicles, or construction of various constructions or aircrafts.

Silicon carbide has long been recognized as an ideal material for applications where superior mechanical properties are important such as hardness, Young modulus, flexural strength and stiffness and also high temperature oxidation resistance, high thermal conductivity (120 W/mK) low thermal expansion coefficient ($4 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), and resistance to wear and abrasion [2].

The level of mechanical properties of ceramics based on silicon nitride shows that they have a favorable combination of properties: high hardness ($16,2\text{-}18,6\text{ GPa}$), maximum bending strength ($690\text{-}830\text{ MPa}$), tensile strength ($6,5\text{-}9\text{ MPa/m}^2$) in low density conditions ($3,2\text{-}3,45\text{ g/cm}^3$) [3], for use in hard exploitation conditions.

The use of sintering additives (Al_2O_3 , Y_2O_3) for non-oxide ceramics sintering can be seen not only as an aid element in the densification but also as a key element in obtaining the property, since they are directly influenced by microstructure and chemical composition [4].

Plasma sintering (SPS) is a relatively new method of sintering, which very quickly became very important in the processing of many materials such as nanostructured materials and composites. The compaction takes place in assisted-field, which allows very high heating and cooling rates and the obtaining of very dense samples take place in short time at sintering temperature lower than normal sintering temperature. Instead of using an external heat source (as in conventional hot pressing), it pass an pulsed electric field through the mold under pressure and, in some cases, also through the sample, enabling the dies itself behave as heat source so that the sample is heated from both inside and outside [5].

Due to remarkable properties of Si_3N_4 și SiC , in this study we aimed to achieve non-oxide composite ceramic materials based on $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ with different sintering additives, with superior mechanical properties, which due to their outstanding performance can be used in the ballistic protection, ceramic engine components, high temperature valves, tools for mechanical processing.

2. Materials and experimental methods

2.1. Ceramic composites synthesis

Non-oxide ceramic materials composite, in powder stage, have been prepared by standard

proprietăți mecanice superioare, care datorită performanțelor lor deosebite să poată fi utilizate ulterior în protecția antibalistică, componente pentru motoare ceramice, valve pentru temperaturi înalte, scule pentru prelucrări mecanice.

2. Materiale și procedee experimentale

2.1 Sinteza compozitelor ceramice

Materialele ceramice neoxidice compozite, în stare pulverulentă, au fost sintetizate pe ruta tehnologiei ceramice standard, plecând de la materii prime de puritate pentru analize (Si_3N_4 , SiC, Al_2O_3 , Y_2O_3 – proveniență Alfa Aesar, puritate p.a.).

Au fost elaborate două rețete de materiale ceramice compozite neoxidice, prezentate în continuare în procente gravimetrice:

- rețeta **A21** – 78% Si_3N_4 -20% SiC - 1% Al_2O_3 - 1% Y_2O_3
- rețeta **A22** – 77% Si_3N_4 -20% SiC - 1,5% Al_2O_3 - 1,5% Y_2O_3

Amestecurile compozite s-au realizat conform compozițiilor de mai sus prin măcinare în mediu umed (alcool etilic, p.a.), timp de 4 ore, până la obținerea unui material omogen. Pulberea obținută a fost uscată în etuvă tip Suszarka, la 80°C timp de 12 ore, pentru obținerea unei umidități mai mici de 5%.

Fasonarea s-a făcut prin presare-sinterizare simultană, în cuptor Spark Plasma Sintering Furnace HPD25, în matriță de $\varnothing=40$ mm. Parametrii de sinterizare au fost: temperatura 1850°C, viteza de încălzire de 100 °C/min, palier de 8 minute, puls 1 ms, forță de presare de 44 KN, în atmosferă de N_2 .

2.2 Metode de caracterizare

Pe probele tratate termic s-a determinat densitatea aparentă prin metoda imersiei (Arhimedica), folosind o balanță analitică, cu o precizie de 0,1%. Determinările s-au executat pe cel puțin patru epruvete de material ceramic, pregătite după cum se prezintă în referință [1]

Analizele microstructurale ale particulelor de pulberi au fost realizate prin difracție de raze X la un difractometru de raze X Bruker-AXS tip D8 ADVANCE, cu tub de raze X cu anod de Cu, 40kV / 40 mA, cu filtru k_{β} de Ni. Pasul de măsurare a fost de : 0,04 °, timpul de măsurare pe punct: 1s, pe domeniul $2\theta= 10^{\circ} - 100^{\circ}$. Identificarea maximelor de difracție a fost realizată pe baza SR EN 13925-1, 2:2003 și SR EN 13925-3:2005.

Micrografiile SEM au fost vizualizate cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj de tip FESEM-FIB model Auriga produs de Carl Zeiss Germania.

Încercările la încovoiere ale probelor au fost efectuate cu mașina universală pentru testarea mecanică în regim static a materialelor, model LFM

ceramic materials technology, starting from raw materials of high purity (Si_3N_4 , SiC, Al_2O_3 , Y_2O_3 - from Alfa Aesar, p.a. purity).

Two nonoxide ceramic materials composite recipes have been elaborated, which are shown below in weight percent:

- **A21** recipe – 78% Si_3N_4 -20% SiC - 1% Al_2O_3 - 1% Y_2O_3
- **A22** recipe – 77% Si_3N_4 -20% SiC - 1.5% Al_2O_3 - 1.5% Y_2O_3

Composite mixtures were made according to the above compositions by wet milling (alcohol, p.a) for 4 hours, until a homogeneous material is obtain. The powder obtained was dried in the Suszarka type oven at 80°C for 12 hours to obtain a humidity of less than 5%.

Shaping was done by simultaneously pressing-sintering in the Spark Plasma Sintering Furnace HPD25 oven, in the mold with $\varnothing = 40$ mm. Sintering parameters was as following: temperature 1850°C, heating rate 100°C/min, the landing of 8 minutes, 1 ms pulse, pressing force of 44 KN in N_2 atmosphere.

2.2. Characterization methods

The apparent density of sintered samples was determined by immersion method (Archimedes), using an analytical balance, with a precision of 0.1%. The measurements were performed on at least four samples of ceramic material, prepared as presented in reference [1]

Microstructural analysis of powder particles were made by X-ray diffraction using an X-ray Diffractometer Bruker-AXS D8 ADVANCE type, using X-ray tube with Cu anode, 40 kV/40 mA, Ni filter kb. Measurement step was: 0.04 °, one point time measurement: 1s and $2\theta = 10 - 100^{\circ}$. Identification of the diffraction peaks was made based on EN 13925-1, 2:2003 and SR EN 13925-3:2005.

SEM micrographies were viewed using the scanning electron microscope FESEM-FIB Auriga type produced by Carl Zeiss Germany.

Bending tests of samples were performed using the universal machine for mechanical static testing of materials LFM 30 kN Walter & Bathrooms AG (Switzerland) model, according to EN 10002-1:2001 and ASTM 1820:2008.

Microhardness tests were performed with the microhardmeter FM700 equipped with digital camera, which determines Vickers and Knoop microhardness using loads from 25 gf to 2000 gf.

Vickers microhardness (HV) is calculated by the ratio of pressure force P to the lateral surface area of residual footprint produced by diamond pyramid with a square base. Trace is considered as a right pyramid with diagonal D having the same angle as the peak body penetration. The angle between two opposite sides

30 kN, Walter & Bai AG (Elveția), conform standardelor EN 10002-1:2001 și ASTM 1820:2008.

Testele de microduritate au fost efectuate cu Microdurimetru FM700, pe care se determină microduritatea Vickers și Knoop cu sarcini cuprinse între 25 gf și 2000 gf, dotat cu cameră digitală.

Microduritatea Vickers (H_V) se calculează prin raportul dintre forța de apăsare P și aria suprafeței laterale a amprentei remanente produsă de piramida de diamant cu baza un pătrat. Urma lăsată este considerată ca o piramidă dreaptă, cu diagonala D , având la vârf același unghi ca și corpul de pătrundere. Unghiul dintre două fețe opuse a fost ales egal cu 136° pentru a se stabili o corespondență cu duritatea Knoop. Microduritatea Vickers s-a calculat cu relația [2]:

$$H_V = 1,8544 P / d^2 \quad [\text{kg} / \text{mm}^2]$$

unde P este sarcina (în kilograme) și d este media între cele două diagonale (în milimetri) a indentării măsurată folosind un microscop.

3. Rezultate și discuții

3.1 Densitatea și porozitatea aparente

Caracteristicile fizice ale probelor tratate termic și anume porozitatea aparentă, densitatea aparentă și absorbția apei sunt prezentate în tabelul 1.

equal to 136° was elected to establish a correlation with Knoop hardness. Vickers microhardness is calculated with [2]:

$$H_V = 1.8544 P / d^2 \quad [\text{kg} / \text{mm}^2]$$

where P is the load (in kilograms) and d is the average between the two diagonals (in mm) of indentation measured using a microscope.

3. Results and discussions

3.1. Density and apparent porosity

Physical characteristics of heat treated samples namely apparent porosity, apparent density and water absorption are presented in Table 1.

Table 1 shows that from both recipes were obtained materials with apparent porosity below 1%, proving that the materials are well sintered, and there are good premises for obtaining the superior mechanical properties desired. The apparent density of materials is higher than 3 g/cm³, A 22 sample having little percent higher density than A 21 sample. The theoretical density was calculated by using the additive method of gravimetric percentages of compounds that enter in the composites. The used calculation formula was:

Tabelul 1

Caracteristicile fizice ale materialelor ceramice compozite
Physical characteristics of ceramic composite materials

Compoziție Composition	Porozitatea aparentă Apparent porosity [%]	Densitatea aparentă Apparent density [g/cm ³ ±0.003]	Absorbția de apă Water absorption [%]
A21 – 2%	0.44	3.04	0.14
A22 – 3%	0.05	3.14	0.01

Din tabelul 1 se observă că materialele obținute din ambele rețete au porozitatea aparentă sub 1 %, ceea ce dovedește că materialele sunt bine sinterizate, și există bune premize pentru obținerea proprietăților mecanice superioare dorite. Densitatea aparentă a materialelor este de peste 3 g/cm³, proba A 22 având densitatea mai mare cu câteva procente decât proba A 21. A fost efectuat calculul densității teoretice printr-o metodă aditivă utilizând procentele gravimetrice ale compuşilor care intră în compozite. Formula de calcul utilizată a fost următoarea:

$$\rho_t = \%Si_3N_4 \cdot \rho_{Si_3N_4} + \%SiC \cdot \rho_{SiC} + \%Al_2O_3 \cdot \rho_{Al_2O_3} + \%Y_2O_3 \cdot \rho_{Y_2O_3},$$

unde ρ_t este densitatea teoretică.

Au fost utilizate pentru acest calcul valorile densităților teoretice pentru Si₃N₄ de 3,44 g/cm³, pentru SiC de 3,21 g/cm³, pentru Al₂O₃ de 3,9 g/cm³, iar pentru Y₂O₃ de 5,01 g/cm³.

Au fost calculate astfel densitățile teoretice de 3,41 g/cm³ pentru proba A21, și 3,42 g/cm³

$$\rho_t = \%Si_3N_4 \cdot \rho_{Si_3N_4} + \%SiC \cdot \rho_{SiC} + \%Al_2O_3 \cdot \rho_{Al_2O_3} + \%Y_2O_3 \cdot \rho_{Y_2O_3},$$

where ρ_t is theoretical density.

For the calculation of theoretical densities were used values for Si₃N₄ of 3.44 g/cm³, for SiC of 3.21 g/cm³, for Al₂O₃ of 3.9 g/cm³, and for Y₂O₃ of 5.01 g/cm³.

This way were calculated theoretical densities 3.41 g/cm³ for A21 sample and 3.42 g/cm³ for A22 sample. The obtained experimental results show that the apparent density of A21 sample is 89.1% of theoretical density and the apparent density of A 22 sample is 91.8% of theoretical density.

The water absorption confirm the fact that A22 sample is better sintered then A21 sample, which leads to the idea that it is expected the mechanical properties of sample A 22 to be superior to those of sample A 21.

3.2 Mineralogical composition

From X-ray diffractograms performed on specimens from A21 compositions, sintered at 1850°C temperature, were identified maximum

pentru proba A22. Rezultatele experimentale obținute arată că densitatea aparentă a probei A 21 reprezintă 89,1% din densitatea teoretică, iar pentru proba A 22 densitatea aparentă reprezintă 91,8% din densitatea teoretică.

Absorbția apei confirmă faptul că proba A 22 este mai bine sinterizată decât proba A 21, ceea ce conduce la ideea că este de așteptat că și proprietățile mecanice ale probei A 22 să fie superioare celor ale probei A 21.

3.2 Compoziția mineralogică

Din difractogramele de raze X, efectuate pe epruvetele din compozițiile A21, sinterizate la temperatura de 1850°C , au fost identificate maxime caracteristice pentru $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ hexagonal (dimensiune de cristalit $D=149\text{ nm}$) și $\alpha\text{-SiC}$ cubic ($D=28\text{ nm}$), precum și pentru Al_2O_3 și Y_2O_3 (figura 1). Comparativ cu analiza amestecului de materii prime se observă că forma cristalografică $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ se transformă în $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, păstrându-se sistemul de cristalizare hexagonal. În ceea ce privește SiC în proba sinterizată la temperatura de 1850°C sistemul de cristalizare este integral cubic. Atât în proba inițială cât și în proba sinterizată au fost identificați Al_2O_3 și Y_2O_3 . Aceasta dovedește că sinterizarea la această temperatură conduce la densificare fizică, nefiind identificat nici un nou compus chimic față de compușii inițiali, ceea ce demonstrează faptul că materialul obținut este de tip compozit.

Cu ajutorul formulei Debye-Scherrer au fost calculate dimensiunile cristalitelor, evidențiindu-se micșorarea celulei elementare în cazul SiC și creșterea acesteia în cazul Si_3N_4 .

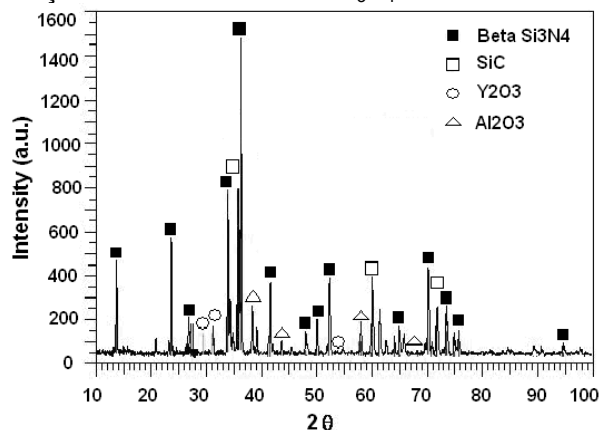


Fig. 1-Spectrul de difracție al probei A21 / A21 sample X-ray diffraction pattern.

Analizele de difracție de raze X, efectuate pe epruvetele din compozițiile A22, sinterizate la temperatura de 1850°C , au pus în evidență, ca și în cazul probei A21 prezența $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ hexagonal (dimensiune de cristalit $D=227\text{ nm}$), $\alpha\text{-SiC}$ cubic ($D=46\text{ nm}$) și Al_2O_3 și Y_2O_3 (figura 2). Și în acest caz forma cristalografică $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ se transformă în $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, păstrându-se sistemul de cristalizare

characteristics for hexagonal $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (crystallites size $D=149\text{ nm}$) and cubic $\alpha\text{-SiC}$ (crystallites size $D=28\text{ nm}$), and also for Al_2O_3 and Y_2O_3 (Figure 1).

Compared with the analysis of raw material mixture is observed that the crystallographic form $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ turns to $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, keeping the hexagonal system of crystallization. As for SiC, in the sample sintered at 1850°C temperature, the crystallization system is fully cubic. Both the initial sample and the sintered sample Al_2O_3 and Y_2O_3 were identified. This shows that sintering at this temperature leads to physical densification, not being identified any new chemical compounds comparatively to the original, which demonstrates the fact that the obtained material is a composite.

With the help of Debye-Scherrer formula were calculated crystallites size, emphasizing the reduction of elementary cell for SiC and its growth for Si_3N_4 .

X-ray diffraction analyzes performed on specimens of A22 compositions, sintered at a temperature of 1850°C , have revealed as present hexagonal $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (crystallites size $D = 227\text{ nm}$), α cubic SiC ($D = 46\text{ nm}$) and Al_2O_3 and Y_2O_3 (Figure 2) for sample A21.

The crystallographic form $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ turns in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and in this case too, keeping the hexagonal crystallization system, and α SiC fully pass in cubic crystallization system with the same trends highlighted by the elementary cell calculation, namely the increase of the size of elementary cell both for $\alpha\text{-SiC}$ and for Si_3N_4 .

The sintered material contains the same compounds as raw materials mixture, no new compound is evidenced after heat treatments.

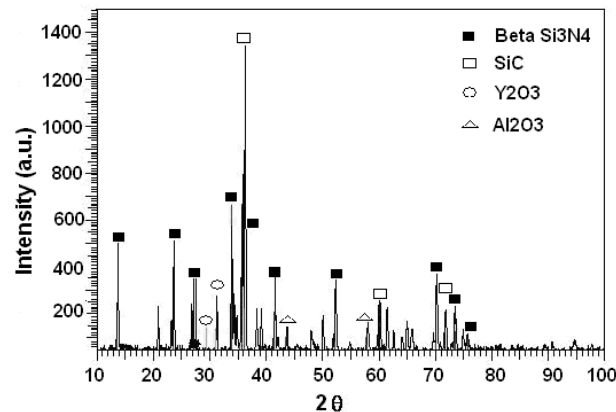


Fig. 2-Spectrul de difracție al probei A22 / A22 sample X-ray diffraction pattern.

3.3 Morphology and texture

Analysis by electron microscopy (SEM) of samples of composition A21 (Figure 3) and A22 (Figure 4) shows that, for sample A22 particle distribution is more homogeneous and there are fewer pores than for sample A21, which confirm differences between these samples properties, shown in previous subsections (apparent density,

hexagonal, iar α -SiC trece integral în sistem de cristalizare cubic, cu aceleași tendințe puse în evidență prin calculul celulei elementare, și anume mărirea dimensiunii celulei elementare atât pentru α -SiC cât și în cazul Si_3N_4 . Materialul sinterizat conține aceiași compuși ca și amestecul de materii prime, nefiind pus în evidență nici un compus nou în urma tratamentelor termice.

3.3 Textura probelor

Analizarea prin microscopie electronică (SEM) a eșantioanelor din compozițiile **A21** (figura 3) și **A22** (figura 4), evidențiază faptul că, în cazul probei A22 distribuția particulelor este mai omogenă și apar mai puține goluri decât în cazul probei A21, ceea ce confirmă diferențele dintre proprietățile acestor probe, evidențiate în subcapitolele anterioare (densitate aparentă, porozitate și absorbția apei).

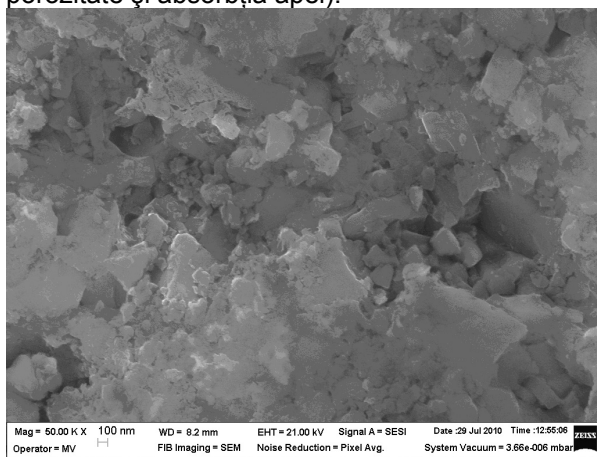


Fig. 3 - Micrografii SEM proba A21 / A21 sample SEM micrographics

Dimensiunile cristalitelor sunt vizibil mai mari în cazul probei A 22, ceea ce ne îndreptățește să presupunem că această probă va prezenta proprietăți mecanice superioare.

Fotografiile SEM pun în evidență de asemenea varietatea cristalitelor din probele studiate, putând fi observate în special SiC cristalizată cubic, precum și Si_3N_4 hexagonală de dimensiuni mai mari. Se observă că proba A22 prezintă porozitate mai mică decât proba A21, iar sinterizarea este mai avansată în cazul probei A22, după cum se observă din dimensiunile mai mari ale conglomeratelor sinterizate.

Aceste date sunt în concordanță cu rezultatele privind densitatea și proprietățile mecanice ale probelor studiate.

3.4. Proprietăți mecanice

Prin analiza rezultatelor obținute la testarea materialelor ceramice compozite din punct de vedere al proprietăților mecanice, se observă că valorile rezistenței la încovoiere și ale modulului de elasticitate ale ambelelor probe au valori comparabile cu valorile din literatură [6-8], iar

porosity and water absorption).

Crystallite sizes are noticeably higher for sample A22, which allow us to presume that this sample will present higher mechanical properties. SEM photographs evidenced also the variety of crystallites from the studied samples, especially cubic crystallized SiC and hexagonal larger Si_3N_4 . It can be observed that the sample A22 presents porosity smaller than sample A21 and more advanced sintering is revealed for sample A22, as observed from the larger size of sintered conglomerates

These data are in accord with the results on density and mechanical properties of studied samples.

3.4. Mechanical properties

By analyzing the test results of composite ceramics in terms of mechanical properties is

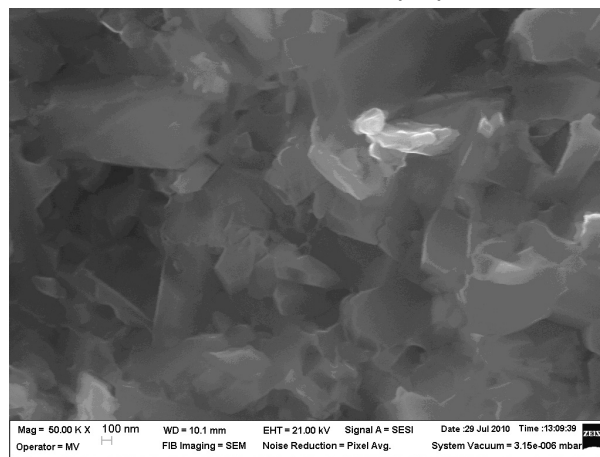


Fig. 4 - Micrografii SEM proba A22 / A22 sample SEM micrographics

observed that the values of and modulus of elasticity of both samples were comparable with literature values [6-8], and the sample A22 has the value of flexural strength higher (ca. 600 MPa) compared with the sample A21 (about 330 MPa), a difference confirmed by apparent porosity (0.05% vs. 0.44%) and bulk density (3.14 g/cm^3 compared to 3.04 g/cm^3) values and also by Vickers hardness values shown in Table 2.

Compared to other composite materials which properties were presented in literature and summarized in Table 2, modulus of elasticity of the obtained materials presents higher values than the ones of alumina-zirconia, alumina-mullite-zirconia and SiC- Si_3N_4 - Al_2O_3 -Si type materials in the case of sample A22 and comparable in the case of sample A21. As flexural strength, sample A22 presents higher values than the best materials from studied literature and sample A21 close value to the highest of these samples. Vickers hardness values of both samples is upper than the samples from literature.

proba A22 are valoarea rezistenței la încovoiere mult mai bună (circa 600 MPa) comparativ cu proba A21 (circa 330 MPa), diferență confirmată și prin valorile porozității aparente (0,05% fata de 0,44%) și a densității aparente ($3,14 \text{ g/cm}^3$ fata de $3,04 \text{ g/cm}^3$), precum și prin valorile durității Vickers prezentate în tabelul 2.

4. Conclusions

Ceramic composites based on Si_3N_4 and SiC were obtained, containing different sintering additives Al_2O_3 and Y_2O_3 , with two selected compositions in order to obtain high mechanical properties materials.

Tabelul 2

Proprietățile mecanice ale materialelor ceramice compozite studiate comparativ cu alte ceramici compozite
Mechanical properties of studied composite ceramic materials comparatively to other composite ceramics

Compoziția <i>Composition</i>	Modulul lui Young, <i>Young Modulus</i> (GPa)	Rezistența la încovoiere, <i>Bending strength</i> [MPa]	Duritatea Vickers, <i>Vickers hardness</i> , [GPa]
A21(adaos 2%)	292.39	331.52	15.7
A22(adaos 3%)	544.62	600.06	19.9
Alumina-Zirconia [2]	300-340	350-550	15-20
Alumina-mulit-zircona [7,8]	275	275	9.2
SiC-Si ₃ N ₄ -Al ₂ O ₃ -Si [7,8]	260-26-80	120-140	-

Comparativ cu alte materiale compozite ale căror proprietăți au fost prezentate în literatură și rezumate în tabelul 2, modulul de elasticitate al materialelor obținute prezintă valori mai mari decât ale materialelor de tip alumină-zirconie, alumină-mulit-zirconie, SiC-Si₃N₄-Al₂O₃-Si, în cazul probei A22 și valori comparabile în cazul probei A21. În ceea ce privește rezistența la încovoiere, proba A22 prezintă valori superioare față de cele mai bune materiale din literatura studiată, iar proba A21 valoare apropiată de nivelul cel mai înalt al acestor probe. Duritatea Vickers a ambelor probe este superioară valorilor probelor din literatură.

4. Concluzii

Au fost obținute compozite pe bază de Si₃N₄ și SiC, cu diferite adaosuri de sinterizare Al₂O₃ și Y₂O₃, de două compoziții selectate pentru obținerea unor proprietăți mecanice ridicate.

Dintre probele studiate proba A22 a prezentat porozitate aparentă mai mică și densitate aparentă mai mare decât proba A21, în condițiile în care ambele probe au avut porozitate sub 1% și densitate aparentă de peste 3 g/cm^3 , densitate care în cazul probei A22 reprezintă peste 90% din densitatea teoretică.

Analiza de difracție de raze X a probelor a pus în evidență faptul că materialele obținute sunt de tip compozit, ambii componenți majori introduși Si₃N₄ și SiC regăsindu-se în materialele obținute.

Micrografiile de microscopie electronică SEM au pus în evidență densificarea superioară a probei A22, prin procentul mai redus de pori și sinterizarea mai avansată, iar omogenitatea acestei probe este de asemenea superioară.

Ambele materiale ceramice compozite realizate au prezentat proprietăți mecanice

X-ray diffraction analysis of the samples put in evidence the fact that the obtained materials were composite type, both major Si₃N₄ and SiC introduced compounds being found in the obtained materials.

The SEM electronic microscopy micrograms evidenced the superior densification of the sample code A22, by means of the reduced proportion of pores and the more advanced sintering. The homogeneity of this sample is superior too.

Both composite ceramic materials realized presented mechanical properties at the same level for sample A21 and even higher, in the case of sample A22 than the ones of selected materials from literature data.

This type of materials can be used in anti-ballistic protection and for high temperatures mechanical resistant components.

Acknowledgments

The authors are grateful to ANCS - Romania (National Agency for Scientific Research) for the financial support in the frame of PN 09-35-01-03/2009 (Nucleus Program 2009–2011)

REFERENCES

- Christu Țârdei, Florentina Bogdan, and Mariana Ocheșel, Ceramic based composite materials for welding processes. Preparation, characterizations and the weld quality, Romanian Journal of Materials, 2009, **39** (3), 188.
- Eugene Medvedovsky, Alumina ceramics for ballistic protection, Part I, American Ceramic Society Bulletin, 2002, **81**(3), 27.
- I.Yu.Kelina, and Yu.I.Dobrinskii, Efficiency of the use of silicon nitride ceramics as an armor material, Refractories and Industrial Ceramics, 1992, **38**.(5-6), 220.

comparabile în cazul probei A21 și chiar superioare în cazul probei A22 proprietăților mecanice ale materialelor selectate din datele din literatură.

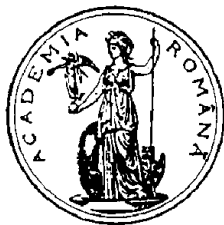
Acest tip de materiale poate fi utilizat în protecția antibalistică precum și în componente rezistente mecanic la temperaturi înalte.

Mulțumiri

Cercetările din această lucrare au fost finanțate în cadrul proiectului PN 09-35-01-03/2009, de Autoritatea Națională pentru Cercetare Științifică.

4. Sung-Gu Lee, Wan-Hee Shim, Jae Yeon Kim, Young Wook Kim, and Won Tae Kwon, Effect of sintering additive composition on fracture toughness of liquid phase sintered SiC ceramics, Journal of Materials Science Letters 2001, **20**, 143.
5. H.U. Kessel, J. Henniecke, J. Schmidt, T. WeiBgarber, B.F. Kieback, M. Herrmann, and J. Rathel, Spark Plasma Sintering of Si_3N_4 -Based Ceramics-Sintering mechanism-Tailoring microstructure-Evaluating properties, Hong Peng, 2004, Stockholm University, pp.2
6. Eugene Medvedovsky, Alumina Ceramic for ballistic protection. Part II, American Ceramic Society Bulletin, 2002, **81**(4), 45.
7. Iakovos Sigalas, A. H. Ras, K. Naidoo and Mathias Herrmann, "The use of hard and ultrahard ceramics in transportation and security applications", Global Roadmap for Ceramics – ICC2 Proceedings, Verona, 2008, June 29-July 4.
8. P.J. Hazell and S. E. Donoghue, The penetration of armor piercing projectiles through reaction bonded ceramics. Ceramic Engineering and Science Proceedings 2005, **26**, 143.

MANIFESTĂRI ȘTIINȚIFICE / SCIENTIFIC EVENTS



**ACADEMIA ROMÂNĂ
COMITETUL ROMÂN DE ISTORIA ȘI FILOSOFIA
ȘTIINȚEI ȘI TEHNICII - CRIFST
Divizia de Istoria Tehnicii - DIT**

A organizat în data de 17 mai 2012, în Aula Academiei Române
SESIUNEA ANUALĂ DE COMUNICĂRI ȘTIINȚIFICE
și

SIMPOZIONUL

**"125 DE ANI DE LA ÎNFIINȚAREA PRIMULUI LABORATOR DE ÎNCERCĂRI MATERIALE DE
CONSTRUCȚII DIN ROMÂNIA"**

În cadrul simpozionului s-au prezentat lucrările:

Acad. Ionel Haiduc
Președintele Academiei Române

- *Considerații privind teza de doctorat a lui **Alfons Saligny***

Nicolae Șt. NOICA
- ***Alfons Saligny** – Viața și opera*

Marcela MUNTEAN
- ***Șerban Solacolu** și dezvoltarea Școlii de Silicați din România*

Florica PAUL, Liliana Crăciunescu
- *Personalitatea profesorului **Alexandru Steopoe**, fondator de școală românească în domeniul construcțiilor*

Elvira DUMITRESCU
- *Laboratorul care măsoară "calitatea" căilor ferate, drumurilor, porturilor, aeroporturilor*

Marcela MUNTEAN, Elena DAN
- *Cercetări pe materialele de la monumentele medievale românești și prescripții speciale*
