

# CORELAȚII PROPRIETĂȚI-COMPOZIȚIE-PROCESARE LA MATERIALE CERAMICE SOLICITATE ÎN CONDIȚII MECANICE SEVERE

## Partea I – CORELAȚII PROPRIETĂȚI – COMPOZIȚIE CHIMICĂ

# CORRELATIONS BETWEEN PROPERTIES-COMPOSITION-PROCESSING OF CERAMIC MATERIALS USED IN SEVERE MECHANICAL CONDITIONS

## Part I – CORRELATIONS BETWEEN PROPERTIES AND THE CHEMICAL COMPOSITION

DOREL RADU, RĂZVAN STATE\*

Universitatea Politehnica București, Str. G. Polizu, nr. 1, 011061, sect. 1, București, România

În domeniul ceramicii avansate, obținerea unor materiale ceramice solicitate în condiții mecanice severe reprezintă o preocupare actuală pentru diverse aplicații practice. Proprietățile acestora sunt strâns corelate cu compoziția chimică și modul de procesare.

În articol se evidențiază principalele tipuri de ceramici care prezintă interes pentru domeniul țintă. Proprietățile mecanice și termice deosebite ale compușilor ceramici sunt determinate de structura electronică a atomilor componenți și de gradul de covalență foarte ridicat al legăturilor chimice.

Pe baza unor informații din literatură și a unor rezultate preliminare proprii se evidențiază pentru ceramica de  $Al_2O_3$  interdependența între principalele proprietăți mecanice și conținutul de  $Al_2O_3$  al acestora.

In the field of advanced ceramics, the obtaining of some high strength ceramic materials is, nowadays, of interest for a series of practical applications. Their properties are highly correlated with their chemical composition and their processing methods.

In this article we try to highlight the main types of ceramic materials which are of interest for the targeted field. The mechanical and thermal properties of the ceramic compounds are determined by the electronic structure of their atoms and by their high degree of covalent chemical bonds.

Based on information from literature and from some own preliminary result, we have highlighted, for the  $Al_2O_3$  ceramics, the interdependence between the main mechanical properties and their  $Al_2O_3$  content.

**Keywords:** structural ceramics, correlation between properties and composition, ceramics with high mechanical strength

### 1. Introducere

Prin noțiunea de “ceramică avansată”, se desemnează de regulă categoria largă a ceramicilor oxidice și neoxidice de înaltă performanță, cu eficiență ridicată în aplicațiile practice. Acestea reprezintă o grupă nouă de materiale structurale și funcționale, cu caracteristici net superioare variantelor “clasice” și destinate domeniilor speciale de utilizare, unde de cele mai multe ori oferă un plus de performanță, comparativ cu aplicațiile materialelor de tip metalic sau polimeric. Practic, ceramicile avansate intervin în aplicații unde aceste ultime clase de produse ajung să atingă limitele de serviciu.

Noua clasă de materiale “ceramice avansate”, care a intrat în scena în secolul 20, care cuprinde sisteme materiale mult mai pure, cu compuși special procesați, a fost dezvoltată cu precădere pentru aplicații structurale și electronice. Ceramicile avansate se disting prin înalta lor puritate chimică și înalte valori ale caracteristicilor de utilizare.

### 1. Introduction

The notion of “advanced ceramics” usually means the wide range of high performance oxide and non oxide ceramics, with high efficiency in practical applications. They represent a new group of structural and functional materials, with superior characteristics than the “classical” ones and are generally used in special domains, where they can provide a better performance compared with the applications of metallic or polymeric materials. Basically, advanced ceramics occur in applications where the latter class of products get to reach the limits of service.

The new class of materials – the advanced ceramics – became known in the 20<sup>th</sup> century. It contains more pure material systems, specially processed compounds and it was especially developed for structural and electronic applications. The advanced ceramics, distinguish themselves by their high chemical purity and high values of their characteristics.

In the past 25 years, new structural

\* Autor corespondent/Corresponding author,  
Tel. 0721274801; e-mail: [state.razvan@yahoo.com](mailto:state.razvan@yahoo.com)

În ultimii 25 de ani, noile materiale structurale, de tipul ceramicilor, polimerilor și compozitelor, au determinat schimbări revoluționare în domeniul ingineriei materialelor. Cu ceramicile și compozitele avansate, însuși conceptele materialelor și structurilor luate împreună au condus la un nou concept al designului integrat. Fiecare material proiectat consolidează părțile discrete și funcționale într-una singură, o structură multifuncțională, care conduce la cea mai înaltă eficiență de utilizare a materialului și la costurile cele mai scăzute.

Ceramicile tehnologice de ultimă generație își extind utilizarea în ingineria aplicațiilor care exploatează în special proprietățile lor mecanice. Toate aplicațiile pentru tehnologii de vârf necesită componente care au înalte rezistențe mecanice și de uzură, alături de tenacitate ridicată, rezistență mare la rupere prin impact balistic. Lor li se adaugă tenacitatea, inerția chimică și capacitatea de lucru la temperaturi înalte. În unele cazuri, ele pot avea funcții special: electrice, magnetice, optice sau chimico-biologice.

La nivel internațional, ansamblele structurale complexe pentru protecție balistică, pe bază de materiale compozite, sunt realizate din componente ceramice – de  $Al_2O_3$ , SiC,  $B_3N_4$ ,  $TiB_2$  etc., cu compactitate avansată, obținută prin metode de procesare neconvenționale (sinterizare sub presiune la cald, sinterizare sub presiune de gaz, presare izostatică la rece sau la cald, etc.), care implică însă costuri deosebit de ridicate (de 2 sau chiar 4 ori mai mari), comparativ, de exemplu, cu metoda convențională de sinterizare la temperatură înaltă a aluminei [1]. În acest context, prezintă interes evidențierea unor corelații între proprietățile principale ale unor materiale ceramice solicitate în condiții mecanice severe și compoziția lor chimică, granulometrie și mod de obținere.

În acest articol se prezintă o serie de date obținute atât pe baza unor experimentări preliminare proprii, cât și pe analiza unor rezultate raportate în literatura de specialitate.

## 2. Corelații proprietate-compoziție chimică la materialele ceramice avansate

### 2.1. Cerințe de calitate impuse ceramicilor cu proprietăți mecanice deosebite

Orice material ceramic obținut pe un flux tehnologic prezintă, în final, o calitate Q. Prin calitatea sa Q se înțelege un cumul de proprietăți  $P_i$ ,  $i = \overline{1, n}$ , care trebuie să prezinte anumite valori  $P_i^0$ , prestabilite, în funcție de domeniul de utilitate, astfel:

$$Q = \{P_1^0, P_2^0, \dots, P_i^0, \dots, P_n^0\} \quad (1)$$

unde  $P_i^0 \geq P_i^{\min}$  sau  $P_i^0 \leq P_i^{\max}$

$$\text{sau } P_i^0 \in [P_i^{\min}, P_i^{\max}] \quad (2)$$

materials, such as ceramics, polymers and composites, caused revolutionary changes in materials engineering. Along with the advanced ceramics and composites, the material concepts and structures led to new concept of the integrated design. Each designed material consolidates the discrete and functional parts into one, forming a multipurpose structure which leads to the highest efficiency of use of the material and the lowest costs.

The latest technical ceramics expand their use in the application domains that exploits especially their mechanical properties. All the applications for top technologies require components that have high mechanical and wear resistance, along with high fracture toughness and high tensile strength at ballistic impact. The ability to work at high temperatures and chemical inertness can also be added among their required characteristics. In some cases they can have special features (electrical, magnetic, optical or chemical-biological).

Internationally, complex structural assemblies for ballistic protection, based on composites, are made of ceramic components -  $Al_2O_3$ , SiC,  $B_3N_4$ ,  $TiB_2$  etc., with advanced compactness, obtained by nonconventional processing techniques (hot-pressure sintering, gas pressure sintering, hot or cold isostatic pressing, etc.), which imply very high costs (of 2 or even 4 times higher) than, for example, the conventional method of high temperature sintering of alumina [1]. In this context, of high interest is the highlighting of some correlations between the main properties of some ceramic materials used in severe mechanical conditions and their chemical composition, their grain size and their processing technique.

In this article a series of data obtained both by own preliminary experiments and from literature is presented.

## 2. Correlation between chemical composition and properties of some advanced ceramic materials

### 2.1. Quality requirements imposed for ceramics with outstanding mechanical properties

Any ceramic material obtained from a technological flux, finally has a quality Q. By its quality, Q, one can understand a sum of properties,  $P_i$ ,  $i = \overline{1, n}$ , which has to submit certain values  $P_i^0$ , predetermined by the utility, as follows:

$$Q = \{P_1^0, P_2^0, \dots, P_i^0, \dots, P_n^0\} \quad (1)$$

where  $P_i^0 \geq P_i^{\min}$  or  $P_i^0 \leq P_i^{\max}$  or

$$P_i^0 \in [P_i^{\min}, P_i^{\max}] \quad (2)$$

where  $P_i^{\min}$  and  $P_i^{\max}$  represent the minimum and

în care  $P_i^{\min}$  și  $P_i^{\max}$  reprezintă valoarea minimă, respectiv, maximă, care se impune pentru proprietatea  $P_i$ , în funcție de domeniul dorit de utilizare.

Performanțele ceramicilor în cazul unor solicitări mecanice severe depind de mai multe tipuri de proprietăți, care se pot plasa în două categorii principale.

Din prima categorie fac parte o serie de proprietăți considerate simple (primare) care pot fi de natură fizică (densitatea,  $d$ ), termică (coeficientul de dilatare,  $\alpha$  și conductivitatea termică,  $\lambda_t$ ) sau de deformare și rupere (modulul de elasticitate Young,  $E$ , coeficientul Poisson,  $\mu$ , rezistența,  $R$ , la diverse tipuri de solicitări – tracțiune, compresiune, impact, microduratea,  $H$ ).

În cea de-a doua categorie fac parte proprietățile considerate complexe [2], care se definesc în funcție de cel puțin două proprietăți primare. Acestea sunt:

- Viteza sonică la rupere,  $V_s$ , în m/s;  
 $V_s = \text{const.} \cdot (E/d)^{1/2}$  (3)
- Rezistența la uzură prin abraziune,  $U_a$ ;  
 $U_a = K_{IC}^{(0.5)} \cdot d^{(1.43)} \cdot H^{(-0.8)}$  (4)  
 unde  $K_{IC}$  este tenacitatea;
- Parametrul de șoc termic,  $P_{st}$ ;  
 $P_{st} = [R \cdot (1-\mu)] / (E \cdot \alpha)$  (5)
- Coeficientul de disipare a energiei balistice,  $D$  (6)

Considerând ceramicile dense pentru protecție în caz de solicitări mecanice foarte mari (de ex. ceramicile aluminosilicate), acestea ar trebui să aibă o porozitate zero sau practic zero (de exemplu, absorbția apei să fie  $\leq 0,02\%$ ). Densitatea ar trebui să fie scăzută în raport cu greutatea sistemului de protecție. Totuși, realizarea unei densități mai scăzute pe seama sub-arderii (ceea ce conduce la o porozitate crescută) este inacceptabilă deoarece acest lucru conduce la deteriorarea altor proprietăți importante.

Duritatea ceramicilor trebuie să fie mare, oricum mai mare decât cea a obiectelor cu care vin în contact.

Deși mulți autori indică faptul că ceramicile utilizate în cazuri în care este importantă rezistența lor mecanică ar trebui să aibă o tenacitate la rupere ( $K_{IC}$ ) scăzută, iar experiența practică arată că materialele cu valori mari ale  $K_{IC}$  (de exemplu, ceramicile zirconice) nu indică o performanță semnificativă, totuși  $K_{IC}$  ale ceramicilor nu ar trebui să fie scăzute. Trebuie menținut un anumit echilibru între duritate și tenacitatea la rupere. De exemplu, unele ceramici pe bază de carburi cu valori ridicate pentru  $K_{IC}$  și materiale ceramice infiltrate cu metale (SiC/Al) care au valori ridicate ale tenacității prezintă performanțe mecanice de un înalt nivel [3].

În principiu există două tipuri de materiale ceramice dure utilizate pentru aplicații în care proprietățile mecanice sunt vitale: ceramica

the maximum value, respectively, which is required for the property  $P_i$ , depending on the desired field of use.

The performance of the ceramics in the event of severe mechanical stresses depend on many types of properties that can be placed into two main categories.

The first category includes a number of properties considered to be simple (primary) which can be: physical (density,  $d$ ), thermal (thermal expansion coefficient,  $\alpha$  and thermal conductivity,  $\lambda_t$ ) or of deformation and strength (Young's modulus,  $E$ , Poisson ratio,  $\mu$ , fracture strength,  $R$ , to various types of applications - traction, compression, impact, microhardness,  $H$ ),

The second category includes the so called complex properties [2], which are defined by at least two primary properties. These are:

- Sonic speed,  $V_s$ , in m/s;  $V_s = \text{const.} \cdot (E/d)^{1/2}$  (3)
- Wear resistance by abrasion,  $U_a$ ;  
 $U_a = K_{IC}^{(0.5)} \cdot d^{(1.43)} \cdot H^{(-0.8)}$  (4)  
 where  $K_{IC}$  is the fracture toughness;
- Thermal shock parameter,  
 $P_{st}; P_{st} = [R \cdot (1-\mu)] / (E \cdot \alpha)$  (5)
- Ballistic energy dissipation coefficient,  $D$ . (6)

Considering the dense ceramics for protection in case of high mechanical stresses (eg, Alumina ceramics), they should have a zero or virtually zero porosity (eg water absorption to be  $\leq 0.02\%$ ). Density should be low in relation to the weight of the protection system. However, achieving a lower density due to under-burning (which leads to an increased porosity) is unacceptable because it leads to damage to other important properties.

Ceramic hardness should be high, however higher than the objects that they come into contact.

Although many authors indicate that the ceramics, used in certain applications where their mechanical strength is important, should have a low fracture toughness ( $K_{IC}$ ), practical experience show that materials with high levels of  $K_{IC}$  (for example, zirconia ceramics) do not indicate a significant performance, however,  $K_{IC}$  of ceramics shouldn't be low. A certain balance between toughness and fracture toughness must be maintained. For example, some carbon-based ceramics with high values for  $K_{IC}$  and some metal infiltrated ceramic s (SiC / Al) with high values of the fracture toughness have high mechanical performances [3].

There are basically two types of hard ceramic materials used for applications where mechanical properties are vital: monolithic structural ceramics and ceramic matrix composites, respectively. The monolithic type includes oxide ceramics (alumina ceramics mainly), non oxide ceramics (such as silicon carbide, boron carbide, silicon nitride, aluminum nitride, titanium diboride) and ceramics from binary

structurală monolitică și respectiv, compozitele cu matrice ceramică. Tipul monolitic de materiale include ceramici oxidice (în principal ceramica aluminosă), ceramici neoxidice (cum ar fi carbura de siliciu, carbura de bor, nitrura de siliciu, nitrura de aluminiu, diborura de titan) și ceramici din sisteme binare (de exemplu, ceramici pe bază de  $B_4C-TiB_2$ ).

De asemenea, se pot obține ceramici de interes pactic și în sisteme ternare sau cuaternare. Este cazul, de exemplu, al ceramicilor oxidice de tip AZ din sistemul Al-Zr-O sau SIALON-ul.

Compoziția chimică, ruta de procesare urmată și de valorile parametrilor (tehnologici) asociați rutei determină caracteristicile structurale ale materialelor ceramice la diverse scale (nano, mezo, micro-metrică). Toate aceste mărimi reprezintă factori intrinseci de influență a proprietăților. În același timp proprietățile sunt afectate într-o măsură mai mică sau mai mare de o serie de factori extrinseci (exogeni). În această categorie sunt incluși, de exemplu, factori de mediu sau derivând din particularitățile diverselor tehnici de testare. Compoziția chimică reprezintă primul factor de influență al proprietăților ceramicilor avansate.

systems (eg,  $B_4C-TiB_2$  based ceramics).

One can also obtain, ceramics of practical use in ternary or quaternary systems. It is the case, for example, of oxide AZ ceramics from the Al-Zr-O system or SIALON.

The chemical composition, the processing route and the values of the technological parameters of the route determine the structural characteristics of the ceramic materials at different scales (nano, mezo and micro meter). These values represent intrinsic factors of influence of the ceramic properties. In the same time, the properties are affected at a certain extent by a series of extrinsic factors. This category includes for example environmental factors or factors derived from the particularities of different testing techniques. The chemical composition represents the first influence factor of the properties of the advanced ceramics.

## 2.2. Correlations between composition and properties

The high strength advanced ceramics used in top industrial applications (aviation and military – ballistic protection) can be:

Tabelul 1

Combinatii chimice de interes pentru domeniul de ceramici rezistente la solicitări mecanice severe  
Chemical combinations of interest for the field of advanced ceramics that are used in severe mechanical applications

	B	C	Si	N	O
B	-	$B_4C$	-	$(BN)_x$	-
Al	-	-	-	$(AlN)_x$	$Al_2O_3$
C	-	Diamant	$S \square C$	-	-
Si	$SiB_3$ ; $SiB_6$	$SiC$	-	$SiN$ ; $Si_3N_4$ ; $Si_2N_3$	$SiO_2$
Ti	$TiB$ ; $TiB_2$	$TiC$	$TiSi_2$	$TiN$	$TiO_2$
Zr	$ZrB$ ; $ZrB_2$	$ZrC$	$ZrSi_2$	$ZrN$	$ZrO_2$
Hf	$HfB_2$	$HfC$	-	$HfN$	$HfO_2$
V	$VB_2$ ; $V_3B_2$	$VC$	$VSi_2$	$VN$ ; $V_2N$	$VO_2$ ; $V_2O_3$
Nb	$NbB_2$	$NbC$	$NbSi_2$ ; $NbSi_4$	$NbN$ ; $Nb_2N$	$NbO_2$
Ta	$TaB_2$	$TaC$	$TaSi_2$	$TaN$	$Ta_2O_3$
Cr	$CrB$ ; $CrB_2$	-	$CrSi_2$	$CrN$ ; $Cr_2N$	$CrO_2$ ; $CrO_3$ ; $Cr_2O_3$
Mo	$MoB$ ; $MoB_2$	$MoC$ ; $Mo_2C$	$MoSi_2$	$MoN$ ; $Mo_2N$	$MoO_2$ ; $MoO_3$
W	$WB$ ; $W_2B$	$WC$ ; $W_2C$	$WSi_2$	$WN$ ; $W_2N$	$WO_2$ ; $WO_3$

## 2.2. Corelații proprietăți-compoziție

Ceramicile avansate rezistente la solicitări mecanice severe utilizabile în sectoare industriale de vârf, cu aplicații în domeniile aerospațiale și militare (pentru protecție balistică), pot fi:

- ceramici neoxidice (boruri, nitruri, carburi și siliciuri);
- ceramici oxidice.

De la caz la caz, la sistemul elementar atomic binar (de referință) se pot practica o serie de adaosuri pentru modificarea unor proprietăți în sensul dorit.

În tabelul 1 se indică principalii compuși care prezintă interes pentru domeniul ceramicilor rezistente la solicitări mecanice severe [4-6].

Compușii prezentați în tabelul 1 sunt caracterizați de temperaturi de topire foarte ridicate. În marea majoritate a cazurilor acestea

- non oxide ceramics (borides, nitrides, carbides, silicides)
- oxide ceramics

Depending on the case, at the elementary atomic binary system (of reference), a series of additions can be used in order to modify certain properties in the desired way.

The main compounds that are of interest for the domain of ceramics resistant in severe mechanical applications are presented in table 1. [4-6].

The compounds presented in Table 1 are characterized by high melting temperatures, in most cases over  $2000^{\circ}C$ . Some exceptions are valid for  $CrSi_2$  ( $1570^{\circ}C$ ),  $MoSi_2$  ( $1870^{\circ}C$ ) or  $TiO_2$  ( $1825^{\circ}C$ ). Moreover, in some cases, the melting temperatures exceed  $3000^{\circ}C$ , sometimes approaching  $4000^{\circ}C$  ( $HfC$ :  $3890^{\circ}C$ ,  $TaC$ :  $3880^{\circ}C$ ).

sunt peste 2000<sup>0</sup>C. Câteva excepții se înregistrează pentru CrSi<sub>2</sub> (1570<sup>0</sup>C), MoSi<sub>2</sub> (1870<sup>0</sup>C) sau TiO<sub>2</sub> (1825<sup>0</sup>C). În plus, în multe cazuri temperaturile de topire depășesc 3000<sup>0</sup>C, uneori apropiindu-se de 4000<sup>0</sup>C (HfC: 3890<sup>0</sup>C, TaC: 3880<sup>0</sup>C).

Asociată cu temperaturile de topire, duritatea acestor materiale este foarte ridicată. Pe scara Mohs duritatea nitrurilor și borurilor este 8-9, iar pentru carburi valorile uzuale se plasează în intervalul 8-10 (cu puține excepții la unele carburi de Mo și W). De remarcat că B<sub>4</sub>C și BN par a depăși valoarea maximă (10) a scării Mohs, atribuită diamantului, deoarece îl pot zgăria.

Pentru a înțelege cauza valorilor excepționale a unor proprietăți termo-mecanice ale ceramicilor structurale, în tabelul 2 se prezintă o serie de caracteristici ale elementelor componente. Din datele prezentate în tabelul 2 se relevă faptul că metalele tranzitionale care formează boruri, carburi, siliciuri, nitruri și oxizi de interes pentru ceramici rezistente la solicitări mecanice severe prezintă valori apropiate ale razelor atomice și electronegativității. Poziția lor în tabelul periodic ca și structura lor electronică determină aceste particularități.

Observația este valabilă și pentru B, C, Si, N și O în ceea ce privește razele atomice, cuprinse între 0,66 și 0,88 Å (Si face excepție având raza atomică mai mare; totodată prezintă și cea mai mică valoare a electronegativității).

Associated with the melting temperatures, the hardness of these materials is very high. On the Mohs scale, the hardness of nitrides and borides is 8-9, while for carbides, the hardness values are in the 8-10 interval (with some exceptions for some Mo and W carbides). Noticeable is the fact that B<sub>4</sub>C and BN seem to exceed the maximum (10) of the Mohs scale, which belongs to diamante, because they can scratch it.

To understand the cause of the exceptional values of some thermo-mechanical properties of structural ceramics, Table 2 presents some characteristics of the component elements.

The data presented in Table 2 show that transition metals forming borides, carbides, silicides, nitrides and oxides of interest for ceramics resistant to severe mechanical stress have similar values of the atomic radii and electronegativity. Their position in the periodic table as well as their electronic structure determines these particularities.

The same is true for B, C, Si, N and O in terms of the atomic radii, which is between 0.66 and 0.88 Å (Si is an exception, having the largest atomic radius; it also presents the lowest value of the electronegativity).

Taking into account the data presented in Tables 1 and 2, and the Pauling's relation [8] of the ionic/covalent character of a chemical bond between two atoms, Table 3 presents the covalence degree

**Tabelul 2**

Caracteristici la nivel atomic ale elementelor componente în ceramicile structurale de interes [7]  
Characteristics at atomic level of the components of the structural ceramic that are of interest [7]

Atom	Caracteristici Characteristics	Număr de ordine, Z Order no. Z	Grupa/Subgrupa Group/Subgroup	Raza atomică, r, mÅ Atomic radius, r, mÅ	Electronegativitatea Pauling / Pauling Electronegativity, X <sub>P</sub>
B		5		0.88	2
Al		13		1.43	1.5
C		6	IV A	0.77	2.5
Si		14	IV A	1.17	1.8
Ti		22	IV B	1.46	1.5
Zr		40	IV B	1.57	1.4
Hf		70	IV B	1.57	1.3
V		23	V B	1.31	1.6
Nb		41	V B	1.41	1.6
Ta		73	V B	1.43	1.5
Cr		24	VI B	1.25	1.6
Mo		42	VI B	1.36	1.8
W		74	VI B	1.37	1.7
N		7	V A	0.70	3
O		8	VI A	0.66	3.5

Ținând cont de datele prezentate în tabelele 1 și 2, precum și de relația lui Pauling [8] de evaluare a caracterului ionic/covalent al unei legături chimice între doi atomi, în tabelul 3 se prezintă gradul de covalență ale legăturilor chimice specifice compușilor prezentați în tabelul 1.

Totodată, pe baza datelor prezentate în tabelul 3 se pot face următoarele observații:

- În cazul borurilor legăturile chimice (cu o singură excepție pentru Hf-B) prezintă un grad de covalență foarte ridicat, de cel puțin 90%. Această

of the chemical bonds belonging to the compounds from Table 1.

However, based on the data presented in Table 3, the following assumptions can be made:

- in the case of borides, the chemical bonds (with the exception of Hf-B) have a high degree of covalence, of 90 % at least. This implies a high bonding energy, thus, explaining the high melting temperatures and hardness. The same observations can be made for the Si based structural ceramics.

Tabelul 3

Gradul de covalență al legăturilor chimice pentru o serie de compuși de interes  
*The degree of covalence for some compounds of interest*

	B	C	Si	N	O
B	100	94	99	78	57
Al	94	78	98	57	37
C	94	100	88	94	78
Si	99	88	100	70	49
Ti	94	78	88	57	37
Zr	91	74	96	53	33
Hf	88	70	94	49	30
V	96	81	99	61	41
Nb	96	81	99	61	41
Ta	94	88	88	57	37
Cr	96	81	99	61	41
Mo	99	88	100	70	49
W	98	87	99.5	66	45

realitate implică și o energie de legătură ridicată, ceea ce explică temperaturile de topire ridicate și duritatea mare. Aceleași observații se pot face și pentru ceramicile structurale pe bază de Si.

- Carburile prezintă, de asemenea, un grad de covalență ridicat, dar cu valori mai mici decât cele înregistrate pentru boruri și siliciuri. Astfel, majoritatea carburilor reprezintă compuși cristalini la care gradul de covalență este cuprins, cu puține excepții, între 80 și 90%.

Conform structurii lor electronice, caracterul ionic al legăturilor chimice în nitruri și oxizi devine mai important. Pentru aceste clase, caracterul covalent este cuprins între 50 și 70%, în cazul nitrurilor și mai mic, chiar sub 50% pentru unii oxizi.

Împreună cu structura electronică și proprietățile componentelor atomice, compușii care stau la baza obținerii ceramicelor cu proprietăți speciale sunt, la rândul lor, caracterizați de anumite tipuri de organisme structurale la nivel atomic.

Tipurile de rețele cristaline, respectiv modul de plasare relativă a atomilor (ionilor) în compușii ceramici prezentați în tabelul 1 este relativ variat. Astfel, o serie de boruri, cum ar fi TiB și TiB<sub>2</sub> sunt interstițiale, compușii cristalizând în sistemul cubic (de tip NaCl), în care atomii de Ti se regăsesc în interstiții cubice, iar B plasându-se în interstiții octaedrice [4-8]

Carburile pot fi ionice (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) sau covalente (SiC, B<sub>4</sub>C). Astfel SiC are o structură cubică, în timp ce B<sub>4</sub>C este format din catene de 3 atomi de C și din icosaedre de bor. Totuși, majoritatea carburilor prezintă o structură cubică (de tip NaCl). Carburile de Mo și W sunt organizate în structuri hexagonale.

Siliciurile prezintă structuri cristaline variate, în special de tip hexagonal și pătratic. Printre nitruri se regăsesc celule elementare de tip cubic (cele de Ti, Zr, Hf) sau hexagonal (cu V, Nb, Ta).

Oxizii sunt omogenizați în structuri de tip rutil (oxizi de Ti, V, Nb, Ta, Cr), corindonice (Al, Cr) sau fluorină (Zr, Hf).

Pentru o serie de ceramici de interes în domeniul unde apar solicitări severe, se prezintă

- Carbides also have a high degree of covalence, but with lower values than those of borides and silicides. Thus, most carbides are crystalline compounds with the covalence degree between 80-90%, with few exceptions, of course.

- According to their electronic structure, the ionic nature of chemical bonds in the nitrides and oxides becomes more important. For these classes, the covalent character is between 50 and 70% for nitrides and lower, even below 50% for some oxides.

Together with the electronic structure and properties of the atomic components, the compounds which are suitable for obtaining ceramics with special properties are characterized by certain types of structural organisms at atomic level.

For the ceramic compounds presented in table 1, the types of crystalline lattices and the way the atoms (ions) are placed, varies relatively. Thus, a series of borides, like TiB and TiB<sub>2</sub> are interstitial, their compounds crystallizing in the cubic system (NaCl type), where the atoms of Ti are to be found in cubic interstices, while B in octahedral interstices [4-8].

The carbides can be ionic (Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>) or covalent (SiC, B<sub>4</sub>C). Thus, SiC has a cubic structure, while B<sub>4</sub>C is formed from chains of 3 atoms of C and from icosahedrons of B. However, the majority of carbides have a cubic structure (NaCl type). The carbides of W and Mo are organized in hexagonal structures.

Silicides have crystalline structures that varies, especially hexagonal and squared. Among nitrides, elementary cubic cells (Ti, Zr, Hf type) or hexagonal (V, Nb, Ta type) are to be found.

The oxides are homogenized in rutil type structures (oxides of Ti, V, Nb, Ta, Cr), in corundum (Al, Cr) or fluorine (Zr, Hf) type structures.

For a series of ceramics used in severe mechanical applications, some mechanical properties together with their densities are presented in Figures 1-5. To determine the ranges of the described properties both data taken from

unele proprietăți mecanice împreună cu densitatea materialelor respective (fig. 1-5). Pentru determinarea intervalelor de variație a proprietăților selectate s-au utilizat atât date din literatura de specialitate [9-12], cât și date preliminare proprii pentru ceramici de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3. Rezultate și discuții

#### 3.1. Date preliminare originale

S-a făcut o caracterizare a ceramicilor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cu oxizi de lantanide pe post de adaosuri (tabelul 4).

literature [9-12] and own preliminary research for the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics was taken into account.

### 3. Results and discussions

#### 3.1. Preliminary own data

A characterization of some Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics with additions of different rare earth oxides (Table 4) was made. Thus, the powder mixtures were shaped in cylinders with 1.32 cm diameter and equal cross heights by uniaxial pressing, then were subjected to the thermal treatments at temperatures of 1500<sup>o</sup>C, 1815<sup>o</sup>C and finally to a

Tabelul 4

Tipul de probe analizate / Types of analyzed samples

Cod compozițional / Compositional codes				Materiale neprelucrate / Raw Materials (wt%)				
Proba Sample	Tipuri de alumină Alumina types	Oxizi de pământuri rare Rare -earth oxides	Dozaj Doping (ppm)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
A1La5	A1 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – din sulfat / from sulphate)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	99.9995	0.0005	-	-	
A1La10			1000	99.999	0.001	-	-	
A2La5	A2 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – pulbere foarte fină mesh de 325 / very fine powder, 325 mesh)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	99.9995	0.0005	-	-	
A2La10			1000	99.999	0.001	-	-	
A2Y5		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	99.9995	-	0.0005	-	
A2Y10			1000	99.999	-	0.001	-	
A2Nd5		Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	99.9995	-	-	0.0005	
A2Nd10			1000	99.999	-	-	0.001	
A3La5		A3 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ACS)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	99.9995	0.0005	-	-
A3La10				1000	99.999	0.001	-	-
A3Y5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		500	99.9995	-	0.0005	-	
A3Y10			1000	99.999	-	0.001	-	
A3Nd5	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		500	99.9995	-	-	0.0005	
A3Nd10			1000	99.999	-	-	0.001	

Tabelul 5

Proprietăți ceramice. Sinterizare la 1500<sup>o</sup>C, 1815<sup>o</sup>C, plasmă rece / Ceramic properties. Sintering at 1500<sup>o</sup>C, 1815<sup>o</sup>C, cold plasma

Amestec Mixture	1500 °C		1815 °C		Plasmă rece / Cold plasma	
	ρa(g/cm <sup>3</sup> )	P (%)	ρa(g/cm <sup>3</sup> )	P (%)	ρa(g/cm <sup>3</sup> )	P (%)
A3Nd5	3.431	14.267	2.774	26.241	<b>2.63</b>	33.17
A3Nd10	<b>3.571</b>	7.57	2.364	36.761	2.049	46.037
A3Y5	3.553	9.994	2.852	23.472	2.284	11.794
A3Y10	3.532	12.049	<b>3.6</b>	0.417	2.075	45.248
A3La5	3.461	12.362	2.705	28.008	2.104	44.834
A3La10	3.481	10.831	3.448	8.05	2.279	42.079
A2La5	2.641	35.49	3.346	11.513	2.355	39.487
A2La10	2.596	38.472	2.621	30.636	2.462	36.864
A2Y5	2.621	36.509	3.247	8.314	2.295	40.897
A2Y10	2.62	36.723	3.459	2.59	2.588	34.373
A2Nd5	2.58	38.801	3.397	4.19	1.929	50.52
A2Nd10	2.594	37.373	3.069	13.007	2.193	43.976
A1La5	2.558	39.662	3.532	0.234	1.6	58.576
A1La10	2.31	46.585	3.536	5.553	1.549	59.965

Astfel, amestecurile pulverulente au fost fasonate sub formă de cilindri cu un diametru de 1,32 cm și de înălțimi aproximativ egale prin presare uniaxială. Apoi, probele astfel fasonate au fost supuse unor tratamente termice la temperaturile de 1500 °C, 1815 °C și respectiv unui

non-conventional technique, named cold plasma. After sintering, the samples were subjected to a series of analysis [13].

For the sintered mixtures the main ceramic properties has been determined, according to the data in table 5.

tratament termic neconvențional, în plasmă rece.

După sinterizare, probele au fost supuse unor diferite analize [13].

Pentru compozițiile sinterizate au fost determinate principalele proprietăți ceramice, conform datelor prezentate în tabelul 5.

Rezultatele experimentale au relevat câteva aspecte interesante referitoare la comportarea la sinterizare a aluminei.

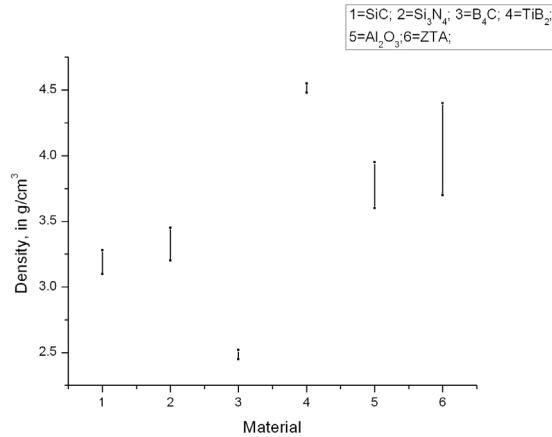


Fig.1 – Intervale de valori pentru densitate la diverse materiale ceramice / Density range of values for various ceramic materials.

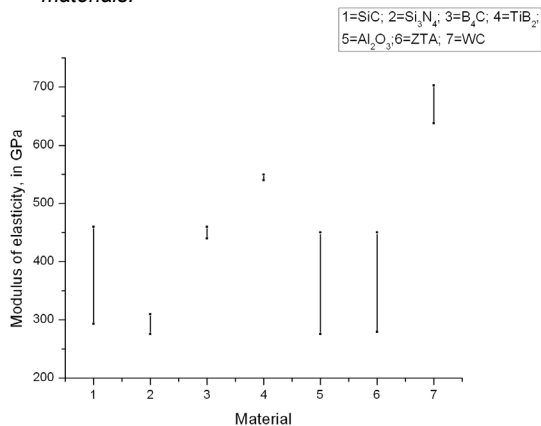


Fig.2 – Intervale de valori pentru modulul de elasticitate la diverse materiale ceramice / Range of values for the modulus of elasticity for various ceramics.

O primă concluzie este aceea că proprietățile ceramice depind de:

- temperatura de tratament termic;
- tipul de tratament termic (vezi cazul plasmei rece);
- natura precursorului de alumina;
- natura și cantitatea de dopant adăugat.

Valorile proprietăților ceramice (porozitate, absorbție și densitatea aparentă) sunt direct influențate de modul de procesare [9-13], ceea ce explică o anumită dispersie a valorilor, după cum se observă și în figura 1.

În figura 1 se poate observa că densitățile cele mai mari se pot găsi la ZTA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și TiB<sub>2</sub>, cea din urmă având și cea mai ridicată valoare. La polul opus se găsește B<sub>4</sub>C, cu valorile cele mai mici.

The experimental results revealed some interesting aspects on the sintering behavior of alumina.

A first conclusion is that the properties of ceramics depend on:

- the temperature of the heat treatment;
- the type of the heat treatment (e.g. the cold plasma);
- the nature of the alumina precursor;

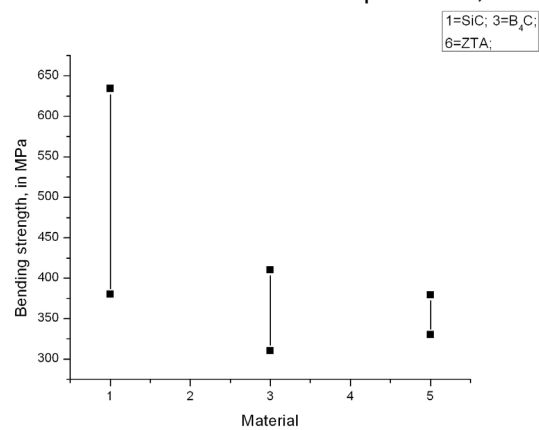


Fig.3 – Intervale de valori pentru rezistența la încovoiere la diverse materiale ceramice / Range of values for the bending strength for various ceramics.

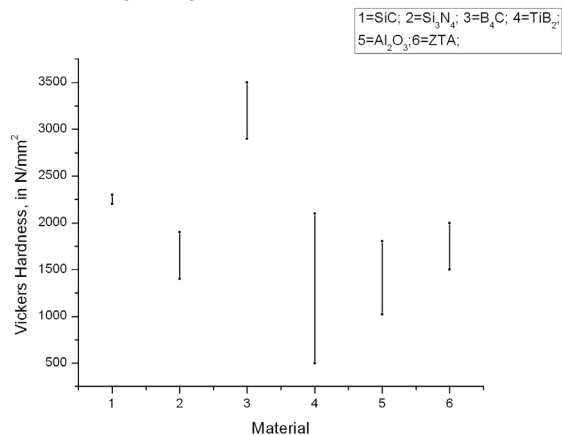


Fig.4 – Intervale de valori pentru duritate la diverse materiale ceramice / Range of values for the Vickers hardness for various ceramics.

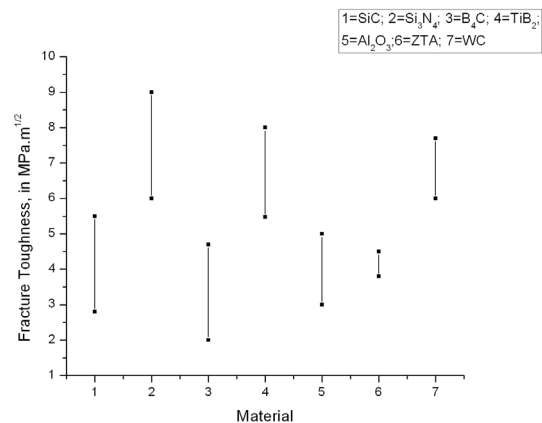


Fig.5 – Intervale de valori pentru tenacitate la diverse materiale ceramice / Range of values for the fracture toughness for various ceramics.



În ceea ce privește modulul de elasticitate, se observă (fig.2) că WC și TiB<sub>2</sub> au valorile cele mai mari, în timp ce Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC și ZTA au valori și intervale asemănătoare, cuprinse între 300 și 500 MPa. Si<sub>3</sub>N<sub>3</sub> prezintă modulul de elasticitate cel mai mic.

Din figura 3 se poate observa că valorile cele mai ridicate de rezistență la încovoiere se regăsesc la SiC, în timp ce B<sub>4</sub>C și ZTA au valori mai mici. De asemenea, intervalul de valori pentru carbura de siliciu este de peste 250 MPa.

În figurile 4 și 5 sunt prezentate valori pentru duritate, respectiv tenacitate. Astfel, cea mai ridicată duritate poate fi observată la B<sub>4</sub>C și SiC, în timp ce intervalul cel mai mare de valori este regăsit la TiB<sub>2</sub>. În ceea ce privește tenacitatea valori mari sunt regăsite la Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiB<sub>2</sub> și WC, în timp ce, SiC, B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și ZTA au valori ceva mai mici. De fapt, valorile maxime ale ultimelor materiale pomenite sunt sub valorile minime ale primelor.

Proprietățile mecanice esențiale ale ceramicilor structurale – densitate scăzută, rezistență/tenacitate ridicată, rigiditate mare – sunt extrem de atractive, iar interesul a crescut rapid pentru aceste materiale datorită dezvoltării la nivel industrial a tehnologiilor îmbunătățite de procesare.

Din păcate înțelegem încă destul de puțin despre performanțele acestor ceramici structurale în condiții de aplicare a unor sarcini dinamice, iar datele disponibile sunt extrem de sărace.

Ceramicile oxidice, în particular ceramica aluminoasă, au proprietăți fizice excelente care le fac potrivite pentru solicitări extreme, în ciuda densității ridicate (până la 3,95 g/cm<sup>3</sup>). Ceramicile neoxidice utilizate pentru același tip de solicitări au proprietăți fizice foarte bune și o densitate relativă scăzută (excepție fac ceramicile pe bază de diborura de titan), ceea ce constituie un avantaj față de cele aluminoase. Pe de altă parte, procesarea lor uzuală se face prin presare la cald ceea ce implică anumite costuri mai ridicate.

În figurile 6-9 sunt prezentate variațiile unor proprietăți primare ale ceramicilor cu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> în funcție de procentul de alumina [9-13]. Datele prezentate, chiar când sunt preluate din surse diferite indică o creștere a valorilor proprietăților mecanice primare pe măsură ce % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> este mai mare. Același efect se înregistrează și asupra unor proprietăți complexe pentru ceramicile supuse la solicitări extreme, cum sunt: viteza sonică (aceasta reprezentând și o măsură a caracterului casant al ruperii); tenacitatea; factorul de disipare a energiei balistice (fig.10-12).

Totodată, conform datelor prezentate în figura 6 se înregistrează o creștere a densității materialului ceramic pe măsură ce % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crește.

Chiar și în cazul ceramicii de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (compoziție chimică simplă) se raportează diferite valori pentru proprietăți de interes sau gradul de corelare al proprietăților poate să apară divers

- the nature and amount of the oxide additions.

The values of the ceramic properties (porosity, absorption and bulk density) are directly influenced by the processing mode [9-13], which explains a certain dispersion of values, as shown in Fig. 1.

In Figure 1 it can be seen that the highest densities can be found at ZTA, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiB<sub>2</sub>, the latter having also the highest value. The opposite is found at B<sub>4</sub>C with the lowest values. Regarding the modulus of elasticity is observed (Fig. 2) that WC and TiB<sub>2</sub> have the highest values, while Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC and ZTA have similar values and intervals, between 300 and 500 MPa. Si<sub>3</sub>N presents the lowest modulus of elasticity.

In Figure 3 it can be seen that the highest values of bending strength is found to SiC, while B<sub>4</sub>C and ZTA have lower values. Also, the range of values for SiC is above 250 MPa.

In Figures 4 and 5 the values for hardness and fracture toughness can be seen. Thus, the highest hardness can be observed in B<sub>4</sub>C and SiC, while the range of highest values is found in TiB<sub>2</sub>. Regarding the fracture toughness, the highest values are found in Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, TiB<sub>2</sub> and WC, while SiC, B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZTA have lower values. In fact, the maximum of the latter mentioned is below the minimum of the first ones.

The essential properties of the structural ceramics - low density, high strength/fracture toughness, high stiffness - are extremely attractive, thus the interests for this type of materials has grown rapidly due to the technology and processing improvements at industrial level.

Unfortunately, the performances of these ceramics under the application of dynamic load are not very well understood, yet and the data available in literature is quite poor.

Oxide ceramics, alumina ceramics in particular, have excellent physical properties which make them suitable for extreme applications, despite their high density (up to 3.95 g/cm<sup>3</sup>). The non oxide ceramics, used in the same type of applications have good physical properties and a relatively low density (the exception is being made by the titanium based ceramics), thus, they have an advantage over the alumina ceramics. On the other hand, their processing involves a heat treatment which implies higher costs.

In Figures 6-9 the variations of some primary mechanical properties of the alumina ceramics in terms of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> percentage content [9-13], is being presented. The presented data, even though when they are taken from different sources, show an increase in the values of the mechanical properties as the percentage of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> increases. For the ceramics used in severe applications the same effect can be seen over some complex properties, like sonic speed (this also representing a measure for the brittle behavior of fracture);

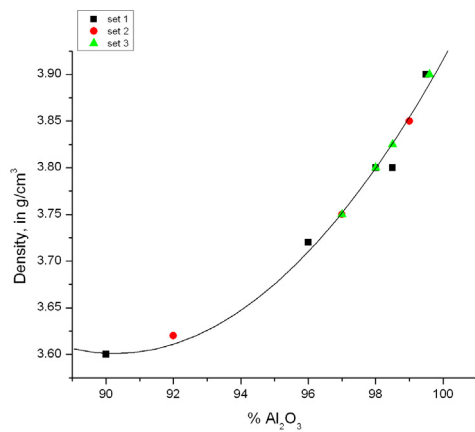


Fig. 6 – Variația densității în raport cu procentul de alumina / *Density variation to the percentage of alumina.*

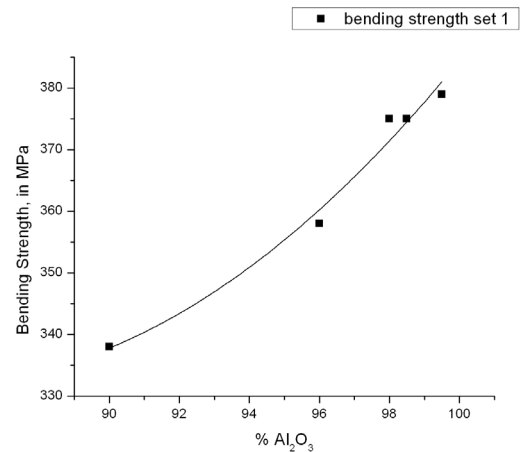


Fig.9 - Variația rezistenței la încovoiere în raport cu procentul de alumina / *The bending strength variation in relation to the percentage of alumina.*

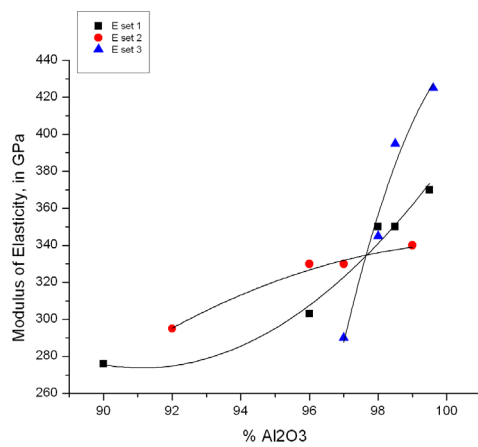


Fig.7 - Variația modului de elasticitate în raport cu procentul de alumina / *The modulus of elasticity variation in relation to the percentage of alumina.*

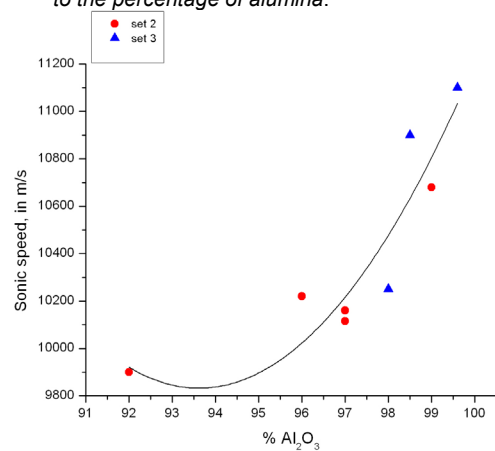


Fig.10 - Variația vitezei sonice în raport cu procentul de alumina / *The sonic speed variation in relation to the percentage of alumina.*

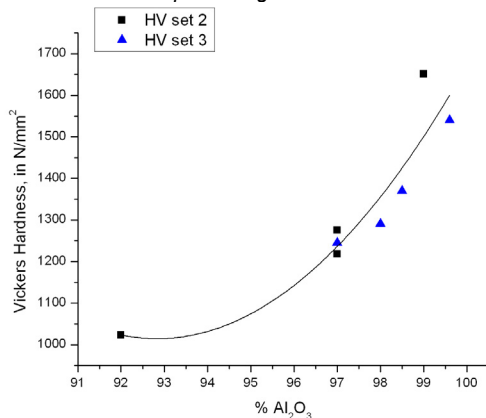


Fig.8 - Variația durtății în raport cu procentul de alumina / *The Vickers hardness variation in relation to the percentage of alumina.*

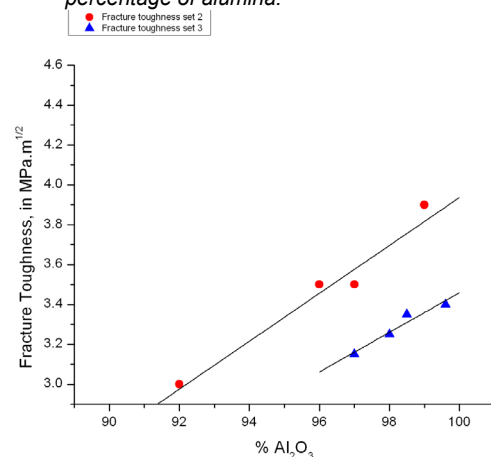


Fig.11 - Variația tenacității în raport cu procentul de alumina / *The fracture toughness variation in relation to the percentage of alumina.*

de exemplu, modulul de elasticitate - fig.7, tenacitatea - fig.11). Considerând influența condițiilor de testare (și a metodei) ca nesemnificative, acest comportament se explică prin influența factorilor de procesare (granulometrie, mod de obținere, condiții de obținere, etc.). În figurile 6, 8, 9, 10, 12 se observă aceeași tendință a proprietăților indiferent de sursa

fracture toughness; the factor of ballistic energy dissipation (Fig. 10-12).

Moreover, according to the data presented in fig. 6 an increase of the density of the ceramic material can be observed while the content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  increases.

Even in the case of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics (simple chemical composition) are reported

din care provin. Astfel, cu cât procentul de alumina este mai ridicat, cu atât proprietățile studiate au valori mai mari. Influența modului de procesare asupra proprietăților ceramicii solicitate în condiții mecanice severe se prezintă în partea a doua a articolului.

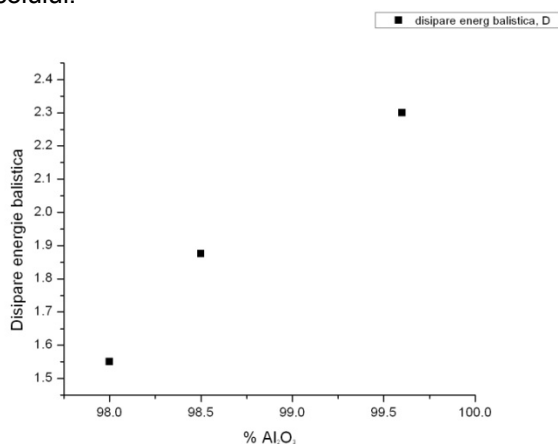


Fig. 12 - Variația disipării energiei balistice în raport cu procentul de alumina / The ballistic energy dissipation variation in relation to the percentage of alumina

#### 4. Concluzii

Rezultatele prelucrate în acest articol demonstrează următoarele:

- compoziția chimică a ceramicilor structurale cu aplicare în domeniul solicitărilor mecanice severe reprezintă un factor de influență important;
- chiar pentru ceramici cu o compoziție chimică simplă (ceramici pe bază de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) se înregistrează o anumită dispersie a valorilor pentru unele proprietăți mecanice; același lucru se relevă și pentru ceramici din sisteme binare;
- rezultatele prezentate demonstrează că, alături de compoziția chimică, proprietățile ceramicilor sunt influențate și de alți factori derivați din modul de procesare.

#### REFERENCES

1. E. Volceanov, St. Motoc, D.M. Constantinescu, A.M. Motoc, A. Volceanov, M. Sandu, and A.T. Abagiu, Oxide-oxide composites with high mechanical properties, Printech Publishing House, Bucharest 2010, ISBN 978-606-521-579-5.
2. XXX, Ceralloy Silicon Carbide Ceramics, Boron Carbide Ceramics, Titanium Diboride Ceramics, Property Comparison, CERADYNE, INC. www.ceradyne.com, 2007.
3. E. Medvedovski, Alumina ceramics for ballistic protection, Part I, II, American Ceramic Society Bulletin, 2002, **81**(3).
4. D. Negoiu, M. Negoiu, The Structure of inorganic combinations, Technical Publishing House, Bucharest, 1987.

different values for some properties of interest or the correlation degree can be divers (e.g. the modulus of elasticity – Fig. 7, fracture toughness – Fig.11). Considering the influence of different testing conditions (and methods) as insignificant, this behavior is explained by the influence of the processing factors (grain size, obtaining method, obtaining conditions, etc.). In Figures 6,8,9,10,12 the same tendency of properties can be seen, regardless the source they came from. Thus, the higher the percentage of alumina is, the higher the values of the studied properties are. The influence of the processing method over the properties of the ceramics used in severe applications will be presented in part two of this article.

#### 4. Conclusions

The processed results in this article show that:

- the chemical composition of the ceramic materials used in the field of severe mechanical applications represents an important influence factor;
- even for ceramics with a simple chemical composition (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based ceramics) a dispersion of values for some mechanical properties can be observed; the same thing is valid for ceramics from binary systems;
- the shown results demonstrates that, besides the chemical composition, the properties of the ceramics are influenced by other factors also, derived from the obtaining method.

\*\*\*\*\*

5. C. Macarovici, Inorganic Chemistry. Metals, Didactic and Pedagogic Publishing House, Bucharest, 1972.
6. M. Brezeanu, The Chemistry of Metals, The Romanian Academy Publishing House, Bucharest, 1990.
7. M. Protopopescu, The electronic theory of metals, The Romanian Academy Publishing House, Bucharest, 1973.
8. L. Pauling, The Nature of the chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1967.
9. XXX, HuaMing Alumina Technology Ltd., China, Alumina Grinding Ball – High Alumina Series, <http://www.alumina-ball.com/alumina-grinding-ball.html>, 2010.
10. XXX, STC (Superior Technical Ceramics Corp), <http://www.ceramics.net/>, 2011.
11. XXX, ALMATIS premium Alumina, Germania, Global Product Data, Reactive Alumina CT 3000 SDP, info@almatis.com sau www.almatis.com, <http://www.almatis.com/data-sheets/>, 2009.
12. XXX, STRON MATERIAL CO. LTD., China, Alumina Balls, <http://ceramicball.net/ProductShow>, 2010.
13. R. State, A. Volceanov, E. Volceanov, St. Stoleriu, publishing in progress.

\*\*\*\*\*