



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00801**

(22) Data de depozit: **09/08/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2017** BOPI nr. **8/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2013 BOPI nr. **3/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **ALBU MARILENA FLORENTINA,
DRUMUL GURA SIRIULUI NR.65, SC.1,
AP.1, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **TSAKIRIS VIOLETA,
ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.18, BL.23,
SC. B, ET.4, AP.66, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TARDEI CHRISTU,
STR.PROF.DR. ȘTEFAN S.NICOLAU
NR.11, BL.G 1, SC.3, AP.15, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ȘEITAN CRISTIAN, BD. GHENCEA
NR. 38, BL. C63, SC. 1, ET.1, AP. 3,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
FR 2190765; DE 3844729

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE PLACĂ CERAMICĂ DIN
MATERIALE COMPOZITE PE BAZĂ DE Si_3N_4/SiC**



RO 128196 B1

1 Invenția de față se referă la un procedeu de obținere a unui material compozit pe
bază de nitrură de siliciu și carbură de siliciu, utilizat în domeniul antibalistic, în industria
3 navală și aerospațială.

 Sunt cunoscute procedee de obținere a diferitelor tipuri de compozite ceramice, pe
5 bază de nitrură de siliciu și carbură de siliciu, urmărind fluxul tehnologic cu etapele cunos-
cute de omogenizare, presare și ardere. Proprietățile fizice și mecanice ale compozitelor
7 ceramice pe bază de ceramică neoxidică, obținute prin metodele cunoscute, sunt depen-
dente de gradul de omogenizare a pulberilor ceramice, tipul și cantitatea de adaos de sinteri-
9 zare folosit (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , Y_2O_3 ș.a), de tipul de presare folosit (presare la cald, presare
izostatică la cald) și, respectiv, de procedeu de ardere folosit pentru obținerea produsului
11 final (ardere clasică în cuptor cu atmosferă controlată de gaz sau presare/ardere, respectiv,
presarea la cald și presarea izostatică la cald). Dezavantajele acestor procedee de obținere
13 a materialelor compozite, procesate prin procedeele cunoscute de obținere a materialelor
ceramice, sunt temperatura de ardere ridicată, durata și complexitatea tratamentului termic,
15 consumul mare de energie [1].

 Din documentul **FR 2190765** este cunoscut un procedeu de fabricare a unei piese
17 sinterizate la cald, din pudră de nitrură de siliciu sau carbură de siliciu, care constă din omo-
genizarea pudrei cu alcool, turnarea suspensiei obținute într-o matrită, și sinterizarea la cald,
19 la o temperatură de 1700°C și o presiune de $2,35 \text{ g/cm}^3$.

 Mai este cunoscută, din documentul **DE 3844729**, o metodă de fabricare a unei piese
21 din carbură de siliciu și nitrură de siliciu dispersate într-un solvent organic, ce constă în
amestecarea lor cu pulbere de ceramică, amestec ce este supus unei uscări și apoi încălzit
23 într-o atmosferă de nitrurare la $1200\text{...}1600^\circ\text{C}$, după care are loc o sinterizare în vid sau
atmosferă inertă la $1400\text{...}2100^\circ\text{C}$.

 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unui material compozit
pe bază de nitrură de siliciu și carbură de siliciu, ranforsat cu adaosuri de sinterizare de
27 Al_2O_3 și Y_2O_3 , utilizat în domeniul antibalistic, în industria navală și aerospațială.

 Procedeu de obținere a unui material compozit pe bază nitrură de siliciu și carbură
29 de siliciu cu adaosuri de sinterizare de Al_2O_3 și Y_2O_3 , conform invenției, înlătură dezavanta-
jele menționate prin aceea că se realizează prin omogenizarea unui amestec de pulberi de
31 nitrură de siliciu (77% Si_3N_4) de puritate 99,9%, cu α carbură de siliciu (20% α -SiC) de
puritate 99,8%, cu un adaos de sinterizare de 1,5% Al_2O_3 de puritate 99,9%, și un adaos de
33 sinterizare de 1,5% Y_2O_3 de puritate 99,8%, și cuprinde următoarele etape: pe cale umedă
în mediu de alcool etilic, în mori de nitrură de siliciu de 250 ml; uscarea amestecului
35 omogenizat se face la 80°C , timp de 16 h; procesul de tratament termic și presare prin SPS
se va face prin încălzire controlată până la 1850°C , în atmosferă controlată de azot (N_2).

 Prin aplicarea procedeuului conform invenției, se obțin următoarele avantaje:

 - procedeu de obținere simplificat, sinterizare/presare în plasmă (SPS), reprezintă o
39 metodă de compactare în domeniu asistat care permite rate de încălzire și răcire foarte
rapide, iar obținerea unor probe foarte dense se face în timp foarte scurt, la temperaturi de
41 sinterizare mai scăzute față de temperatura de sinterizare normală la cald [2];

 - materialul compozit, obținut conform procedeuului sinterizare/presare în plasmă
43 (SPSP), oferă avantajele economiei de material prin obținerea formei și dimensiunilor dorite,
eliminându-se pierderile de material prin prelucrările mecanice inerente compozitelor obținute
45 prin celelalte metode;

 - materialul compozit obținut conform procedeuului oferă avantajele economiei de
47 energie datorită presiunii de compactare și temperaturii de tratament termic mai mică decât
în metodele clasice;

RO 128196 B1

- materialul compozit obținut conform procedurii prezintă avantajul unor proprietăți de rezistență mecanică și duritate Vickers mare, datorită: 1. utilizării dimensiunii particulelor mici (<1 μm) a pulberilor ceramice; 2. transformării morfologice care are loc în timpul tratamentului termic în plasmă, la 1850°C; 3. utilizării adaosurilor de sinterizare ca un element de ajutor în procesul de densificare;	1
- utilizarea N ₂ ca atmosferă de sinterizare duce la inhibarea transformării SiC din β → α, deoarece prezența azotului are un efect de stabilizare a fazei cubice a β-SiC.	3
Se dă în continuare un exemplu de realizare a invenției în legătură cu fig. 1...3, ce reprezintă:	5
- fig. 1, etapele fluxului tehnologic pentru obținerea materialelor ceramice compozite din sistemul Si ₃ N ₄ /SiC, cu adaosuri de sinterizare de 3% Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ , prin metoda SPS;	7
- fig. 2, aspectul micro structural al materialului ceramic compozit Si ₃ N ₄ /SiC cu 3% Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ mag. 10000 x detectorul SE;	9
- fig. 3, aspectul microstructural al materialului ceramic compozit Si ₃ N ₄ /SiC cu 3% Al ₂ O ₃ /Y ₂ O ₃ mag. 50000 x detectorul SE.	11
Comparativ cu procedeele cunoscute, procedeul sinterizare/presare în plasmă (SPS), conform invenției, constituie o alternativă performantă pentru obținerea materialelor ceramice neoxidice, pe bază de nitruură de siliciu și carbură de siliciu, proprietățile mecanice ale materialelor compozite obținute prin sinterizare/presare în plasmă (SPS) fiind îmbunătățite prin inhibarea creșterii granulelor ceramice.	13
Tehnica de sinterizare/presare în plasmă prezintă avantajul că permite realizarea într-o singură etapă atât a presării, cât și a sinterizării, conducând la economii importante de energie, prin reducerea pașilor tehnologici. De asemenea, tehnologia permite realizarea unor produse cu textură granulară fină, presiunea aplicată pulberii simultan cu creșterea de temperatură, determinând inhibarea creșterii granulelor rezultând o structură mai fină și porozitate mică.	15
Conform procedurii din invenție, se obține un material ceramic compozit ce prezintă caracteristici mecanice îmbunătățite pentru materiale ceramice folosite pentru aplicații în domeniul antibalistic [2-8], în industria navală și aerospațială. Conform procedurii, se obține un material compozit ce prezintă următoarele caracteristici:	17
- densitate, ρ = 3,0...3,2 g/cm ³ ;	19
- rezistență mecanică la rupere, R _m = max. 2 MPa*m ^{1/2} ;	21
- rezistență mecanică la încovoiere, R _{p0,2} = max. 600 MPa;	23
- duritatea Vickers, Hv = 19 GPa.	25
Materiile prime utilizate sunt:	27
- nitruură de siliciu (Si ₃ N ₄) (AlphaAesar) de puritate 99,9%, cu dimensiunea de particulă de 1 μm, temperatura de topire 1900°C;	29
- α carbură de siliciu (α-SiC) (AlphaAesar) de puritate 99,8%, cu dimensiune de particulă de 0,0423 μm, suprafața specifică S = 11,52 m ² /g, temperatura de topire 2700°C;	31
- alumina (Al ₂ O ₃) de puritate 99,9%, având mărimea particulei <1 μm, temperatura de topire 2040°C;	33
- Y ₂ O ₃ de puritate 99,8%, având mărimea particulei <1 μm, temperatura de topire 2410°C.	35
<i>Mod de lucru</i>	37
Dozarea pulberilor se face cu o balanță analitică având afișaj digital, M _{max} = 220 g, clasa de precizie 0,1 mg.	39
Omogenizarea amestecurilor de pulberi se va face pe cale umedă în mediu de alcool etilic de puritate 99,8%, în mori de nitruură de siliciu de 250 ml, timp de 4 h, cu viteza de 45 rot/min, cu un raport material:bile:alcool etilic = 1:1:2.	41

RO 128196 B1

1 Uscarea amestecului omogenizat se face la 80°C, timp de 16 h, deoarece, pentru
procesarea pulberilor ceramice, este nevoie de o umiditate mai mică de 5%.

3 Procesul de tratament termic și presare prin SPS se va face în matrițe de grafit de
dimensiuni $L \times l \times h = 40 \times 40 \times 7$ mm, prin încălzire controlată până la 1850°C, viteza de
5 încălzire fiind de 100°C/min, cu palier de 8 min, puls 1 ms și forță de presare de 44 KN, în
atmosfera controlată de azot (N_2).

7 Conform procedurii din invenție, s-a obținut un material ceramic compozit pe bază
de Si_3N_4/SiC , cu 3% adaosuri de sinterizare de Al_2O_3/SiC cu proprietăți mecanice îmbunătățite
9 $R_m = \max. 2MPa \cdot m^{1/2}$, $R_{p0,2} = \max. 600$ Mpa și $Hv = 19$ Gpa.

11 Bibliografie

13 1. M. Poorteman^a, P. Descamps^a, S. Sakaguchi[†], F. Cambier^a, E. Gilbert^b, F.L. Riley^b
and R.J. Brook^{*b}, *Mechanical properties of silicon nitride-SiC platelet composites*, Journal
of the European Ceramic Society, Volume 8, Issue 5, 1991, pp. 305-309.

15 2. H.U. Kessel, J. Hennicke, J. Schmidt, T. WeiBgarber, B. F. Kieback, M. Herrmann,
J. Rathel, Spark Plasma Sintering of Si_3N_4 , *Based Ceramics-Sintering mechanism-Tailoring*
17 *microstructure-Evaluating properties*, Hong Peng, 2004, Stockholm University, p.2.

19 3. Eugene Medvedovsky, *Alumina Ceramic for ballistic protection*, Ceramic Protection
Corp., Canada, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 81, No. 3, 2002, p. 31.

21 4. M. Panneerselvam and K. J. Rao, *Preparation of Si_3N_4/SiC composites by*
microwave route, Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No.7, December 2002, pp. 593-598.

23 5. 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, June 29-July 4, 2008, p. 2;

25 6. <http://www.azom.com>, *Ceramic armour - Ceramics for body armour and armoured*
vehicle applications, by Morgan Technical Ceramics.

27 7. www.ceradyne.com, *Ceradyne's silicon carbide ceramics*.

8. www.coorstek.com, *Proven performance for advanced armor*.

RO 128196 B1

Revendicare

	1
Procedeu de obținere a unui material compozit pe bază nitrură de siliciu și carbură de siliciu cu adaosuri de sinterizare de Al_2O_3 și Y_2O_3 , prin omogenizare, uscare, presare/sinterizarea unui amestec de pulberi de puritate 99,8...99,9%, caracterizat prin aceea că va cuprinde următoarele etape: omogenizarea amestecurilor de pulberi se face pe cale umedă, în mediu de alcool etilic de puritate 99,8%, în mori de nitrură de siliciu de 250 ml, timp de 4 h, cu viteza de 45 rot/min, cu un raport material:bile:alcool etilic = 1:1:2; uscarea amestecului omogenizat se face la 80°C, timp de 16 h; procesul de tratament termic și presare prin sintezare/presare în plasmă se face în matrițe de grafit de dimensiuni L x l x h = 40 x 40 x 7 mm, prin încălzire controlată până la 1850°C, viteza de încălzire fiind de 100°C/min, cu palier de 8 min, puls 1 ms și forță de presare de 44 KN, în atmosfera controlată de azot (N ₂), iar materialul ceramic compozit prezintă, ca proprietăți mecanice îmbunătățite, rezistență mecanică la rupere $R_m = \max. 2 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, rezistență mecanică la încovoiere $R_{p0,2} = \max. 600 \text{ MPa}$ și duritate Vickers Hv = 19 GPa.	3 5 7 9 11 13 15

(51) Int.Cl.

B22F 3/12 (2006.01),

B22F 3/22 (2006.01)

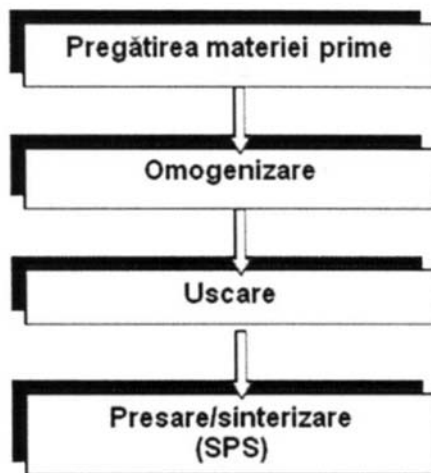


Fig. 1

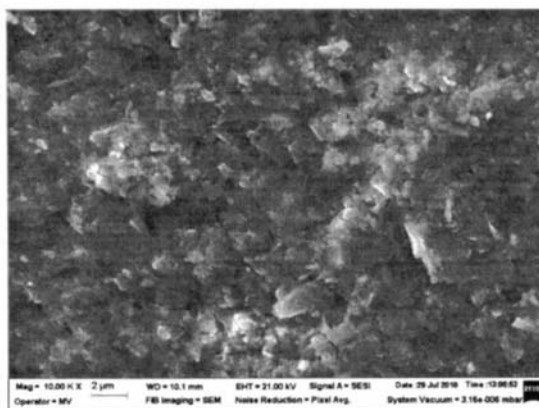


Fig. 2

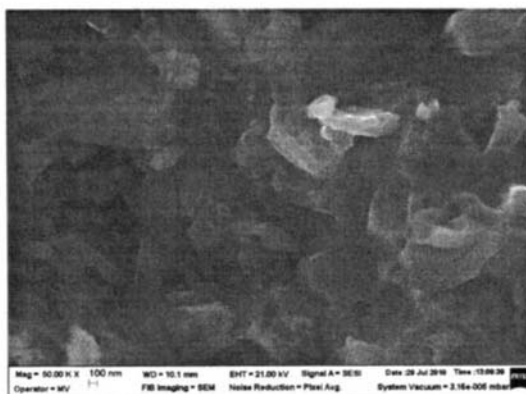


Fig. 3

