

## Protección antioxidante de materiales compuestos C/SiC mediante recubrimientos de sílice por sol-gel

M. APARICIO, M. A. VILLEGAS, A. DURÁN

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). 28500 Arganda del Rey (Madrid)

El objetivo de este trabajo ha sido obtener recubrimientos de sílice por inmersión en soluciones sol-gel, con el fin de reducir la velocidad de oxidación de los materiales compuestos C/SiC, con o sin otras capas protectoras. Las soluciones sol-gel preparadas para formar los recubrimientos de sílice han sido tres, conseguidas combinando tetraetilortosilicato (TEOS) y los tres siguientes alquilalcóxidos: metiltrietoxisilano (MTES), dimetildietoxisilano (DMDES) y viniltrietoxisilano (VTES). Sólo se han obtenido recubrimientos homogéneos con TEOS, MTES y DMDES. Los recubrimientos se han caracterizado mediante MEB, perfilometría y ensayos de resistencia a la oxidación mediante un análisis comparativo consistente en sucesivos tratamientos de una hora de duración desde 400°C hasta 1600°C. El espesor crítico (máximo espesor de capa sin grietas) varía con la relación TEOS/alquilalcóxido, con un espesor crítico máximo de 1.9 µm para la relación molar 40/60 de TEOS/MTES. Los ensayos de oxidación muestran que en los sustratos protegidos por SiO<sub>2</sub> y con una capa previa de SiC, la temperatura de máxima pérdida de peso se desplaza desde 800°C hasta 1100°C. En el caso de los sustratos con capas previas más complejas, la oxidación disminuye de forma drástica en el intervalo de temperaturas de 400°C a 1550°C, reduciéndose la pérdida de peso del 25% a menos del 3%.

*Palabras clave:* sílice, SiC, capas protectoras, sol-gel, oxidación

### Oxidation protection of C/SiC composites with silica sol-gel coatings

The objective of this work has been the obtention of silica coatings by immersion with sol-gel solutions, to reduce the oxidation rate of composites C/SiC, with or without other protective coatings. The sol-gel solutions prepared have been three, obtained combining TEOS and the three following alkylalkoxides: MTES, DMDES and VTES. Homogeneous coatings have only been obtained with TEOS, MTES and DMDES. The coatings have been characterised by SEM, profilometry and oxidation tests by means of a comparative analysis that consists of successive treatments of an hour from 400°C until 1600°C. The critical thickness (maximal thickness of coating without cracks) varies with the TEOS/ alkylalkoxide relationship, with a maximal thickness of 1.9 µm for the molar relationship 40/ 60 of TEOS/ MTES. The oxidation tests show that for silica protected substrates with a previous covering of SiC, the temperature of maximum weight loss is increased from 800°C to 1100°C. In the case of the substrates with previous complex coatings, the oxidation diminishes drastically in the temperatures range of 400°C to 1550°C, being reduced the weight loss from 25% to less of the 3%.

*Key words:* silica, SiC, protective coatings, sol-gel, oxidation

### 1. INTRODUCCION

Los avances en ingeniería aeroespacial en campos tan diversos como la tecnología supersónica, la optimización de procesos de combustión y la reducción de la contaminación generada, plantean la necesidad de emplear materiales más ligeros y con elevadas prestaciones mecánicas, a temperaturas cada vez mayores. Dentro de este grupo de materiales se encuentran los materiales cerámicos monolíticos, los materiales compuestos de matriz cerámica y los intermetálicos. Sin embargo, solamente los materiales cerámicos reforzados con fibras muestran una fractura no catastrófica, junto con una importante reducción de peso y un incremento de la temperatura de trabajo. En el grupo de materiales cerámicos, los óxidos son, por naturaleza, más resistentes a la oxidación, pero los no óxidos tienen en general mejores propiedades mecánicas a alta temperatura: mayor resistencia al choque térmico al poseer menor coeficiente de expansión térmica, mayor módulo de Young y

mayor resistencia mecánica. Su dureza también es en general mayor, indicando mejor resistencia al desgaste. En el grupo de los no óxidos destacan el SiC y el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como los materiales con mejores propiedades mecánicas a alta temperatura. Ambos son resistentes al calor, a la corrosión y al desgaste, pero mientras el SiC es el que posee mayor resistencia mecánica y módulo de Young a temperatura superior a los 1000 °C, el Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> posee mayor resistencia al choque térmico y mayor tenacidad (1).

En el apartado de elementos de refuerzo de matriz para aplicaciones estructurales a alta temperatura, destaca la fibra de carbono. Dependiendo del grado de cristalización, la densidad de la fibra de carbono varía entre 1.35 y 1.95 g/cm<sup>3</sup>, lo que la convierte en un material idóneo para aplicaciones en las que el peso es fundamental, como en la industria aeronáutica. El alto valor de su energía de enlace le confiere estabilidad química hasta muy alta temperatura, y su coeficiente de expansión térmica, desde  $1.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , le proporciona una elevada resis-

tencia al choque térmico. Sus propiedades mecánicas a alta temperatura, en atmósfera no oxidante, son excelentes (2).

Por tanto, los materiales compuestos de matriz de SiC y fibra de C (C/SiC), pertenecen al grupo de candidatos idóneos para cumplir estas nuevas especificaciones. Sin embargo, estos materiales sólo pueden emplearse sin protección antioxidante hasta 450°C, debido a la susceptibilidad a la oxidación de la fibra de carbono. Un buen sistema de protección antioxidante, que funcione en un amplio rango de temperaturas (450-1600°C), debe ser un conjunto de diferentes métodos que se complementen entre sí: modificación de la matriz (reduciendo la porosidad remanente mediante infiltración e introduciendo inhibidores de la oxidación) y diversas multicapas exteriores (3-5).

Los sistemas multicapa deben combinar diferentes capas con propiedades complementarias contra la oxidación, y características compatibles como la estabilidad química, térmica y mecánica. Unas capas actuarán como "barrera" frente a la difusión del oxígeno (especialmente óxidos como  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , mullita, etc.) y otras como "trampas" de oxígeno, reaccionando con él y formando óxidos que a su vez actuarían como "barrera" (SiC,  $Si_3N_4$ , etc.). Un tercer grupo de capas estaría formado por las capas vítreas intermedias, que pueden desempeñar diferentes funciones: minimizar la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de dos capas adyacentes, con el fin de reducir la aparición de grietas en los choques térmicos; sellar las grietas originadas y absorber las tensiones producidas durante los ciclos térmicos; y a la vez, actuar como barrera frente a la difusión de oxígeno. La composición del vidrio debe elegirse teniendo en cuenta su coeficiente de expansión térmica, el intervalo de temperatura en el que presenta un comportamiento viscoplástico ( $\log \eta = 7-11$ ) pudiendo sellar grietas y absorber tensiones, y la reactividad química con las capas adyacentes (6).

Las capas de sílice pura pueden trabajar como capas funcionales. Por un lado, aportan una magnífica protección antioxidante como "barrera" frente al oxígeno, ya que el coeficiente de difusión del oxígeno en el óxido de silicio es el menor de entre todos los óxidos refractarios. Schlichting (7) determinó la velocidad de difusión del oxígeno a través de diferentes capas vítreas basadas en  $SiO_2$ , comprobando que para temperaturas inferiores a 950°C la capa de sílice pura presenta la menor velocidad de difusión de oxígeno. Para temperaturas superiores, sólo contenidos del 10% de  $TiO_2$  ó 10% de  $Al_2O_3$  originan velocidades de difusión ligeramente inferiores (7). Por otro lado, las capas de  $SiO_2$  también proporcionan capacidad para sellar grietas y absorber tensiones en el tramo de elevadas temperaturas (1300 - 1700°C). Sin embargo, su coeficiente de expansión térmica, aproximadamente  $0.5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , puede originar problemas de compatibilidad mecánica con las capas adyacentes para capas mayores de 10  $\mu\text{m}$ .

El proceso sol-gel es un método de preparación de vidrios multicomponentes a partir de compuestos precursores solubles. Existen diferentes tipos de precursores, pero todos son solubles en disolventes orgánicos. Normalmente, dan lugar a óxidos mediante hidrólisis seguida por policondensación, aunque alternativamente también por descomposición térmica, oxidativa u otros tipos de reacciones químicas. Una de las principales aplicaciones del proceso sol-gel es la preparación de recubrimientos. El espesor crítico sin grietas en monocapas de sílice empleando alcóxidos se sitúa en 0.5  $\mu\text{m}$  (8). Sin embargo, en los últimos años, el empleo de silanos con uno o más grupos orgánicos unidos al silicio por enlaces no hidrolizables, permite la presencia de radicales orgánicos en el material. Estos enla-

ces Si-C modifican la estructura de la red y posibilitan la obtención de espesores monocapa de sílice de hasta 2  $\mu\text{m}$ , gracias a la reducción del grado de ramificación durante el proceso, originando redes con mayor carácter bidimensional, que permiten una mayor relajación de tensiones (9).

El objetivo de este trabajo ha sido reducir la velocidad de oxidación de un material compuesto de C/SiC, protegido previamente con diferentes capas, mediante recubrimientos múltiples de sílice. Se ha estudiado el efecto de distintos alquilalcóxidos de silicio, con el objeto de obtener capas sin grietas de elevado espesor. El ensayo de oxidación para analizar la eficacia del sistema de protección desarrollado abarca el intervalo de temperatura 400-1600°C.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Las soluciones se han preparado a partir de la relación molar 1:1 usando tetraetilortosilicato (TEOS) y tres alquilalcóxidos: metiltrietoxisilano (MTES), dimetildietoxisilano (DMDES) y viniltrietoxisilano (VTES). En todas las soluciones, se ha empleado como catalizador HCl 0.1N, una relación molar agua/(TEOS+alquilalcóxidos) de 1.5 y etanol como interfase para alcanzar una concentración de 200g/l. Las soluciones se tuvieron en agitación con reflujo durante dos horas, y fueron empleadas después de 30 minutos de reposo. Los recubrimientos se realizaron por inmersión de los sustratos en las diferentes soluciones y extracción a velocidad controlada y constante, seguida de un tratamiento térmico a 500°C durante 60 minutos. Se han utilizado como sustratos: placa de vidrio sodocálcico (como referencia), un material compuesto de C/SiC con una capa exterior de SiC depositada por CVD y otro con una capa exterior compleja que contiene SiC,  $SiB_6$ ,  $B_4C$ , y  $MoSi_2$  depositada por pulverizado. Estos materiales compuestos han sido fabricados por Dornier (Daimler-Benz Aerospace) mediante infiltración con polímeros orgánicos precursores de SiC de preformas formadas por fibras continuas de carbono. Las placas de vidrio se han empleado para analizar la homogeneidad y el espesor crítico (que corresponde al máximo espesor alcanzado sin la aparición de grietas) de los recubrimientos de sílice obtenidos con los diferentes precursores, con el fin de seleccionar el alquilalcóxido más adecuado. En una segunda etapa se cambió la relación de TEOS/alquilalcóxido, determinando el espesor crítico para cada relación. A continuación, se realizaron recubrimientos múltiples con la composición optimizada sobre los dos tipos de sustratos de C/SiC recubiertos. El espesor de los recubrimientos se ha medido con un perfilómetro Talystep (Taylor-Hobson) y la homogeneidad se ha analizado con un microscopio electrónico de barrido, modelo DSM-950 (ZEISS). La resistencia a la oxidación se ha estudiado a través de la pérdida de peso sufrida en un ensayo de oxidación por etapas y en aire, con sucesivos tratamientos térmicos de 1 hora de duración a las diferentes temperaturas, desde 450°C hasta 1600°C con incrementos de 50°C. Cada etapa lleva asociados choques térmicos de calentamiento y enfriamiento. Primeramente y después de pesadas, las muestras fueron introducidas en el horno a 450°C en aire. Después de una hora son extraídas, sometidas a un choque térmico desde los 450°C hasta temperatura ambiente. Una vez enfriadas, se pesan y se introducen de nuevo en el horno que ha aumentado su temperatura hasta 500°C. Después de una hora se sacan del horno y se pesan. De esta forma se repite sucesivamente el tratamiento hasta alcanzar los 1600°C.

**TABLA I**  
**RECUBRIMIENTOS DE SÍLICE OBTENIDOS A PARTIR DE TEOS Y**  
**VARIOS ALQUILALCÓXIDOS**

Precusores	Estabilidad de la solución	Espesor crítico	Homogeneidad del recubrimiento
TEOS-MTES	Alta	1,5 µm	Buena
TEOS-DMDES	Alta	1,6 µm	Buena
TEOS-VTES	Baja	» 2 µm	Mala

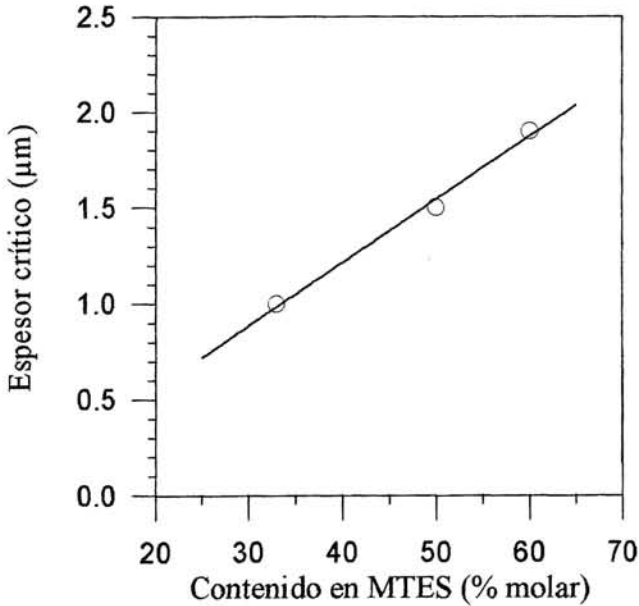


Fig. 1: Espesor crítico de capa en función del porcentaje molar de MTES.

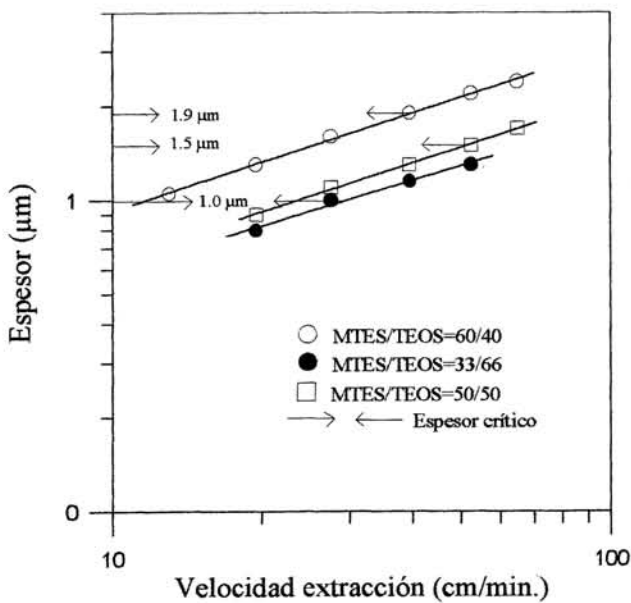


Fig. 2: Espesor de capa en función de la velocidad de extracción para MTES-TEOS.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Obtención y caracterización de las capas de SiO<sub>2</sub>

La Tabla I presenta los resultados obtenidos para los recubrimientos a partir de las diferentes combinaciones TEOS/alquilalcóxidos con relación molar 1:1. La solución obtenida con mezcla de TEOS y VTES origina recubrimientos poco homogéneos. Las capas producidas con TEOS-DMDES y TEOS-MTES son homogéneas con espesores críticos similares. En este punto se descartó el DMDES por su mayor coste económico en comparación con el MTES. El siguiente paso fue ajustar la relación molar TEOS/MTES con el fin de obtener el máximo espesor sin generar grietas. La Figura 1 muestra el espesor crítico para diferentes contenidos molares de MTES. Se observa un incremento lineal del espesor entre valores del 30 al 60 % molar en MTES, como consecuencia del aumento de enlaces Si-C. El máximo espesor crítico (1.9 µm) se alcanza para la relación molar TEOS/MTES = 40/60, similar al obtenido por Innocenzi y col. (9). Para contenidos mayores de MTES el espesor crítico disminuye, lo cual podría explicarse por un exceso de enlaces Si-C que inhiben la policondensación.

Como en todas las capas producidas por inmersión, el espesor de la capa (h) está relacionado con la velocidad de extracción (U) mediante la relación :

$$h=(N_{ca})^{1/6}(\eta U/\rho g)^{1/2} \quad [1]$$

donde η es la viscosidad de la solución, ρ la densidad de la solución, g la aceleración gravitatoria y N<sub>ca</sub> es una constante de capilaridad, definida por N<sub>ca</sub>=ηU/∂ (donde ∂ es la tensión superficial) (8). Por tanto, la dependencia del espesor con la velocidad de extracción debe ser lineal en escala logarítmica (8-10). La Figura 2 muestra los datos obtenidos para las tres soluciones MTES/TEOS, obteniéndose en todos los casos un valor de pendiente de 0.5, en buen acuerdo con la ecuación [1].

Con el objeto de obtener películas más gruesas, se realizaron recubrimientos múltiples con la misma solución, y se obtuvo un espesor máximo sin grietas de 6 µm. La Figura 3 muestra una fotografía SEM con un recubrimiento agrietado de 9 µm.

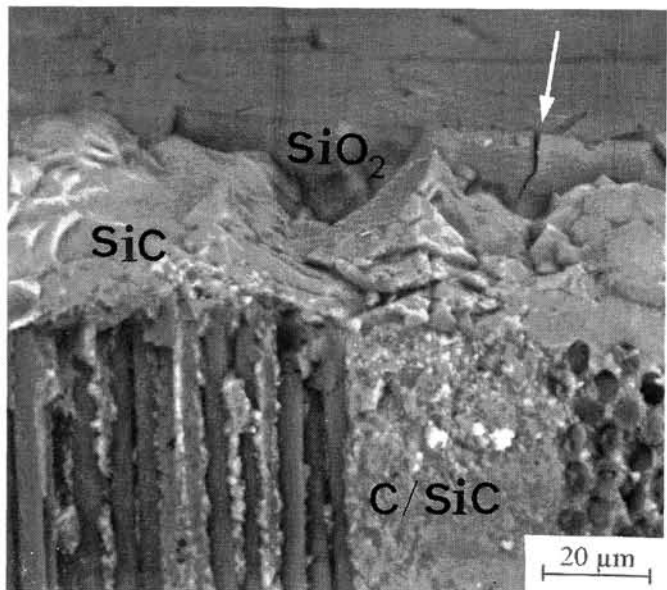


Fig. 3: Micrografía de un sustrato de C/SiC con capa exterior de SiO<sub>2</sub> agrietada de 9 µm aprox.

### 3.2. Ensayos de resistencia a la oxidación

La Figura 4 muestra los resultados del ensayo de oxidación de sustratos de C/SiC con distintos recubrimientos. En los sustratos protegidos con SiC depositado por CVD se distinguen dos zonas claramente diferenciadas. La primera, que corresponde al intervalo de temperaturas 400°C-800°C, viene marcada por una acentuada pérdida de peso (aproximadamente el 50% del peso inicial) como consecuencia de la oxidación casi total de la fibra de carbono. Esto indica la existencia de grietas en la capa de SiC, originadas durante el enfriamiento desde la temperatura de deposición por CVD (1100°C aprox.) debido a la diferencia entre los coeficientes de dilatación de la capa de SiC y del sustrato C/SiC, ya que en el caso del C/SiC es de  $6.9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  en dirección perpendicular a las fibras de carbono y de  $1.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  en dirección paralela a éstas, mientras que en la capa de SiC es de  $5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . La presencia de estas grietas permite el acceso del oxígeno hasta las fibras de carbono. La segunda zona en el ensayo de oxidación, para temperaturas mayores de 800°C, muestra una ganancia progresiva de peso, debida a la oxidación del SiC, tanto de la capa como de la matriz. A temperaturas mayores de 1300°C disminuye la velocidad de oxidación como consecuencia del efecto protector de la SiO<sub>2</sub> formada.

Para los sustratos con capas compuestas de SiC, SiB<sub>6</sub>, B<sub>4</sub>C y MoSi<sub>2</sub>, también existen dos zonas diferenciadas, pero en este caso la eficacia de la capa exterior es notable en comparación con la capa de SiC. La primera zona, que viene acompañada de reducción de peso, se extiende desde los 400°C hasta los 1350°C con una pérdida aproximada del 25% en peso. La segunda zona, a partir de 1400°C, viene marcada por un incremento del peso debido a la oxidación del SiC. La diferencia de comportamiento entre ambas capas exteriores es debida a que la capa compleja tiene un espesor mayor y posee capacidad de sellar las grietas que aparecen en el SiC, gracias al comportamiento viscoplastico de los vidrios de borosilicato que se forman por la oxidación parcial de los componentes de la capa.

Las capas de SiO<sub>2</sub>, aplicadas sobre los sustratos protegidos por SiC (CVD), suponen una mejora de las propiedades antioxidantes. El espesor de la capa de sílice tiene un efecto importante en la pérdida de peso final. Como puede apreciarse, la pendiente del primer tramo de la curva de oxidación disminuye al aumentar el espesor de la capa, y la temperatura de máxima pérdida de peso se desplaza de 800 °C a 900 °C para sustratos con una capa de 5 µm, y a 1100 °C cuando la capa es de 9 µm (a pesar de estar agrietada).

En el caso del C/SiC protegido con la capa que contiene SiC, SiB<sub>6</sub>, B<sub>4</sub>C y MoSi<sub>2</sub>, la capa de sílice de 25 µm, obtenida a partir de doce capas sucesivas y que debido a que supera el espesor límite de 6 µm presenta agrietamiento, origina una reducción drástica de la velocidad de oxidación, de forma que hasta 1550 °C la pérdida de peso es inferior al 3%. Solo a 1600 °C crece la pérdida de peso como consecuencia de la reducción de la viscosidad y del aumento consiguiente de la volatilidad de la sílice a esta temperatura.

### 4. CONCLUSIONES

Se han preparado recubrimientos de sílice a partir de TEOS y alquilalcóxidos y se ha analizado la estabilidad de las soluciones, y la homogeneidad y espesor crítico de los recubrimientos. La solución óptima de precursores ha sido TEOS-MTES en una relación molar TEOS/MTES = 40/60 y con una

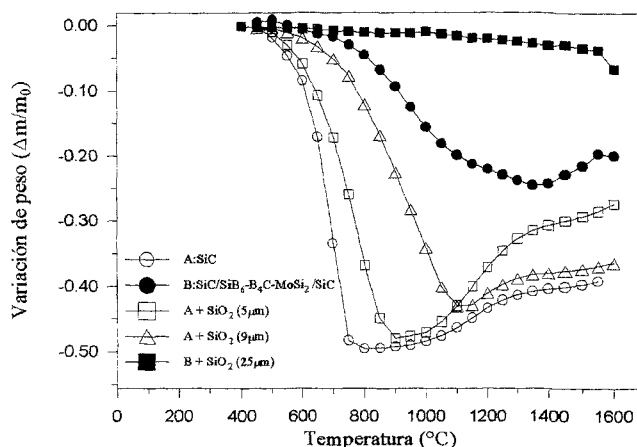


Fig. 4: Ensayos de oxidación de sustratos de C/SiC recubiertos con SiO<sub>2</sub> de varios espesores.

concentración de 200 g/l, para la cual se ha obtenido un espesor máximo sin grietas de 1.9 µm.

La pérdida de peso de los sustratos en el ensayo de oxidación disminuye al aumentar el espesor de la capa múltiple de sílice depositada. En los sustratos protegidos previamente con SiC, la temperatura de máxima pérdida de peso se desplaza desde 800°C a 1100°C. En el caso de los sustratos con capa compleja de SiC, SiB<sub>6</sub>, B<sub>4</sub>C y MoSi<sub>2</sub>, la pérdida de peso se reduce de forma drástica en el intervalo la pérdida de peso en el intervalo 400°C-1550°C, que pasa del 25% hasta menos del 3%.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto Brite Euram (nº BE-93-7059) realizado en colaboración con Daimler-Benz Aerospace (Germany), Sintec CVD (U. K.), Ceramic Holland (The Netherlands) y University of Manchester/UMIST. Asimismo se reconoce la cooperación de los miembros y de la U.E. ♦

### REFERENCIAS

1. Toray Research Center, Inc.; Prospects of development of various advanced ceramics (II) Nonoxide series, 97-133; New Developments in Advanced Ceramics for the 90's, 1992.
2. The Materials Information Society; Engineering properties of diamond and graphite, 821-835; Engineered Materials Handbook, volume 4, Ceramics and Glasses; ASM International
3. S. Goujard, L. Vandenbulcke, H. Tawil; The oxidation behaviour of two- and three- dimensional C/SiC thermostructural materials protected by chemical-vapour-deposition polylayers coatings; J. Mat. Sci., 29, 6212-6220, 1994.
4. G. Rousseau, N. Pastureau; Institut National de la Propriété Industrielle; Matériau composite à matrice et fibres de renforcement carbonées et son procédé de fabrication; FR 2 611 198 - A1, 25 de Febrero de 1987.
5. J. C. Cavalier, A. Nale; European Patent Office; Procédé pour la protection antioxydation de produits en matériau composite contenant du carbone, et produits obtenus par le procédé; EP 0 375 537 A1, 19 de Diciembre de 1989.
6. J. M. Fernandez Navarro; Viscosidad, 337-361; El Vidrio, C.S.I.C., 1991
7. J. Schlichting; Oxygen transport through glass layers formed by a gel process; J. Non-Cryst. Solids, 63, 173-181, 1984.
8. I. Strawbridge, P. F. James; The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping; J. Non-Cryst. Solids, 86, 381-393, 1986.
9. P. Innocenzi, M. O. Abdirashid, M. Guglielmi; Structure and properties of sol-gel coatings from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane; J. Sol-Gel Sci. Tech., 3, 47-55, 1994.
10. M. Guglielmi, S. Zenezini; The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping; J. Non-Cryst. Solids, 121, 303-309, 1990.