

Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte II: Sistemas de protección contra la oxidación

M. APARICIO, A. DURÁN

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

La utilización de los materiales compuestos C/SiC en aplicaciones estructurales a alta temperatura está limitada por la elevada velocidad de oxidación de la fibra de carbono a temperaturas superiores de 450°C. En esta segunda parte del trabajo se realiza una revisión de las posibilidades de protección contra la oxidación de estos materiales, incluyendo inhibidores, modificación superficial del material compuesto, recubrimientos e infiltración previa del sustrato. La eficacia de los inhibidores de la reacción de oxidación está restringida a temperaturas de hasta 850°C, mientras que la modificación superficial del material compuesto da lugar a capas delgadas y poco resistentes a los ciclos térmicos. En cambio, los recubrimientos son el método más empleado porque permiten combinar composiciones y espesores de capa muy variados. La estructura multicapa es especialmente interesante en el caso de aplicaciones con intervalos de temperatura de trabajo amplios y cuando el material va a estar sometido a choques térmicos. La infiltración de la porosidad del sustrato sólo mejora ligeramente la resistencia a la oxidación del material compuesto C/SiC al reducir los caminos de acceso del oxígeno a las fibras de carbono. Sin embargo, la infiltración complementa en gran medida las propiedades antioxidantes de los recubrimientos en el intervalo de bajas temperaturas, ya que éstos suelen presentar fisuras abiertas por diferencias de dilatación térmica con el sustrato.

Palabras clave: C/SiC, materiales compuestos, protección antioxidante

C/SiC composites for high temperature structural applications. Part II: Oxidation protection systems

The fact which currently excludes the use of C/SiC composites in high temperature structural applications is the high oxidation rate of carbon fibres at temperatures higher than 450°C. In this second part of the paper, a review of the different oxidation protection systems, including inhibitors, surface modification of composites, coatings and previous infiltration of the substrates, has been carried out. The addition of inhibitors reduces the oxidation rate, but only up to 850°C, while the surface modification of composites leads to thin coatings with poor thermal shock resistance. On the other hand, the external layers are the most usual method employed because allows combining different compositions and thicknesses. The multilayer coatings are especially interesting in applications with wide temperature range and thermal shocks requirements. The infiltration of substrate porosity improves slightly the oxidation resistance of C/SiC composites reducing the oxygen accessibility to carbon fibres. However, the infiltration complements very well the oxidation protection performance of a coating system at low temperature, since these normally present open cracks due to mismatch between coating and substrate thermal expansion coefficients.

Keywords: C/SiC, composites, oxidation protection

1.- INTRODUCCIÓN

Las importantes propiedades de los materiales compuestos C/SiC, propiedades mecánicas a alta temperatura, resistencia al choque térmico, estabilidad química y baja densidad, sólo pueden aprovecharse en aplicaciones en atmósfera oxidante si existe un sistema de protección contra la oxidación adecuado. En la primera parte de este trabajo se analizó con detalle el comportamiento frente a la oxidación de estos materiales compuestos desde diferentes puntos de vista. En esta segunda parte se evaluarán las diferentes posibilidades de su protección contra la oxidación, que se basan en el empleo de inhibidores, en la modificación superficial del material compuesto, en la deposición de recubrimientos exteriores y en la reducción de la porosidad residual mediante infiltración.

2.- INHIBIDORES

Los inhibidores son compuestos químicos en forma de partículas que se encuentran dispersos en la matriz, y que son

introducidos durante el proceso de fabricación o posteriormente por infiltración. Los inhibidores reducen la velocidad de reacción entre el carbono y el oxígeno debido esencialmente a la obstrucción y bloqueo de puntos activos. Este método es poco eficaz ya que tan sólo aumenta la temperatura límite de trabajo del carbono hasta 850 °C.

La adición de boro o de compuestos que lo contengan, como ZrB_2 o B_4C , reducen la velocidad de reacción del carbono. La oxidación del boro produce B_2O_3 , generando vidrios con viscosidades bajas a temperaturas reducidas que bloquean los puntos activos de la fibra de carbono. Sin embargo, su alta presión de vapor impide su aplicación a temperaturas elevadas (1-3). El B_2O_3 también puede ser introducido partiendo de ácido ortobórico en etanol. El material base es impregnado con la solución y después es sometido a diferentes tratamientos de secado y sinterizado. Los resultados indican que al aumentar la cantidad de óxido de boro se reduce la velocidad de oxidación. La adición de más del 7% en peso de B_2O_3 no afecta significativamente a la

energía de activación aparente de la reacción de oxidación, lo que se atribuye a la saturación en la inhibición que se centra en el bloqueo de puntos activos y de impurezas metálicas (Na, Ca, K y Fe) que actúan como catalizadores de la reacción de oxidación (4).

Además de compuestos que generan óxido de boro, se pueden emplear otros materiales como inhibidores de la oxidación de los materiales compuestos de fibras de carbono. Las mezclas realizadas con ZrB_2 , B, SiB_4 , tetraetilortosilicato (TEOS) y tributilfosfato, originan diferentes vidrios del sistema P-Si-B-O que mejoran sensiblemente la resistencia a la oxidación. La aplicación de un tratamiento con H_3PO_4 previamente a la infiltración de los inhibidores mejora la resistencia a la oxidación. El efecto del ácido se centra en la eliminación de diferentes catalizadores (Na, K y Ca) de la oxidación del carbono (5,6). El empleo de TiO_2 y/o ZrO_2 puede también inhibir la oxidación del grafito, ya que ambos óxidos donan electrones al grafito estabilizando su estructura (7).

Por otro lado, también existen catalizadores de la reacción de oxidación del carbono a baja temperatura (donde la velocidad de oxidación es controlada por la reacción química), como el $MoSi_2$, nitratos de vanadio y siliciuros de cromo, que a pesar de tener en general buenas propiedades antioxidantes no deben emplearse en contacto con carbono (8). La adición de Al_2O_3 acelera la oxidación del grafito debido a que facilita la salida de CO, como consecuencia de la desestabilización electrónica que sufre el grafito al perder electrones en favor de la alúmina (7).

3. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL MATERIAL COMPUESTO

Otro mecanismo de protección antioxidante es la modificación superficial del material a proteger. En el caso de materiales compuestos C/C puede provocarse una transformación superficial para producir carburos. El proceso se lleva a cabo mediante difusión de metales refractarios en fase gas o líquida. Algunos ejemplos concretos son:

— Obtención de SiC al aplicar compuestos orgánicos de silicio y posterior pirólisis entre 1100 y 1500 °C

— Obtención de carburos de Si, Ti y Zr al tratar el material compuesto con los elementos en estado vapor y en atmósfera inerte.

— Obtención de carburos de Ti y Zr mediante la infiltración con los metales en estado fundido y posterior carburización a 1700 °C aproximadamente.

— Obtención de carburo de boro al aplicar pasta de boro y provocar la difusión del boro por aumento de temperatura.

Este sistema de protección mejora levemente la estabilidad termomecánica y la resistencia a la oxidación, debido a que la capa afectada es muy fina y poco resistente, especialmente al ciclado térmico (9).

4. RECUBRIMIENTOS

4.1. Recubrimientos monocapa

El sistema de protección antioxidante más aplicado es el recubrimiento con materiales cerámicos oxídicos y no oxídicos. Los revestimientos protectores deben reunir varias características (Figura 1):

— compatibilidad mecánica, química y térmica con el sustrato,

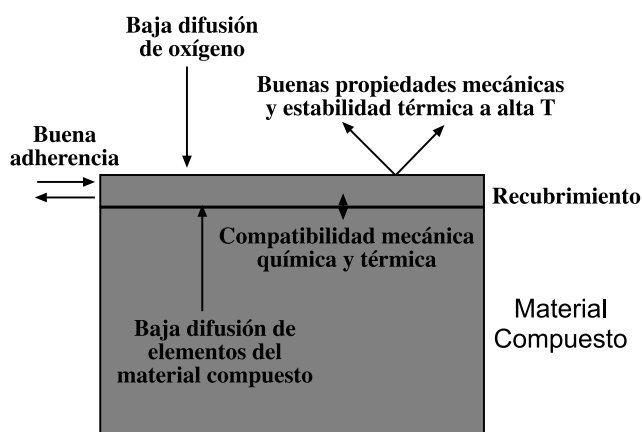


Figura 1. Características del recubrimiento ideal (10).

- buena adherencia al sustrato,
- coeficiente de expansión térmica lo más próximo posible al del sustrato,
- bajo coeficiente de difusión de oxígeno,
- bajo coeficiente de difusión de los elementos constituyentes del sustrato y
- buenas propiedades mecánicas y estabilidad térmica a alta temperatura (10).

Los recubrimientos cerámicos y vítreos son los que reúnen las mejores características para la protección de materiales compuestos C/SiC. En general, los recubrimientos están sometidos a estados de tensión que pueden ser a tracción o a compresión. En general, las tensiones a tracción son las que acarrearán mayores problemas a la estabilidad del recubrimiento, debido a que los materiales cerámicos y vítreos son más resistentes en el modo de compresión que en el de tracción. La causa principal de la aparición de tensiones en recubrimientos de espesores superiores a 1 μm es la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de la capa y el sustrato (11,12). Existen métodos para medir experimentalmente las tensiones generadas que están basados en las consecuencias secundarias que originan las propias tensiones: deformación del sustrato, perturbaciones en los parámetros cristalinos, modificaciones de la simetría de red y de los espaciados interatómicos, etc. Asimismo, hay métodos para su cálculo teórico, como el análisis por elementos finitos. En el caso hipotético de una capa uniforme infinita mucho más delgada que el sustrato rígido sobre el que está adherida, las tensiones generadas en la capa (σ_c)

$$\sigma_c = -2 \mu_c \varepsilon \frac{(1 + \nu_c)}{(1 - \nu_c)} \quad [\text{Ec. 1}]$$

son uniformes y biaxiales, donde μ_c es el módulo de cizalla de la capa, ν_c el coeficiente de Poisson de la capa y ε la diferencia entre coeficientes de dilatación térmica de la capa y el sustrato para una variación de temperatura determinada, que se define como

$$\varepsilon = \Delta T (\alpha_c - \alpha_s) \quad [\text{Ec. 2}]$$

donde ΔT es el incremento de temperatura y α_c y α_s los coeficientes de dilatación térmica de la capa y el sustrato, respecti-

vamente, en el intervalo de temperatura analizado (13,14).

Considerando la energía de fractura de la intercara capa/sustrato por unidad de área (G_i) y el módulo elástico de la capa (E_c), el sistema será inestable y la capa se deslaminará por la intercara si

$$e > \frac{2 E_c G_i}{\sigma_c^2} \quad [\text{Ec. 3}]$$

donde e es el espesor de la capa. Esta relación, en el caso de igualdad, define el espesor crítico (e_c), que corresponde al máximo espesor de capa sin fisuras o deslaminación. Sin embargo, el espesor crítico real es inferior al teórico (Ecuación 3) debido a la presencia de defectos e impurezas que reducen el valor de G_i (11,12).

Las capas cerámicas y vítreas también pueden agrietarse o deslaminarse cuando están sometidas a tensiones a compresión, pero en este caso son necesarios mayores valores absolutos ya que la resistencia a la compresión de estos materiales es mucho mayor que la resistencia a la tracción. Esta es la razón principal por la cual la composición de las capas se diseña para que en el caso de que aparezcan tensiones sean a compresión. Los dos mecanismos de agrietamiento o deslaminación de capa con tensiones a compresión son la falta de adherencia de la capa en zonas relativamente grandes y la rotura a cizalla a partir de un defecto de la capa (13,14). Por lo tanto, la composición ideal del recubrimiento sería aquella en la cual, además de cumplir las características antioxidantes buscadas, la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica del sustrato y la capa fuese cero. Si no es posible, y considerando recubrimientos de naturaleza cerámica o vítrea, se busca que el coeficiente de dilatación de la capa sea inferior al del sustrato, ya que de esta forma las tensiones generadas en la capa serán a compresión.

La protección antioxidante que proporciona un determinado recubrimiento se centra en un intervalo de temperaturas concreto. Este intervalo está limitado por la temperatura de microagrietamiento, que es ligeramente inferior a la temperatura de deposición de la capa y define la temperatura mínima del recubrimiento sin fisuras, y por la temperatura límite de uso marcada por la estabilidad térmica del material que forma la capa. Entre los 400°C (temperatura de inicio de la oxidación de la fibra de carbono) y la temperatura de microagrietamiento de la capa cerámica empleada, el sustrato está expuesto al oxígeno que penetra por las fisuras de la capa. Para proteger al material compuesto C/SiC contra la oxidación en este intervalo de temperaturas existen dos posibilidades:

a) Capas cerámicas con coeficientes de dilatación próximos al del sustrato. Debido al reducido coeficiente de dilatación térmica de la fibra de carbono es muy difícil encontrar los materiales adecuados.

b) Capas funcionales que en este intervalo de temperaturas originen vidrios de viscosidades adecuadas para reblandecer sin fisurarse. Estas capas pueden estar formadas directamente por vidrio, o bien por materiales cerámicos que al reaccionar con el oxígeno den lugar a vidrios.

4.2.- Recubrimientos multicapa

Para obtener sistemas de protección que abarquen desde temperatura ambiente hasta alta temperatura es necesario utilizar sistemas multicapa donde se asocien materiales con pro-

iedades de protección complementarias. En general, la arquitectura multicapa debe estar formada por un mínimo de tres capas:

— Una capa interna en contacto con el sustrato que debe ajustar el coeficiente de expansión térmica del C/SiC al de la capa intermedia; es decir, su coeficiente de dilatación térmica debe estar entre el del C/SiC y el de la capa intermedia con el fin de minimizar las tensiones residuales generadas. En este caso, el SiC es el material que mejores características presenta para desempeñar esta función.

— Una capa intermedia funcional con capacidad para formar vidrios de viscosidad variable, que permitan sellar las grietas que se forman en las capas colindantes y reducir la difusión de oxígeno a través de la multicapa.

— Una capa exterior, que además de participar en la protección antioxidante y evitar la evaporación de la capa intermedia proteja al material de la erosión.

La arquitectura del sistema de protección multicapa lleva asociada una serie de requerimientos y ventajas añadidas.

Los requerimientos son:

— Compatibilidad química y térmica de los compuestos que forman la multicapa.

— Previsión del peligro de deslaminación del recubrimiento al aumentar el espesor como consecuencia de un incremento en la tensión de cizalladura en el interior del sustrato.

— Compatibilidad entre los coeficientes de expansión térmica de los diferentes compuestos. La diferencia entre ellos originaría agrietamientos que servirían de vías de acceso rápido para el oxígeno, incrementándose en gran medida la oxidación especialmente en materiales que trabajan con ciclos térmicos severos.

Las ventajas añadidas con el empleo de recubrimientos multicapa son:

a) Posibilidad de complementar las propiedades antioxidantes de los diferentes compuestos cerámicos. La arquitectura multicapa permite combinar (Figura 2):

— Compuestos que actúan como "barrera" frente a la oxidación por su bajo coeficiente de difusión de oxígeno y que en general son óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , mullita, etc.).

— Compuestos que actúan como "trampas" de oxígeno por reacción con el mismo para formar capas de óxidos que a su vez forman barreras frente a la difusión de oxígeno (SiC , Si_3N_4 , HfC , etc.).

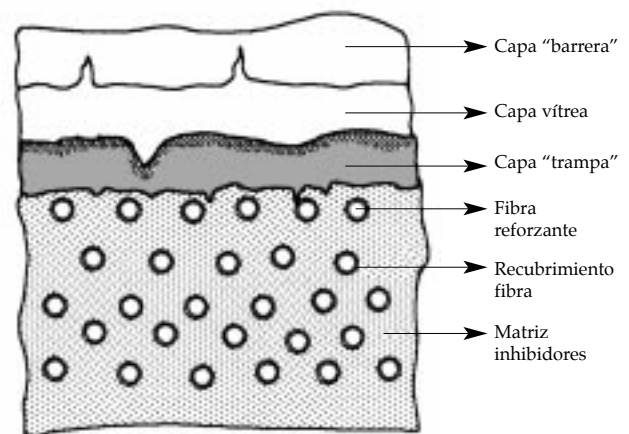


Figura 2. Recubrimiento multicapa tipo para la protección antioxidante de materiales compuestos reforzados con fibra de carbono.

b) Incorporación de capas funcionales. Sus funciones principales dentro del sistema protector multicapa son:

— Sellar las grietas producidas por los ciclos térmicos mediante un mecanismo de fluencia.

— Absorber las tensiones generadas en los choques térmicos gracias al estado viscoplástico del vidrio.

— Ajustar el gradiente de coeficientes de expansión térmica de la multicapa.

— Frenar la difusión de oxígeno al actuar como capa "barrera".

En el diseño de la composición del vidrio que va a constituir una capa intermedia determinada han de tenerse en cuenta varios aspectos:

— El intervalo de temperatura en el cual el vidrio adquiere propiedades viscoplásticas ($\log \eta = 6-9$ dPa·s) debe ajustarse al margen de temperatura que se corresponde con la apertura de las grietas en las capas colindantes.

— El coeficiente de expansión térmica del vidrio debe situarse entre los de las capas colindantes.

— El compuesto resultante debe ser químicamente inerte respecto a los materiales de las capas contiguas, en el intervalo de temperaturas de trabajo.

4.2.1.- CAPA INTERNA

En el caso concreto de materiales compuestos C/SiC, la primera barrera contra la oxidación (capa interna) debe estar formada por un material compatible con el carbono y el SiC, y que al reaccionar con el oxígeno forme una capa de óxido adherente. Las capas de SiC tienen, en teoría, la mayoría de las propiedades necesarias para proteger contra la oxidación a los sustratos compuestos de carbono hasta temperaturas de hasta 1500°C. Son compatibles químicamente con el carbono, tienen buenas propiedades mecánicas a alta temperatura y buena resistencia a la oxidación gracias a la capa de sílice que se forma en el exterior por reacción con el oxígeno y que protege al material de ulterior oxidación (15). Sin embargo, el bajo coeficiente de dilatación térmica de la fibra de carbono relacionado con el del SiC produce la aparición de una red de pequeñas fisuras transversales en la capa de SiC, especialmente cuando el material se somete a fuertes choques térmicos. Estas fisuras son caminos preferentes de oxidación que hacen necesaria la presencia de capas adicionales que complementen la acción antioxidante del SiC, especialmente en lo referente a la presencia de fisuras a bajas temperaturas (16,17). El método más utilizado para la producción de capas de SiC es la deposición química en fase vapor (CVD) (18-25). Existen otros métodos, como el empleo de soluciones poliméricas -por ejemplo de policarbosilanos en hexano-, usando distintos procesos como inmersión, centrifugado o pulverizado, en los que es necesario un tratamiento a alta temperatura en atmósfera inerte para consolidar el enlace covalente del SiC (26). También se han empleado soluciones sol-gel precursoras de sílice, que por reacción con carbono a alta temperatura originan SiC (27).

Una variante próxima al SiC es la deposición de capas de oxocarburos de silicio, materiales cuya estructura está basada en la de la sílice y en la que parte de los oxígenos bifuncionales han sido reemplazados por átomos de carbono. Esta circunstancia origina una mayor densidad de enlaces y un incremento en las propiedades relacionadas: densidad, dureza y módulo elástico. Las capas de oxocarburo de silicio pueden obtenerse empleando soluciones de alquilalcoxidos de silicio. La estructura resultante del oxocarburo de silicio es vítrea y su coloración negra, debido a la presencia de carbono como fase

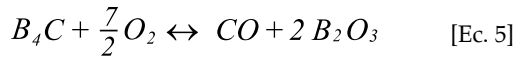
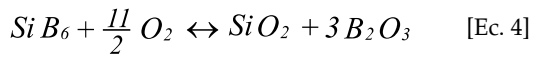
libre (26,28-30). Otra alternativa a la capa simple de SiC es la capa compuesta de dos carburos: SiC y carburo de los elementos Hf, Ti o Zr con gradiente de composición, es decir, en cada extremo de la capa sólo aparece un compuesto y en la zona intermedia un gradiente de composición entre ambos. Esta capa gradiente debe ser bastante gruesa (entre 0.05 y 5 mm) y puede depositarse por diferentes métodos, aunque el CVD es el más usado para obtener los espesores y composiciones adecuadas (31). Las capas de MoSi₂ con partículas de SiC y/o ZrB₂ son otra vía alternativa a las capas simples de SiC. El MoSi₂ presenta buena resistencia a la oxidación por formación de una capa exterior de SiO₂ durante su oxidación. Esta capa de sílice aumenta de espesor si el MoSi₂ lleva partículas de SiC embebidas. La presencia de ZrB₂ origina la formación de vidrios de silicoborato que amplían el intervalo de protección hacia menores temperaturas (30).

4.2.2.- CAPA INTERMEDIA FUNCIONAL

Las capas funcionales se localizan entre la interior basada en SiC y la capa externa, y deben estar formadas por vidrios o materiales cerámicos que originen vidrios al reaccionar con el oxígeno a alta temperatura. Estas capas son especialmente importantes cuando el material va a sufrir choques térmicos hasta temperatura ambiente. A baja temperatura, las capas cerámicas colindantes suelen presentar fisuras abiertas por las que penetra el oxígeno. Estas fisuras pueden ser selladas por el vidrio de la capa funcional que fluye por reducción de su viscosidad al aumentar la temperatura. Prácticamente todas las capas funcionales empleadas para protección contra la oxidación en intervalos amplios de temperatura están basadas en SiO₂. También pueden emplearse capas de sílice pura como capas funcionales, pero debido a su alta temperatura de fluidez sólo tienen capacidad para el sellado de fisuras cuando la temperatura es superior a 1150°C aproximadamente. Sin embargo, el bajo coeficiente de difusión de oxígeno en la sílice permite su utilización como capa "barrera" frente a la difusión hasta temperaturas de 1550°C. A temperaturas mayores, su viscosidad se reduce en exceso y su volatilidad aumenta considerablemente (32,33). El principal problema de los recubrimientos de sílice es su bajo coeficiente de dilatación térmica ($0.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), que al ser inferior al del SiC puede originar problemas de agrietamiento, especialmente durante los choques térmicos. La adición de GeO₂ en pequeñas cantidades incrementa el coeficiente de dilatación, reduciendo las tensiones generadas durante los choques térmicos (34,35). En el caso de multicapas de SiC y SiO₂ puede producirse difusión de átomos de carbono hacia la capa de sílice y formar fases de oxocarburo de silicio (36).

La adición de otros óxidos a la sílice permite reducir la viscosidad del vidrio, desplazando la capacidad de sellado de grietas a temperaturas inferiores (37). El óxido formador más empleado es el óxido de boro, que permite reducciones importantes de la viscosidad con pequeñas adiciones y no genera problemas de compatibilidad química con el SiC. Además, la incorporación de óxido de boro aumenta el coeficiente de dilatación y permite aproximarlos al de las capas de SiC para reducir las tensiones generadas en los ciclos térmicos. La generación de capas funcionales de silicoboratos también puede obtenerse mediante deposición de boruros y posterior oxidación. En este caso, el vidrio se forma en la zona de la capa funcional que es alcanzada por el oxígeno, precisamente la zona donde es más necesario ya que coincide con las fisuras de la capa

externa. Un ejemplo de este tipo de capas funcionales son las formadas por SiB_6 y B_4C (38-40). Su reacción con el oxígeno:



da lugar a óxidos de silicio y boro que al reaccionar forman el vidrio de silicoborato. La relación $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ varía en función de la temperatura, dependiendo de los equilibrios de reacción y de la volatilidad de ambos óxidos. Los cálculos termodinámicos predicen que esta capa funcional es compatible químicamente con el SiC hasta temperaturas de 1600°C (40). También pueden formarse vidrios de silicoborato a partir de mezclas de otros compuestos, como TiB_2 , MoSi_2 , ZrB_2 , TiSi_2 , HfB_2 , etc. (41-44).

Además de óxidos de boro, también se utilizan otros óxidos para reducir la viscosidad de la sílice, como los óxidos alcalinos y metálicos que se adicionan a la solución en forma de alcóxidos, acetatos, cloruros, etc. (45,46).

En el intervalo de bajas temperaturas (menores de 1000°C) pueden emplearse vidrios de óxido de boro (B_2O_3) puro o con adiciones de otros compuestos, con objeto de regular sus propiedades y viscosidad respecto a su capacidad de sellar fisuras. La limitación de 1000°C viene marcada por la velocidad de evaporación del óxido de boro, que a partir de esta temperatura es demasiado elevada y por tanto hace inadecuado su empleo en sistemas protectores de media-larga duración (mayor de 50 horas). La presencia de vapor de agua en el medio incrementa considerablemente la velocidad de evaporación del óxido de boro, reduciendo su capacidad de protección antioxidante, ya sea en la disminución de la temperatura máxima de trabajo o en el tiempo que proporciona protección (2,8,15,23,47,48). También se aplican vidrios basados en P_2O_5 mezclados con otros óxidos como SiO_2 , Al_2O_3 , óxidos alcalinos, óxido de boro y óxidos metálicos, en proporciones variables en función del intervalo de la temperatura de trabajo (24,49).

Un método sencillo y eficaz de preparación de recubrimientos de sílice pura de hasta $2 \mu\text{m}$ de espesor es el proceso sol-gel (20,50-57). Para aumentar el espesor de estas capas pueden combinarse las soluciones sol-gel con partículas submicrométricas de sílice (58,59). La aplicación de recubrimientos de SiO_2 a partir de soluciones sol-gel sobre sustratos C/SiC-2D protegidos previamente por una capa de SiC o por una multicapa formada por SiC, SiB_6 , B_4C y MoSi_2 reduce la velocidad de oxidación de la fibra de carbono. En el último caso la pérdida de peso se reduce del 25% cuando se emplea únicamente la multicapa al 3% al incorporar la capa de SiO_2 en ensayos cíclicos entre 450 y 1550°C . Este comportamiento es consecuencia de la complementariedad en las propiedades antioxidantes de ambas capas, ya que la composición de la multicapa origina la formación de vidrios de silicoboratos que fluyen a temperaturas inferiores a la del vidrio de SiO_2 pura (60,61). Las capas de vidrios de silicoborato también pueden prepararse a partir de soluciones con precursores de silicio y boro. El alcóxido más empleado como precursor del óxido de boro es el trimetilborato, $\text{C}_3\text{H}_9\text{BO}_3$, que debe ser manipulado en atmósferas con baja humedad relativa para impedir la precipitación de H_3BO_3 (45,61,62). La aplicación de capas de silicoboratos sobre recubrimientos de SiC permite reducir la oxidación a 1500°C de

materiales C/SiC (22,45,46). Asimismo, los recubrimientos de silicoboratos de 10, 20 y 30% molar de B_2O_3 obtenidos a partir de soluciones sol-gel reducen la velocidad de oxidación de la fibra de carbono a baja temperatura en ensayos cíclicos entre 450 y 1600°C . Al aumentar el contenido en B_2O_3 , el intervalo de temperaturas en el cual el recubrimiento de silicoboratos reúne las propiedades viscoplásticas adecuadas se desplaza hacia valores menores. Por lo tanto, pueden diseñarse capas funcionales variando la relación $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ operativas en determinados intervalos de temperaturas en función de la temperatura final de trabajo del material (61,62).

4.2.3.- CAPA EXTERNA

Existen numerosos compuestos oxídicos y no oxídicos adecuados para emplear como capa exterior en medios oxidantes (óxidos, silicatos, titanatos, carburos, nitruros, siliciuros, etc.), pero su elección estará determinada principalmente por su estabilidad térmica y su coeficiente de dilatación. En principio, los compuestos oxídicos parten con ventaja debido a su inherente resistencia a la oxidación, pero dado el bajo coeficiente de dilatación de los sustratos reforzados con fibra de carbono sólo podrán emplearse aquellos compuestos con coeficientes de dilatación próximos al del SiC, el compuesto más adecuado para formar la capa interior. Existen diferentes compuestos como la mullita, AlN , Si_3N_4 , Al_2O_3 , ZrO_2 , Ta_2O_5 , etc que poseen alta estabilidad térmica. Sin embargo, solamente los tres primeros combinan esta estabilidad termodinámica a alta temperatura con la necesaria resistencia mecánica al choque térmico, gracias a que sus valores del módulo elástico y coeficiente de dilatación térmica son reducidos (11,63-67).

Además de estos compuestos existen diferentes silicatos y titanatos que presentan alta estabilidad térmica y bajos coeficientes de dilatación, pero habitualmente forman estructuras cristalinas muy anisotrópicas y presentan microagrietamiento a baja temperatura. Ogura y col. (68) seleccionaron al metasilicato de itrio (Y_2SiO_5) de entre diferentes compuestos oxídicos para formar recubrimientos sobre SiC. Estos autores obtuvieron el material en masa por prensado en caliente a 1700°C con Y_2O_3 como fase secundaria. Su bajo módulo de Young, unido a su coeficiente de dilatación térmica, prácticamente idéntico al del SiC, predicen una elevada estabilidad para la multicapa SiC/ Y_2SiO_5 y muy pequeñas tensiones residuales en la intercara. Además, su alta estabilidad térmica, reducida velocidad de evaporación y bajo coeficiente de difusión de oxígeno completan un excelente grupo de características que señalan al Y_2SiO_5 como un buen candidato como capa de protección antioxidante sobre la de SiC. En la preparación de recubrimientos gruesos de Y_2SiO_5 sobre sustratos de C/SiC protegidos por una capa de SiC se observó que solamente la capa resultaba homogénea, sin fisuras y bien adherida al sustrato cuando la composición final tiene un porcentaje elevado de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$. El análisis de los coeficientes de dilatación térmica reveló que el valor para el SiC ($4.3 - 5.4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) se sitúa entre los obtenidos para el Y_2SiO_5 ($6.9 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) y $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ($4.6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), justificando el buen comportamiento de los recubrimientos con un elevado porcentaje de disilicato de itrio. La aplicación de este tipo de recubrimientos de $100 \mu\text{m}$ de espesor sobre sustratos SiC(C/SiC) causa una importante reducción de la oxidación en ensayos isotérmicos a 1600°C . Sin embargo, en ensayos cíclicos entre 450 y 1600°C la mejora es menor debido a la existencia de fisuras abiertas a baja temperatura que facilitan el acceso del oxígeno al interior del material (69-71). La incor-

poración de una capa exterior adicional de SiO_2 obtenida a partir de soluciones sol-gel reduce considerablemente la velocidad de oxidación de la fibra de carbono en los ensayos cíclicos. La pérdida de peso resultante (15%) se centra exclusivamente en los ensayos a temperaturas inferiores a 900°C , indicando la necesidad de aplicar una nueva capa funcional con capacidad viscoplástica para sellar las fisuras de las capas colindantes entre 450 y 900°C (72). Partiendo de soluciones sol-gel también se puede generar silicatos de itrio con alcóxidos de silicio e itrio, aunque el principal problema radica en la obtención de recubrimientos gruesos. Gundel (73) ha preparado capas de Y_2O_3 a partir de metoxietóxido de itrio, pero sólo pudo alcanzar un espesor de $1.05\ \mu\text{m}$ y después de superponer 50 capas simples. Otro problema añadido es la elevada velocidad de hidrólisis de los alcóxidos de itrio en comparación con los de silicio. Al igual que ocurre con los alcóxidos de boro se puede emplear prehidrólisis del alcóxido de silicio y bajas humedades relativas.

Cuando el objetivo es alcanzar una relativa resistencia a la oxidación a temperaturas de 1800°C y superiores la única solución sería emplear óxidos a pesar de los problemas de compatibilidad física y química con el sustrato. Para seleccionar el óxido adecuado hay que considerar su punto de fusión, presión de vapor y coeficiente de dilatación. La zircona (ZrO_2), hafnia (HfO_2), itria (Y_2O_3) y alúmina (Al_2O_3) poseen la suficiente estabilidad térmica, pero su elevado coeficiente de dilatación provocaría el agrietamiento del recubrimiento durante los ciclos térmicos. Por otro lado, y de forma esporádica, se han probado capas de iridio para proteger grafito durante periodos de tiempo cortos a 2000 - 2100°C . El iridio funde a 2440°C , tiene baja permeabilidad al oxígeno hasta 2100°C y no reacciona con el carbono por debajo de 2280°C . Los problemas asociados a su empleo son su baja resistencia a la erosión y su elevado coeficiente de expansión térmica. Estos problemas podrían ser minimizados combinando la capa de iridio con una capa externa de un óxido refractario con mejores propiedades contra la erosión, y otra interna de carburo por debajo de la de iridio que mejorase el problema de la adhesión. A pesar de estas prometedoras perspectivas nunca se ha desarrollado de forma extensa su estudio y aplicación debido en gran parte a los elevados costos y a su limitada disponibilidad (15,74).

5.- INFILTRACIÓN DE LA POROSIDAD RESIDUAL

La fabricación de materiales compuestos habitualmente conduce a una elevada porosidad residual. En el caso de fibra continua el grado de porosidad es especialmente alto, ya que la formación de la matriz se desarrolla sobre la preforma de fibras fabricada previamente y gran cantidad de espacios entre fibras no es alcanzado por los compuestos precursores de la matriz. Además de esta porosidad, aparecen fisuras longitudinales debido a la diferencia entre los coeficientes de dilatación térmica de la matriz y de la fibra reforzante. La infiltración consiste en la ocupación de la porosidad residual con fluidos (líquidos y gases), precursores de compuestos compatibles mecánica y químicamente con los que forman el sustrato. El sistema sólo permite mejorar ligeramente la resistencia a la oxidación si se utiliza sólo. Sin embargo, complementa a la perfección los sistemas de protección multicapa, debido a que:

- Limita la cantidad de aire residual en el interior del sustrato.
- Reduce la velocidad de oxidación interna del material, ya

que cuando el oxígeno consigue salvar las diferentes barreras de la multicapa exterior y llegar al sustrato se encuentra con menor número de fisuras internas vacías retardando la oxidación del material.

c) Mejora las propiedades mecánicas del material, aunque siempre en función del tipo de unión que se genere en la intercara material infiltrado-sustrato.

Existen diferentes métodos de infiltración: infiltración con materiales fundidos a alta temperatura, con sales fundidas, infiltración química en fase vapor, infiltración con soluciones sol-gel y con otras soluciones orgánicas precursoras de materiales refractarios. El proceso de infiltración puede estar asistido con objeto de mejorar la eficacia del proceso. Entre las diferentes posibilidades está la aplicación de vacío previo con el objeto de facilitar la salida del aire ocluido en la porosidad, el empleo de presión exterior con otro fluido, la posible reactividad del fluido infiltrante con el sustrato para originar un tercer material y el uso de tratamientos térmicos, ya sea entre series de infiltración o durante el mismo proceso de infiltración.

De entre todos los sistemas de infiltración, la infiltración química en fase vapor es la que permite acceder en mayor medida a la porosidad de menor tamaño. La técnica consiste en la infiltración de gases a una temperatura y presión determinadas que reaccionan entre sí o con el sustrato originando el compuesto buscado. La porosidad residual remanente mínima que se obtiene empleando esta técnica es del 6% en las mejores condiciones de ensayo (21,75-80). En general, la reducción de porosidad reduce la velocidad de oxidación y de corrosión frente a diferentes productos. Por ejemplo, el B_4C infiltrado en matrices porosas de SiC incrementa su resistencia a la corrosión al sumergir las muestras en fundición de hierro a 1500°C (81). El BN infiltrado a partir de la mezcla gaseosa $\text{BF}_3\text{-NH}_3$ mejora la resistencia a la oxidación de los sustratos carbonáceos entre 900 y 1100°C . Este comportamiento es debido a la oxidación del BN a B_2O_3 que en este intervalo de temperatura es un vidrio con viscosidad suficientemente baja como para fluir y taponar la porosidad residual, retardando el paso del oxígeno hacia el interior del sustrato (82).

La infiltración con mezclas de óxidos fundidos que originan vidrios de silicatos alcalinos después de un tratamiento térmico es un método empleado como complemento de los recubrimientos exteriores en la protección contra la oxidación de materiales compuestos C/SiC y SiC/SiC. La temperatura del tratamiento térmico posterior supera ligeramente el punto de reblandecimiento del vidrio con el fin de obtener suficiente fluidez y poder recubrir el mayor porcentaje de porosidad abierta. En el caso concreto de materiales compuestos de matriz de SiC reforzada con fibra continua de carbono, la infiltración con vidrios de silicatos alcalinos reduce la pérdida de peso del 10% a menos del 1% en ensayos compuestos por tres ciclos térmicos de 20 minutos a 1550°C . Al sustituir los silicatos alcalinos por $\text{Na}(\text{PO}_3)_n$ se obtienen mejoras en la resistencia contra la oxidación a 600°C . La desventaja de los compuestos de fósforo es su baja estabilidad a mayores temperaturas (20).

El método sol-gel es una alternativa en la producción de matrices por infiltración debido a que en este método se emplean habitualmente precursores orgánicos líquidos. En este caso, la infiltración se realiza a temperatura ambiente y posteriormente se lleva a cabo un tratamiento térmico a temperaturas medias para obtener el enlace cerámico o vítreo. La infiltración de materiales carbonáceos con soluciones de tetraetilortosilicato (TEOS) para obtener vidrio de sílice origina importantes mejoras en la resistencia contra la oxidación. Éstas pueden ser combinadas con una infiltración final con silicatos alcalinos

para crear una capa muy delgada que recubre toda la muestra y taponan las entradas de los poros. Los silicatos alcalinos pueden también incorporar borato sódico que origina vidrios de borosilicato (22,83). La aplicación de presión isostática permite incrementar considerablemente la eficacia del proceso al aumentar la accesibilidad de la porosidad, reducir el efecto de la viscosidad de la solución y disminuir el tiempo invertido en cada infiltración. Al evaluar la influencia de la SiO_2 infiltrada sobre la resistencia a la oxidación del material compuesto C/SiC se observa que aparece una reducción de la velocidad de oxidación de la fibra de carbono a baja temperatura. Aunque la reducción en la pérdida de peso final es muy limitada hay que destacar que ésta se centra en el intervalo de bajas temperaturas, justo en la zona donde los recubrimientos cerámicos ofrecen menos protección como consecuencia de la presencia de fisuras abiertas. Un ejemplo práctico es la combinación de la infiltración de sustratos de C/SiC con SiO_2 y el recubrimiento multicapa formado por SiC, SiB_6 , B_4C y MoSi_2 , donde se observa una reducción en la pérdida de peso final del 2.2% al 0.9% en ensayos cíclicos entre 400 y 1550°C gracias a la infiltración previa. Esta mejora tiene una gran importancia desde el punto de vista de las propiedades mecánicas, ya que la pérdida de peso afecta casi exclusivamente a la fibra de carbono que es la que proporciona mayoritariamente las elevadas prestaciones del material (84,85). El rendimiento en el proceso de infiltración con TEOS puede ser mejorado si el sol lleva partículas de sílice en suspensión. La desventaja asociada en este caso es una menor accesibilidad a la porosidad de menor diámetro, por lo que las partículas de sílice deben ser lo más pequeñas posibles preferentemente por debajo de 1 μm (86,87).

La sílice ofrece una protección reducida por debajo de 1000°C debido a su elevada viscosidad en este intervalo de temperaturas que le impide sellar por completo la porosidad abierta. En estas circunstancias, los vidrios de silicoborato infiltrados a partir de soluciones sol-gel pueden mejorar la resistencia a la oxidación de los sustratos carbonáceos a bajas temperaturas. El difenilborosilano permite disponer de diferentes relaciones Si/B que modifican las propiedades mecánicas y antioxidativas del material compuesto: al aumentar el porcentaje de silicio mejoran las propiedades mecánicas del material pero se reduce la resistencia contra la oxidación a bajas temperaturas, debido a que la proporción de B_2O_3 generado es menor. En un análisis termogravimétrico hasta 1000°C en aire se muestra que el porcentaje de fibra de carbono remanente después del ensayo fue de 15, 38 y 50%, para relaciones Si/B de 3/1, 3/2 y 3/3, respectivamente (6,88). Para protección a temperaturas aún menores puede emplearse óxido de boro puro (2). En ensayos cíclicos entre 650 y 1000°C el óxido de boro mostró su capacidad protectora adaptándose perfectamente a los choques térmicos y evitando la pérdida de masa. Todos estos ensayos muestran claramente que aunque la infiltración no proporciona por sí sola una importante resistencia contra la oxidación puede complementar las características antioxidantes de las capas exteriores.

6.- CONCLUSIONES

El material compuesto C/SiC tiene muchas posibilidades de aplicación como material estructural de alta temperatura, sin embargo la elevada reactividad del carbono con el oxígeno limita considerablemente este potencial. La solución pasa por el empleo de sistemas de protección antioxidante que reduzcan la velocidad de oxidación. Los inhibidores la reducen

mediante la obstrucción de los puntos activos de la fibra de carbono, sin embargo la protección se limita sólo a temperaturas de hasta 850°C. Otra posibilidad es la modificación superficial del material compuesto mediante la reacción del carbono con diferentes elementos para producir una capa superficial de carburo. Tampoco este sistema proporciona grandes mejoras y únicamente es útil a temperaturas relativamente bajas. El sistema protector con mejores resultados es el formado por multicapas, ya que permite combinar capas con diferentes composiciones y espesores con el fin de abordar los problemas de oxidación en cada intervalo de temperatura. La capa más próxima al sustrato (capa interna) está basada en SiC por su inherente compatibilidad con el sustrato. El reducido y anisotrópico coeficiente de dilatación térmica del sustrato provoca una extensa red de microfisuras en la capa haciendo necesaria la presencia de otras capas adicionales para complementar a la de SiC. En este sentido, la presencia de capas funcionales que originen vidrios que fluyan y sellen estas fisuras es fundamental, especialmente cuando el material debe trabajar en un amplio intervalo de temperaturas. Estas capas funcionales están basadas en SiO_2 y/o B_2O_3 cuya composición final depende de la temperatura de trabajo. Para completar el sistema protector multicapa es necesaria una capa externa que proteja a todo el material contra la erosión y sirva de primera barrera contra la oxidación. En este caso, las variables determinantes son la estabilidad térmica y el coeficiente de dilatación térmica, factores que limitan enormemente las posibilidades. Entre éstas se encuentran la mullita, AlN, Si_3N_4 , SiC, silicatos de tierras raras, SiO_2 , aunque todos tienen diferentes problemas asociados a factores como baja estabilidad a temperaturas muy elevadas, estructuras cristalinas anisotrópicas, reducida resistencia a la erosión, etc. La infiltración del sustrato base con fluidos precursores de compuestos resistentes a la oxidación no es por sí mismo un sistema de protección contra la oxidación pero complementa de manera eficaz las propiedades antioxidantes de los recubrimientos. La función del material infiltrado es reducir los caminos de acceso del oxígeno hacia la fibra de carbono, lo que es especialmente interesante a bajas temperaturas cuando las fisuras de las capas cerámicas están más abiertas y la protección que ofrecen es reducida. En general, se pueden obtener sistemas de protección contra la oxidación de materiales compuestos C/SiC que aseguren una protección duradera. Sin embargo, su aplicabilidad en condiciones de trabajo muy severas (intervalos de temperatura entre la ambiente y 1600°C asociados a continuos choques térmicos) está todavía limitada. A pesar de esta situación, las excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura de este material compuesto le ha llevado a ser utilizado en piezas muy comprometidas de los nuevos prototipos de transbordadores espaciales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UE la financiación parcial de este trabajo a través del proyecto Brite EuRam II, n° BE-7059.

BIBLIOGRAFÍA

1. G. Savage. "Laboratory scale production and evaluation of carbon-carbon", 227-276 en Carbon-carbon composites, Chapman & Hall (Londres) (1993)
2. D. W. McKee. "Borate Treatment of Carbon Fibers and Carbon/Carbon Composites for Improved Oxidation Resistance". Carbon, 24 737-741 (1986)
3. T. D. Nixon, J. D. Cawley. "Oxidation Inhibition Mechanisms in Coated

- Carbon-Carbon Composites". *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** 703-708 (1992)
4. P. Ehrburger, P. Baranne, J. Lahaye. "Inhibition of the Oxidation of Carbon-Carbon Composite by Boron Oxide". *Carbon*, **24** 495-499 (1986)
 5. J. K. Mun, C. O. Park, B. I. Yoon, K. S. Kim, H. J. Joo. "A Study of the Effects of Various Inhibitors in C/C Composites". *J. Mat. Sc.*, **30** 1529-1534 (1995)
 6. I. Jawed, D. C. Nagle. "Oxidation Protection in Carbon-Carbon Composites". *Mat. Res. Bull.*, **21** 1391-1395 (1986)
 7. A. Yamaguchi, S. Zhang, J. Yu. "Effect of Refractory Oxides on the Oxidation of Graphite and Amorphous Carbon". *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** 2509-2511 (1996)
 8. D. W. McKee. "Oxidation Behavior and Protection of Carbon/Carbon Composites". *Carbon*, **25** 551-557 (1987)
 9. G. V. Samsonov, A. P. Epik. "Coatings of high-temperature materials", 7-116 en *Coating of high-temperature materials*, Plenum Press (Nueva York) (1966)
 10. F. L. Matthews, R. D. Rawlings. "Ceramic matrix composites", 118-167 en *Composite materials: engineering and science*, Chapman & Hall (Londres) (1994)
 11. A. Atkinson. "Generation and relief of stress in ceramic films", 1-14 en *Ceramic Films and Coatings*, The Institute of Materials (Sheffield, GB) (1995)
 12. S. Sakka. "Preparation and Properties of Sol-Gel Coating Films". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **2** 451-455 (1994)
 13. Y. Yin, J. G. P. Binner, T. E. Cross, S. J. Marshall. "The Oxidation Behaviour of Carbon Fibres". *J. Mat. Sc.*, **29** 2250-2254 (1994)
 14. J. D. Cawley, A. J. Eckel, W. H. Glime. "Interphase Carbon Films in Ceramic Matrix Composites: Oxidation Behaviour", 15-30 en *Ceramic Films and Coatings*, The Institute of Materials (Sheffield, GB) (1995)
 15. G. Savage. "Oxidation and oxidation protection", 193-226 en *Carbon-carbon composites*, Chapman & Hall (Londres) (1993)
 16. M. E. Westwood, J. D. Webster, R. J. Day, F. H. Hayes, R. Taylor. "Review Oxidation Protection for Carbon Fibre Composites". *J. Mat. Sc.*, **31** 1389-1397 (1996)
 17. A. Derre, M. Ducarroir, F. Teyssandier. "Reflexions sur des Possibilites D'amélioration de la Resistance a L'oxydation des Materiaux Carbones". *Rev. Int. Hautes T. Re.*, **29** 11-35 (1994)
 18. S. M. Gee, J. A. Little. "Oxidation Behaviour and Protection of Carbon/Carbon Composites". *J. Mat. Sc.*, **26** 1093-1100 (1991)
 19. T. M. Wu. "Comment on "Oxidation Behaviour and Protection of Carbon/Carbon Composites"". *J. Mat. Sc. Lett.*, **11** 1005 (1992)
 20. J. C. Cavalier, A. Nale. "Procédé pour la Protection Antioxydation de Produits en Matériau Composite contenant du Carbone, et Produits obtenus par le Procédé". EP Patent 0375537-A1 (1990)
 21. Y. W. Kim, J. G. Lee, M. S. Kim, J. H. Park. "Effect of Multilayer Coating on Mechanical Properties of Nicalon-Fibre-Reinforced Silicon Carbide Composites". *J. Mat. Sc.*, **31** 335-338 (1996)
 22. G. Rousseau, N. Pastureau. "Matériau Composite a Matrice et Fibres de Renforcement Carbonees et son Procédé de Fabrication". FR Demande 2611198-A1 (1988)
 23. 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. Sc.*, **29** 6212-6220 (1994)
 24. H. Tawil, X. Bernard, J. C. Cavalier. "Process for Protecting Products made of Composite Material containing Carbon Against Oxidation, and Products obtained by said Process". Patente WO 93/13033 (1992)
 25. T. T. Lin, M. H. Hon. "The Growth Characteristics of Chemical Vapour-Deposited b-SiC on a Graphite Substrate by the $\text{SiCl}_4/\text{C}_3\text{H}_8/\text{H}_2$ System". *J. Mat. Sc.*, **30** 2675-2681 (1995)
 26. P. Colombo, T. E. Paulson, C. G. Pantano. "Atmosphere Effects in the Processing of Silicon Carbide and Silicon Oxycarbide Thin Films and Coatings". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **2** 601-604 (1994)
 27. V. Raman, O. P. Bahl, U. Dhawan. "Synthesis of Silicon Carbide through the Sol-Gel Process from different Precursors". *J. Mat. Sc.*, **30** 2686-2693 (1995)
 28. G. D. Soraru. "Silicon Oxycarbide Glasses from Gels". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **2** 843-848 (1994)
 29. M. Nagamori, J. A. Boivin, A. Claveau. "Thermodynamic Stability of Silicon Oxycarbide $\text{Si}_2\text{C}_6\text{O}_2$ (Nicalon)". *J. Mat. Sc.*, **30** 5449-5456 (1995)
 30. K. Bundschuh, M. Schutze, C. Muller, P. Greil, W. Heider. "Selection of Materials for Use at Temperatures above 1500°C in Oxidizing Atmospheres". *Key Eng. Mat.*, **132-136** 1564-1567 (1997)
 31. K. Kawai, T. Igarashi. "Carbon Fiber-Reinforced Composite Material". EP Patent 0 435 039 A1 (1990)
 32. B. Capdepuy. "Les Composites C/C Proteges: Matériaux Structuraux de L'avenir". *L'industrie Céramique*, **845** 20-21 (1990)
 33. J. Schlichting. "Oxygen Transport through Glass Layers formed by a Gel Process". *J. Non-Crys. Sol.*, **63** 173-181 (1984)
 34. J. Schlichting, S. Neumann. "GeO₂/SiO₂-Glasses from Gels to Increase the Oxidation Resistance of Porous Silicon containing Ceramics". *J. Non-Crys. Sol.*, **48** 185-194 (1982)
 35. G. Brusatin, M. Guglielmi, A. Martucci. "GeO₂-based Sol-Gel Films". *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** 3139-3144 (1997)
 36. A. L. Yurkov, B. I. Polyak. "Contact Phenomena and Interactions in the system SiC-SiO₂-R_xO_y in Condensed Matter. Part II: Interactions between Silicon Carbide and Silicate Glasses at Elevated Temperatures". *J. Mat. Sc.*, **31** 2729-2733 (1996)
 37. I. Ogawa, K. Kobayashi, S. Nishikawa. "Oxidation Resistance of Carbon-Ceramics Composite Materials sintered from Ground Powder Mixtures of Raw Coke and Ceramics". *J. Mat. Sc.*, **23** 1363-1367 (1988)
 38. P. D. Williams, Y. B. Huang. "Colloidal Processing and Casting of B₄C/Al Greenware". *Ceramic Powder Science III, Ceramic Transaction Vol. 12*, Am. Ceram. Soc. 461-469 (1990)
 39. J. D. Webster, F. H. Hayes, R. Taylor. "Thermodynamic Modelling and Experimental Studies in the Design of Integrated Oxidation Protection Systems for Ceramic Matrix Composites". *Key Eng. Mat.*, **127-131** 1225-1232 (1997)
 40. J. D. Webster, F. H. Hayes, R. Taylor, K. Rebstock, W. D. Vogel. "The Use of Theoretical Modelling in the Design of Integrated Oxidation Protection Systems for Ceramic Matrix Composites: Thermodynamic Calculations". *High Tem. High Pr.*, **27-28** (1995/1996)
 41. I. Ogawa, T. Yamamoto. "Effects of Additions of ZrC and ZrB₂ on Oxidation Resistance of C/SiC/B₄C Composites". *J. Mat. Sc. Lett.*, **11** 296-298 (1992)
 42. G. A. Kravetskiy, V. I. Kostikov, A. V. Demin, V. V. Rodionova. "Antioxidative protective coatings for carbon materials". 267-173 en *High-Temperature Ceramic-Matrix Composites II*
 43. C. Courtois, J. Desmaison, H. Tawil. "Protection against Oxidation of C/SiC Composites by Chemical Vapour Deposition of Titanium Diboride: Deposition Kinetics and Oxidation Behaviour of Films prepared from TiCl₄/BCl₃/H₂ Mixtures". *J. Phys. IV*, **C2** 657-664 (1991)
 44. M. E. Westwood, R. J. Day, R. Taylor. "The Use of Finite Element Analysis in the Design of Integrated Oxidation Protection Systems for Ceramic Matrix Composites". *Key Eng. Mat.*, **127-131** 1233-1240 (1997)
 45. N. Pellegri, O. Sanctis, A. Durán. "Obtention and Microstructure Study of Silicoborate Coatings produced by Sol-Gel". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **1-3** 519-523 (1994)
 46. N. Tohge, T. Minami. "Preparation of B₂O₃-SiO₂ and MO-B₂O₃-SiO₂ (M=Zn, Mg) Glass Films by the Sol-Gel Method". *J. Non-Crys. Sol.*, **112** 432-436 (1989)
 47. L. J. Vore, N. R. Osborne. "Glasses and Multi-component Sol-Gels for Use as High-Temperature Protective Coatings". *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180** 473-479 (1990)
 48. L. Vandenbulcke, S. Goujard, H. Tawil, J. C. Cavalier. "Procédé pour la Protection Antioxydation dun Matériau Composite contenant du Carbone, et Matériau ainsi Protege". EP Patent 0486347-A1 (1992)
 49. C. Fernandez-Lorenzo, L. Esquivias, P. Barboux, J. Maquet, F. Taulelle. "Sol-Gel Synthesis of SiO₂-P₂O₅ Glasses". *J. Non-Crys. Sol.*, **176** 189-199 (1994)
 50. I. Strawbridge, P. F. James. "Thin silica films prepared by dip coating". *J. Non-Crys. Sol.*, **82** 366-372 (1986)
 51. I. Strawbridge, P. F. James. "The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping". *J. Non-Crys. Sol.*, **86** 381-393 (1986)
 52. C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler, B. D. Macraith. "Characterization of sol-gel derived silica films". *J. Non-Crys. Sol.*, **194** 72-77 (1996)
 53. M. Guglielmi, S. Zenezini. "The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping". *J. Non-Crys. Sol.*, **121** 303-309 (1990)
 54. B. K. Coltrain, L. W. Kelts, N. J. Armstrong, J. M. Salva. "Silicon Tetraacetate as a Sol-Gel Precursor". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **3** 83-90 (1994)
 55. S. Sakka. "The Current State of Sol-Gel Technology". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **3** 69-81 (1994)
 56. P. Innocenzi, M. O. Abdurashid, M. Guglielmi. "Structure and Properties of Sol-Gel Coatings from Methyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane". *J. Sol-Gel Sc. Tech.*, **3** 47-55 (1994)
 57. J. Oh, H. Imai, H. Hirashima, K. Tsukuma. "Deposition Process and Property of Silica Films containing Organic Groups from Aqueous Solution of Alkoxides". *J. Mater. Res.*, **12** 1008-1016 (1997)
 58. M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt. "Sol-gel derived Thick Coatings and their Thermomechanical and Optical Properties". *SPIE*, **1758** 125-134 (1992)
 59. H. Schmidt. "Sol-Gel Nanocomposites as Functional Optical Materials". *SPIE*, **1758** 396-402 (1992)
 60. M. Aparicio, M. A. Villegas, A. Durán. "Protección antioxidante de materiales compuestos C/SiC mediante recubrimientos de sílice por sol-gel". *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, **36** 119-122 (1997)
 61. M. Aparicio, A. Durán. "Oxidation protection of C/SiC composites with silica and borosilicate sol-gel coatings". *Proceedings of the 5th ESG Conference Glass Science and Technology for 21st Century*, June 21-24 1999, Prague, Czech Republic. Special glasses and methods, glassceramics (C), Surface layers, treatment and properties, composites (C2) (1999)
 62. M. A. Villegas, M. Aparicio, A. Durán. "Thick sol-gel coatings based on

- B₂O₃-SiO₂ system". J. Non-Cryst. Sol., **218** 146-150 (1997)
63. K. N. Lee, N. S. Jacobson, R. A. Miller. "Refractory Oxide Coatings on SiC Ceramics". MRS Bulletin, **19** 35-38 (1994)
64. K. G. Nickel. "Corrosion of Non-Oxide Ceramics". Ceramics International, **23** 127-133 (1997)
65. C. H. Rüscher, H. Fritze, G. Borchardt, T. Witke, B. Schultrich. "Mullite Coatings on SiC and C/C-SiC Substrates Characterized by Infrared Spectroscopy". J. Am. Ceram. Soc., **80** 3225-3228 (1997)
66. O. Yamamoto, T. Sasamoto, T. Sogabe, M. Inagaki. "Oxidation Behaviour of Carbon Materials with a couple consisting of a SiC gradient and a Tantalum Oxide Film Coating". J. Mat. Sc. Lett., **17** 327-329 (1998)
67. A. L. Brown, M. G. Norton. "Oxidation Kinetics of AlN Powder". J. Mat. Sc. Lett., **17** 1519-1522 (1998)
68. Y. Ogura, M. Kondo, T. Morimoto. "Y₂SiO₅ as Oxidation Resistant Coating for C/C Composites". Proc. Tenth Int. Conf. Comp. Mat. Whistler, Vol. IV (British Columbia, Canada) 767-774 (1995)
69. M. Aparicio, R. Moreno, A. Durán. "Colloidal stability and sintering of yttria-silica and yttria-silica-alumina aqueous suspensions". J. Eur. Ceram. Soc., **19** 1717-1724 (1999)
70. J. D. Webster, M. E. Westwood, F. H. Hayes, R. J. Day, R. Taylor, A. Durán, M. Aparicio, K. Rebstock, W. D. Vogel. "Oxidation protection coatings for C/SiC based on yttrium silicate". J. Eur. Ceram. Soc., **18** 2345-2350 (1998)
71. M. Aparicio, A. Durán. "Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon-silicon carbide composites". J. Am. Ceram. Soc., **83** [6] 1351-1355 (2000)
72. M. Aparicio, A. Durán. "Protección contra la oxidación de materiales compuestos SiC(C/SiC) mediante la combinación de recubrimientos de silicatos de itrio y sílice". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. (en proceso de publicación)
73. D. B. Gundel, P. J. Taylor, F. E. Wawner. "Fabrication of Thin Oxide Coatings on Ceramic Fibres by a Sol-Gel Technique". J. Mat. Sc., **29** 1795-1800 (1994)
74. H. Ibegazene, S. Alperine, C. Diot. "Yttria-Stabilized Hafnia-Zirconia Thermal Barrier Coatings: the influence of Hafnia addition on TBC Structure and High-Temperature Behaviour". J. Mat. Sc., **30** 938-951 (1995)
75. K. Sugiyama, Y. Kazutoshi. "Pressure Pulsed Chemical Vapour Infiltration of SiC to Two-Dimensional-Tyranno/SiC-C preforms". J. Mat. Sc., **30** 5125-5129 (1995)
76. K. Sugiyama, E. Yamamoto. "Reinforcement and Antioxidizing of Porous Carbon by Pulse CVI of SiC". J. Mat. Sc., **24** 3756-3762 (1989)
77. W. J. Lackey, S. Vaidyaraman, K. L. More. "Laminated C-SiC Matrix Composites produced by CVI". J. Am. Ceram. Soc., **80** 113-116 (1997)
78. H. Araki, T. Noda, F. Abe, H. Suzuki. "Interfacial Structural of Chemical Vapour Infiltration Carbon Fibre/SiC Ccomposite". J. Mat. Sc. Lett., **11** 1582-1584 (1992)
79. K. Sugiyama, T. Kishida. "Pressure-Pulsed Chemical Vapour Infiltration of SiC to Porous Carbon from a Gas System SiCl₄-CH₄-H₂". J. Mat. Sc., **31** 3661-3665 (1996)
80. H. C. Chang, T. F. Morse, B. W. Sheldon. "Minimizing Infiltration Times during Isothermal Chemical Vapour Infiltration with Methyltrichlorosilane". J. Am. Ceram. Soc., **80** 1805-1811 (1997)
81. N. K. Reddy, V. N. Mulay, M. A. Jaleel. "Corrosion Behaviour of Infiltrated Reaction Sintered Silicon Carbide". J. Mat. Sc. Lett., **13** 1516-1517 (1994)
82. H. Hannache, J. M. Quenisset, R. Naslain, L. Heraud. "Composite Materials made from a Porous 2D-Carbon-Carbon Preform densified with Boron Nitride by Chemical Vapour Infiltration". J. Mat. Sc., **19** 202-212 (1984)
83. D. M. Shuford. "Enhancement Coating and Process for Carbonaceous Substrates". U. S. Patent 4,471,023 (1984)
84. M. Aparicio, A. Durán. "Infiltration of C/SiC composites with silica sol-gel solutions: Part I. Infiltration by dipping". J. Mater. Res., **14** [11] 4230-4238 (1999)
85. M. Aparicio, A. Durán. "Infiltration of C/SiC composites with silica sol-gel solutions: Part II. Infiltration under isostatic pressure and oxidation resistance". J. Mater. Res., **14** [11] 4239-4245 (1999)
86. H. K. Liu. "Investigation on the Pressure Infiltration of Sol-Gel Processed Textile Ceramic Matrix Composites". J. Mat. Sc., **31** 5093-5099 (1996)
87. J. Wu, F. R. Jones, P. F. James. "Continuous Fibre Reinforced Mullite Matrix Composites by Sol-Gel Processing. Part I Fabrication and Microstructures". J. Mat. Sc., **32** 3361-3368 (1997)
88. S. Hoshii, A. Kojima, S. Otani. "Mechanical Properties and Oxidation Resistivity of Carbon Fiber/Ceramic Composites prepared from Borosiloxane". J. Mater. Res., **11** 2536-2540 (1996)

Recibido: 02.08.99
Aceptado: 08.08.00



EC⁰¹
BCN



Dep. Física Aplicada
Universidad Politécnica
de Cataluña



Instituto de Ciencia de
Materiales Barcelona,
CSIC



Sección
Electrocerámica
Sociedad Española de
Cerámica y Vidrio

V reunión

Electrocerámica

31 de Mayo y 1 de Junio de 2001
BARCELONA. Campus Norte- U.P.C.

Silvia Soriano
Departamento de Física Aplicada
Campus Norte, Edificio B4, U.P.C.
c/ Jordi Girona 1,3; 08034 Barcelona
Tf: 93 401 68 02 Fax: 93 401 60 90
<http://www-fa.upc.es/ecbcn1>