

Protección contra la oxidación de materiales compuestos SiC(C/SiC) mediante la combinación de recubrimientos de silicatos de itrio y sílice

M. APARICIO, A. DURÁN

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

El principal inconveniente para la utilización de los materiales compuestos C/SiC en aplicaciones estructurales de alta temperatura es la elevada velocidad de oxidación de la fibra de carbono por encima de 450°C (1). Por esta razón, es necesario el desarrollo de recubrimientos capaces de proteger de la oxidación a estos materiales durante periodos prolongados a temperaturas de hasta 1600°C. Habitualmente, los recubrimientos están formados por multicapas con características antioxidantes complementarias. El objetivo de este trabajo ha sido el desarrollo de un recubrimiento multicapa formado por una capa interior de SiC, una intermedia de silicatos de itrio: $Y_2Si_2O_7$ y Y_2SiO_5 , y una exterior de SiO_2 . En su procesamiento se han empleado diferentes técnicas: pulverizado con soluciones de policarbosilanos, inmersión en suspensiones coloidales y técnica sol-gel, respectivamente. Se ha analizado la influencia sobre la resistencia a la oxidación del material, y se ha realizado un estudio microestructural por MEB previo y posterior al ensayo de oxidación. La presencia de fisuras en la capa interior de SiC origina una resistencia a la oxidación muy reducida a baja temperatura. Solamente cuando el sustrato está protegido por la triple capa la reducción de la velocidad de oxidación es considerable y la pérdida de peso se reduce del 50%, cuando el sustrato está protegido por la capa de SiC, al 15% con la triple capa.

Palabras clave: SiC(C/SiC), silicatos de itrio, SiO_2 , recubrimientos, resistencia a la oxidación

Oxidation protection of SiC(C/SiC) composite material by combination of yttrium silicates and silica coatings

The factor which currently precludes the use of carbon fibre reinforced silicon carbide (C/SiC) in high temperature structural applications is the oxidation of carbon fibres at temperatures greater than 450°C (1). For this reason, it is necessary to develop coatings capable of protecting C/SiC components from oxidation for extended periods at 1600°C. Conventional coatings consist of multilayers of different materials with complementary antioxidant properties. The objective of this work was to develop a multilayer coating consisted by a bonding layer of SiC, an intermediate layer of yttrium silicates: $Y_2Si_2O_7$ and Y_2SiO_5 , and an external layer of SiO_2 . Different techniques have been used to prepare the layers: painting with polycarbosilane solutions, slip-coating and sol-gel, respectively. The behaviour against oxidation of coated composite material has been evaluated, and the samples before and after oxidation has been characterised by SEM. The cracking of SiC coating leads to a very low oxidation resistance at low temperatures. Only when the substrate is protected by the trilayer coating the reduction of the oxidation rate is considerable, and the weight loss is reduced from 50% (with a SiC coating) to 15%.

Key words: SiC(C/SiC), yttrium silicates, SiO_2 , coatings, oxidation resistance

1. INTRODUCCIÓN

Los avances en ingeniería aeronáutica y espacial plantean la necesidad de emplear materiales más ligeros y con mejores prestaciones mecánicas a temperaturas cada vez más elevadas. 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 (1-3).

Los materiales compuestos de matriz de SiC reforzada con fibra continua de carbono (C/SiC) forman parte de este exclusivo grupo de materiales estructurales de alta temperatura (4,5). Sus principales propiedades son: elevada resistencia a flexión y, al choque térmico, en un amplio rango de temperaturas que abarca desde los 25 °C hasta 1600°C. Además, su reducido peso específico posibilita su utilización en aplicaciones donde éste es una variable fundamental. Por estas razones, actualmente se está empleando en diferentes piezas de turbinas y transbordadores espaciales (6).

El principal problema que acompaña a los materiales compuestos C/SiC es la elevada velocidad de oxidación de la fibra de carbono a partir de 450°C. Con el fin de reducirla habitualmente se emplean recubrimientos de SiC debido a sus inmejorables propiedades dentro de este sistema: ya que es compatible químicamente con el carbono, tienen buenas propiedades mecánicas a alta temperatura y buena resistencia a la oxidación. A pesar de todo, el bajo coeficiente de dilatación térmica de la fibra de carbono produce la aparición de una red de pequeñas fisuras transversales en la capa de SiC. Por tanto, la cinética de oxidación dependerá de la morfología del microagrietamiento en función de la temperatura. En general, la anchura de las grietas se reduce linealmente al aumentar la temperatura hasta la anchura teórica cero, que se obtendría al alcanzar la temperatura de procesamiento de la capa. La mayor velocidad de oxidación de la fibra de carbono se desarrolla entre 600 y 1100°C aproximadamente, debido a que en este intervalo de temperatura se combinan varios factores adversos: la reactividad entre el carbono y el oxígeno es bas-

tante elevada, las fisuras de la capa de SiC permanecen abiertas y aún con un grosor considerable y la formación de sílice a partir del SiC, que sellaría parcialmente las fisuras, no es todavía muy favorable termodinámicamente (7,8).

Para complementar las características antioxidantes de las capas de SiC, pueden diseñarse sistemas multicapa con el fin de incrementar la estabilidad del material y el mantenimiento de sus propiedades mecánicas hasta 1600°C, incluyendo choques térmicos desde diferentes temperaturas. 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 actúan 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 actúan como "barrera" (SiC , Si_3N_4 , etc.). Un tercer grupo de capas está 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
- 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 viscoplastico ($\log \eta = 7-11$) para sellar grietas y absorber tensiones, y la reactividad química con las capas adyacentes (9-11).

En este trabajo se analiza la combinación de recubrimientos de silicatos de itrio y de sílice sobre sustratos de C/SiC recubiertos por una capa de SiC desde el punto de vista de las posibilidades de procesamiento y su influencia sobre la resistencia a la oxidación del material.

Los recubrimientos de silicatos de itrio ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Y_2SiO_5) poseen las características idóneas para complementar a la capa interior de SiC: su bajo módulo de Young, unido a su coeficiente de dilatación térmica, próximo al del SiC, auguran una elevada estabilidad para la multicapa y muy pequeñas tensiones residuales en la intercara $\text{SiC}/\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - Y_2SiO_5 . Además, su reducida velocidad de evaporación y bajo coeficiente de difusión de oxígeno completan un excelente grupo de características antioxidantes, asegurando la obtención de capas con una elevada estabilidad mecánica y térmica (12).

Las capas de sílice pura pueden trabajar como capas funcionales y capas "barrera". Por un lado aportan una magnífica protección antioxidante debido a que el coeficiente de difusión del oxígeno en el óxido de silicio es el menor de entre todos los óxidos refractarios. Schlichting (13) 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 conocida. Para temperaturas superiores, sólo contenidos del 10% de TiO_2 ó 10% de Al_2O_3 originan velocidades de difusión ligeramente inferiores. Por otro lado las capas de SiO_2 vítrea 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 $0.5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, podría originar problemas de compatibilidad mecánica con las capas adyacentes a baja temperatura cuando el espesor del recubrimiento de sílice supera los 10 μm .

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los sustratos base fueron fabricados por Daimler-Benz Aerospace (Dornier Research, Alemania). Se trata de materiales compuestos de matriz de SiC reforzada con fibra continua de carbono T 800 (C/SiC) en dos dimensiones; es decir, el material está formado por capas de fibras paralelas dentro de una misma capa y orientadas 90° respecto a las fibras de las capas colindantes. La técnica de fabricación se basa en la infiltración y pirólisis de soluciones de policarbosilanos (5). Además, este sustrato está protegido por una capa exterior de SiC de aproximadamente 50 μm de espesor obtenida a partir de suspensiones coloidales de policarbosilanos y polvo de SiC.

Los recubrimientos de silicatos de itrio se han preparado por inmersión y extracción a una velocidad de 27 cm/min en suspensiones acuosas coloidales de SiO_2 e Y_2O_3 en una relación molar 50:50. Los materiales de partida han sido: SiO_2 (Sigma, EEUU) con un tamaño de partícula de 2.5 μm , superficie específica de 5.5 m^2/g y 99% de pureza, y Y_2O_3 (Mandoval, Reino Unido) de 3.5 μm , 6.9 m^2/g de superficie específica y 99.9% de pureza. Las suspensiones optimizadas tienen un contenido en sólidos del 60% en peso y se han homogeneizado en un molino de bolas durante 4 horas. Se ha empleado un 2% en peso de un polielectrolito basado en ácido carbónico (Dolapix CE-64, Zshimmer-Schwarz, Alemania) para la estabilización de la suspensión a través de un mecanismo electrostático (14). La sinterización de los recubrimientos se ha realizado en atmósfera controlada para favorecer la formación del Y_2SiO_5 y $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, y para evitar la oxidación del sustrato SiC(C/SiC). Se ha empleado un horno eléctrico de cámara de refractario con resistencias de MoSi_2 en flujo de argón ($P_{\text{O}_2} = 10^{-4} \text{ atm}$) empleando un crisol de grafito con un lecho de reacción de SiC. El tratamiento térmico ha consistido en una rampa de calentamiento a 7 $^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1560°C, mantenimiento de esta temperatura durante 3 horas y enfriamiento no forzado en el interior del horno (15).

Los recubrimientos de sílice fueron depositados sobre los de silicatos de itrio obtenidos previamente. En este caso, se ha empleado la técnica sol-gel y el método de inmersión y extracción a velocidad controlada. Las soluciones se han preparado a partir de metiltrietoxisilano (MTES) y tetraetilortosilicato (TEOS) en una relación molar 60:40. Se ha empleado HCl 0.1 N como catalizador, una relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{MTES}+\text{TEOS} = 1.5$ y etanol como interfase para alcanzar una concentración de 200 g/l. Las soluciones se tuvieron en agitación con reflujo durante dos horas y fueron empleadas después de 30 minutos de reposo. Se ha empleado una velocidad fija de extracción de 27 cm/min. El tratamiento de consolidación del recubrimiento se realiza a 500°C durante 60 minutos en un horno eléctrico. Aunque el espesor de la capa simple es de 1.7 μm se ha empleado la deposición multicapa para obtener recubrimientos gruesos de 30 μm . Se ha seleccionado este espesor en base a estudios previos a pesar de que se originan fisuras al sobrepasar el espesor crítico multicapa (16).

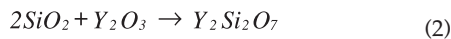
Se ha evaluado el espesor de los recubrimientos y su homogeneidad con un microscopio electrónico de barrido, modelo DSM-950 (ZEISS). La resistencia a la oxidación se ha estudiado a través de la pérdida de peso sufrida en un ensayo de oxidación por etapas y en aire, con sucesivos tratamientos térmicos 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. Finalmente se realizó un análisis microestructural de las muestras después del ensayo de oxidación

mediante microscopía electrónica de barrido y microanálisis por espectros de energías (MEE) con el fin de evaluar el grado de oxidación del material y las posibles reacciones entre los diferentes componentes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Preparación de los recubrimientos

El recubrimiento de silicatos de itrio resultante después del tratamiento de sinterización a 1560°C en atmósfera controlada tiene un espesor aproximado de 250 µm. Tiene una composición aproximada de 70% en peso de $Y_2Si_2O_7$ y 30% en peso de Y_2SiO_5 como consecuencia de la oxidación parcial del lecho de SiC y el enriquecimiento en SiO_2 del recubrimiento, dando lugar a ambos tipos de silicatos de itrio a través de las reacciones (15):



Al preparar la capa de sílice sobre la de silicatos de itrio se aprecia una elevada adherencia y un total recubrimiento de la muestra gracias a la alta mojabilidad de las soluciones sol-gel de base alcohólica. No se observaron reacciones entre ambas capas después de los sucesivos tratamientos térmicos a 500°C que necesita cada capa simple de SiO_2 .

La Figura 1 muestra una imagen transversal de microscopía electrónica de barrido de la muestra recubierta. De izquierda a derecha se observa el sustrato base de C/SiC, la capa interior de SiC, la de silicatos de itrio y la exterior de SiO_2 . La gruesa capa de silicatos de itrio muestra una elevada porosidad debido a un insuficiente proceso de densificación. En trabajos previos (15,17) se mostró que esta circunstancia origina que la mejora en la resistencia a la oxidación del material sea sólo moderada, cuando las expectativas creadas en torno a este tipo de recubrimiento indicaban un mayor grado de protección antioxidante. Para alcanzar mayores densidades habría que emplear temperaturas de sinterización más elevadas con el consiguiente problema de estabilidad del sustrato SiC(C/SiC) u otros métodos de deposición que no afectasen de manera considerable al mismo, como la evaporación asistida por plasma.

Al aumentar la magnificación para observar con detalle la capa de sílice (Figura 2) se confirma la limitada densificación de la capa de silicatos de itrio. La capa de SiO_2 , de aspecto vídrio y muy densificada, tiene un espesor aproximado de 30 µm. Aparece fisurada, ya que se ha sobrepasado el espesor crítico multicapa fijado en 6 µm (16).

3.2. Resistencia a la oxidación

En la Figura 3 se comparan los resultados del ensayo de oxidación por etapas de varias muestras protegidas con capas de SiC, silicatos de itrio y sílice. Cuando el sustrato está protegido únicamente por una capa de SiC se origina una fuerte pérdida de peso (50%) en los tratamientos a temperaturas inferiores a 750°C, lo que conduce a la oxidación total de la fibra de carbono. La presencia de fisuras transversales en la capa de SiC, abiertas a baja temperatura, facilitan enormemente el acceso del oxígeno al interior del material dando lugar a la elevada velocidad de oxidación observada (7,8).

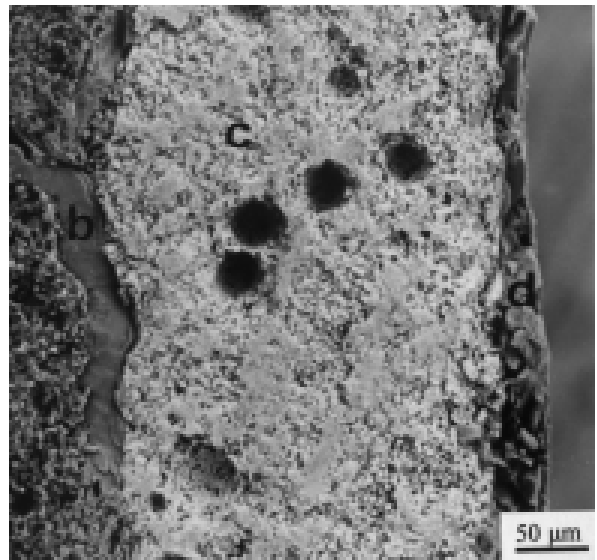


Fig. 1. Micrografía de un sustrato de C/SiC (a) con un recubrimiento triple formado por SiC (b), silicatos de itrio (c) y SiO_2 (d), antes del ensayo de oxidación

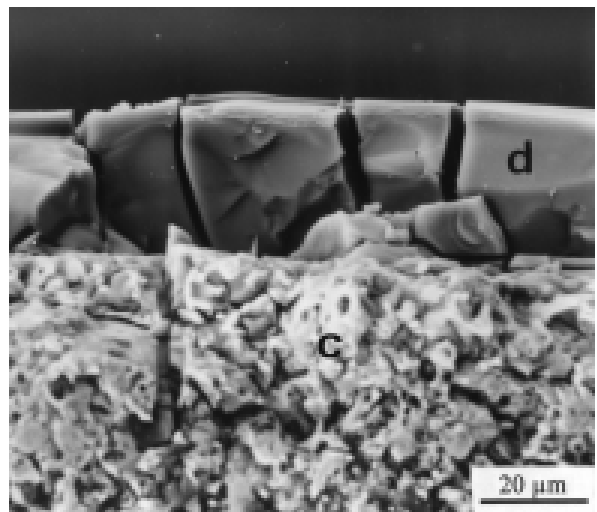


Fig. 2. Ampliación de la figura anterior donde se observa la capa exterior de SiO_2 (d) y parte de la capa intermedia de silicatos de itrio (c)

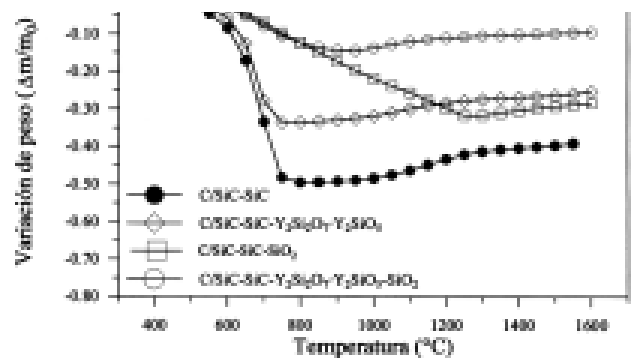


Fig. 3. Ensayo de oxidación por etapas de muestras de C/SiC recubiertas por diferentes combinaciones de capas de SiC, silicatos de itrio y SiO_2

La multicapa formada por SiC y silicatos de itrio mejora sólo ligeramente la protección contra la oxidación del sustrato de C/SiC por debajo de 750°C, donde aún muestra una considerable velocidad de oxidación. Al igual que en el caso anterior, este comportamiento es debido a la presencia de fisuras abiertas a baja temperatura que atraviesan ambas capas por las que penetra el oxígeno hasta el material compuesto, como consecuencia de la diferencia de coeficientes de dilatación térmica entre el sustrato y la multicapa. A partir de 750°C aparece una paulatina ganancia de peso debido a la oxidación del SiC.

Al combinar las tres capas, silicatos de itrio y sílice sobre SiC, se obtiene una considerable mejora en la resistencia contra la oxidación, reduciéndose la pérdida de peso desde el 35% al 15%. La causa está en la combinación de las características antioxidantes que proporciona cada capa. A baja temperatura, la sílice que se ha infiltrado por las fisuras de las capas de silicatos y de SiC durante el proceso de inmersión para la preparación de la capa de SiO₂ forma una barrera frente a la difusión de oxígeno. A medida que aumenta la temperatura, las fisuras de las capas cerámicas se van estrechando y la viscosidad del vidrio de sílice se va reduciendo de forma que se rellenan parcialmente las fisuras. Además, ambas capas protegen a la capa de SiC de su oxidación a alta temperatura. A pesar de la mejora alcanzada la pérdida de peso del 15% es aún muy elevada, ya que pérdidas superiores al 3% deterioran gravemente las propiedades mecánicas del material. La pérdida de peso se produce totalmente por debajo de 900°C, indicando la persistencia de fisuras abiertas a baja temperatura (Figura 4) y por tanto la necesidad de aplicar una capa funcional intermedia con una viscosidad adecuada para fluir y sellar fisuras entre 450 y 900°C, ya que el efecto de la SiO₂ como capa funcional es casi inexistente para temperaturas inferiores a 1100°C. Esta capa podría estar formada por vidrios de silicoborato que pueden ser depositados mediante la técnica sol-gel (18).

3.3. Estudio microestructural posterior al ensayo de oxidación

El análisis microestructural posterior al ensayo de oxidación confirmó el origen de la elevada velocidad de oxidación del sustrato protegido únicamente con la capa de SiC. En la Figura 5 puede observarse un corte transversal de una muestra protegida con una capa exterior de SiC. Se distingue con claridad una fisura que atraviesa la capa y penetra en el sustrato originando la oxidación total de la fibra de carbono, ya que los bastoncillos negros de la zona izquierda y los puntos también negros de la derecha son los huecos dejados por las fibras de carbono que corresponden a diferentes capas de fibras, las primeras orientadas en paralelo a la imagen y las segundas en perpendicular.

Al estudiar el caso del sustrato protegido por la multicapa SiC/silicatos de itrio/SiO₂ (Figura 6), se observa que la oxidación de las fibras de carbono sólo ha sido parcial y que se ha originado una importante reacción entre las capas de SiC y de silicatos de itrio. En la figura también se observa la capa de sílice (zona inferior) y a continuación una capa muy gruesa en la que no se distingue con claridad el límite entre la capa de SiC y la de silicatos de itrio debido a la total reacción entre ambas. La Figura 7 muestra un detalle de la anterior donde aparece la capa de SiO₂ (parte inferior) y el inicio de la capa de silicatos de itrio. No se aprecia una reacción considerable entre ambas capas.



Fig. 4. Micrografía de un sustrato de C/SiC protegido con el recubrimiento triple donde se observa una fisura transversal

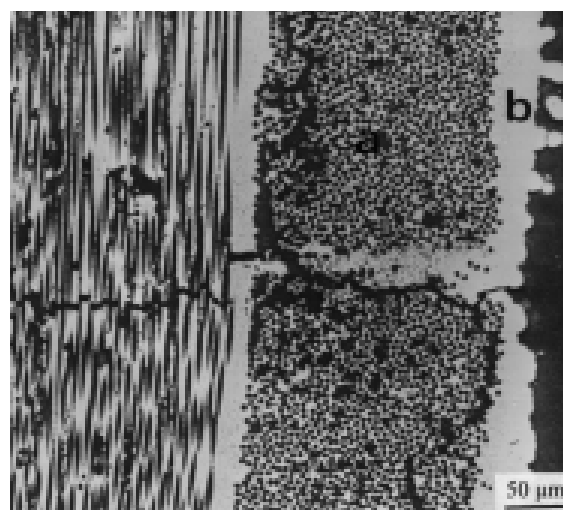


Fig. 5. Micrografía de un sustrato de C/SiC (a) con una capa de SiC (b) después del ensayo de oxidación donde se observa oxidación total debido a las fisuras

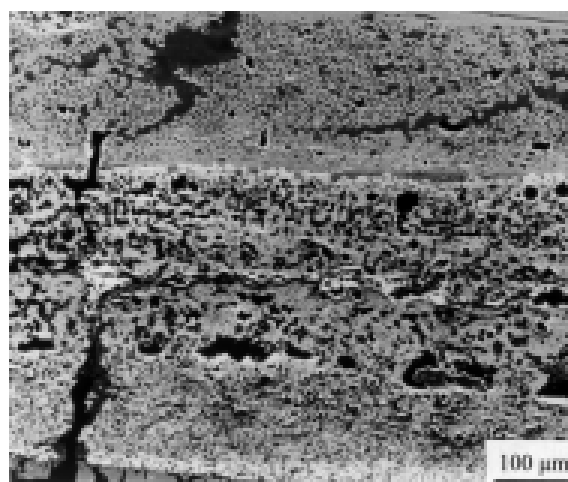


Fig. 6. Micrografía de un sustrato de C/SiC protegido con la capa triple después del ensayo de oxidación donde se observa fisuramiento y reacción

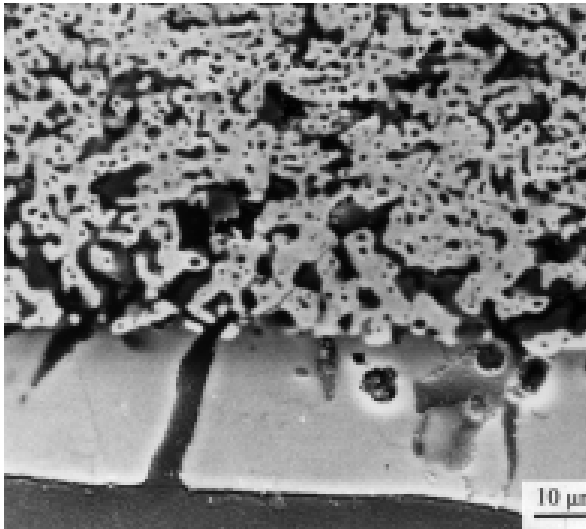


Fig. 7. Ampliación de la figura anterior donde se observa la capa de SiO₂ y parte de la capa de silicatos de itrio sin reacción aparente

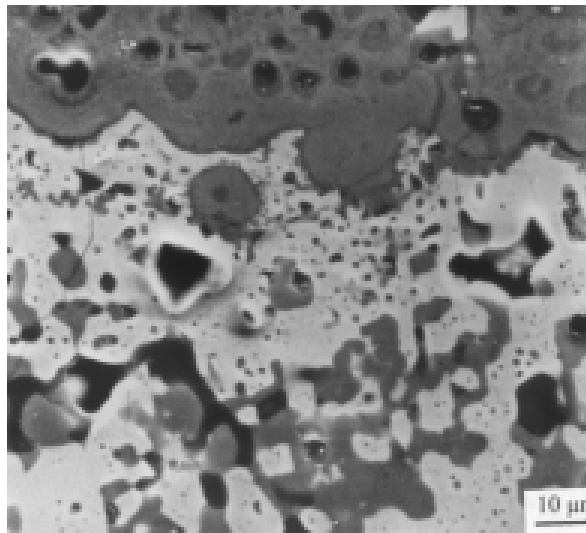


Fig. 8. Micrografía que muestra la zona de reacción producida en la capa de SiC durante el ensayo de oxidación

En la zona que correspondía originariamente a la que ocupaba la capa de SiC aparecen dos zonas de diferente coloración (Figura 8): la fase minoritaria no continua de color gris oscuro y la continua mayoritaria de color blanco. Al analizar ambas fases mediante microanálisis por dispersión de energías la fase gris oscura presenta una composición próxima a la SiO₂, sin duda como consecuencia de la reacción de la capa de SiC con el oxígeno que penetra por las fisuras. El resultado del microanálisis sobre la fase continua más clara muestra Si, C, O e Y debido a la composición original de la capa (SiC) y a la difusión de los elementos que forma la capa de silicatos de itrio. La elevada temperatura del tratamiento y la reactividad de elementos como el Si y C origina la alta difusividad observada entre las capas de SiC y de silicatos de itrio.

4. CONCLUSIONES

Se ha preparado un recubrimiento múltiple sobre sustratos de C/SiC formado por tres capas: SiC, silicatos de itrio: Y₂Si₂O₇ y Y₂SiO₅, y SiO₂. El presente trabajo analiza la compatibilidad de la capa de silicatos de itrio de 250 μm de espesor preparada a partir de suspensiones coloidales y de la capa de sílice de 30 μm de espesor preparada mediante la técnica sol-gel. La presencia de fisuras en la capa interior de SiC origina una resistencia a la oxidación muy reducida a baja temperatura. Solamente cuando el sustrato está protegido por la triple capa la reducción de la velocidad de oxidación es considerable y la pérdida de peso se reduce del 50%, cuando el sustrato está protegido por la capa de SiC, al 15% con la triple capa. El ensayo de oxidación por etapas y el análisis microestructural posterior al ensayo de oxidación confirma que las fisuras abiertas a baja temperatura son el origen de la elevada velocidad de oxidación por debajo de 900°C. Sería necesario la aplicación de capas funcionales eficaces a menor temperatura, ya que la de sílice sólo tiene una viscosidad adecuada a temperaturas superiores a 1100 °C.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UE la financiación parcial de este trabajo a través del proyecto Brite EuRam II, nº BE-7059. Asimismo, agradecen a Rodrigo Moreno su ayuda en el estudio previo de preparación de las suspensiones.

BIBLIOGRAFÍA

1. G. Savage. "Oxidation and oxidation protection", 193-226 en Carbon-carbon composites, Chapman & Hall (Londres) (1993)
2. M. Aparicio, A. Durán. "Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte I: estabilidad termodinámica y química". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, **39** [6] 687-698 (2000)
3. M. Aparicio, A. Durán. "Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte II: Sistemas de protección contra la oxidación". Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, **40** [1] 7-15 (2001)
4. P. Spriet, G. Habarou. "Applications of CMCs to Turbojet Engines: Overview of the SEP Experience". Key Eng. Mat., **127-131** 1267-76 (1997)
5. W. D. Vogel, U. Spelz. "Cost Effective Production Techniques for Continuous Fiber Reinforced Ceramic Matrix Composites". En *Ceramic Processing Science and Technology*, ed. H. Hausner, G. L. Messing and S. I. Hirano. Ceramic Transactions, **51** 255-9 (1995)
6. C. P. Beesley. "The Applications of CMCs in High Integrity Gas Turbine Engines". Key Eng. Mat., **127-131** 165-174 (1997)
7. F. Lamouroux, G. Camus, J. Thebault. "Kinetics and Mechanisms of Oxidation of 2D Woven C/SiC Composites: I, Experimental Approach". J. Am. Ceram. Soc., **77** 2049-2057 (1994)
8. F. Lamouroux, G. Camus, J. Thebault. "Kinetics and Mechanisms of Oxidation of 2D Woven C/SiC Composites: II, Theoretical Approach". J. Am. Ceram. Soc., **77** 2058-2068 (1994)
9. 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)
10. 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
11. 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
12. Y. Ogura, M. Kondo, T. Morimoto. "Y₂SiO₅ as Oxidation Resistant Coating for C/C Composites". Proceedings of the Tenth International Conference on Composite Materials, Whistler, British Columbia, Canada, August 14-18 th 1995; Ed. A. Poursartip and K. Street, Pub. Woodhead Publishing Limited, vol. IV, 767-774 (1995)
13. J. Schlichting. "Oxygen Transport through Glass Layers formed by a Gel Process". J. Non-Cryst. Sol., **63** 173-181 (1984)
14. 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)
15. M. Aparicio, A. Durán. "Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon-silicon carbide composites". J. Am. Ceram. Soc., **83** [6] 1351-1355 (2000).
16. M. Aparicio, M. A. Villegas, A. Durán. "Protección Antioxydante de Materiales Compuestos C/SiC mediante Recubrimientos de Sílice por Sol-Gel". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **36** 119-122 (1997)
17. J. D. Webster, M. E. Westwood, F. H. Hayes, R. J. Day, R. Taylor, A. Duran, 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).
18. M.A. Villegas, M. Aparicio, A. Durán. "Thick sol-gel coatings based on B₂O₃-SiO₂ system". J. Non-Cryst Sol., **146-150** (1997).

Recibido: 06.03.01

Aceptado: 09.10.01