Materiales compuestos C/SiC para aplicaciones estructurales de alta temperatura. Parte I: estabilidad termodinámica y química

M. APARICIO, A. DURÁN

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

El desarrollo de la industria aeroespacial se orienta actualmente hacia la tecnología hipersónica, el incremento en el rendimiento de las reacciones de combustión y la reducción de la emisión de contaminantes. Estos objetivos sólo pueden alcanzarse aumentando la temperatura de combustión, para lo cual es necesario desarrollar nuevos materiales que conserven sus propiedades mecánicas hasta temperaturas muy elevadas. Entre ellos se encuentran los materiales compuestos de matriz de SiC reforzada con fibra continua de carbono (C/SiC), cuyas propiedades más importantes son una elevada resistencia a flexión y al choque térmico desde temperatura ambiente hasta 1600°C y su reducido peso específico. Sin embargo, 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. En la primera parte del trabajo se realiza una revisión de las características más relevantes del carbono y SiC, y de su comportamiento frente a la oxidación, tanto por separado como formando parte de materiales compuestos de matriz de SiC y fibra de C.

Palabras clave: C/SiC, materiales compuestos, estabilidad termodinámica, oxidación.

C/SiC composites for high temperature structural applications. Part I: thermodynamical and chemical stability

The development of aero-engine and aircraft industry is aimed to hypersonic technology, efficiency enhancements and pollutant emission reductions. This objective can only be reached by increasing the operating temperatures, utilising new materials which mechanical properties are retained up to high temperatures. SiC matrix composites reinforced with carbon fibres (C/SiC) are good examples with very good bending and thermal shock resistance at temperatures up to 1600°C as well as low density. However, the fact which currently inhibits the application of these materials is the high oxidation rate of carbon fibres at temperatures above 450°C. In the first part of the paper, a review of the most important properties and oxidation mechanisms of C and SiC has been carried out. The influence of each material disposition, individually and as composite, has been analysed.

Keywords: C/SiC, composites, thermodynamical stability, oxidation.

1.- INTRODUCCIÓN

La necesidad de nuevos materiales estructurales capaces de trabajar a temperaturas cada vez mayores ha originado un desarrollo tecnológico intenso y sostenido en numerosos campos de la industria. Desde este punto de vista, sólo los materiales cerámicos avanzados ofrecen suficientes garantías, ya que su límite de aplicabilidad (fundamentalmente por el mantenimiento de sus propiedades mecánicas a alta temperatura) excede en muchos casos los 2000°C. No es exagerado decir que industrias como la aeronáutica, y en general muchas industrias relacionadas con el espacio, dependen en gran medida del avance científico y tecnológico dentro del campo de los materiales cerámicos. La variedad de materiales cerámicos avanzados es amplia, y abarca desde óxidos (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, etc.), hasta no óxidos, como carburos (SiC , TiC , BC , etc.), nitruros (Si_3N_4 , BN , AlN , etc.), boruros (TiB_2 , YB_6 , etc.), e híbridos de ambos (1,2).

La estabilidad de los compuestos frente a la temperatura es directamente proporcional a la energía de enlace entre sus átomos, siendo uno de los factores que más influyen en las propiedades mecánicas a alta temperatura. El enlace covalente es el que origina las mayores fuerzas de unión debido a las pequeñas diferencias entre los valores de electronegatividad de los átomos que forman parte de este tipo de enlace. Sin

Figura 1. Distribución de diferentes compuestos inorgánicos en función de su tipo de enlace.

embargo, en la naturaleza no existen compuestos totalmente covalentes, iónicos o metálicos; siempre aparecen en combinaciones más o menos extensas que dependen de la electronegatividad, de la posibilidad de transferencia electrónica entre átomos y de la diferencia de energía entre las capas electrónicas dentro de un mismo átomo. En la Figura 1 aparecen diferentes compuestos cerámicos situados según el porcentaje que tienen de cada tipo de enlace. El grupo de compuestos más próximo al teórico enlace covalente son los que poseen

TABLA I: PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS DE ALGUNOS COMPUESTOS INORGÁNICOS

	Al ₂ O ₃ (α)	ZrO ₂ (PSZ)	TiO ₂	MgO	SiC	TiC	WC	TiB ₂	Si ₃ N ₄ (α)	MoSi ₂
Pto. Fusión (°C)	2050 (3)	2850 (3)	1840 (3)	2825 (3)	2695 (3)	3160 (3)	2625 (3)	2980 (3)	2440 (3)	2280 (3)
Densidad (g·cm ⁻³)	4.0 (3)	5.6 (3)	4.3 (3)	3.6 (3)	3.2 (5)	4.9 (7)	15.7 (7)	4.5 (3)	3.2 (7)	6.2 (7)
Dil. Térmica (25-1500°C) (10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	8.5 (3)	11.0 (3)	9.5 (3)	15.1 (3)	4.7-5.5 (3)	8.2-9.5 (3)	5.4-5.8 (3)	8.1 (3)	3.5 (3)	9.0-9.2 (3)
Dureza Knoop (100 g) (MPa)	2050 (3)	11800 (3)	11000 (4)	7800 (4)	25000 (3)	24200 (3)	18400 (3)	29400 (3)	6100 (4)	12300 (3)
Módulo Young 25 °C (GPa)	345-410 (3)	210 (3)	280 (4)	250 (3)	300-450 (3)	450 (7)	700 (7)	530 (7)	190-320 (3)	270-390 (3)
Módulo Young 1300 °C (GPa)	220 (3)	110 (3)		30 (3)	400 (3,6)	310-380 (1000°C) (3)			250 (3)	200 (4)
Resistencia Mecánica a Tracción (MPa)	240 (1000°C) 30 (1400°C) (3)	70 (1300 °C) (3)	50 (25°C) (4)	40 (1300 °C) (3)	150 (1400°C) (3,6)	270 (1000°C) (7)	410 (1000°C) (4)	120 (20°C) (3)	150 (1400°C) (3)	285 (1300°C) (3)
Tenacidad 25 °C (MPa·m ^{1/2})	2.7-4.2 (4)	8-9 (4)	2.5 (4)	1 (4)	4.8-6.1 (4)		20 (4)	6-8 (4)	4.1-6.0 (4)	

mayor grado de dureza, rigidez y punto de fusión. Complementando las elevadas prestaciones mecánicas a alta temperatura, la reducida densidad de los materiales cerámicos amplía el campo de aplicaciones a aquellas donde el peso de la pieza resultante es fundamental. En la Tabla I se muestran algunas propiedades de varios materiales cerámicos avanzados (3-8). Dentro del grupo de los no óxidos también se encuentra el carbono. El altísimo valor de su energía de enlace le confiere una gran estabilidad térmica y mecánica, que le proporciona unas excelentes propiedades mecánicas a alta temperatura. Su reducido coeficiente de expansión térmica, a partir de $1.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, se traduce en una resistencia al choque térmico muy alta. Valorando únicamente la estabilidad térmica y mecánica, y sin tener en cuenta el comportamiento de estos materiales frente al impacto (fragilidad), el oxígeno, los ácidos, etc., el carburo de silicio y el carbono son los mejores candidatos para aplicaciones estructurales a temperaturas superiores a los 1200°C.

El SiC puede ser sintetizado en diferentes formas alotrópicas. La fase β -SiC, cúbica, es estable a baja temperatura. El resto, denominadas en general α -SiC, de estructura hexagonal, son estables a alta temperatura. La fase β -SiC tiene el mismo tipo de estructura que la blenda (ZnS) o el diamante, ya que su ordenamiento atómico está basado en agrupamientos tetraédricos de átomos de carbono con un átomo de silicio en el centro. Las diferentes modificaciones hexagonales se obtienen a partir de la estructura cúbica mediante rotación de los tetraedros en capas alternativas (9). El compuesto está formado por fuertes enlaces covalentes entre los átomos de Si y C. El resultado es una elevada estabilidad física y química que origina una excelente resistencia térmica, resistencia mecánica, dureza, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, etc. Además tiene una alta conductividad térmica y un coeficiente de dilatación reducido, que proporciona una considerable resistencia al choque térmico.

El carbono tiene tres formas cristalográficas principales: diamante, grafito y "Buckyball". Los enlaces en el diamante son del tipo sp^3 y están distribuidos tetraédricamente con

distancias de enlace de 0.154 nm, condiciones que originan una estructura extremadamente rígida, hermética y resistente. En el grafito hay tres enlaces coplanares sp^2 con una distancia de enlace de 0.142 nm, con un cuarto electrón que realiza un papel de enlace entre coplanar e interplanar con distancias entre 0.335 y 0.344 nm. En este caso, tres átomos de carbono forman redes planas compuestas de hexágonos regulares, mientras que el cuarto átomo une las diferentes capas alternativamente, es decir, une dos capas dejando una en medio. La tercera estructura ("Buckyball") es de forma esférica y está formada por hexágonos y pentágonos empleando entre 28 y 540 átomos de carbono (10,11). En la práctica se emplea el carbono grafitizado que procede de la grafitización del carbono amorfo, proceso que consiste en un tratamiento térmico a elevadas temperaturas (entre 2000 y 3000°C) con el objeto de ordenar parcialmente los átomos de carbono, provocando el crecimiento de las monocapas y su ordenamiento espacial en apilamientos. El grafito es anisotrópico a consecuencia de su estructura. La densidad del material obtenido varía entre 1.30 y 1.95 g/cm³, aunque la densidad teórica es 2.24 g/cm³. La debilidad del enlace entre las capas así obtenidas provoca la diferencia encontrada en las propiedades según la dirección de la medida. Esta es la causa por la que en la fabricación de fibras de carbono se busque una orientación preferente de los planos hexagonales a lo largo del eje de la fibra (10).

2.- LOS MATERIALES COMPUESTOS REFORZADOS CON FIBRA DE CARBONO

Para hacer frente al problema de la fragilidad de los materiales cerámicos (mínimo campo plástico de deformación y rotura catastrófica) se han desarrollado materiales compuestos de matriz cerámica. Las propiedades finales de un material compuesto dependen de las propiedades de los constituyentes, de la microestructura y de las características de la intercara matriz - fase reforzante (12-15). En los materiales compuestos que incorporan fibra de carbono, el tipo de refor-

zamiento más habitual es el de fibra continua donde el aumento de tenacidad tiene su origen en el arranque de fibra tras el paso de la grieta, proceso que lleva asociado una absorción de energía y que está definido en gran medida por la resistencia al deslizamiento en la intercara matriz-fibra y por las propiedades de la fibra. Al comparar las curvas de tensión-deformación de un monocristal de SiC y de un material compuesto de SiC reforzado por fibras de SiC (Nicalon), se observa que la resistencia máxima alcanzada es prácticamente idéntica, pero el reforzamiento ha originado la aparición de un campo plástico de deformación que evita la rotura catastrófica. El reforzamiento con fibra continua tiene el mayor potencial en la mejora del comportamiento tensión-deformación y prevención de fractura, pero a la vez conlleva mayores costes y problemas de fabricación. Uno de los problemas asociados es la estabilidad térmica de las fibras, ya que, por ejemplo en el caso de las fibras de SiC, se pierde parte de su resistencia durante el procesamiento a temperaturas por encima de los 1100°C debido a efectos de cristalización. Solamente las fibras de carbono mantienen su resistencia hasta muy alta temperatura, aunque sólo en atmósferas exentas de oxígeno (10,16-18).

Dada la elevada energía de enlace entre los átomos de carbono, los materiales compuestos carbono-carbono (C/C) podrían formar el material cerámico estructural ideal a alta temperatura. Ya en los años 60, estos materiales comenzaron a sustituir al grafito en usos como el de punta de "nariz" de los cohetes, ya que implicaban importantes mejoras en la resistencia al choque térmico y a la erosión. A partir de entonces, se han ido introduciendo en campos de la industria donde es necesario una elevada resistencia específica (resistencia mecánica / densidad) y rigidez, en combinación con resistencia al choque térmico, resistencia química y tenacidad, especialmente a altas temperaturas (10). Todas estas características han conducido al estudio de su aplicabilidad en piezas para transbordadores espaciales, y actualmente está en fase de desarrollo en proyectos como el del transbordador HERMES (19). Como generalmente ocurre en la mayoría de los materiales compuestos avanzados, en los C/C las propiedades mecánicas son función de las propiedades de las fibras y de su orientación. Habitualmente, los materiales compuestos C/C están formados por fibra continua, y su resistencia y fragilidad son función de la resistencia y módulo elástico de las fibras, la geometría del tejido plano, la secuencia de apilamiento y la fracción de volumen de fibras.

Las fibras de carbono son fabricadas por pirólisis controlada a partir de diferentes precursores de carbono: rayón ($C_6H_{10}O_5$)_n, poliacrilonitrilo (PAN), alquitrán, resinas, etc. Dependiendo del tipo de precursor y del proceso de fabricación, las propiedades de las fibras de carbono son diferentes (Tabla II). En general, las propiedades mecánicas son muy buenas, aunque su principal cualidad es la capacidad de conservarlas hasta muy alta temperatura en atmósfera no oxidante (20,21). Además de las propiedades mecánicas y estabilidad térmica, las fibras de carbono destacan por su menor densidad, factor clave en numerosas aplicaciones. En la Tabla III se pueden comparar algunas propiedades de fibras de carbono, SiC y Al_2O_3 .

TABLA II: PROPIEDADES DE FIBRAS DE CARBONO COMERCIALES (21)

		Diámetro filamento (μm)	Densidad (g·cm ⁻³)	Resistencia tracción (MPa)	Módulo elástico (GPa)	Deformación máxima (%)
Fibras a partir de PAN	Alta resistencia ^a	5.5-8.0	1.75-1.80	3100-4500	225-260	1.3-1.8
	Super alta resistencia ^b	5.4-7.0	1.78-1.81	2400-2550	360-395	0.6-0.7
	Alto módulo ^c	84	196	1865	520	38
Fibras a partir de alquitrán	Thornel P555	10	202	1895	380	5
	Thornel P755	10	206	2070	517	4
	Thornel P200	10	215	2240	690	3

TABLA III: PROPIEDADES MECÁNICAS DE FIBRAS DE DIFERENTES MATERIALES (20)

Tipo fibra	Fabricante	Nombre fibra	Densidad (g·cm ⁻³)	Diámetro (μm)	Resistencia tracción (MPa)	Módulo Elástico (GPa)
C	Grafil	HR 40 12k	182	59	4740	392
	Tonen	FT700 03NY	216	100	3300	700
	Toray	T300B6k50E M40B6k50B	178181	7065	36443030	237393
SiC	Ube	Tyranno +5%SiC-p	235	10-14	2740	206
	Nippon Carbon	Nicalon NL-202 0,5k	255	15	2800	200
Al ₂ O ₃	Sumitomo	Altex SN-11-1k	33	15	1800	210
	Mitsui	Almax A1-1001-50	36	10-15	1800	330

Habitualmente las fibras de carbono se emplean entretejidas formando planos bidimensionales, conocidos como "materiales compuestos C/C 2-D". En escasas aplicaciones se emplean tejidos tridimensionales (3-D), ya que aumenta la complejidad de la fabricación y por tanto de los costes, así como las dificultades en el proceso de densificación del material compuesto. Los principales procesos de fabricación se basan en la infiltración de preformas porosas de fibras de carbono con soluciones líquidas o gaseosas precursoras de la matriz, seguida de diferentes etapas como prensado, curado y tratamientos térmicos a alta temperatura en atmósfera inerte. Habitualmente, el proceso de sinterización origina una elevada porosidad residual (hasta del 40% en volumen), que puede ser reducida parcialmente mediante ciclos de densificación que consisten en reinfiltaciones sucesivas seguidas de sus correspondientes tratamientos térmicos. Debido a que las fibras de carbono son extremadamente anisotrópicas, en la fabricación de piezas se emplea el entrelazamiento de fibras en ángulos de 90° o la alternancia de capas unidireccionales a diferentes ángulos, que permite unas propiedades "cuasi isotrópicas" en dos dimensiones.

El principal problema de los materiales compuestos C/C, aparte de los elevados costes de fabricación, es la severa oxidación que sufren por encima de los 500°C. La solución al problema pasa por el desarrollo de sistemas de protección

antioxidantes, especialmente recubrimientos, que limiten el acceso del oxígeno al material compuesto C/C. Sin embargo, la elevada reactividad del carbono con el oxígeno y su reducido coeficiente de dilatación térmica originan que todos los sistemas de protección desarrollados hasta la fecha sean insuficientes en aplicaciones donde se combinen temperaturas elevadas, tiempos de vida amplios y atmósfera oxidante (22-27). Una alternativa ha sido la utilización de otras matrices con propiedades mecánicas semejantes, compatible con la fibra de carbono y más resistente a la oxidación. El material que mejor cumple estas características es el SiC, así se han desarrollado los materiales compuestos C/SiC. En el intervalo de temperaturas 1000-1600°C este material compuesto es el ideal para aplicaciones estructurales, siempre y cuando se utilice un sistema de protección adecuado para evitar el acceso del oxígeno a la fibra de carbono. Teniendo en cuenta la reducida dilatación térmica de la fibra de carbono, el C/SiC puede emplearse en aplicaciones donde además de resistencia mecánica sea necesaria una resistencia al choque térmico elevada, como en el caso de turbinas en aeronaves y losetas térmicas en vehículos aeroespaciales. Debido a la gran importancia tecnológica y económica de estas aplicaciones se ha realizado un gran esfuerzo en el estudio de la oxidación del carbono y SiC, y de sistemas adecuados para su protección. Los recubrimientos cerámicos y vítreos muestran las mayores posibilidades de éxito, pero las diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica de estos materiales y la fibra de carbono, y la reactividad entre ésta y diferentes compuestos ha impedido hasta el momento alcanzar resultados totalmente satisfactorios. El desarrollo de un sistema antioxidante eficaz tendría importantes beneficios económicos, industriales, sociales y medioambientales en la aplicación de estos materiales (10,28-35).

Weinberg y col. (36) han analizado el comportamiento de los materiales compuestos C/C, C/SiC y SiC/SiC con protección contra la oxidación frente a la fatiga termomecánica a tracción y flexión, simulando parte de las condiciones de reentrada a la atmósfera de los transbordadores espaciales en cuanto a temperatura, cargas mecánicas y presión parcial de oxígeno. La simulación de la totalidad de los factores que afectan a la operación de reentrada para determinar con exactitud los perfiles de temperatura en cada punto resulta un problema muy complejo, como muestran los trabajos de L. Torre y col. (37,38). A pesar de todo, los resultados muestran que el C/SiC ofrece las mejores prestaciones en las condiciones más severas de temperatura y carga mecánica, mientras que el SiC/SiC se comporta mejor cuando la temperatura es menor de 1300°C y la carga mecánica a tracción inferior a 77 MPa. El C/C ofrece peores resultados debido a los problemas de oxidación que degradan rápidamente el material (39,40).

3.- COMPORTAMIENTO FRENTE A LA OXIDACIÓN DE MATERIALES DE CARBONO Y/O CARBURO DE SILICIO

3.1.- Estabilidad termodinámica del carbono

La oxidación del carbono a temperatura ambiente se desarrolla a través de las reacciones:

Figura 2. Diagrama de energía libre de Gibbs para el carbono (41).

y el equilibrio entre los dos productos de reacción viene dado por:

A temperatura ambiente este equilibrio está casi totalmente desplazado hacia la derecha, pero su reducida velocidad de reacción permite la presencia de $CO_{(g)}$ de forma metaestable a bajas temperaturas. La estabilidad termodinámica de los dos productos de oxidación con la temperatura viene definida por el diagrama de energía libre de Gibbs (Figura 2). Como puede observarse, la variación de energía libre con la temperatura es lineal para las tres reacciones. Confirmando los valores de entalpía, el CO_2 es el producto de reacción estable a baja temperatura (por debajo de 710 °C) y el CO a alta temperatura (41). Históricamente, el estudio de la oxidación del carbono se ha desarrollado en términos de combustión de carbón, en el que la velocidad de oxidación aumenta exponencialmente con la temperatura. Por debajo de 700°C el mecanismo que controla el proceso es la reacción química del oxígeno con los puntos activos de la superficie del carbono, pero a partir de esta temperatura el mecanismo determinante sobre la velocidad global de reacción es la difusión de las especies gaseosas a través de la capa límite de gas próxima a la superficie del carbono (42). La velocidad de oxidación del carbono en aire (r_o) puede definirse mediante la relación

$$r_o = k c_o^{1/2} \quad [4]$$

donde c_o es la concentración de oxígeno y k la constante de la velocidad de reacción. Cuando la reacción de oxidación está limitada por cualquier sistema antioxidante, la nueva velocidad de reacción (r_i) puede escribirse como

$$r_i = k c_i^{1/2} \quad [5]$$

donde c_i es la concentración de oxígeno en la superficie del carbono. Con los valores de ambas velocidades de reacción se define el factor de inhibición de la oxidación de carbono (I_f) como:

$$I_f = \frac{r_0}{r_i} \quad [6]$$

En el caso concreto de recubrimientos exteriores sobre el carbono que actúan como barreras frente a la difusión de oxígeno, la reducción de la velocidad de oxidación sería consecuencia de la disminución de la concentración de oxígeno sobre la superficie de carbono. En condiciones de equilibrio, la velocidad de difusión de oxígeno a través de la capa exterior sería igual a la velocidad de consumo de oxígeno en su reacción con el carbono. Considerando la primera ley de Fick y para $I_f \gg 1$, se obtiene

$$I_f \approx \frac{k m}{D S^2 \rho c_0^{1/2}} \quad [7]$$

donde m es la masa de recubrimiento por unidad de masa de carbono, D es el coeficiente de difusión de oxígeno en el material que forma el recubrimiento, S es el área de la intercara carbono-recubrimiento y ρ es la densidad del material del recubrimiento. Esta ecuación indica que a una temperatura determinada el factor de inhibición aumenta linealmente con el espesor del recubrimiento. Este modelo sólo puede aplicarse en el caso de recubrimientos homogéneos y sin fisuras (43). Cuando los recubrimientos tienen fisuras originadas en el proceso de fabricación o por diferencias de expansión térmica hay que considerar además los procesos difusivos del oxígeno a través de esas fisuras. El coeficiente de difusión efectivo (D_e) está relacionado con la difusividad en masa (D_m) y de Knudsen (D_k) mediante la relación

$$(D_e)^{-1} = (D_m)^{-1} + (D_k)^{-1} \quad [8]$$

El coeficiente de difusión de Knudsen define la efusión molecular como el transporte de moléculas gaseosas a través de un orificio. El modelo considera que la distribución de moléculas es maxwelliana, para lo cual el diámetro del orificio debe ser suficientemente pequeño en relación con el recorrido medio entre colisiones de moléculas, de forma que las colisiones molécula-pared predominan sobre las molécula-molécula y la distribución de velocidades no se ve afectada por el orificio. Este coeficiente se define como

$$D_k = \frac{4(8RT)^{1/2}r}{3(\pi M)^{1/2}2} \quad [9]$$

donde R es la constante de los gases, r es el radio del poro o fisura y M el peso molecular de los compuestos que difunden. La velocidad de transporte de oxígeno (J) en la base de la grieta puede calcularse mediante la primera ley de Fick

$$J = -D_e dC / \delta \quad [10]$$

donde dC es el gradiente de concentración y δ es la profundidad de la grieta. En el caso de poros la difusividad efectiva del gas es menor que la difusividad en masa debido a los choques de las moléculas de gas con las paredes del poro. Sin embargo, en una grieta con la misma anchura que un poro, aparecen difusividades efectivas y de Knudsen más elevadas. La ecuación anterior permite calcular la velocidad de transporte en

una grieta. Para emplearla en materiales y poder obtener valores de velocidad medios es necesario multiplicarla por el área ocupada por grietas en el recubrimiento (44,45,46).

3.2.- Estabilidad termodinámica del SiC

La oxidación del SiC puede desarrollarse mediante dos mecanismos diferentes definidos por una serie de condiciones y separados por una zona de transición. La oxidación pasiva del SiC origina una capa de sílice sobre la superficie exterior a través de la reacción:

con una ganancia neta de peso. La oxidación activa del SiC se produce a mayores temperaturas mediante la reacción:

con una pérdida neta de peso. Las condiciones teóricas de la zona de transición de oxidación activa a oxidación pasiva (temperatura y presión parcial de oxígeno) pueden ser calculadas a partir del modelo de Eriksson. Este modelo se basa en la minimización de la energía libre tomando valores constantes de presión y temperatura. La Tabla IV muestra cómo al aumentar la temperatura, la presión parcial de oxígeno necesaria para la transición activa-pasiva también aumenta, ya que a mayores temperaturas la reacción de oxidación activa está más desplazada y es necesario mayor aporte de oxígeno para que prevalezca la reacción de oxidación pasiva (47-50). La presencia de gases como N_2 , Ar, H_2O , H_2 , Cl_2 , CO, CO_2 , etc. influyen de manera notable sobre la temperatura de transición (51-56).

TABLA IV: CONDICIONES PARA LA TRANSICIÓN DE OXIDACIÓN ACTIVA-PASIVA TEÓRICA DEL SiC (47-50)

T (°C)	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800
P(O ₂) (Pa)	9	57	297	1242	4410	13628	37558

La velocidad de disolución del SiC inmerso en agua a 290°C depende del pH y de la cantidad de oxígeno disuelto en el agua. El ataque se incrementa al aumentar ambos parámetros, resultando corrosión intragranular y ataque preferencial alrededor de los poros. En general, en medio básico la velocidad de pérdida de peso del SiC corresponde a una ley lineal, mientras que en medio ácido es aproximadamente parabólica. El SiC reacciona con el agua formando una capa exterior de SiO_2 :

que a su vez reacciona con el agua a través de los equilibrios:

A pH ácido el equilibrio representado por la Ecuación 14 se desplaza hacia la izquierda y la sílice tiene mayor estabilidad, protegiendo parcialmente al SiC. Al aumentar el pH

disminuye la estabilidad de la SiO_2 y se origina la corrosión continua del SiC (57,58). A elevada temperatura (entre 1550 y 1650°C), la presencia de agua en la atmósfera acelera la oxidación de SiC en un orden de magnitud respecto a la atmósfera exenta de agua. Para un presión parcial de agua de 0.01 MPa se obtiene una cinética de oxidación mixta lineal-parabólica. La velocidad de reacción de la etapa lineal, con una energía de activación de $428 \text{ KJ} \times \text{mol}^{-1}$, es controlada por la reacción química en la interfase SiC/SiO₂. La etapa parabólica ($397 \text{ KJ} \times \text{mol}^{-1}$) es controlada por la difusión de oxígeno a través de la capa de sílice (59).

El SiC es un material empleado como recubrimiento protector en la "nariz" y en el borde de las alas de los transbordadores espaciales. Durante la reentrada de estas naves en la atmósfera, la onda de choque que se origina produce especies excitadas (iones, átomos, moléculas, electrones) y un flujo térmico convectivo que conduce a un ataque físico y químico del material protector. Por esta razón, es importante analizar el proceso de oxidación del SiC en estas condiciones. Para ello se utilizan elevadas temperaturas combinadas con aire excitado por microondas que origina un plasma con especies disociadas. En estas condiciones particulares, la presión parcial de oxígeno experimental de la transición activa-pasiva es menor que la teórica para una temperatura dada, provocando una ampliación de la zona pasiva en detrimento de la activa. Esta diferencia de comportamiento respecto al teórico se atribuye a fenómenos fuera del equilibrio y a la cinética de activación superficial (47,60).

Al estudiar experimentalmente la oxidación pasiva en aire del β -SiC se observa que las curvas cinéticas de oxidación, representadas como espesor de la capa de SiO₂ formada frente al tiempo, están compuestas por una primera etapa de crecimiento lineal seguida de otra parabólica. El proceso global puede ser expresado mediante la ecuación

$$\frac{e^2}{K_P} + \frac{e}{K_L} = t + \tau \quad [15]$$

donde e es el espesor de la capa de SiO₂, t el tiempo de ensayo a la temperatura fijada, K_L y K_P las constantes de velocidad de reacción lineal y parabólica, respectivamente, y τ una constante relacionada con el tiempo en el caso de oxidación rápida. Para presiones parciales de oxígeno de una atmósfera o inferiores se mantiene esta tendencia en las curvas de oxidación; sin embargo, para presiones superiores desaparece el tramo lineal inicial debido a que la oxidación es muy rápida. Al aumentar la temperatura y/o la presión parcial de oxígeno aumentan los valores de las constantes de velocidad, y como consecuencia el espesor de la capa de SiO₂ para un tiempo determinado (61). La energía de activación calculada mediante la ecuación de Arrhenius para el tramo de oxidación lineal es de 300 kJ/mol aproximadamente, similar al valor de la energía de enlace Si-C, indicando que la reacción química es el proceso controlante de la velocidad de reacción. En el tramo de oxidación parabólico existen dos regiones diferenciadas:

Para temperaturas inferiores a 1350°C y presiones parciales de oxígeno superiores a 1 atm, donde el proceso que controla la reacción es la difusión de oxígeno molecular a través de la capa de SiO₂. Para temperaturas superiores a 1350°C y presiones parciales de oxígeno iguales o inferiores a una atmósfera, donde la difusión de oxígeno iónico a través de la capa de SiO₂ controla la velocidad de reacción (61-63).

Otra de las importantes aplicaciones del SiC es su utiliza-

ción en determinadas piezas de motores sometidas a elevadas temperaturas y cargas mecánicas. En la combustión se forman diferentes sales como carbonatos, sulfuros, fosfatos de alcalinos, V, Pb, B, etc. procedentes de las impurezas del combustible, que pueden afectar a la estabilidad del SiC. En el caso concreto de turbinas de gas en ambiente marino se puede formar Na₂SO₄ fundido por reacción del NaCl procedente del ambiente y sulfuros gaseosos de la combustión en la turbina. Este sulfato puede reaccionar entre 884°C -punto de fusión del sulfato- y 1100°C aproximadamente -inicio de la vaporización- con la capa de sílice que se forma sobre el SiC, originando un fundido según la reacción:

que conduce a la corrosión continua del SiC (48,64).

La presencia de pequeñas cantidades de sales de potasio en forma de vapor también reduce la resistencia a la oxidación del SiC a alta temperatura, ya que se incorporan a la capa protectora de SiO₂ modificando su morfología y propiedades de difusión. En concreto, el potasio reduce la viscosidad de la capa de sílice a alta temperatura y facilita la difusión de oxígeno al generar una estructura más abierta. Cuando se combina sal de potasio y agua a alta temperatura la velocidad de degradación del SiC aumenta, y la cinética de oxidación pasa de parabólica a lineal debido a que la etapa que controla la velocidad de reacción es diferente en cada caso: en el primero es la difusión de iones de oxígeno a través de la capa de sílice, mientras que en el segundo es la reacción en la interfase entre el SiC y la capa de SiO₂ (65).

3.3.- Mecanismos de oxidación del SiC reforzado con fibras de C

Cuando la fibra de carbono está reforzando una matriz de SiC el comportamiento frente a la oxidación cambia de manera radical. En el intervalo de temperatura entre 800 y 1000°Cy considerando que la matriz de SiC es inerte debido a la formación de una capa exterior de SiO₂ que la protege del oxígeno, que el carbono es denso y homogéneo, y que su velocidad de oxidación está controlada por la reacción o por la difusión de fases gaseosas, puede desarrollarse un modelo cinético de oxidación:

$$\frac{x^2}{K_P} + \frac{x}{K_L} = t \quad [17]$$

donde x es la distancia de oxidación (longitud de fibra consumida), t el tiempo de ensayo a la temperatura fijada, y K_L y K_P las constantes de velocidad de reacción lineal y parabólica, respectivamente. Bajo condiciones de control difusivo, $K_P \ll K_L$, el segundo término de la ecuación puede ser desestimado y la variación de la longitud oxidada ($\partial x / \partial t$) disminuye con la raíz cuadrada del tiempo. Por otro lado, cuando la oxidación está controlada por la reacción química, $K_P \gg K_L$, la velocidad de oxidación no varía con el tiempo (66).

La constante de velocidad parabólica puede determinarse a partir del balance de flujos gaseosos. Hay tres posibles secuencias de reacción en la oxidación de la fibra de carbono en el interior del material compuesto:

a) Oxidación directa a CO₂. Cada molécula de oxígeno origina una de CO₂, con lo que no hay problemas de convec-

ción y el oxígeno no encuentra oposición en su desplazamiento difusivo.

b) Oxidación a CO. Se forman dos moléculas de CO con cada molécula de oxígeno que reacciona. Hay por tanto un término convectivo que se opone a la difusión del oxígeno.

c) Oxidación por etapas. Primero se forma CO en la superficie del carbono en el interior del poro longitudinal formado, y al salir hacia el exterior reacciona con el oxígeno que entra formando CO₂ que difunde en ambas direcciones. La proporción que se dirige hacia el interior reacciona con el carbono originando CO, mientras que la otra difunde hacia el exterior. No hay convección neta porque la convección local en las dos zonas se compensan. Considerando que la difusión gaseosa es en régimen molecular y para atmósferas de 100% O₂, las constantes K_p correspondientes a cada caso, son, respectivamente

$$K_p = 2 \left(\frac{Dc_T}{\rho_c} \right) \quad [18]$$

$$K_p = 2.77 \left(\frac{Dc_T}{\rho_c} \right) \quad [19]$$

$$K_p = 3.39 \left(\frac{Dc_T}{\rho_c} \right) \quad [20]$$

donde D es el coeficiente de difusión de la fase gaseosa (m²/s), c_T es la concentración de moléculas gaseosas (mol/m³), que en muchos casos puede ser calculada por la ley de los gases ideales, y ρ_c es la densidad del carbono (mol/m³). La formación de CO conduciría a una velocidad de eliminación del carbono doble que en el caso de formación de CO₂, pero como consecuencia de los efectos convectivos el aumento de velocidad es sólo del 40%. Parece intuitivamente que el modelo de oxidación por etapas sería aún más rápido, ya que a la primera etapa de oxidación a CO habría que añadir la ausencia de problemas convectivos. Sin embargo, la formación de CO₂ reduce a cero la concentración de oxígeno a cierta distancia de la superficie del carbono, lo que reduce proporcionalmente la velocidad de oxidación equiparándola a la de la oxidación a CO. En estos modelos no se han tenido en cuenta las dimensiones de las fibras de carbono. Cuando el diámetro de la fibra de carbono es muy pequeño hay que tener en cuenta la difusión de Knudsen. El límite se sitúa aproximadamente en diámetros de 1 mm, con lo que en la mayoría de los casos la consideración de régimen molecular está muy ajustada a la realidad (66).

A diferencia de la constante parabólica, la constante de velocidad lineal no tiene un valor único aunque es posible expresarla como

$$K_L = \left(\frac{kc_T}{\rho_c} \right) \quad [21]$$

siendo k la constante de velocidad de reacción (m/s). Una variable adicional en el cálculo del valor efectivo de K_L es el desarrollo de una superficie no plana durante la oxidación. Esta circunstancia es debida a que durante las primeras etapas la oxidación del carbono próximo al SiC es más rápida, ya que la difusión del oxígeno está menos impedida por la salida de los gases producto de la reacción (66).

Si se considera el caso de materiales compuestos de fibra de carburo de silicio (Nicalon) con recubrimiento de carbono de 1 µm de espesor y matriz de SiC obtenida por infiltración química en fase vapor, la situación sería equivalente a la de un mate-

Figura 3. Esquema del mecanismo de oxidación del SiC/C/SiC (67)

rial compuesto de SiC reforzado con fibra de carbono de 1 µm de diámetro. Las curvas del análisis termogravimétrico en flujo de oxígeno a 1 atm. de presión muestran una etapa de pérdida pronunciada de peso, seguida por otra con paulatina ganancia de peso. El tiempo de oxidación correspondiente a la transición entre las dos etapas depende de la temperatura de ensayo. Este comportamiento frente a la oxidación indica la existencia de diferentes mecanismos de reacción que controlan el proceso en diferentes etapas. En la Figura 3 se muestran esquemáticamente los diferentes fenómenos que tienen lugar.

El proceso comienza con la oxidación del carbono originando porosidad (1 y 2 en la figura). A bajas temperaturas la oxidación es controlada por la cinética de la reacción química, mientras que a altas temperaturas (mayores de 700°C) el control de la reacción corresponde a la transferencia de masa por difusión. Las especies reactivas tienen que difundir a lo largo del poro formado antes de reaccionar con el carbono. La difusión de las especies gaseosas está integrada por dos componentes: la difusión molecular, que depende de la presión y la temperatura; y la difusión Knudsen, que depende de la temperatura y de la anchura de los poros. El SiC también reacciona con el oxígeno dando lugar a sílice y óxidos de carbono (3 y 4 en la figura). Por tanto, durante la oxidación hay una competencia por el control de la reacción entre la difusión del oxígeno a lo largo de los poros y la reacción química del oxígeno con las paredes de SiC del poro o con la fibra de carbono (67,68).

La fuerte pérdida de peso observada al inicio de los ensayos de oxidación corresponde a la rápida oxidación del carbono, mientras que la segunda etapa de ganancia de peso está relacionada con la oxidación del SiC a SiO₂. Por las variaciones de peso originadas durante el ensayo de oxidación, se deduce que todo el carbono ha reaccionado con el oxígeno debido a que la apertura de los poros (1 µm de diámetro) es demasiado grande y la formación de SiO₂ no ha sido suficientemente rápida como para sellarlos y retardar la penetración del oxígeno. Al reducir el espesor del recubrimiento (o el diámetro de la fibra) de carbono a 0.1 µm no se registra la oxidación total del carbono a 1100°C debido a que el crecimiento de la capa de SiO₂ en las paredes de los poros reduce su diámetro, llegando a cerrarlos (67).

Todos estos fenómenos involucrados en el proceso oxidativo pueden relacionarse en un modelo que relaciona el gradiente de concentración de las especies gaseosas y el perfil de espesor de la capa de sílice a lo largo de los poros, la longitud del carbono consumido y los cambios relativos de peso. De todas formas, y a pesar de la complejidad del modelo, existen diferencias en las variaciones de peso entre los valores experimentales y los calculados teóricamente, lo que sugiere que algunas de las hipótesis valoradas son inapropiadas teniendo en cuenta la complejidad de los materiales y de los mecanismos de reacción. Como ejemplos podemos citar: la consideración de geometría perfecta para el carbono (sin variación de espesor), la ausencia de defectos tanto en el SiC como en el carbono, la existencia de posibles reacciones como entre el SiC y el CO_2 dando lugar a SiO_2 y CO , y el supuesto de que los coeficientes efectivos de difusión del oxígeno y el CO_2 son idénticos, cuando en realidad al tener diferente peso molecular la participación en la difusión de Knudsen es diferente, resultando que la especie CO_2 tiene una velocidad de difusión menor. A pesar de estas limitaciones, el modelo puede ser empleado para prever la influencia de diferentes materiales y parámetros de ensayo sobre la velocidad de oxidación del carbono, como la temperatura, las dimensiones de la fase de carbono y la presión parcial de oxígeno (69).

3.4.- Mecanismos de oxidación de C/SiC protegido por una capa de SiC

Los recubrimientos de SiC son el método más empleado como protección contra la oxidación de los materiales compuestos C/SiC, aunque deben ir acompañados por otros sistemas de protección adicionales para poder emplear estos materiales en determinadas aplicaciones. Durante la deposición de capas de SiC del orden de $100\ \mu\text{m}$ por la técnica CVD sobre C/SiC se origina una red de microgrietas que atraviesan todo el espesor de la capa. Estas grietas se desarrollan durante el enfriamiento desde la temperatura de deposición y como consecuencia de las diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica de la capa de SiC y del sustrato C/SiC. El agrietamiento permite el paso de oxígeno y la consiguiente oxidación de la fibra de carbono. 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 anchura de una grieta a una temperatura dada (a) puede definirse en función de la temperatura de ensayo (T), de la anchura de la grieta a temperatura ambiente (a_0) y de la temperatura a la cual la anchura de grieta es cero (T_0)

$$a(T) = a_0 \left(1 - \frac{T}{T_0}\right) \quad [22]$$

El análisis termogravimétrico en flujo de oxígeno, $P(\text{O}_2) = 1$ atm refleja una pérdida neta de peso que permite dividir la cinética de oxidación en tres regiones en función de la temperatura:

1. $T < 800^\circ\text{C}$. La velocidad de pérdida de peso aumenta rápidamente con la temperatura debido a la oxidación de los recubrimientos de carbón pirrolítico de las fibras situadas más próximas a las grietas de la capa de SiC. El frente de oxidación se extiende a las fibras más externas de cada grupo de fibras a la vez que se desplaza homogéneamente desde el exterior hacia el interior del material, originando una oxidación final uniforme.

Figura 4. Esquema de la oxidación del C/SiC recubierto de SiC a diferentes intervalos de temperatura.

2. $800^\circ\text{C} < T < 1100^\circ\text{C}$. La velocidad de pérdida de peso permanece aproximadamente constante con la temperatura, indicando que la velocidad de oxidación es independiente del tiempo. En este intervalo de temperaturas la oxidación abarca desde un principio los grupos enteros de fibras localizados más próximos a las grietas de la capa de SiC. Al aumentar el tiempo de ensayo cada zona de oxidación situada bajo cada grieta se va desplazando hacia el interior provocando una oxidación final no uniforme.

3. $T > 1100^\circ\text{C}$. La velocidad de pérdida de masa se reduce al aumentar la temperatura. En este caso, la sílice originada como producto de la oxidación del SiC sella las grietas de la capa de SiC, obstaculizando el paso del oxígeno y limitando la oxidación a la zona más exterior del sustrato (70).

En la cinética de oxidación del C/SiC recubierto por una capa de SiC intervienen diferentes mecanismos:

a) Difusión del oxígeno y especies resultantes de la oxidación a través de las grietas de la capa de SiC.

b) Difusión del oxígeno y especies resultantes de la oxidación a través de la porosidad interior del sustrato (tanto la original como la que resulta de la oxidación de la fibra de carbono).

c) Difusión del oxígeno por la superficie del carbono hacia los puntos activos.

d) Reacción entre el oxígeno y el carbono produciendo CO y/o CO_2 .

e) Crecimiento de capas de sílice a partir de la oxidación del SiC.

En el proceso oxidativo se desarrolla una competencia entre las reacciones de oxidación del carbono y del SiC mediante los mecanismos d y e, y la difusión de oxígeno desde el exterior hacia los puntos activos del carbono a través de los mecanismos a, b y c.

A temperatura igual o inferior a 800°C la difusión de oxígeno por el interior del material es rápida comparada con la oxidación del carbono, con lo que la etapa controlante en este intervalo de temperaturas será la reacción entre el carbono y el oxígeno. Como consecuencia, el oxígeno dispone de tiempo

suficiente para penetrar en el interior del material originando una oxidación final uniforme en todo el sustrato. La variación de la velocidad de oxidación con el tiempo está relacionada con la variación de la superficie específica del carbono durante la oxidación (Figura 4,a). Entre 800 y 1100°C la etapa que controla la velocidad de reacción es la difusión gaseosa, ya que la reacción entre el carbono y el oxígeno es muy rápida en este intervalo de temperaturas, y por esta razón la geometría de las grietas de la capa de SiC (anchura y profundidad) juegan un papel determinante. Al aumentar la temperatura la anchura de la grieta se reduce debido al mayor coeficiente de dilatación térmica de la capa de SiC en comparación con el del sustrato. Sin embargo, los coeficientes de difusión de Kundsén y/o Fick también aumentan con la temperatura, con lo que la velocidad final de oxidación se mantiene casi constante a lo largo de este intervalo de temperaturas. La distribución final de la fibra de carbono oxidada es diferente al caso anterior, ya que la mayor reactividad del carbono unida a un todavía importante flujo de oxígeno debido a que las grietas aún son suficientemente anchas origina un gradiente de carbono consumido desde el exterior hacia el interior del sustrato (Figura 4,b). A temperaturas superiores a 1100°C la anchura de las grietas es menor debido a la mayor dilatación térmica de la capa y al crecimiento de la capa exterior de sílice. Como ambos fenómenos están activados térmicamente, la anchura de las grietas, y por tanto la velocidad de oxidación, se reducen al aumentar la temperatura y tiempo de oxidación. A 1400°C las grietas han sido selladas con sílice y el oxígeno ha de atravesar esta barrera, reduciéndose rápidamente la velocidad de oxidación. La reactividad del carbono con el oxígeno es ahora tan rápida que el oxígeno que alcanza al sustrato reacciona inmediatamente originando una zona superficial muy oxidada, mientras que el interior no resulta afectado (Figura 4,c) (70).

El desarrollo de un modelo que describa el proceso de oxidación de estos materiales es muy complejo, sin embargo, se han deducido algunas ecuaciones para el perfil de concentraciones de oxígeno a lo largo de las grietas y para las variaciones de peso, obteniéndose velocidades de reacción que se aproximan a las curvas termogravimétricas experimentales (71). Asimismo, se ha simulado el efecto de aplicación de carga mecánica sobre el proceso de oxidación y se ha comprobado experimentalmente sobre el material compuesto 2D-C/SiC, obteniéndose los valores límites de temperatura y carga que puede soportar el material. Todos estos resultados confirman la necesidad de desarrollar nuevos sistemas de protección que complementen a la capa simple de SiC (72).

3.5.- Análisis de la estabilidad termodinámica del sistema SiC-SiO₂-C

Como se ha descrito, la sílice está siempre presente en todo material de SiC sometido a alta temperatura en atmósfera oxidante. El sistema formado por SiO₂ y SiC tiene una durabilidad inherente que viene determinada por la reacción

Al estudiar experimentalmente la reacción entre SiC y SiO₂ en polvo a 1200°C en proporciones molares 1:1, se observa que se forma SiC como producto intermedio a partir de SiO₂ debido a la presencia de pequeñas cantidades de carbono en el SiC. El carbono difunde desde el interior del SiC y se sitúa en el exterior. El esquema de reacción propuesto empezaría por la reac-

ción entre el carbono y la sílice.

seguido por la reacción del SiO generado

El SiC formado, que recubre tanto las partículas de sílice como de SiC, entraría a formar parte del equilibrio propuesto entre la SiO₂ y el SiC. Estas reacciones intermedias proporcionan una cantidad adicional de CO, circunstancia que concuerda con los resultados experimentales, ya que la relación obtenida fue $[p(\text{SiO})/p(\text{CO})] = 2.1$, cuando la teórica sin valorar el CO adicional sería de 3 (73).

En el análisis de la estabilidad del sistema SiO₂-SiC-C se utilizan los diagramas de volatilidad. Estos diagramas son gráficas isotérmicas que muestran las presiones parciales de dos especies gaseosas en equilibrio con las posibles fases condensadas de un determinado sistema. Las líneas internas del diagrama muestran la termodinámica de las reacciones sólido-gas delimitando campos donde las fases condensadas son estables. Adicionalmente pueden incorporarse escalas exteriores como la línea isomolar, las líneas isobáricas para condiciones reductoras y las líneas de relaciones constantes, como H₂O/H₂ y CO₂/CO. La línea isomolar define las condiciones en las que se cumple el balance de masas; por ejemplo, en el caso de un óxido MO, la presión parcial del metal M debe ser igual a 1/2 de la $p(\text{O}_2)$. La intersección entre la línea isomolar y la de equilibrio entre el óxido condensado y el metal u óxido gaseoso define la máxima presión de M o MO gaseosos sobre el MO condensado en ambiente no reactivo, limitando una zona del diagrama donde se cumplen de forma conjunta las condiciones de balance de masas y termodinámica. El trazado de líneas isobáricas para una determinada presión de gases reductores también limita el diagrama a determinadas zonas. Los diagramas de volatilidad de óxidos se construyen representando $\log p(\text{O}_2)$ en abscisas y $\log p(\text{M})$ o $\log p(\text{MO})$ en ordenadas a una temperatura dada, de forma que el diagrama indica la $p(\text{O}_2)$ mínima para que un óxido sea estable, tomando como criterio que la evaporación de un óxido toma importancia cuando la $p(\text{M}) \geq 10^{-3}$ Pa. En el caso concreto del sistema Si-O (Figura 5), las especies gaseosas que se originan son Si_(g), SiO_(g) y SiO_{2(g)}. Las especies SiO_(g) y SiO_{2(l)}

Figura 5. Diagrama de volatilidad general del sistema Si-O (75). [P]= Pa.

son los productos de reacción de la oxidación activa y pasiva del Si, respectivamente (74,75).

El sistema Si-C-O (75,76) puede considerarse tomando la actividad del silicio menor que la unidad, para lo cual el SiC aparece como fase estable. La Figura 6 muestra el diagrama de volatilidad completo entre 1500 K (1227 °C) y 2300 K (2027 °C), y $p(\text{CO})$ entre 10 y 10^6 Pa, donde la línea punteada corresponde a la línea isomolar. Los límites del campo de estabilidad del SiC están definidos por la intersección entre la línea punteada corta y la línea trazada a la correspondiente $p(\text{CO})$ en la escala $\beta \log p_{\text{CO}}$. Cuando la actividad del carbono es aproximadamente 1 se dan dos posibles reacciones de oxidación:

que originan el punto triple b , por lo que hay que incluir el C (grafito) como fase sólida estable y $\text{CO}_{(g)}$ como producto de oxidación del carbono. Además, aparece un campo de estabilidad entre el del SiC y el de $\text{SiO}_{2(l)}$ donde son estables de forma conjunta $\text{C}_{(s)}$ y $\text{SiO}_{2(l)}$. Para establecer estos nuevos campos se emplea la escala exterior $\text{gr} \log p_{\text{CO}}$, ya que uniendo el correspondiente valor de $p(\text{CO})$ sobre esta escala se obtiene un punto de intersección con la línea de máxima presión de vapor del $\text{SiO}_{(g)}$ en equilibrio. En este punto se dibuja una línea vertical que define en la parte superior hacia la izquierda el campo de estabilidad $\text{C}_{(s)} + \text{SiO}_{2(l)}$ y hacia abajo los campos de estabilidad del $\text{C}_{(c)}$ a la izquierda y del $\text{CO}_{(g)}$ hacia la derecha. En la Figura 7 puede observarse un ejemplo a 1700 K (1427 °C) y $p(\text{CO}) = 10^5$ Pa. Estas condiciones representan la situación experimental de empleo de lecho de carbono (actividad de carbono mayor que la unidad). En la figura se observa el punto gr , que corresponde al corte antes mencionado y que origina los nuevos campos de estabilidad. En

Figura 6. Diagrama de volatilidad general del sistema Si-C-O (75). $[P] = \text{Pa}$.

Figura 7. Diagrama de volatilidad general del sistema Si-C-O a 1427° y $p(\text{CO}) = 10^5$ Pa (75).

estas condiciones existe un punto invariante (b) donde coexisten las tres fases: $\text{C}_{(s)}$, $\text{SiO}_{2(l)}$ y $\text{SiC}_{(s)}$.

Los diagramas de volatilidad pueden ser empleados para analizar termodinámicamente la transición de oxidación activa-pasiva del SiC. El paso de oxidación pasiva a activa está representado en el diagrama como el desplazamiento desde la derecha, donde la fase $\text{SiO}_{2(l)}$ es estable, hacia la izquierda, donde no es estable. El punto "D" de la Figura 7 representa la mínima presión parcial de oxígeno termodinámica necesaria para la transición activa-pasiva, mientras que los puntos "E" y "F" representan la máxima $p(\text{O}_2)$ para la transición en atmósferas inertes (75).

4.- CONCLUSIONES

El desarrollo de la industria aeroespacial necesita nuevos materiales con buenas propiedades mecánicas a temperaturas muy elevadas. Un buen candidato es el material compuesto de SiC reforzado con fibra continua de carbono (C/SiC). Ambos son compatibles termodinámicamente, y las excelentes propiedades de la fibra de carbono se complementan con la elevada resistencia mecánica y a la oxidación del SiC. Sin embargo, el problema principal de estos materiales compuestos es la oxidación de la fibra de carbono desde temperaturas muy bajas. El análisis de la oxidación del carbono y SiC por separado refleja diferencias muy importantes. Mientras que el carbono reacciona rápidamente con el oxígeno originando gases (CO y CO_2), el SiC presenta dos posibles mecanismos de oxidación, activa y pasiva, conduciendo a la formación de SiO y CO gaseosos, o la formación de SiO_2 sólido y CO gaseoso, respectivamente. La oxidación activa produce una pérdida continua de SiC, mientras que la pasiva origina la formación de una capa de sílice que reduce la velocidad de oxidación al tener que difundir el oxígeno a través de ella antes de alcanzar al SiC.

El estudio del proceso de oxidación del material compuesto sin proteger y recubierto con una capa de SiC muestra diferencias sustanciales respecto a los dos materiales por separado. Los mecanismos que controlan la reacción varían con la temperatura, de forma que, a temperaturas bajas es la reacción química del carbono con el oxígeno la que controla la velocidad de reacción, mientras que a mayores temperaturas el mecanismo que controla es la difusión de las diferentes especies gaseosas en el interior del material. En este sentido, el diámetro de la fibra de carbono juega un papel muy importante.

La presencia de una capa exterior de SiC debería ofrecer una considerable mejora en la resistencia a la oxidación, sin embargo la formación de una red de microfisuras en la capa por diferencias de dilatación térmica reduce las expectativas. En este caso, la oxidación varía en función de la morfología de las fisuras de la capa de SiC, ya que los diferentes mecanismos, difusión de especies gaseosas, reacción del carbono con el oxígeno, reacción del SiC con el oxígeno, se ven afectados por el grosor de las grietas así como por la temperatura. El estudio detallado de los diagramas de volatilidad es muy útil para la interpretación del proceso de oxidación de estos materiales, ya que permite conocer las presiones parciales de las especies gaseosas en equilibrio con las diferentes fases condensadas. De esta forma, es posible analizar la transición de la oxidación activa-pasiva del SiC o la estabilidad termodinámica de unos compuestos frente a otros.

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 al Dr. A. Caballero su ayuda en la comprensión de los diagramas de volatilidad.

BIBLIOGRAFÍA

- J. A. Chediak. "Ceramic Engineers in the 21st Century". Am. Ceram. Soc. Bull., **75** 52-55 (1996)
- K. Upadhyay, J. M. Yang, W. P. Hoffman. "Materials for Ultrahigh Temperature Structural Applications". Am. Ceram. Soc. Bull., **76** 51-56 (1997)
- J. F. Shackelford. CRC materials science and engineering handbook, CRC Press (1994)
- M. Baucio. Engineering materials, reference book, ASM International (EEUU) (1994)
- P. T. B. Shaffer. Plenum press handbooks of high-temperature materials. No. 1 Materials index, Plenum Press (Nueva York) (1964)
- Toray Research Center, Inc.; "Development trend of advanced ceramics", 59-229 en New developments in advanced ceramics for the 90's (1992)
- G. V. Samsonov. Plenum press handbooks of high-temperature materials. No. 2 Properties index, Plenum Press (Nueva York) (1964)
- Toray Research Center, Inc.; "Trend of advanced ceramics industry", 1-58 en New developments in advanced ceramics for the 90's (1992)
- W. D. Kingery, Bowen, H. K.; Uhlmann, D. R.; "Structure of crystals", 25-90 en Introduction to ceramics, John Wiley & Sons (Nueva York) (1976)
- S. J. Schneider. Engineered materials handbook, volume 4, Ceramics and glasses, ASM International. The Materials Information Society (EEUU) (1991)
- E. Gutiérrez Rios. "Elementos del grupo del carbono y el boro", 237-256 en Química inorgánica, Editorial Reverté (Barcelona) (1985)
- P. Miranzo, J. S. Moya. "Reforzamiento de Materiales Cerámicos y Vítreos por Fibras". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., **27** 145-151 (1988)
- G. Fantozzi, C. Olagnon. "Ceramic matrix composites", 183-238 en Materials Science and Technology, Vol. 13: Structure and properties of composites, VCH, Weinheim (Nueva York, EEUU) (1993)
- A. G. Evans. "Perspective on the Development of High-Toughness Ceramics". J. Am. Ceram. Soc., **73** 187-206 (1990)
- M. Sakai. "Fracture Mechanics and Mechanisms of Fiber-Reinforced Brittle Matrix Composites". J. Ceram. Soc. Japan, **99** 953-961 (1991)
- F. L. Matthews, R. D. Rawlings. "Overview", 1-28 en Composite materials: engineering and science, Chapman & Hall (Londres) (1994)
- K. K. Chawla. "Introduction", 1-10 en Ceramic matrix composites, Chapman & Hall (Londres) (1993)
- G. I. Zagainov, G. E. Lozino-Lozinski. "Specific features of composite-material structural design", 1-117 en Composite materials in aerospace design, Chapman & Hall (Londres) (1996)
- B. Capdepuy. "Les Composites C/C Proteges: Materiaux Structuraux de L'avenir". L'Industrie Céramique, **845** 20-21 (1990)
- K. K. Chawla. "Ceramic reinforcements", 45-125 en Ceramic matrix composites, Chapman & Hall (Londres) (1993)
- G. Savage. "Introduction", 1-36 en Carbon-carbon composites, Chapman & Hall (Londres) (1993)
- C. C. M. Ma, N. H. Tai, W. C. Chang, H. T. Chao. "Microstructure and Oxidation Resistance of SiC Coated Carbon-Carbon Composites Via Pressureless Reaction Sintering". J. Mat. Sc., **31** 649-654 (1996)
- J. Bill, D. Heimann. "Polymer-derived Ceramic Coatings on C/C-SiC Composites". J. Eur. Ceram. Soc., **16** 1115-1120 (1996)
- D. Kehr, K. Brennfleck, R. Weiss. "Application of SiC Coatings by CVD for the Protection of Carbon-Carbon Composites against Oxidation". High Temp. High Press., **22** 693-706 (1990)
- J. Rodriguez-Mirasol, P. A. Thrower, L. R. Radovic. "On the Oxidation Resistance of C/C Composites obtained by Liquid-Phase Impregnation/Carbonization of different Carbon Cloths". Carbon, **31** 789-799 (1993)
- T. D. Nixon, J. D. Cawley. "Oxidation Inhibition Mechanisms in Coated Carbon-Carbon Composites". J. Am. Ceram. Soc., **75** 703-708 (1992)
- T. M. Wu, W. C. Wei, S. E. Hsu. "Temperature dependence of the Oxidation Resistance of SiC Coated Carbon/Carbon Composite". Mat. Chem. Phys., **33** 208-213 (1993)
- H. P. Degischer, P. Schulz, W. Lacom. "Properties of Continuous Fibre Reinforced Al- and Mg-Matrix Composites produced by Gas Pressure Infiltration". Key Eng. Mat., **127-131** 99-110 (1997)
- G. Savage. "Thermosetting resin matrix precursors", 117-156 en Carbon-carbon composites, Chapman & Hall (Londres) (1993)
- R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich. "Hydrolysis of Ethyl Silicate". J. Am. Ceram. Soc., **72** 5705-5712 (1950)
- C. P. Beesley. "The Applications of CMCs in High Integrity Gas Turbine Engines". Key Eng. Mat., **127-131** 165-174 (1997)
- F. H. Stott, D. J. Wet, R. Taylor. "Degradation of Thermal-Barrier Coatings at Very High Temperatures". MRS Bull., **19** 46-49 (1994)
- T. Haug, R. Ostertag, W. Schafer. European SAMPLE 1992 International Conference 11-13 Mayo, Hamburg, Alemania (1992)
- K. Iffländer, G. C. Gualco, F. Rosatelli, S. Hampshire, E. H. van Brug, A. Ferrière, G. P. Rodriguez, R. J. Fordham, P. Dupel, N. Mason, M. Nedele. "Selective Material Characterisation of Ceramic Matrix Composites for Advanced Gas Turbines", pp. 625-632 en Ceram. Eng. & Sc. Procc. Vol. 18 (1997), 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-A
- Y. Sanokawa, Y. Ido, Y. Sohda, N. Nakazawa, H. Kaya. "Application of Continuous Fiber Reinforced Silicon Carbide Matrix Composites to a Ceramic Gas Turbine Model for Automobiles", pp. 221-228 en Ceram. Eng. & Sc. Procc. Vol. 18 (1997), 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-A
- D. J. Weinberg, F. K. Myers, J. W. Holmes. "Thermal-Mechanical Fatigue of Fiber-Reinforced Ceramics", pp. 555-569 en Ceram. Eng. & Sc. Procc. Vol. 18 (1997), 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-A
- L. Torre, J. M. Kenny, A. M. Maffezzoli. "Degradation Behaviour of a Composite Material for Thermal Protection Systems Part I-Experimental Characterization". J. Mat. Sc., **33** 3137-3143 (1998)
- L. Torre, J. M. Kenny, A. M. Maffezzoli. "Degradation Behaviour of a Composite Material for Thermal Protection Systems Part II-Process Simulation". J. Mat. Sc., **33** 3145-49 (1998)
- N. Frety, R. Molins, M. Boussuge. "Oxidizing ageing effects on SiC-SiC composites". J. Mat. Sc., **27** 5084-90 (1992)
- K. Iffländer, K. Keller. "Prediction of the Oxidation Behaviour of Carbon Fibre-based High Temperature Composites for Hypersonic Flight and Power Generation", pp. 645-652 en Ceram. Eng. & Sc. Procc. Vol. 18 (1997), 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-A
- E. Gutiérrez Rios. "Compuestos oxigenados de los no metales", 445-528 en Química inorgánica, Editorial Reverté (Barcelona) (1985)
- G. Savage. "Oxidation and oxidation protection", 193-226 en Carbon-carbon composites, Chapman & Hall (Londres) (1993)
- P. Ehrburger, P. Baranne, J. Lahaye. "Inhibition of the Oxidation of Carbon-Carbon Composite by Boron Oxide". Carbon, **24** 495-499 (1986)
- S. M. Gee, J. A. Little. "Oxidation Behaviour and Protection of Carbon/Carbon Composites". J. Mat. Sc., **26** 1093-1100 (1991)
- T. M. Wu. "Comment on 'Oxidation Behaviour and Protection of Carbon/Carbon Composites'". J. Mat. Sc. Let., **11** 1005 (1992)
- 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)
- M. J. H. Balat. "Determination of the Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide in Standard and Microwave-Excited Air". J. Eur. Ceram. Soc., **16** 55-62 (1996)
- K. G. Nickel. "Corrosion of Non-Oxide Ceramics". Ceram. Int., **23** 127-133 (1997)
- D. S. Fox. "Oxidation Behavior of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Carbide and Silicon Nitride from 1200° to 1600°C". J. Am. Ceram. Soc., **81** 945-950 (1998)
- W. L. Vaughn, H. G. Maahs. "Active-to-Passive Transition in the Oxidation of Silicon Carbide and Silicon Nitride in Air". J. Am. Ceram. Soc., **73** 1540-1543 (1990)
- S. Y. Ip, M. J. McNallan, D. S. Park. "Active Oxidation of SiC-based Ceramics in Ar-2% Cl₂-O₂ Gas Mixtures at 1000°C". J. Am. Ceram. Soc., **75** 1942-1948 (1992)
- T. Narushima, T. Goto, Y. Yokoyama, Y. Iguchi, T. Hirai. "High-Temperature active Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in CO-CO₂ Atmosphere". J. Am. Ceram. Soc., **76** 2521-2524 (1993)
- D. P. Butt, R. E. Tressler, K. E. Spear. "Corrosion of SiC Materials in N₂-H₂-CO Gaseous Environments: II, Durability and Mechanical Properties". J. Am. Ceram. Soc., **75** 3268-3277 (1992)
- D. P. Butt, R. E. Tressler, K. E. Spear. "Corrosion of SiC Materials in Metallurgical Heat-Treatment Environments". Am. Ceram. Soc. Bull., **71** 1683-1690 (1992)
- N. S. Jacobson, A. J. Eckel, A. K. Misra, D. L. Humphrey. "Reactions of SiC with H₂/H₂O/Ar Mixtures at 1300°C". J. Am. Ceram. Soc., **73** 2330-2332 (1990)
- D. S. Park, M. J. McNallan, C. Park, W. W. Liang. "Active Corrosion of Sintered a-Silicon Carbide in Oxygen-Chlorine Gases at Elevated Temperatures". J. Am. Ceram. Soc., **73** 1323-1329 (1990)
- H. Hirayama, T. Kawakubo, A. Goto, T. Kaneko. "Corrosion Behavior of Silicon Carbide in 290°C Water". J. Am. Ceram. Soc., **72** 2049-2053 (1989)
- M. Maeda, K. Nakamura, M. Yamada. "Oxidation Resistance Evaluation of Silicon Carbide Ceramics with various Additives". J. Am. Ceram. Soc., **72** 512-514 (1989)
- T. Narushima, T. Goto, Y. Iguchi, T. Hirai. "High-Temperature Oxidation of Chemically Vapor-Deposited Silicon Carbide in Wet Oxygen at 1823 to 1923 K". J. Am. Ceram. Soc., **73** 3580-3584 (1990)
- B. Berton, M. P. Bacos, D. Demange, J. Lahaye. "High-Temperature Oxidation of Silicon Carbide in simulated Atmospheric re-entry conditions". J. Mat. Sc., **27** 3206-3210 (1992)
- J. Rodriguez-Viejo, F. Sibieude, M. T. Clavaguera-Mora. "High-Temperature Oxidation of CVD β-SiC Part I. Experimental Study". J. Eur. Ceram. Soc., **13** 167-175 (1994)
- J. Rodriguez-Viejo, F. Sibieude, M. T. Clavaguera-Mora. "High-Temperature Oxidation of CVD β-SiC Part II. Relation between Oxygen Diffusion Coefficients and Parabolic Rate Constants". J. Eur. Ceram. Soc., **13** 177-184 (1994)
- D. Hall, D. Gohil, S. R. J. Saunders, R. Morrell. "Novel Approaches to determining Oxidation Phenomena in Non-Oxide Ceramics". Key Eng. Mat., **132-136** 1584-1587 (1997)
- G. Y. Richardson, R. W. Kowalik. "Oxidation and Hot Corrosion of dupont lanxide enhanced SiC/SiC and hitco SiC/C Composites", pp. 599-606 en Ceram. Eng. & Sc. Procc. Vol. 18 (1997), 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-A

65. V. Pareek, D. A. Shores. "Oxidation of Silicon Carbide in Environments containing Potassium Salt Vapor". J. Am. Ceram. Soc., **74** 556-563 (1991)
66. 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)
67. L. Filipuzzi, G. Camus, R. Naslain, J. Thebault. "Oxidation Mechanisms and Kinetics of 1D-SiC/C/SiC Composite Materials: I, an Experimental Approach". J. Am. Ceram. Soc., **77** 459-466 (1994)
68. M. Backhaus-Ricoult, N. Mozdierz. "Two-Dimensional SiC-C-SiC(O)Fibre Composite. Part I Microstructural Evolution at High Temperature in different Atmospheres". J. Mat. Sc., **30** 3487-3500 (1995)
69. L. Filipuzzi, R. Naslain. "Oxidation Mechanisms and Kinetics of 1D-SiC/C/SiC Composite Materials: II, Modeling". J. Am. Ceram. Soc., **77** 467-480 (1994)
70. 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)
71. 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)
72. M. C. Halbig, D. N. Brewer, A. J. Eckel, J. D. Cawley. "Stressed Oxidation of C/SiC Composites", pp. 547-554 en Ceram. Eng. & Sc. Procc. Vol. 18 (1997), 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures-A
73. N. S. Jacobson, K. N. Lee, D. S. Fox. "Reactions of Silicon Carbide and Silicon(IV) Oxide at elevated temperatures". J. Am. Ceram. Soc., **75** 1603-1611 (1992)
74. V. L. K. Lou, T. E. Mitchell, A. H. Heuer. "Review-graphical displays of the Thermodynamics of High-Temperature Gas-Solid Reactions and their application to Oxidation of Metals and Evaporation of Oxides". J. Am. Ceram. Soc., **68** 49-58 (1985)
75. A. H. Heuer, V. L. K. Lou. "Volatility Diagrams for Silica, Silicon Nitride, and Silicon Carbide and their application to High-Temperature Decomposition and Oxidation". J. Am. Ceram. Soc., **73** 2785-3128 (1990)
76. E. A. Gulbransen, S. A. Jansson. "The High-Temperature Oxidation, Reduction, and Volatilization Reactions of Silicon and Silicon Carbide". Oxidation of Metals, **4** 181-201 (1972)

Recibido: 02.08.99

Aceptado: 08.08.00

Enero 2000-Junio 2001

XIII

CURSO DE ESPECIALIZACIÓN

en materiales cerámicos y vidrios

2000

P R O F E S O R A D O

Dr. J.M. Albella, Dr. S. de Aza, Dr. F. Barba, Dr. C. Baudín, Dr. A. Caballero, Dr. C. Caballero, Dr. P. Callejas, Dr. F. Capel, Dr. T. Colomer, D. E. Criado, Dr. A. Durán, Dr. P. Durán, Dr. J.C. Fariñas, Dr. J.F. Fdez. Lozano, Dr. J.M. Fdez. Navarro, Dr. J.L. García Fierro, Dr. J.R. Jurado, Dr. R. Martínez, Dr. P. Miranzo, Dr. R. Moreno, Dr. C. Moure, Dr. M.I. Nieto, D. P. Ortega, Dr. M.I. Osendi, Dr. J.L. Oteo, Dr. C. Pascual, Dr. L. Pascual, Dr. A. Pastor, Dr. P. Pena, Dr. P. Recio, Dr. J. Requena, Dr. M.A. Rodríguez, Dr. F. Rubio, Dr. J. Rubio, Dr. M.A. Sainz, Dr. J. Sánchez Herencia, Dr. F. Sandoval, Dr. J. Tartaj, Dr. F.J. Valle, Dr. M. Villegas y Dr. M.A. Villegas. ▶

PRESENTACIÓN

El curso de Especialización en Materiales Cerámicos y Vidrios que imparte el Instituto, alcanza su decimosegunda convocatoria. Como en el bienio precedente, su contenido comprende una serie de asignaturas que abarcan los fundamentos básicos y las nuevas áreas de conocimiento y desarrollo de estos materiales. Un seguimiento con aprovechamiento del temario permitirá al alumno adentrarse en el conocimiento de los avances científicos en estos campos. El profesorado, constituido por investigadores del ICV y de otros Centros de Materiales del CSIC, procurarán, con su experiencia investigadora y docente, que se alcancen estos objetivos.

Los destinatarios del Curso son postgraduados de Facultades de Ciencias y Escuelas Técnicas Superiores. También va dirigido a Técnicos de Empresas que deseen iniciar o ampliar su formación en estos Campos. Para los primeros el Curso tiene validez Académica en el marco del Programa de Doctorado de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid ▶

P R O G R A M A

• Diagramas de equilibrios de fases	[30 horas / 8 - 19Enero]
• Relación estructura-propiedades en materiales cerámicos	[30 horas / 22Enero - 2Febrero]
• Ciencia y tecnología de procesos en cerámica y vidrio	[50 horas / 5 - 23Febrero]
• Electrocerámica	[40 horas / 26Febrero - 16Marzo]
• Materiales Refractarios	[40 horas / 20Marzo - 6Abril]
• Comportamiento termomecánico de materiales cerámicos y vidrios	[30 horas / 16 - 27Abril]
• Químico-Física de superficies de materiales cerámicos y vidrios	[30 horas / 3 - 11Mayo]
• Físico-Química del vidrio	[40 horas / 14 - 25Mayo]
• Caracterización y análisis químico de materiales cerámicos y vidrios	[40 horas / 28Mayo - 15Junio]
• Los vidrios: Productos y aplicaciones	[30 horas / 18 - 29Julio]
• Cerámica estructural y funcional	[30 horas / 2 - 3Julio]