

Efecto del SiC en el Comportamiento a Oxidación de un Material Compuesto Carbono-Carbono

Effect of SiC on the Oxidation Behavior of a Carbon-Carbon Composite

Luis J. Cruz¹, Sara N. Herrera², Lina M. Gómez³, Karen S. Álvarez⁴, Juan C. Arcila⁴

1. Doctor en Ingeniería. Ingeniero Mecánico. Docente Investigador de Tiempo Completo. Universidad Pontificia Bolivariana.

Grupo de Investigación Sobre Nuevos Materiales

2. Ingeniero Químico. Candidato a Doctor en Ingeniería. Investigador. Universidad Pontificia Bolivariana.

Grupo de Investigación Sobre Nuevos Materiales. sara.herrera@upb.edu.co

3. Ingeniero Mecánico. Joven Investigador. Universidad Pontificia Bolivariana. Grupo de Investigación Sobre Nuevos Materiales

4. Ingeniero Aeronáutico. Universidad Pontificia Bolivariana.

Recibido 30/10/11, Aceptado 11/12/2011

RESUMEN

Se prepararon dos materiales compuestos, CC y CC-SiC, mediante ciclos de infiltración líquida de brea-carbonización, el porcentaje en peso de SiC requerido fue determinado a través de TGA. Las estructuras morfológicas de los compuestos CC y CC-SiC se evaluaron mediante PLM y SEM. Las pérdidas de masa en llama de oxiacetileno se observaron en ambos compuestos durante 5, 10 y 15 minutos, respectivamente. Los valores de peso de los materiales CC y CC-SiC decrecieron con un mayor tiempo de exposición a la llama; se indujeron cambios morfológicos durante la exposición a la llama. El exceso de carbono en la matriz se oxidó formando CO, y se emitieron sustancias volátiles, generando una estructura porosa en los compuestos. Sin embargo, para el compuesto CC-SiC, se conservó la integridad del refuerzo, verificando el efecto del SiC en el comportamiento de los compuestos a altas temperaturas.

Palabras Clave: Materiales Compuestos CC, Materiales Compuestos C-SiC, Mecanismo de Ablación, Flama de Oxiacetileno, Pérdida de Peso.

ABSTRACT

Two composite materials, CC and CC-SiC, were prepared by liquid pitch infiltration-carbonization cycles; required SiC weight percentage was determined by TGA. Morphological structures of CC and CC-SiC composites were evaluated using PLM and SEM. Weight loss at oxy-acetylene flame was observed on both composites during 5, 10 and 15 minutes, respectively. CC and CC-SiC weight values decreased with the increasing of flame exposure time; morphological changes were induced during flame exposure. Excessive carbon on the matrix was oxidized forming CO, and volatile substances were released, generating a porous structure on the composites. However, for CC-SiC composite, the reinforcement integrity was remained, verifying the effect of SiC on the composites behavior at high temperatures.

Key words: CC Composites, CC-SiC Composites, Ablation Mechanism, Oxyacetylene Torch, Weight Loss.

1. INTRODUCCIÓN

El CC es un ejemplo claro de un material avanzado, que gracias a su baja densidad, excelentes propiedades térmicas y mecánicas, capacidad de auto lubricación y biocompatibilidad, es usado ampliamente en diferentes campos de la ciencia y la tecnología, como la medicina y la ingeniería, destacándose principalmente en la industria aeroespacial [1]. Los CC son utilizados en aplicaciones específicas que requieren de materiales cuya ablación se produzca muy lentamente a temperaturas superiores a 1100°C. Estos materiales son capaces de soportar temperaturas superiores a los 2500°C en atmósfera inerte o de vacío; contrario a esto, cuando se encuentran expuestos a una atmósfera oxidante son altamente reactivos, en especial cuando sobrepasan los 400°C donde se da la formación de gases como CO y CO₂. Dichos gases generan porosidad en el material y llevan al deterioro consecuente de sus propiedades. La velocidad de oxidación de los materiales carbonosos se ve afectada por factores como: porosidad, orden cristalino, superficie específica, existencia de tensiones internas e impurezas, y temperatura de operación [2,3].

En función del rango de temperatura de servicio, existen diversos sistemas de protección frente a la oxidación. Para temperaturas superiores a 1000°C se emplea un recubrimiento superficial que evite la difusión del oxígeno hacia el interior del material; el recubrimiento por excelencia es el SiC, el cual desarrolla una capa protectora de SiO₂ impermeable al oxígeno. También se suelen emplear nitruros y boruros, pero éstos (junto con los carburos) tienden a oxidarse rápidamente por encima de los 1750°C gracias a la formación de óxidos porosos, volátiles y no adherentes que incrementan la permeabilidad al oxígeno [4]. Por lo general, la matriz es menos reactiva hacia el oxígeno que las fibras; por ende, éstas pueden actuar como vía para el ingreso de oxígeno al interior del compuesto, dando lugar a la formación de grietas y porosidad [5].

Es posible introducir diversas sustancias en el precursor de la matriz, especialmente compuestos de silicio, zirconio, boro, etc., los cuales promueven la formación de fases inhibitorias de la oxidación, incluso cuando el material se expone al aire durante varias horas [6]. Durante la exposición del material al oxígeno, estas partículas se oxidan y se mezclan con el compuesto para formar fases vídrias que ayudan a proteger al material de la oxidación. A menudo es difícil alcanzar una dispersión homogénea de estas finas partículas, dado que no penetran efectivamente las capas de fibra de carbono; si se combina este sistema de protección con el uso de recubrimientos, por ejemplo, se obtiene una efectividad mayor [7].

El objetivo del presente trabajo es investigar el comportamiento a la exposición a flama de oxiacetileno a 1800°C de

dos materiales compuestos CC obtenidos sin y con adición de partículas de SiC, respectivamente. En primera instancia, se evaluó el efecto de la cantidad del aditivo de SiC sobre la resistencia a la oxidación del precursor de matriz mediante análisis termogravimétrico en aire.

2. METODOLOGÍA

2.1 Materiales de partida

Como refuerzo se empleó una preforma tejida bidimensional de fibras de carbono tipo PAN (poliacrilonitrilo). Las especificaciones técnicas de la preforma se presentan en la Tabla 1. La matriz carbonosa se obtuvo a partir de una breya de impregnación de alquitrán con un punto de reblandecimiento aproximado de 89°C. Para los compuestos dopados, se utilizó una carga de carburo de silicio particulado ($\phi=38\mu\text{m}$).

Tabla 1. Principales especificaciones técnicas del material de refuerzo

Table 1. Main technical specifications of the reinforcing material

PROPIEDAD	VALOR PROMEDIO
Densidad Aparente (g/cm ³)	1.70
Porosidad Inicial (%)	37
Resistencia a Flexión (MPa)	270
Resistencia a Tensión (MPa)	360
Módulo de Young (GPa)	77.50

2.2 Selección del porcentaje de SiC a adicionar

Se realizaron ensayos previos, tratando térmicamente cinco muestras de breya precursora, a las condiciones de infiltración establecidas (ver numeral 2.3); las muestras tratadas fueron: una muestra sin adición de SiC y cuatro más, cada una de ellas con diferentes porcentajes en peso de SiC (3%, 9%, 12% y 15%, respectivamente). Tras el tratamiento térmico realizado, se procedió a carbonizar las muestras a 1000°C para la obtención de los respectivos coques. La incidencia del contenido de SiC en el rendimiento en peso de la matriz dopada, se determinó mediante análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA), en aire y en nitrógeno.

2.3 Fabricación de los materiales compuestos CC y CC-SiC

Se prepararon dos materiales compuestos, CC y CC-SiC, mediante ciclos de infiltración-carbonización. La densificación de las preformas vía infiltración líquida, se llevó a cabo en un sistema reactor-condensador, fabricado en acero inoxidable. La breya precursora de matriz de carbono fue utilizada en estado sólido, previamente molida y

tamizada (malla 140, $\phi = 105 \mu\text{m}$), cubriendo la preforma en su totalidad; para los compuestos con adición de SiC, se incorporó un 12% en peso de SiC al precursor de matriz en estado sólido, previo a la infiltración de la preforma. La temperatura máxima de infiltración fue 400°C siguiendo una secuencia de presurización isostática con nitrógeno, y teniendo como presión máxima de trabajo 0.75 MPa . A continuación los materiales infiltrados se sometieron a un tratamiento térmico de carbonización a 1000°C para la obtención de la matriz de coque. Los materiales finales se obtuvieron a partir de dos ciclos de infiltración-carbonización.

2.4 Caracterización de los CC y CC-SiC desarrollados

2.4.1. Densidad aparente

La densidad aparente (p_{ap}) de los compuestos se determinó a través de ensayos de picnometría con isopropanol bajo la norma ASTM D792.

2.4.2 Caracterización microestructural

Se evaluaron las características morfológicas de los materiales CC y CC-SiC obtenidos, por microscopía óptica de luz polarizada (PLM), para ello, se empleó un microscopio metalográfico marca *Nikon serie Eclipse LV 100*. Para el análisis microestructural de las muestras sometidas a llama de oxiacetileno, se empleó un microscopio electrónico de barrido *Jeol JSM - 6490LV*, dicho equipo posee un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*), que permitió realizar un análisis semicuantitativo y de distribución de C, O y Si, sobre la superficie de la muestra de CC-SiC sometida a oxidación por flama de oxiacetileno.

2.4.3 Análisis termogravimétrico (TG) y térmico diferencial (DTA)

El análisis termogravimétrico tanto de la breca de partida sin dopar, como de las breas dopadas se realizó en una termobalanza *Mettler Toledo TGA/DTA 851e*. Se introdujeron en un crisol de alúmina aproximadamente 12 mg de muestra, previamente molida y tamizada a un tamaño de partícula menor de 0.2 mm . A continuación, se utilizó un flujo de 100 mL min^{-1} de nitrógeno para crear una atmósfera inerte durante todo el calentamiento; la temperatura del horno fue incrementada a una velocidad de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, partiendo de una temperatura inicial de 33°C , hasta alcanzar los 1000°C . A partir de las curvas de pérdida de peso (TGA) y de las correspondientes a su derivada respecto al tiempo (DTA) se determinó el rango de temperaturas en la cual, la pérdida de masa fue máxima, así como el rendimiento de carbono de las diferentes breas.

2.4.4 Exposición a flama de gas oxiacetileno

Para evaluar el comportamiento de los compuestos CC en un medio oxidante y de alta temperatura, se sometieron 9 probetas de 1 cm^2 y 6 mm de espesor, distribuidas en tres lotes de tres muestras cada uno, a un calentamiento con flama de oxiacetileno, durante 5, 10 y 15 minutos por lote, respectivamente. En la Figura 6(a), se muestra el montaje y las temperaturas de la flama de oxiacetileno.

La distancia entre la salida de la flama y la muestra se mantuvo aproximadamente en 4 cm durante cada ensayo. Antes y después del procedimiento, todas las muestras fueron sonicadas en agua, secadas en un horno de convección forzada y finalmente pesadas. Las muestras fueron sonicadas con el fin de remover los restos del corte y la abrasión, y así obtener los pesos del material remanente.

3. RESULTADOS

3.1 Selección del porcentaje de SiC a adicionar: análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

Las gráficas obtenidas del TGA y DTA en atmósfera de nitrógeno para las los coques de C y SiC a los porcentajes seleccionados, se muestran en la Figura 2. En la curva TGA se observa que la pérdida de peso de todas las matrices es inferior al 5% y se debe a la eliminación de vapor de agua, mas no a la degradación de la matriz como tal. Lo anterior ratifica la alta estabilidad térmica de los materiales carbonosos bajo atmósfera inerte. Asimismo, la curva DTA exhibe una tendencia estable para todas las matrices y el pico que se presenta entre 0°C y 100°C se debe a la pérdida de peso por vapor de agua mencionada previamente. Las curvas obtenidas del TGA y el DTA en aire para las matrices carbonizadas de C y SiC al 3%, 9%, 12% y 15%, se muestran en la Figura 3. En la curva TGA en aire se aprecia que la temperatura de degradación térmica de todas las matrices analizadas se ubica entre 550°C y 650°C . La pérdida de peso de la matriz carbonosa y de la matriz de SiC al 3%, comienza alrededor de 550°C y finaliza luego de superar los 630°C ; mientras que las otras tres matrices comienzan a perder peso a 700°C aproximadamente y se estabilizan tras alcanzar los 750°C . El residuo a los 1000°C resultó proporcional a la cantidad SiC añadido a la matriz, así: 5%, 25%, 30%, 45% y 48%, para las matrices: de SiC al 3%, al 9%, al 12% y al 15%, respectivamente. La curva DTA muestra que la resistencia a la oxidación de las matrices evaluadas es decreciente entre 650°C y 700°C , donde tiene lugar la mayor pérdida de peso y corresponde al rango de temperatura en el cual la reactividad del carbono es considerablemente alta.

Figura 2. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de los coques de C y C-SiC (al 3%, 9%, 12% y 15%), respectivamente. En atmósfera de nitrógeno

Figure 2. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) of coke of C and C-SiC (3%, 9%, 12% and 15%), respectively. At nitrogen atmosphere

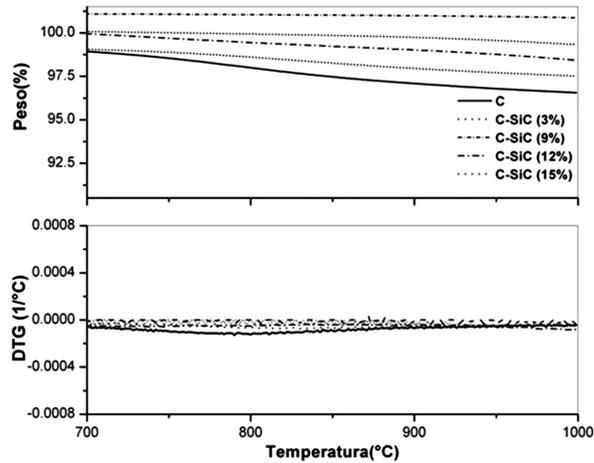
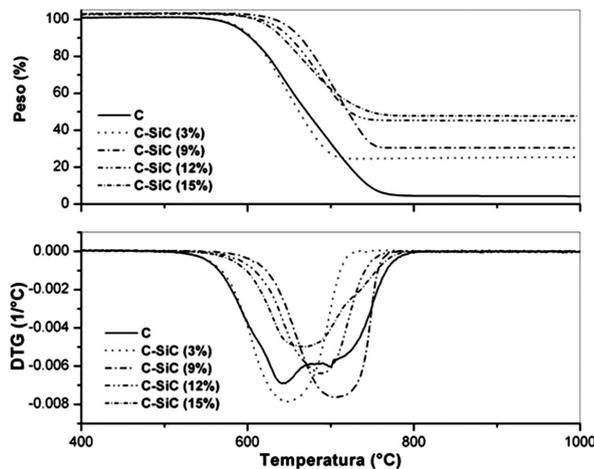


Figura 3. Análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA) de los coques de C y C-SiC (al 3%, 9%, 12% y 15%), respectivamente. En atmósfera de aire

Figure 3. Thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA) of coke of C and C-SiC (3%, 9%, 12% and 15%), respectively. At air atmosphere



De acuerdo con los resultados obtenidos en el TGA la pérdida de peso entre el 12% y el 15% no es significativa, así que ambos porcentajes son efectivos para inhibir la oxidación; no obstante, por razones de costos se selecciona el 12% para la fabricación del compuesto CC-SiC. Para la densificación a dos ciclos de los compuestos dopados se incorporó el porcentaje de SiC determinado al precursor de matriz en estado sólido, previo a la infiltración de la

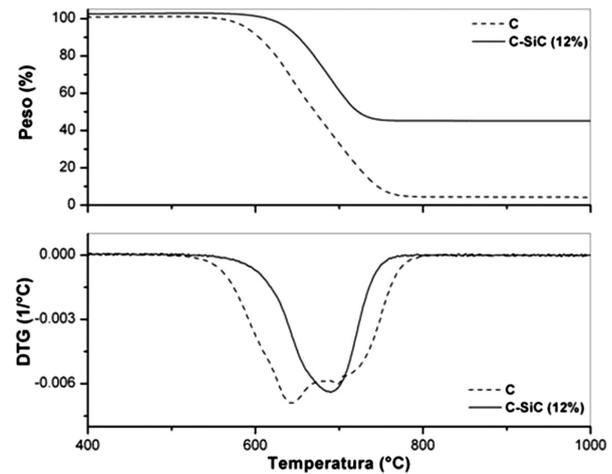
preforma. Las condiciones de densificación fueron las mismas que se utilizaron para los compuestos CC. La Figura 4. muestra un esquema representativo del proceso de obtención de los compuestos CC-SiC.

3.2 Estabilidad térmica y oxidativa de las matrices C y C-SiC obtenidas: análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

Las gráficas obtenidas del TGA y DTA en aire el para los C y C-SiC (12%), se muestran en la Figura 4.

Figura 4. Análisis termogravimétrico (TGA) en aire y curvas DTA para las matrices carbonizadas, C y C-SiC 12%, respectivamente.

Figure 4. Thermogravimetric analysis (TGA) in air, and DTA curves for carbonized matrices, C and C-SiC 12%, respectively.

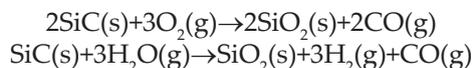


De la curva TGA se observa que la matriz carbonosa comienza a perder peso a 540°C y continúa degradándose hasta alcanzar una temperatura de 760°C, en la cual se estabiliza. Por otro lado, la pérdida de peso de la matriz dopada con SiC inicia a una temperatura 20°C mayor que la de la matriz carbonosa, es decir a 560°C; y finaliza a 740°C, o sea 20°C por debajo de la temperatura a la que la matriz carbonosa deja de perder peso. El porcentaje final de pérdida de peso es de aproximadamente el 95% para la matriz carbonosa, mientras que para la matriz inhibida con SiC es del 55%, lo cual indica que la inclusión de partículas de SiC en la matriz carbonosa aumenta el porcentaje de residuo de la carbonización del 5% al 45%. La curva DTA, por su parte, muestra que la máxima pérdida de peso ocurrió a 640°C para la matriz carbonosa y a 690°C para la matriz dopada.

Estos resultados coinciden con las apreciaciones de [8] quienes confirman mediante DRX que la pérdida de peso entre 25°C y 800°C se debe esencialmente a la evolución

de compuestos que contienen oxígeno como H_2O , CO y CO_2 ; [9], atribuyen este fenómeno a la presencia de CO_2 detectado en la cámara donde se realiza la prueba después de que la muestra empieza a degradarse. La cantidad de estos compuestos es difícil de controlar ya que depende de la temperatura y la humedad relativa de la atmósfera a la cual se realiza la prueba; no obstante, el ensayo en aire permite evaluar el comportamiento del material en condiciones aproximadas a las que estaría sometido en una aplicación de ingeniería, como los recubrimientos térmicos.

Para explicar las diferencias en pérdida de peso obtenidas en el análisis TGA de las matrices es necesario tener en cuenta una serie de consideraciones. En primer lugar, los materiales carbonosos poseen diferentes tipos de estructura, de ello depende en gran medida su velocidad de oxidación, particularmente cuando se exponen a temperaturas inferiores a $1000^\circ C$. De acuerdo con lo anterior, lo que justifica que la matriz dopada posea mayor resistencia a la oxidación que la matriz carbonosa es la presencia del SiC, cuyo arreglo cristalino propio de un material cerámico le confiere alta estabilidad térmica y oxidativa. En cuanto al mecanismo de inhibición, la matriz carbonosa presente entre los granos de SiC resulta protegida debido a que el oxígeno ataca primero al SiC; el carbono del SiC al reaccionar con el oxígeno se volatiliza en forma de CO , mientras que el silicio del carburo forma SiO_2 , el cual actúa como barrera protectora contra la oxidación. A temperaturas inferiores a $1000^\circ C$ la oxidación ocurre de acuerdo con las reacciones que se presentan a continuación:



El efecto de apantallamiento del SiO_2 es el encargado de incrementar la temperatura de degradación de la matriz dopada. Según [10], la velocidad de oxidación del carbón está limitada por la velocidad de difusión del oxígeno a través de la barrera protectora, además el efecto protector es directamente proporcional al espesor de la barrera. También cabe la posibilidad de que no se haya protegido totalmente la matriz carbonosa y el incremento que se obtuvo en el residuo pudo ser a causa de la presencia de SiO_2 .

En general, los resultados permiten visualizar una clara incidencia del SiC sobre el comportamiento de la matriz carbonosa a altas temperaturas, al incrementar su temperatura de degradación térmica y disminuir el porcentaje de pérdida de masa debido a la oxidación.

3.3 Caracterización microestructural de los compuestos desarrollados

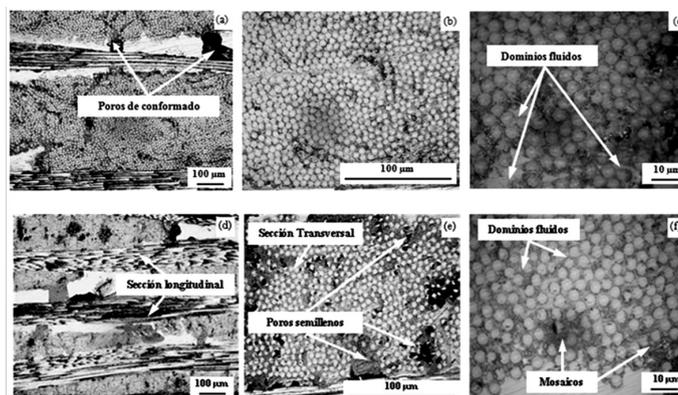
Se desarrollaron dos materiales compuestos: CC ($\rho_{ap} = 1,72 \text{ g/cm}^3$), y CC-SiC ($\rho_{ap} = 1,71 \text{ g/cm}^3$), respectivamente. La Fi-

gura 5(a) muestra la disposición longitudinal y transversal de las fibras de refuerzo; se observa que la densificación fue homogénea, de modo que las condiciones reológicas del precursor fueron adecuadas para promover la infiltración de brea hasta el interior del compuesto. Las Figuras 5(b) y 5(c) enseñan con mayor detalle la textura óptica de la matriz que recubre las fibras transversales, revelando la existencia de dos tipos de matrices, mosaicos y dominios fluidos, lo cual se debe a que el precursor de matriz utilizado posee granos característicos (insolubles en quinolina, IQ), inherentes a los procesos de obtención de las breas de alquitrán. La isotropía que poseen los dominios fluidos al parecer depende de la orientación de las fibras, pues cuando estas últimas se hallan más cerca unas de otras, se observa la presencia de dicho tipo de matriz. Por lo general los dominios fluidos se observan situados en el centro del compuesto, mientras que los mosaicos tienden a ubicarse en zonas aledañas a los haces de fibra longitudinales.

La sección transversal de los compuestos CC y CC-SiC, y la discriminación de sus componentes, se muestran en la Figura 5.

Figura 5. Análisis microestructural por microscopía de luz polarizada (PLM) de un CC-2D con dos ciclos de densificación: a) 20X. b) 50X. c) 100X. CC/SiC-2D con dos ciclos de densificación d) 20X. e) 50X. f) 100X

Figure 5. Microstructural analysis by polarized light microscopy (PLM) of a CC-2D with two cycles of densification: a) 20X. b) 50X. c) 100X. CC/SiC-2D with two cycles of densification d) 20X. e) 50X. f) 100X



En la Figura 5(c) se puede observar que el diámetro de las fibras no supera los $6 \mu m$ y que la distancia entre cada una de ellas es inferior a su diámetro, de modo que no fue posible el ingreso del SiC al interior de la preforma durante la infiltración, sino que éste se depositó superficialmente en el material, obteniéndose un recubrimiento de espesor entre 30 y $60 \mu m$. Esta adherencia superficial impidió el acceso de la matriz hacia el interior del compuesto en un segundo ciclo de densificación, lo cual corresponde con la

observación de mayor cantidad de macroporos en general (Figura 5(e)).

3.4 Efecto de la oxidación en la pérdida de peso: exposición a flama de gas oxiacetileno

El comportamiento del material ante una flama de gas, en este caso, oxiacetileno, es una práctica útil para evaluar cuánto afecta la oxidación al material en un intervalo de tiempo determinado. La Figura 6(b) presenta las curvas comparativas del porcentaje de pérdida de peso con relación al tiempo de exposición a la flama de oxiacetileno para ambos tipo de materiales. Se observa claramente que la pérdida de masa en ambos materiales es directamente proporcional al tiempo de exposición de éstos a las temperaturas extremas de la flama de oxiacetileno (aproximadamente 2500°C). La incidencia del SiC como inhibidor de la oxidación se refleja en la disminución del porcentaje de pérdida de peso del compuesto dopado con respecto al compuesto sin dopar. La Figura 7. es una micrografía SEM de la sección transversal de los materiales CC/CC-SiC expuestos durante 5 minutos a una flama de oxiacetileno.

Figura 6. a) Evaluación en flama de oxiacetileno, b) Variación de pérdida de peso con el tiempo.

Figure 6. a) Oxy-acetylene torch testing, b) Variation of weight loss with time.

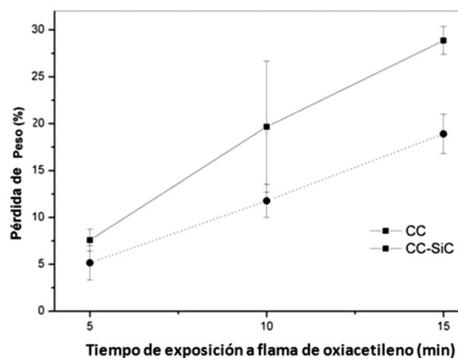
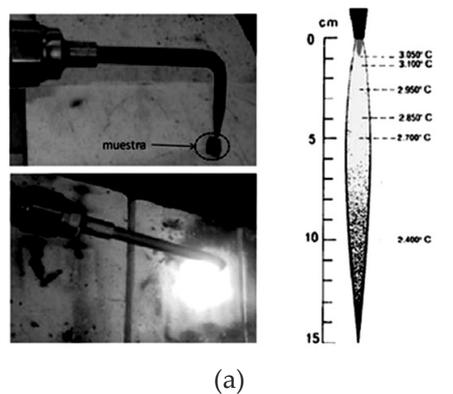
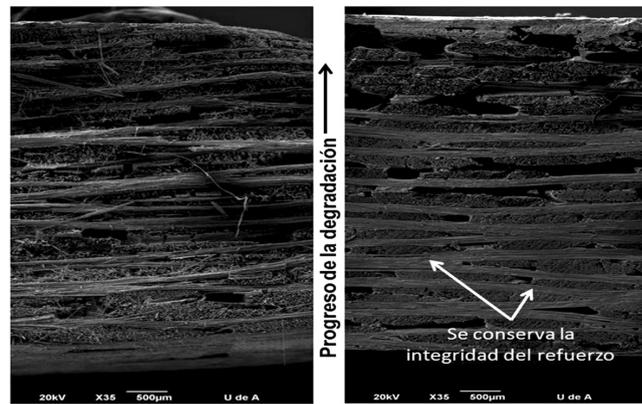


Figura 7. Área transversal de las muestras sometidas a una flama de oxiacetileno durante 5 minutos: a) compuesto CC, b) compuesto CC-SiC

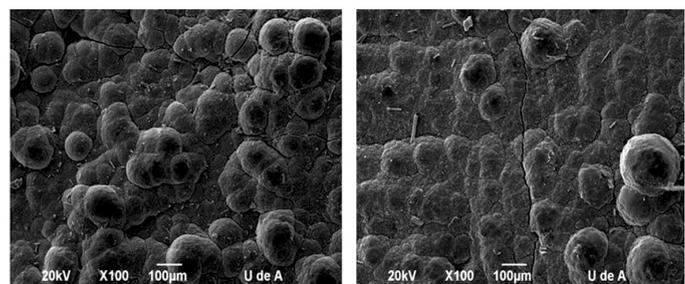
Figure 7. Sectional area of the samples subjected to an oxyacetylene flame for 5 minutes: a) CC composite, b) CC-SiC composite



La superficie de las muestras se observa erosionada y agrietada debido a la concentración de esfuerzos térmicos (Figura 8). El coeficiente de expansión térmica del SiC, al ser mayor que el de la matriz carbonosa, provocó la formación de largas grietas superficiales [11]; en ambos casos las grietas actuaron como pasajes de difusión de gases oxidantes a altas temperaturas. Sin embargo, en el material dopado, parte del SiC que se oxidó, formó SiO₂ que actuó como una barrera a la difusión del oxígeno debido a su baja permeabilidad a dicho elemento, promoviendo además una erosión más homogénea [12, 13].

Figura 8. Grietas generadas tras el ensayo de ablación en la superficie de los compuestos: a) CC, b) CC-SiC

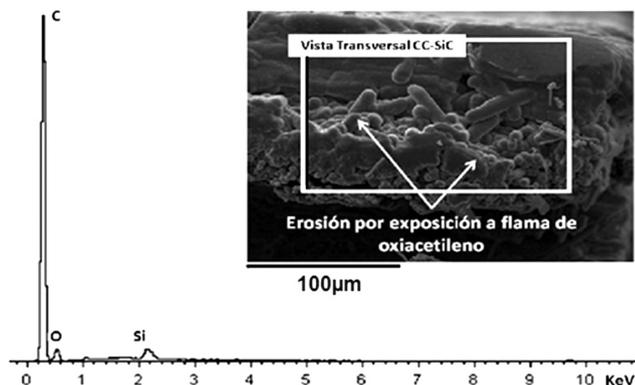
Figure 8. Cracks generated after the test on the surface ablation of the compounds: a) CC, b) CC-SiC



La composición elemental de la superficie de los materiales expuestos a ablación se obtuvo mediante EDS. En la Figura 9. se muestra el patrón EDS y el reporte de elementos encontrados.

Figura 9. Análisis de Composición Química Superficial por Energía Dispersiva de Rayos X (EDS): vista transversal del CC-SiC.

Figure 9. Surface Chemical Composition Analysis by Energy Dispersive X-Ray (EDS): cross-sectional view of CC-SiC.



El análisis EDS realizado sobre la sección transversal del compuesto CC-SiC sometido a oxidación, indicó que la zona analizada presenta la siguiente composición química en porcentaje atómico: carbono 89.55%, oxígeno 10.25% y silicio en un 0.19% . El contenido de oxígeno se debe a la descomposición del SiC, que al reaccionar con el oxígeno promueve la formación de SiO.

4. CONCLUSIONES

La adición de SiC tiene un efecto considerable en el rendimiento en peso de la matriz dopada, retardando su temperatura de degradación e incrementando el porcentaje final de pérdida de peso respecto a la matriz carbonosa.

El compuesto CC-SiC presentó un mejor comportamiento ante el calentamiento con llama de oxiacetileno, manteniendo su integridad; esto indica que el SiC actúa como recubrimiento térmico, inhibiendo de manera efectiva la oxidación. De este modo, se reafirma la factibilidad de utilizar dicho material en aplicaciones que requieren exposición a ambientes oxidantes y altas temperaturas, como es el caso de las cabezas de misiles y algunos componentes de motores.

REFERENCIAS

[1] Chlopek, J., Mechanical properties of Carbon - Carbon Composites, School of Mining and Metallurgy, Special Ceramics Department., Cracow, Poland, 1992.

[2] Buckley, J.D., and Edie, D.D., Carbon-carbon materials and composites, Noyes Pub., New Jersey, United States of America, 1993.

[3] Chawla, K.K. Composite Materials, Science and Engineering, Second Edition. Springer., New York, United States of America, 1998.

[4] Centeno, A (2010). *Materiales compuestos carbono/carbono dopados con titanio para su uso en la primera pared de reactores nucleares*. Tesis de Doctorado, Universidad de Oviedo, 2010.

[5] McKee, D.W., Oxidation behavior and protection of carbon-carbon composites. Carbon 25 (4), 551-557, 1987.

[6] Goldstein, E.M., Carter E.W., and Kluz, S., The improvement of the oxidation resistance of graphite by composite technique. Carbon 4 (2), 273-279, 1966.

[7] Rodríguez, F., *Science of Carbon Materials*. Universidad de Alicante. Oviedo, España, p. 411 – 412.

[8] François, M., Joly J.P., Kapsa, P., Jacquemard, P, A temperature-programmed desorption and oxidation investigation of wear debris from carbon-carbon composite aircraft brakes. Carbon, 45 (1), 124-131, 2007.

[9] Yen, B., K. Ishihara, T, On temperature-dependent tribological regimes and oxidation of carbon -carbon composites up to 1800°C. Wear, 196 (1-2), 254-262, 1996,

[10] Delhaès, P., Graphite and Precursors, World of Carbon; Vol. 1 Edited by Pierre Delhaès. Gordon and Breach Publishers., Amsterdam, Holanda, 2001

[11] Singh, S., and Srivastava, V.K., Effect of oxidation on elastic modulus of C/C-SiC composites, Mat. Sci. and Eng, 486 (1-2), 534-539, 2008.

[12] Yan B., Chen Z., Zhu, J., Zhang, J., and Jiang, Y. Effects of ablation at different regions in three-dimensional orthogonal C/SiC composites ablated by oxyacetylene torch at 1800°C. Journal of Materials Processing Technology, 209 (7), 3438-3443, 2009.

[13] Saldarriaga, K.S., y Arcila, J.C, *Análisis de la oxidación y desgaste de un material Compuesto Carbono-Carbono*. Tesis de Pregrado en Ingeniería Aeronáutica, Universidad Pontificia Bolivariana, 2011.