



Facultad de Física

Departamento de Física de la Materia Condensada

2021

Influencia de la adición de nanoestructuras de grafeno en el comportamiento de cerámicos avanzados sometidos a flexión.

Elisa Guisado Arenas

Doble Grado en Física e Ingeniería de Materiales

Tutorizado por: Dra. Ángela Gallardo López

Dra. Rocío Moriche Tirado

Resumen

Actualmente, uno de los campos de investigación más activos es la modificación de las propiedades de materiales cerámicos avanzados para así introducirlos en nuevas aplicaciones que permitan el avance de la sociedad. Uno de estos materiales es la circona (ZrO_2), a la que se suelen añadir sustancias dopantes para estabilizar las estructuras tetragonal o cúbica a temperatura ambiente. Esta mejora o modificación de propiedades se ha comprobado que se puede conseguir con la adición de refuerzos, entre los que destacan las nanoestructuras derivadas del grafeno.

Es por ello que en este TFG se han estudiado materiales compuestos de matriz 3YTZP (circona tetragonal estabilizada con un 3% molar de itria) a la que se le han añadido distintas nanoestructuras de grafeno (GNP o FLG). Se han preparado probetas con varios contenidos de refuerzo (1, 2,5 y 5% vol.) y se han utilizado diferentes métodos de procesado (sonda de ultrasonidos, baño de ultrasonidos y molino húmedo) con el fin de estudiar su influencia en la microestructura y propiedades del material final. Las probetas se han fabricado mediante sinterización por chispa de plasma (SPS), y se ha caracterizado su microestructura con microscopía electrónica de barrido (SEM). Después, se han mecanizado en forma de prismas rectangulares con caras paralelas con el fin de estudiar su resistencia a flexión a temperatura ambiente mediante ensayos de flexión en 3 puntos. Se han conseguido ligeras mejoras de la resistencia a flexión con el empleo de cantidades 1-2,5% vol. FLG, mientras que para el resto de contenidos y nanoestructuras la resistencia a flexión disminuye. Además, la adición de un 5% vol. de nanoestructuras reduce la dispersión de los resultados de resistencia a flexión, por lo que aumenta la reproducibilidad de los ensayos. Tras los ensayos de flexión, las superficies de fractura se observaron mediante microscopía confocal y SEM. La rugosidad de las superficies aumentaba al añadir nanoestructuras, lo que se relaciona con una disminución de la fragilidad de la matriz cerámica. Por último, las observaciones con SEM permitieron identificar algunos mecanismos microscópicos de refuerzo proporcionados por las nanoestructuras como desviación o bifurcación de grietas.

Índice

Acrónimos	iii
1.-Introducción	1
1.1.- Estabilización de la circona con itria.....	1
1.1.1.- Diagrama de fase del sistema ZrO_2 - Y_2O_3	2
1.1.2.-Propiedades de la circona dopada con un 3% molar de itria.....	3
1.1.3.-Aplicaciones de la circona dopada con un 3% molar de itria	7
1.2- El grafeno.....	8
1.3.-Materiales compuestos con grafeno	9
1.3.1.-Materiales compuestos de matriz cerámica con grafeno	11
1.3.2.-Materiales compuestos de matriz 3YTZP con grafeno	12
1.3.3.-Mecanismos de refuerzo inducidos por las GBN.....	17
1.4.-Objetivos	19
2.-Experimental.....	20
2.1.- Materiales de partida.....	20
2.2.- Procesado.....	20
2.3.- Sinterización.....	21
2.4.-Caracterización microestructural	23
2.5.-Caracterización mecánica.....	24
3.- Resultados y discusión.....	27
3.1.-Caracterización microestructural	27
3.2.-Resistencia a flexión.....	31
3.3.-Fractografía.....	39
4.- Conclusiones y trabajo futuro.....	45
Referencias	47
Anexo I: representación tridimensional de las superficies de fractura.....	51

Acrónimos

ATZ (*Alumina-Toughened Zirconia*): circona endurecida con alúmina

BSE (*Back-Scattered Electrons*): electrones retrodispersados

B3B (*Ball on three Balls*): bola sobre 3 bolas

DFM: N,N-dimetilformida

EDM (*Electrical Discharge Machining*): mecanizado por descarga eléctrica

e-GNP (*exfoliated Graphene NanoPlatelets*): nanoplaquetas de grafeno exfoliadas

FLG (*Few Layer Graphene*): grafeno de pocas capas

GBN (*Graphene Based Nanomaterials*): nanomateriales derivados del grafeno

GNP (*Graphene NanoPlatelets*): nanoplaquetas de grafeno

GO (*Graphene Oxide*): óxido de grafeno

MLG (*Multi-Layer Graphene*): grafeno multicapas

PEG: polietilenglicol

rGO (*reduced Graphene Oxide*): óxido de grafeno reducido

SEM (*Scanning Electron Microscope*): microscopio electrónico de barrido

SPS (*Spark Plasma Sintering*): sinterización por chispa de plasma

3YTZP (*3% mol. Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystal*): circona policristalina tetragonal estabilizada con un 3% molar de itria

8YCSZ (*8% mol. Yttria Cubic Stabilized Zirconia*): circona cúbica estabilizada con un 8% molar de itria

1.-Introducción

1.1.- Estabilización de la circona con itria

El óxido de circonio (IV) (ZrO_2), conocido como circona, es un material cerámico avanzado que puede presentar tres fases polimórficas a presión atmosférica: monoclinica (m), tetragonal (t) y cúbica (c). Como se observa en la Figura 1, la estructura cristalina estable a presión y temperatura ambiente es monoclinica, en la que cada circonio se encuentra rodeado por 7 átomos de oxígeno. Al aumentar la temperatura, la estructura se vuelve tetragonal (de $1170^\circ C$ hasta $2370^\circ C$) o cúbica (temperaturas superiores a $2370^\circ C$), en las que el número de coordinación del circonio es 8. Si se sigue aumentando la temperatura, se produce la fusión a $2716^\circ C$ (1-3).

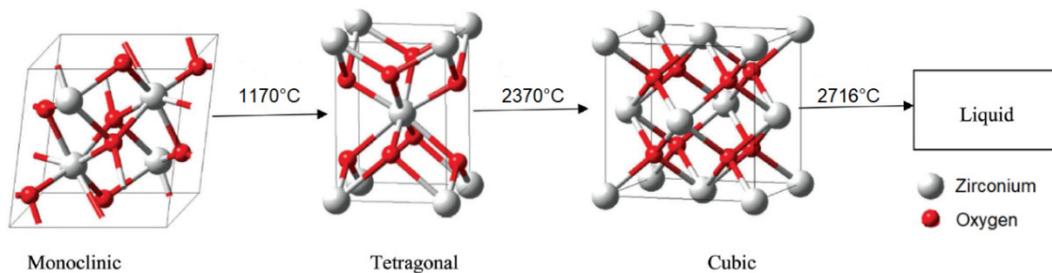


Figura 1. Transformación de fase cristalina al aumentar la temperatura en la circona (3) (modificado).

Estas transformaciones de la red son martensíticas, lo que significa que se caracterizan por ser adifusionales, atérmicas e implicar cambios volumétricos: en la transición $c \rightarrow t$ se produce un aumento de volumen del 2,31%, y un 4,5% en la transformación $t \rightarrow m$. Esto hace que la utilización de circona pura sea inviable para las aplicaciones que requieran una estructura sólida intacta, ya que las piezas sinterizadas sufren cambios de volumen al enfriarse desde la temperatura de sinterización ($\sim 1200-1500^\circ C$) (1), lo cual genera tensiones residuales y puede dar lugar a la aparición de fisuras y grietas que podrían causar el fallo catastrófico del material (4).

Alrededor de 1972 se descubrió que añadiendo a la circona pura óxidos de elementos con una valencia menor, como MgO o CaO (Mg y Ca con valencia +2), o La_2O_3 o Y_2O_3 (La e Y con

valencia +3), se favorece la formación de estructuras más simétricas a temperatura ambiente, es decir, de las fases t y c, en detrimento de la fase m. Las fases c y t que se forman en estos casos se dice que son metaestables, y son análogas a las que se forman en la circona pura, pero con los elementos dopantes sustituyendo a los átomos de circonio en algunas posiciones. Esto crea un exceso de carga negativa, por lo que se producen vacantes en la población de oxígenos para poder cumplir con la neutralidad de la carga. En concreto, en el caso de la adición de Y_2O_3 como dopante, se crea una vacante de oxígeno por cada dos átomos de itrio (1,5).

Estos óxidos dopantes suprimen las transformaciones de fase que se producen al enfriar la circona después de la sinterización, y permiten (dependiendo del dopante y de la cantidad que se añada) la estabilización del cerámico en forma cúbica o tetragonal a temperatura ambiente.

1.1.1.- Diagrama de fase del sistema ZrO_2 - Y_2O_3

Tal y como se observa en la Figura 2, en el sistema ZrO_2 - Y_2O_3 (circona-itria), al añadir pequeñas cantidades de dopante (menores al 2% molar), se obtiene circona con estructura monoclinica a temperatura ambiente. No obstante, al aumentar el contenido de itria (2-7% molar), se puede obtener circona con estructura tetragonal (TZP, *Tetragonal Zirconia Polycrystal*), mientras que para contenidos mayores al 7% molar se consigue la estabilización de la fase cúbica a temperatura ambiente (CSZ, *Cubic Stabilized Zirconia*). Así mismo, también es posible obtener una matriz cúbica con precipitados tetragonales y monoclinicos como fases minoritarias (PSZ, *Partially Stabilized Zirconia*) (2).

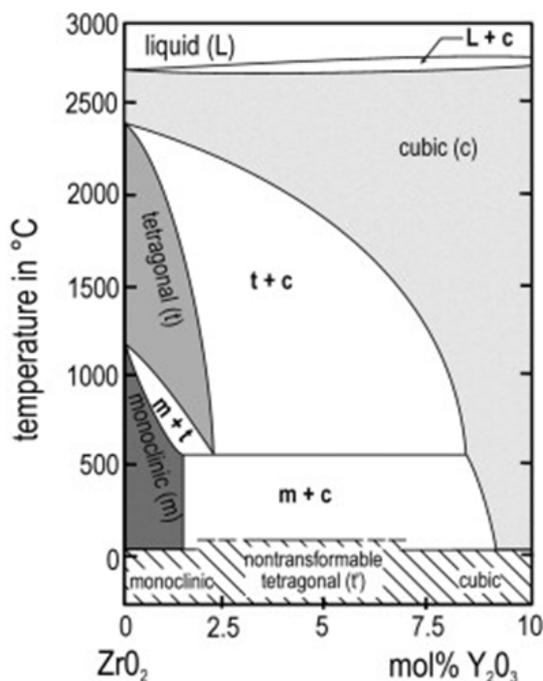


Figura 2. Diagrama de fases del sistema circona-itria (52).

De esta forma, como se aprecia en la Figura 2, al añadir aproximadamente un 3% molar de Y_2O_3 , se obtienen cerámicas que, a temperatura ambiente, están compuestas casi en su totalidad por fase t (1–3), denominadas 3YTZP. La fracción de fase t retenida es superior al 98% en la mayoría de los sistemas TZP (5), aunque depende de la cantidad de dopante añadida y de otros parámetros como el tamaño de grano (2).

Es importante resaltar la naturaleza metaestable de esta estructura tetragonal obtenida al dopar, ya que existe un tamaño de grano crítico (dependiente del contenido en itria) por encima del cual puede producirse una transformación $t \rightarrow m$ espontánea. Esta transformación causa tensiones residuales debidas al aumento de volumen y puede dar lugar a grietas y a la rotura del material. En el caso de la 3YTZP, el tamaño de grano crítico es $1 \mu m$ (2), pero, como se explicará más adelante, esta transformación no está únicamente controlada por el tamaño de grano y puede darse también bajo ciertas condiciones ambientales o por la aplicación de esfuerzos.

1.1.2.-Propiedades de la circonita dopada con un 3% molar de itria

Las propiedades físicas y especialmente las mecánicas (módulo elástico o de Young, tenacidad a la fractura, dureza, resistencia a flexión...) de la 3YTZP dependen en gran medida del tamaño de grano del material final (1,2), que a su vez está estrechamente relacionado con el proceso utilizado para la sinterización, y las variables utilizadas como la temperatura y el tiempo. Esto se pone de manifiesto en la Tabla 1, en la que se hace una revisión bibliográfica de las propiedades mecánicas de la 3YTZP obtenidas a temperatura ambiente por diferentes autores.

En este sentido es interesante el trabajo de Trunec (6), que estudió las propiedades mecánicas de probetas 3YTZP con distintas microestructuras, obtenidas utilizando distintos tiempos y temperaturas. En este estudio, se observó que, a medida que aumentaban el tiempo y la temperatura de sinterización, se obtenían tamaños de grano mayores (desde $0,19 \mu m$ para $1400^\circ C$ durante 2 h hasta $2,15 \mu m$ para $1650^\circ C$ durante 50 h). A partir de un tamaño de grano de $0,99 \mu m$ se percibía una disminución de densidad debido al aumento de volumen resultante de la transformación espontánea $t \rightarrow m$. No obstante, el aumento dramático de la

Tabla 1. Revisión bibliográfica de las propiedades mecánicas de la 3YTZP a temperatura ambiente en función de distintos parámetros de fabricación y microestructurales. T : temperatura de sinterización, t : tiempo de sinterización, ρ : densidad, ρ_{rel} : densidad relativa, d : tamaño de grano, HV : dureza Vickers, K_{IC} : tenacidad a la fractura en modo I, E : módulo de Young, $\sigma_{m\acute{a}x}$: resistencia a flexión.

Polvo de partida	Proceso de sinterización	T (°C) - t	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	d (µm)	HV (GPa)	K_{IC} (MPa · m ^{1/2})	E (GPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	Ref.
TZ-3YB (<i>Tosoh</i>)	Calentamiento + prensado isostático en frío (300MPa)	1500 – 2 h	6,08	99,7	0,30	12,264 ± 0,135	5,17	-	1020 ¹	(6)
		1600 – 2 h	6,09	99,8	0,53	11,858 ± 0,363	5,34	-	-	
		1600 – 10 h	6,08	99,7	0,78	11,588 ± 0,176	5,88	-	1010 ¹	
TZ-3YSB-E (<i>Tosoh</i>)	SPS (50MPa)	1350 – 5 min Rampa calentamiento 100°C/min	-	99,4 ± 0,2	0,177 ± 0,014	14,21 ± 0,09	3,57 ± 0,09	236 ± 5	-	(7)
TZ-3YSB-E (<i>Tosoh</i>)	SPS (75MPa)	1250 – 5 min Rampa calentamiento 300°C/min	6,0 ± 0,1	99 ± 2	0,29 ± 0,03	13,9 ± 0,5	3,9 ± 0,3	208 ± 12	960 ± 180 ¹	(8,9)
TZ-3YSB-E (<i>Tosoh</i>)	Compresión uniaxial fría + sinterización en horno convencional	1450 °C – 1 h	-	-	0,33 ± 0,01	13,0 ± 0,1	4,1 ± 0,4	-	1616 ± 74 ²	(10)

Tabla 1 (continuación).

Polvo de partida	Proceso de sinterización	T (°C) - t	ρ (g/cm ³)	ρ_{rel} (%)	d (μm)	HV (GPa)	K _{IC} (MPa · m ^{1/2})	E (GPa)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	Ref.
3YTZP (<i>NanoAmor</i>)	SPS (75 MPa)	1250 - 5 min Rampa calentamiento 300°C/min	-	100	0,26 ± 0,11	13,0 ± 0,5	6,1 ± 0,9	-	-	(11)
TZ-3YB-E (<i>Tosoh</i>)	Compresión uniaxial seca (150 MPa) + sinterización en horno convencional	1400 °C - 2 h	-	>99%	0,25 ± 0,03	-	-	-	1093,5 ± 129,3 ²	(12)
		1500 °C - 2 h	-	>99%	0,39 ± 0,02	-	-	-	1019,0 ± 99,8 ²	

¹: resistencia a flexión medida mediante flexión en 4 puntos ²: resistencia a flexión medida mediante B3B.

fracción de fase m en las probetas finales se produjo entre 1,8 y 2,15 μm , causando su ruptura e imposibilitando la realización de ensayos para estos tamaños de grano. También se obtuvo una disminución de la dureza al aumentar el tamaño de grano, desde 12,620 MPa para 0,19 μm hasta 10,971 MPa para 1,79 μm , tal y como predice la relación de Hall-Petch en términos de dureza. La tenacidad a fractura permanecía constante ($\sim 5,1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) hasta los 0,4 μm , cuando empezaba a aumentar linealmente hasta los 7,8 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ para un tamaño de grano de 1,8 μm .

De esta revisión se puede concluir que los resultados de diferentes autores son, en muchos casos, difícilmente comparables, ya que emplean diferentes técnicas de sinterización, además de diferentes temperaturas y tiempos, lo que resulta en diferentes microestructuras y, por lo tanto, en diferentes propiedades, que además suelen estar determinadas con ensayos distintos.

De los valores expuestos en la Tabla 1, cabe destacar el valor de tenacidad a la fractura de la 3YTZP, que es más alto que el de otras cerámicas, como la alúmina (Al_2O_3 , $K_{\text{IC}} \sim 3,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) o el carburo de silicio (SiC , $K_{\text{IC}} \sim 2,45 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$) (13). Esto se debe al mecanismo de endurecimiento por transformación, que consiste en que la aplicación de un esfuerzo (producido por ejemplo por el avance de una grieta) induce una transformación de fase tetragonal metaestable a monoclinica, tal y como se muestra en la Figura 3 A. Dicha transformación va acompañada de un aumento de volumen, que induce fuerzas de compresión que impiden la propagación de la grieta (5,14). Esta propiedad es compartida con otros materiales como los aceros TRIP, que retienen austenita a temperatura ambiente que se transforma en martensita cuando se aplican grandes esfuerzos, absorbiendo gran cantidad de energía, por lo que son muy utilizados en carrocerías.

La principal limitación de la 3YTZP es la pérdida de sus propiedades mecánicas debido al proceso de degradación hidrotermal a baja temperatura. Este proceso, que puede observarse en la Figura 3 B, se da cuando los granos superficiales del material están expuestos a un ambiente húmedo a temperaturas relativamente bajas (150-400°C), lo que produce una lenta transformación desde estructura tetragonal metaestable a monoclinica ($t \rightarrow m$) (1). La transformación de cada grano está acompañada por un aumento de volumen, induciendo

tensiones en los granos circundantes. Esto provoca la aparición de microgrietas por las que penetra el agua, propiciando el avance de la degradación desde la superficie al sustrato. No obstante, este efecto se puede producir a temperaturas menores, como la temperatura corporal, si la microestructura obtenida tras el procesado no es la adecuada.

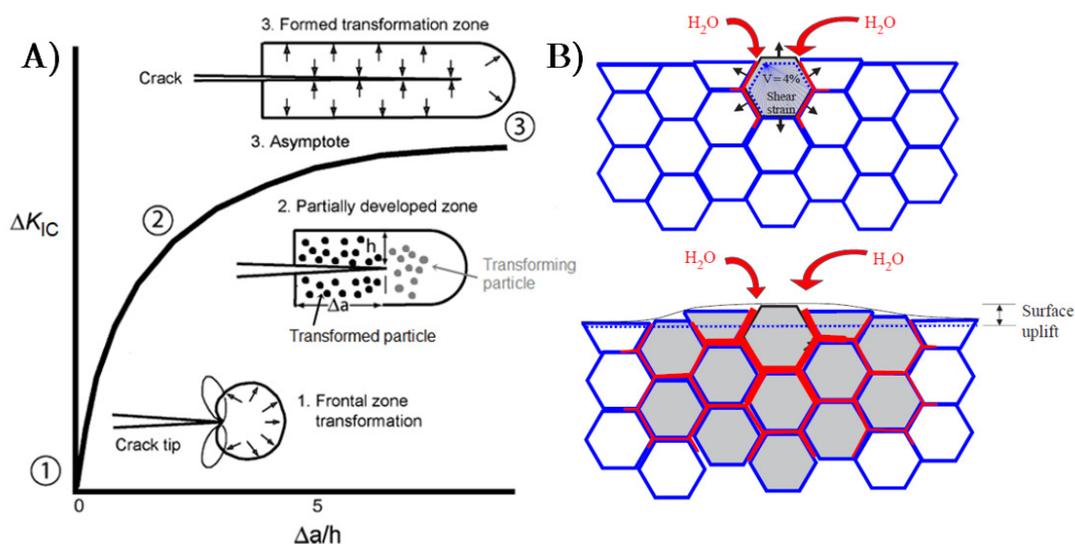


Figura 3. A) Vista esquemática de la zona de transformación $t \rightarrow m$ y el incremento de tenacidad (ΔK_{IC}) al aumentar la longitud de la grieta (1) (modificado). B) Esquema del proceso de degradación hidrotérmica de la 3YTZP (14) (modificado), los granos grises son los que han sufrido la transformación $t \rightarrow m$.

1.1.3.-Aplicaciones de la circona dopada con un 3% molar de itria

Gracias a su biocompatibilidad y a las ya mencionadas propiedades mecánicas, uno de los principales usos de la 3YTZP es como material integrante de cabezas femorales de prótesis de cadera. Su uso se potenció hacia finales de los años 80 como sustituta de la alúmina y el titanio, ya que el proceso de endurecimiento por transformación aumentaba la resistencia y la tenacidad de las piezas, además de reducir la fragilidad (1,14). Desde su introducción se implantaron más de 600.000 cabezas femorales de circona tetragonal. Sin embargo, entre los años 2001 y 2002 fallaron aproximadamente 400 piezas en un período muy corto de tiempo debido a una degradación acelerada en dos lotes de un fabricante. Aunque se probó que se debió a un fallo en el procesado, la utilización de piezas únicamente de 3YTZP se ha visto muy reducida, siendo lo habitual en la actualidad el uso de compuestos de 3YTZP con alúmina (ATZ) (14).

En contraste, su aplicación se ha extendido en el campo de la restauración dental, principalmente gracias a su estética (mucho más próxima al diente natural que los metales), además de a las ya mencionadas excelentes propiedades mecánicas. Actualmente, se utiliza en implantes y coronas dentales.

La 3YTZP también se puede utilizar como electrolito sólido en pilas de combustible. La función principal del electrolito es transportar los iones de oxígeno generados en el cátodo hacia el ánodo, por lo que es necesaria una alta conductividad iónica (2,15,16). Tradicionalmente, la cerámica empleada ha sido circona estabilizada en fase cúbica con un 8% molar de Y_2O_3 (8YCSZ), que requiere unas temperaturas de operación de 1173-1473K para poder alcanzar su máxima conductividad iónica. Sin embargo, su baja resistencia mecánica y al choque térmico, además de las altas temperaturas a las que debe de operar el dispositivo, hace que se estén buscando refuerzos que mejoren las propiedades mecánicas y eléctricas, e incluso otras cerámicas para reemplazarla (15,17). En particular, el uso de 3YTZP podría reducir la temperatura de operación hasta los 873-1073K (15). Además, presenta estabilidad química y resistencia al choque térmico, requisitos que debe cumplir el electrolito.

Adicionalmente, gracias a sus propiedades refractarias y tribológicas, la 3YTZP se puede utilizar para fabricar herramientas de corte o elementos que operan en ambientes agresivos, como boquillas de extrusión, válvulas...(18)

1.2- El grafeno

El grafeno (2D) es una lámina bidimensional de un átomo de espesor compuesta de átomos de carbono con hibridación sp^2 unidos por enlace covalente. Junto al diamante (3D), grafito (3D), los nanotubos de carbono (1D) y los fullerenos (0D) forma el grupo de los alótropos del carbono (19,20). Tal y como se observa en la Figura 4, la lámina de grafeno se puede interpretar como dos

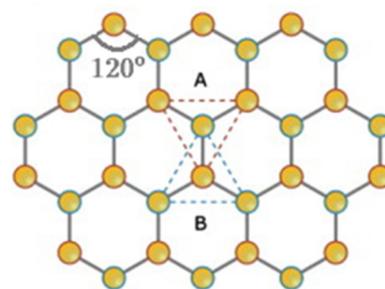


Figura 4. Estructura atómica del grafeno. Distintos colores indican distintas subredes (20) (modificado).

subredes triangulares, en las que los átomos de una subred están en los centros de los triángulos definidos por la otra subred, con una distancia carbono - carbono de 1,42 Å (20).

En cuanto a sus propiedades mecánicas, es el material más resistente que se ha medido a tracción: tiene una tensión de rotura de 130 GPa y un módulo elástico de 1 TPa (19,21). La movilidad electrónica a temperatura ambiente puede superar los 200.000 cm²/V · s en dispositivos de grafeno recocido y suspendido (20,21), lo que supone el valor más alto encontrado para un material, mientras que la del Si (el material utilizado por excelencia en electrónica) ronda los 1350 cm²/V · s.

Adicionalmente, presenta porosidad abierta y un área superficial muy elevada, que ronda los ~2630 m²/g, lo que lo hace ideal para la absorción de distintos gases como hidrógeno (H₂), metano (CH₄) o dióxido de carbono (CO₂) (22). También posee una alta estabilidad química, transmitancia óptica y elasticidad (21). Además, es fácil de modificar químicamente, con lo que se facilita su adecuación a aplicaciones específicas, multiplicando su versatilidad (21,22).

Todas estas propiedades posibilitan la utilización del grafeno en campos muy diversos, como almacenamiento de energía (supercapacitores y almacenamiento de H₂), recubrimientos protectores, células solares, fabricación de pantallas flexibles (LCD)... Adicionalmente, gracias a las propiedades eléctricas ya mencionadas, se espera que revolucione la industrias micro-nanoelectrónica y reemplace al silicio como el material utilizado en circuitos integrados, ofreciendo además la posibilidad de fabricar ordenadores cuánticos que trabajen a velocidades muy grandes (22).

1.3.-Materiales compuestos con grafeno

Probablemente, la aplicación más directa del grafeno sea su uso en materiales compuestos. Sus excepcionales propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas motivan el uso de refuerzos de grafeno en materiales compuestos avanzados, consiguiendo en muchos casos una modificación o mejora de propiedades que ofrece un abanico de nuevas aplicaciones para estos materiales.

No obstante, los estudios sobre compuestos con grafeno no utilizan monocapas de grafeno sino nanoplaquetas o nanoláminas de grafeno, alternativas más económicas que el grafeno monocapa, ya que el coste de las nanoestructuras aumenta al disminuir el número de capas. En los últimos años, estas nanoláminas han desbancado a los nanotubos como refuerzos, debido a que son más baratas de producir y a que los nanotubos generaban múltiples problemas de aglomeración y de toxicidad (23).

Dos de los refuerzos más utilizados son las FLG (*Few Layer Graphene*), que tienen menos de 5 láminas, y las GNP (*Graphene NanoPlatelets*) con más de 10 láminas, aunque estos límites pueden diferir según el autor. Como se puede observar en la Figura 5, ambas nanoestructuras¹ difieren en su espesor (por el distinto número de láminas y las distintas distancias interplanares), además de en su estructura electrónica, que varía al cambiar el número de capas para espesores menores de 10 láminas, mientras que para apilados con 10 o más capas la estructura electrónica es la del grafito.

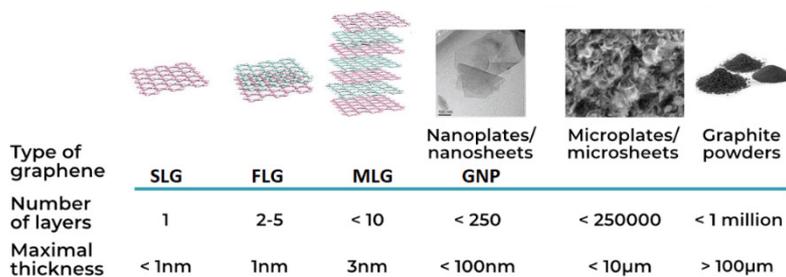


Figura 5. Clasificación de distintos refuerzos en función de su espesor y número de capas (53).

Se ha demostrado que dispersando pequeñas cantidades de óxido de grafeno (GO) o GNP en matrices poliméricas se pueden obtener materiales tenaces, ultraligeros, conductores de la electricidad y que soporten amplios rangos de temperaturas sin degradarse (22). Por ejemplo, al añadir un 0-8% wt. de GNP se consiguen aumentos de la conductividad térmica, eléctrica, el módulo elástico y la deformación en rotura (24). Otros estudios mostraron también aumentos en las mismas propiedades al añadir tan sólo un 0,3% wt. de GNP (25). También se han detectado importantes aumentos en la vida a fatiga al añadir menos de un 1% wt. GO

¹ de aquí en adelante, en ocasiones se utilizará GBN (*Graphene Based Nanomaterials*) para referirse a las nanoestructuras derivadas del grafeno.

(26). Todas estas mejoras son muy interesantes en la industria aeroespacial, en la que un peso menor reduciría notablemente el consumo de combustible, así como en la industria automovilística, turbinas eólicas, implantes médicos o equipamiento deportivo (22,27).

1.3.1.-Materiales compuestos de matriz cerámica con grafeno

Hasta aquí se ha hecho una introducción de la matriz (3YTZP) y los refuerzos (GBN) que se van a utilizar en este TFG, además de una pequeña presentación de los resultados obtenidos al añadir estos refuerzos en matrices poliméricas, que fueron las primeras en estudiarse debido a la facilidad de su procesado. Retomando las cerámicas, por lo general son duras, frágiles, aislantes eléctricos y térmicos, y presentan una elevada estabilidad química en medios muy agresivos, lo cual las hace muy atractivas para aplicaciones estructurales. Debido a estas propiedades, la búsqueda de posibles refuerzos es un campo de investigación que está en auge constante. En concreto, la adición de GBN mejoraría las propiedades eléctricas, mecánicas y anticorrosivas de la cerámica. Además, la mayoría de las cerámicas son biocompatibles y estables químicamente, lo que potencia el uso de estos compuestos en medicina, equipamiento quirúrgico moderno, o prótesis (27).

Como se observa en la Figura 6, la mayoría de los estudios que buscan mejoras de las propiedades mecánicas utilizan porcentajes pequeños de GBN, ya que la adición de porcentajes en volumen grandes conduce generalmente a un deterioro de estas propiedades.

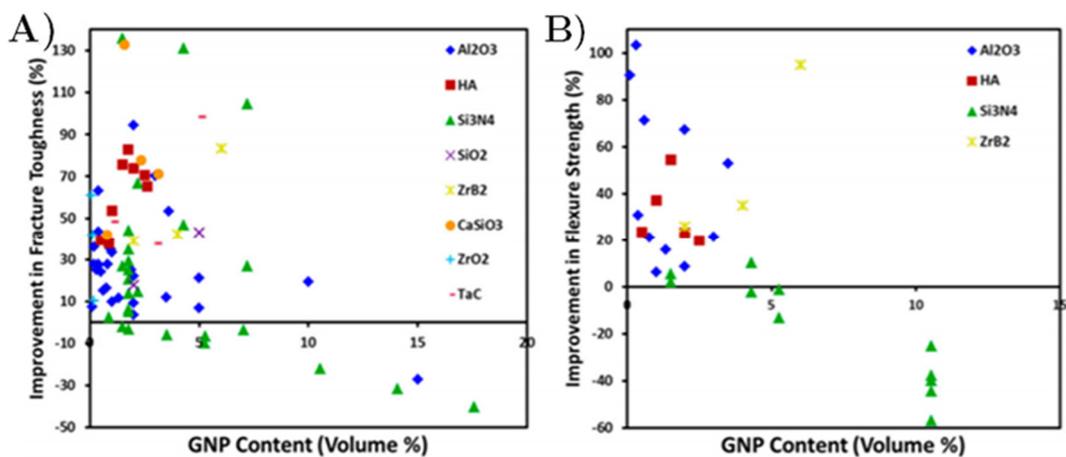


Figura 6. A) Mejoras en la tenacidad a la fractura y B) en la resistencia a flexión al añadir distintos porcentajes en volumen de GNP en materiales compuestos de matriz cerámica (54).

Tal y como queda patente (Figura 6), uno de los compuestos cerámicos con nanoestructuras de grafeno más estudiado es el que tiene como matriz nitruro de silicio (Si_3N_4). Se han hallado mejoras en la tenacidad a la fractura (28–30), que aumenta hasta un 235% al incorporar tan solo un 1,5% en volumen de GNP (28). Otros autores (30) han informado de mejoras ~30% en la tenacidad a la fractura al añadir un 1% en peso de GNP, mientras que la resistencia a flexión se mantenía constante. En otro artículo (31) se informa de una disminución en la resistencia a flexión (de 1036 a 900 MPa) con la adición de un 3% en peso de FLG. También se ha observado que al añadir alrededor de un 25% en volumen de GNP se pueden obtener compuestos con conductividades eléctricas de $40 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, mayores a las obtenidas al añadir el mismo porcentaje de partículas conductoras como TiC o TiN (32).

Otros compuestos también muy estudiados son los de matriz de alúmina (Al_2O_3). Se ha comprobado que al añadir un 2% en peso de nanoestructuras se obtiene una mejora ~53% en la tenacidad a fractura y un aumento de 13 órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica (33). Asimismo, se ha obtenido que la adición de sólo un 0,78% en volumen de GNP a una matriz de alúmina, resulta en un aumento de un 30,75% en la resistencia a flexión y un 27,20% en la tenacidad a la fractura (34).

Es interesante resaltar que, además de modificar las propiedades mecánicas, al añadir GBN, se pueden obtener cerámicas conductoras eléctricas (5,32,33) lo que posibilita que se puedan mecanizar por descarga eléctrica (EDM) (5). Esto permitiría obtener formas complejas (35) y ya se ha estudiado, por ejemplo, en sistemas YTZP-TiN (36). El EDM se utiliza para mecanizar materiales de elevada dureza que sean suficientemente conductores, como el carburo de wolframio, de boro o aceros templados, muy difíciles de conformar por procesos convencionales de arranque de viruta, como fresado o torneado.

1.3.2.-Materiales compuestos de matriz 3YTZP con grafeno

En vista de la mejora de propiedades mecánicas obtenida en los compuestos de grafeno con matriz de Si_3N_4 y Al_2O_3 y la escasez de estudios que evalúen compuestos de matriz 3YTZP (que se pone de manifiesto en la Figura 6) parece natural investigar materiales compuestos de matriz 3YTZP. En la Tabla 2 se hace una revisión bibliográfica de los estudios

existentes que evalúan las propiedades mecánicas en matrices de 3YTZP al añadir nanoestructuras de grafeno.

Comparando la Tablas 1 y 2, se puede observar que en la Tabla 2 se ha incluido una columna que corresponde al procesado de los polvos y las nanoestructuras antes de la sinterización. Este procesado previo se hace necesario porque las GBN tienden a formar aglomerados debido a su alta área superficial, lo que complica la dispersión de las nanoestructuras en la matriz cerámica y puede conducir a una distribución inhomogénea de los refuerzos en el compuesto final (8). Estos agregados pueden producir una degradación en las propiedades mecánicas de material, debido a que actúan como concentradores de tensión (37) y además reducen la cantidad de fronteras de grano que contienen GBN, inhibiendo o reduciendo el efecto de algunos mecanismos de refuerzo que se explicarán posteriormente. Es por ello que uno de los aspectos clave en la fabricación de estos materiales es lograr la homogeneidad microestructural, para lo que se han estudiado distintos tipos de procesado con distintos medios dispersivos o incluso en seco, tal y como se muestra en la Tabla 2. No obstante, un mezclado demasiado agresivo (que presumiblemente lograría una dispersión homogénea) puede dañar la estructura de las nanoestructuras, lo que hace necesario llegar a un compromiso entre homogeneidad e integridad estructural de los refuerzos.

Sin embargo, el comportamiento y las propiedades del material compuesto no están únicamente condicionados por las propiedades de la matriz, del refuerzo y la distribución de este último, sino también por las características de la intercara que se forma entre ambas fases, que es responsable de la transmisión de cargas y condiciona el modo de fractura y la efectividad del refuerzo (37). Por todas estas razones, el procesado y la sinterización son determinantes en la microestructura del material y, por tanto, en sus propiedades mecánicas. Tal y como se expone en la Tabla 2, en la mayoría de los estudios (5,23,38,39), al aumentar la cantidad de GNB se produce una leve disminución en la densidad del material final, lo que se puede asociar a la formación de agregados (23), ya que conseguir la homogeneización es más complicado a medida que el aumenta el contenido en nanoestructuras (40). No obstante, en algunos estudios (8) se consiguen probetas completamente densificadas.

Tabla 2. Revisión bibliográfica de las propiedades mecánicas de compuestos de matriz 3YTZP reforzados con GBN.

Matriz	GBN	Cantidad	Procesado	Sinterización	$\rho_{rel}(\%)$	d (μm)	HV (GPa)	K_{IC} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	Ref.
TZ-3YS (Tosoh)	rGO	0% vol.					~12,5	4,4		(38)*
		0,6 % vol.	Mezclado mediante ultrasonidos en medio DMF + agua destilada (30 min)	SPS (30 MPa) 1350/1450°C - 5 min Rampa 100°C/min	≥ 98 ¹	-	~12,0	~4,5		
		1,8 % vol.					~11,2	~4,8	-	
		3,0 % vol.					~11,1	~5,3		
		4,1 % vol.					~10,9	5,9		
TZ 3Y-SE (Tosoh)	GNP	0 % vol.	Mezclado con molino de desgaste (4 h, 400 rpm) en medio 2-propanol, con bolas de 3Y-TZP	SPS (60 MPa) 1350 °C - 5 min Rampa 20°C/min	99,7	-	~14,5	~4,90	~1420 ³	(5)*
		1 % vol.					~12,8	~5,12	~900	
		2 % vol.					~11,2	~4,80	~760	
		3 % vol.					~9,5	~4,30	~600	
		4 % vol.					~8,4	~5,32	~510	
3Y-TZP (Orient Zirconic)	FLG ⁴	0 % wt.	FLG agitación con ultrasonidos, 1 h en DMF + 20 min al añadir la circona. Molienda con molino planetario (24 h, 300 rpm) en DFM	SPS (20 MPa) 1300 °C - 3 min Rampa 100°C/min	99,2	-	12,46	9,5		(23)
		0,01 % wt.					99,4	15,3 (+ 61%)	-	
		0,03 % wt.					99,2	13,5		
		0,05 % wt.					98,9	13,02	10,5	
TZ-3Y-E (Tosoh)	GNP	0 % wt.	Dispersión GNP con sonda de ultrasonidos en PEG. Mezclado con circona en etanol, molino planetario (24 h)	SPS (40 MPa) 1400 °C - 3 min	> 99	-		7,4	1089 ⁵	(39)*
		0,5 % wt.					> 99	~7,7	~1040	
		1,0 % wt.					< 99	8,6	~995	
		1,5 % wt.					98-99	~7,9	975	

Tabla 2 (continuación).

Matriz	GBN	Cantidad	Procesado	Sinterización	ρ_{rel} (%)	d (μm)	HV (GPa)	K_{IC} ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$)	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	Ref.
3YTZP	GNP	0 % wt.	GNP agitación con ultrasonidos, 1 h en DMF + 20 min al añadir la circona.	SPS (20 MPa) 1300 °C - 3 min Rampa 100°C/min	-	$0,45 \pm 0,04$	$\sim 13,45$	-	$\sim 910^5$	(41)*
		0,01 % wt.				$0,36 \pm 0,03$	$\sim 13,62$		~ 980	
		0,03 % wt.				$0,27 \pm 0,05$	$\sim 13,85$		~ 1200	
		0,05 % wt.	Molienda con molino planetario a (24 h, 300 rpm) en DFM			$0,29 \pm 0,03$	$\sim 13,95$		~ 1160	
		0,1 % wt.				$0,38 \pm 0,05$	$\sim 13,55$		~ 1050	
3YTZP (Tosoh)	GNP	0 % vol.	Recocido de circona (850 °C, 30 min)	SPS (75 MPa) 1250°C – 5 min Rampa 300°C/min	100	$0,29 \pm 0,02$	$13,9 \pm 0,5$	-	-	(8)
		1 % vol.	Agitación GNP con sonda de ultrasonidos en isopropanol (20 kHz, 20 min)		100	$0,27 \pm 0,13$	$14,4 \pm 0,6$			
		2,5 % vol.			100	$0,22 \pm 0,10$	$13,2 \pm 0,7$			
		5 % vol.			99	$0,21 \pm 0,09$	$11,7 \pm 1,1$			
		10 % vol.			100	$0,25 \pm 0,11$	$8,1 \pm 1,4$			
TZ-3YB-E (Tosoh)	e-GNP	0 % vol.	Recocido de circona (850 °C, 30 min)	SPS (75 MPa) 1250°C – 5 min Rampa 300°C/min	-	$0,29 \pm 0,02$	$13,9 \pm 0,5$	-	960 ± 180^3	(9)
		1 % vol.	Molienda en seco utilizando molino planetario (4h, 350 rpm)			$0,25 \pm 0,11$	$13,2 \pm 0,5$		1030 ± 100	
		5 % vol.				$0,20 \pm 0,08$	$11,8 \pm 0,3$		580 ± 100	

* Valores medidos sobre gráficas, ya que no se aportaban los datos numéricos en el estudio. ¹: disminución al aumentar el % de refuerzo. ²: disminución leve al aumentar el % de refuerzo. ³: flexión en 4 puntos. ⁴: el autor especifica que son GNP, pero por el espesor del refuerzo (0,8–1,2 nm) se pueden considerar FLG o MLG. ⁵: flexión en 3 puntos.

Al aumentar la concentración de GBN, en todos los artículos consultados se obtiene una disminución gradual del tamaño de grano debido a que las nanoestructuras se anclan en los límites de grano e impiden su crecimiento. Sin embargo, en algunos estudios (8,40) el grano vuelve a aumentar para los porcentajes más altos de nanoestructuras añadidas, lo que también se asocia a la formación de agregados (41). En todo caso, los granos son más pequeños que en la 3YTZP sin refuerzo.

En cuanto a la dureza, Obradović y Kern (5) obtienen una disminución lineal al aumentar el contenido de GNP entre el 1 y el 4% vol. Otros autores (38) también obtienen un decaimiento (aunque menos acusado) al añadir porcentajes de rGO entre el 0,6 y el 4,1% vol. Esto se asocia con que al aumentar el contenido de GBN, disminuye la densidad, aumentando la porosidad y la cantidad de defectos en los compuestos. Lo mismo ocurre en otros estudios (9), donde se emplean porcentajes de refuerzo similares, pero la disminución se asocia con un mezclado demasiado agresivo de las GNP. En contraste, Gallardo et al. (8) obtienen una ligera mejora para un contenido de 1% vol. GNP y disminuciones para porcentajes mayores de nanoestructuras. En otro estudio (23) se consigue un ligero aumento de la dureza al aumentar la cantidad de FLG entre el 0,01 y el 0,05 % en peso. No obstante, un 1% en volumen equivale aproximadamente a un 0,37% en peso, por lo que los contenidos estudiados en esta ocasión son mucho menores a los anteriores (5,8,9). Li et al. (41), también estudian contenidos bajos, obteniendo mejoras al aumentar el contenido de refuerzo y disminuir el tamaño de grano, tal y como predice la relación de Hall-Petch (ec.1), donde σ_0 y k_d son constantes del material y d es el tamaño de grano. No obstante, como se ha visto, otros autores no logran mejoras en la dureza a pesar de obtener disminuciones del tamaño de grano.

$$\sigma(d) = \sigma_0 + \frac{k_d}{\sqrt{d}} \quad (ec.1)$$

Respecto a la tenacidad a fractura, en algunos trabajos (38) se consiguen incrementos graduales al añadir contenidos entre el 0,6 y el 4,1% vol. de rGO. Sin embargo, para porcentajes en volumen parecidos de GNP, otros autores (5) obtienen un comportamiento oscilatorio de la tenacidad con un máximo para un 4% vol. de GNP. Chen et al. (23) obtienen un crecimiento gradual con el porcentaje de nanoestructuras hasta alcanzar un máximo para

un 0,01% en peso de FLG, decreciendo para cantidades mayores. Lo mismo ocurre en otros estudios (39), pero en esta ocasión el máximo de tenacidad se obtiene para un 1% en peso de GNP, un porcentaje bastante mayor al anterior.

Para la resistencia a flexión, Obradović y Kern (5) obtienen un decaimiento exponencial para contenidos 1-4% vol. GNP. Otros autores (39) obtienen también un decaimiento, aunque muy leve, para porcentajes similares (0,5%-1,5% wt. GNP). En cambio, Gallardo et al. (9) consiguen una ligera mejora de la resistencia al añadir un 1% vol. e-GNP, mientras que para un 5% vol. obtienen una disminución brusca. Li et. al (41) consiguen incrementos considerables al añadir GNP en menores cantidades (0,01-0,1% wt), lo que, al igual que en el caso de la dureza, se atribuye a la disminución del tamaño de grano (ec.1), además de a mecanismos de endurecimiento como el *pull-out*, que se explican en el siguiente apartado.

1.3.3.-Mecanismos de refuerzo inducidos por las GBN

Hasta aquí se ha abordado la mejora de algunas propiedades con la adición de nanoestructuras, pero exceptuando el refinamiento de grano, no se ha discutido su causa. Como se verá en el apartado de fractografía (3.3), la rotura en los materiales estudiados es típicamente intergranular, es decir, la grieta se propaga por los límites de grano. De esta manera, al disminuir el tamaño de grano, la grieta en su avance tiene que cambiar más veces su dirección de propagación, lo que disipa energía y mejora propiedades como la resistencia o la dureza.

La mejora de propiedades también se debe a que la presencia de las nanoestructuras en las fronteras pone en marcha mecanismos de refuerzo como bifurcación de grietas (*crack branching*), desviación de grietas (*crack deflection*), puenteo de grietas (*crack bridging*) y *pull-out*. Adicionalmente, existen otros mecanismos como la formación de microgrietas.

- La bifurcación de grietas (Figura 7 A) se produce por la interacción de las grietas con GBN de pequeño tamaño. Consiste en la formación de varias grietas que avanzan en direcciones diferentes, disminuyendo la fuerza de la grieta principal y ralentizando su avance (30). Este mecanismo es prácticamente análogo a la formación de microgrietas (Figura 7 B),

que consiste en que, bajo la aplicación de una fuerza los granos originan tensiones residuales que generan microgrietas, dispersándose la energía de la grieta principal (23).

- El mecanismo de desviación de grietas (Figura 7 C) es fruto de la interacción entre la grieta y nanoestructuras de tamaño algo mayor (30), que obliga a las grietas a cambiar la dirección de propagación, recorriendo un camino más largo y tortuoso (23).

- El mecanismo de puenteo de grietas (Figura 7 D) consiste en que cuando una grieta se encuentra con un refuerzo, este actúa como un puente, impidiendo el ensanchamiento de la grieta, lo que hace que se requiera más energía para abrir la grieta (42).

- El *pull-out* (Figura 7 E) está relacionado con la energía necesaria para extraer el refuerzo de la matriz al aplicar esfuerzos. Esta energía es sustancialmente mayor en los compuestos con nanoestructuras bidimensionales que en materiales reforzados con fibras, debido a que el área de contacto refuerzo-matriz es más grande por el área superficial de las GNB (42). Además, al extraer las nanoestructuras, se relajan los esfuerzos inducidos por la punta de la grieta (23).

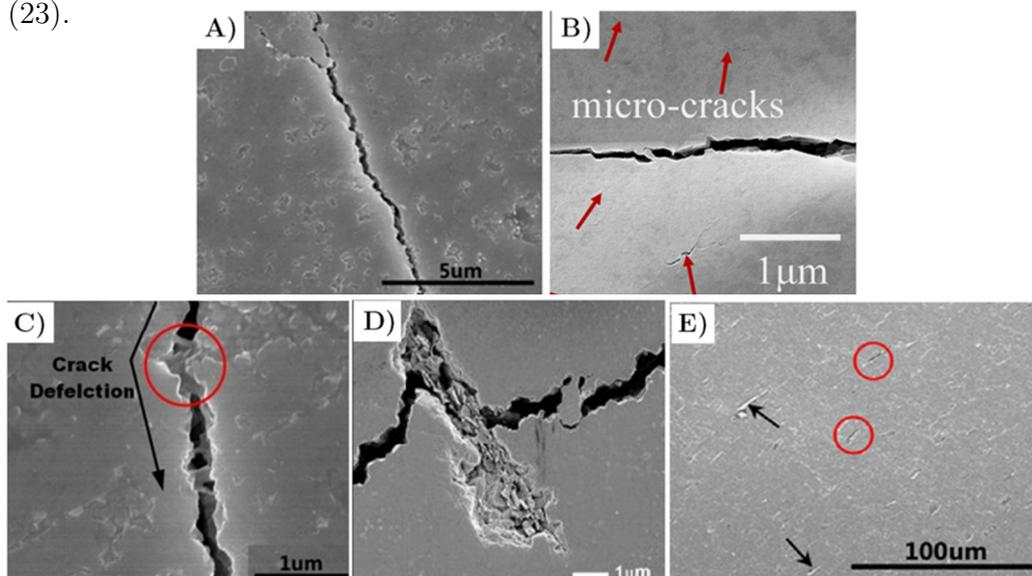


Figura 7. Mecanismos de endurecimiento más comunes en una matriz de 3YTZP reforzada con GBN. A) Bifurcación de grietas (42). B) Formación de microgrietas (23). C) Desviación de grietas (42). D) Puenteo de grietas (30). E) Pull-out (42), los círculos rojos marcan los huecos dejados por las nanoestructuras extraídas.

No se puede olvidar que la efectividad de los refuerzos añadidos también depende de la intercara entre matriz y refuerzo, ya que una intercara más fuerte mejora la transmisión de cargas entre la 3YTZP y las nanoestructuras y, además, dificulta el avance de las grietas (41).

A la vista de los resultados obtenidos por otros autores, parece que las propiedades mecánicas mejoran al añadir nanoestructuras de grafeno por debajo de una cierta cantidad, y empeoran para cantidades mayores, debido a la formación de agregados y a la aparición de defectos. Sin embargo, hay pocos estudios que aborden la influencia de la adición de GNB en matriz de 3YTZP, por lo que se requieren estudios sistemáticos de las propiedades mecánicas de probetas fabricadas con distintos tipos, cantidades, y formas de procesado de nanoestructuras. Sólo así se podrían responder cuestiones abiertas como hasta qué cantidad de refuerzo se produce una mejora de propiedades mecánicas, o si esta cantidad depende del tipo de refuerzo y de la sinterización y el procesado previo. También podría ser interesante evaluar contenidos de GNB en los que empeoren las propiedades mecánicas con el fin de encontrar un compromiso entre estas propiedades y otro tipo de propiedades, como las eléctricas, ya que en ocasiones se puede tolerar un descenso en las propiedades mecánicas si, a cambio, se obtiene una cerámica conductora eléctrica o térmica.

1.4.-Objetivos

Por los motivos expuestos, este TFG tiene como objetivo principal estudiar la influencia de la adición de distintas cantidades de dos tipos de nanoestructuras de grafeno (FLG y GNP) en la resistencia a flexión de la 3YTZP:

- Se abordará cómo afecta la adición de distintos porcentajes en volumen de nanoestructuras en las matrices de 3YTZP: 1%, 2,5% y 5%.
- Por otra parte, se evaluará el efecto que tienen nanoestructuras con distinto número de láminas de grafeno y dimensiones: FLG (< 5 láminas) y GNP (10-250 láminas).
- También se estudiará cómo influye el procesado de los polvos cerámicos y las nanoestructuras en la microestructura y las propiedades mecánicas del material compuesto final, para lo que se utilizarán distintos métodos de procesado.
- Se identificarán los distintos aspectos que influyen en la mejora o deterioro de las propiedades mecánicas al añadir nanoestructuras de grafeno.

2.-Experimental

2.1.- Materiales de partida

Para la fabricación de las probetas se adquirieron polvos comerciales de 3YTZP (ref. TZ-3YB-E) a través de la empresa *Tosoh* (Tokio, Japón), con tamaño medio de partícula de 40 nm. Antes de utilizarlos se sometieron a un recocido en aire durante 30 min a 850°C para eliminar posibles aditivos que no se eliminan durante la sinterización y que podrían provocar la aparición de defectos en la probeta.

Los dos tipos de nanoestructuras de grafeno que se han añadido a la cerámica se obtuvieron a través de *Angstrom Materials* (Dayton, EEUU). Las GNP adquiridas tienen un espesor 10-20 nm y un diámetro planar menor a 5 μm , mientras que las FLG tienen menos de 3 láminas de grafeno (con lo que su espesor ronda el nm) y menos de 10 μm de diámetro planar.

2.2.- Procesado

Como se indicó, las nanoestructuras tienden a formar aglomerados, lo que hace necesario un procesado previo a la sinterización que permita obtener una dispersión homogénea de los refuerzos en la matriz. En este trabajo se emplearon tres procesados distintos: agitación con sonda de ultrasonidos para las GNP y agitación en baño de ultrasonidos o molienda en húmedo para las FLG.

- La agitación con sonda de ultrasonidos se utilizó únicamente para desaglomerar las GNP, ya que si se utiliza para las FLG puede dañarlas y producir ondas y pliegues debido a que es muy energética. Este procesado consiste en dispersar las nanoestructuras en aproximadamente 80 ml de isopropanol con una sonda modelo KT-600 (*Kimble Kontes*, Vineland, EEUU) durante 15 min. Tras la dispersión de las GNP, se preparan los compuestos añadiendo la cantidad correspondiente de polvo cerámico a la suspensión y agitando durante 5 min más con la sonda. Para identificar las probetas preparadas con este procesado se empleará el término “sonda”.

- El baño de ultrasonidos es un tipo de agitación menos energético que la sonda, por lo que se utiliza únicamente en la dispersión de las FLG ya que en las GNP no elimina los aglomerados (8). Consiste en dispersar las nanoestructuras en unos 80 ml de isopropanol, y agitar la suspensión colocándola en agua dentro del baño de ultrasonidos durante 30 min. Después, se introduce la cantidad de circona correspondiente en la dispersión de FLG y se vuelve a agitar con ultrasonidos 5 min. Para identificar las probetas preparadas con este procesado se utilizará “baño”.

- La molienda en húmedo consiste en dispersar las nanoestructuras y los polvos cerámicos en una disolución de tert-butanol/agua al 10% vol., utilizando un molino planetario de bolas Pulverisette 7 (*Fritsch*, Oberstein, Alemania) para el mezclado. Se emplearon 7 bolas de circona de 15 mm de diámetro en un recipiente de 45 ml hecho también de circona. Para el mezclado se utilizó una velocidad de 150 rpm durante 15 min, unas condiciones mucho menos agresivas que las utilizadas cuando se aplica este procesado a las GNP (350 rpm, 4h) (43), con el fin de evitar dañar las FLG y no producir una delaminación excesiva. Para identificar las probetas preparadas con este procesado se empleará “mh”.

Después de la dispersión, en los 3 casos la mezcla se calienta en una placa calefactora a la vez que se agita magnéticamente con el fin de evaporar el líquido. Finalmente, los polvos resultantes se homogeneizan con un mortero de ágata.

2.3.- Sinterización

Las probetas se obtuvieron a partir de los polvos homogeneizados mediante sinterización por chispa de plasma (SPS), también conocida como sinterización asistida por campo eléctrico (FAST). Esta técnica consiste en que los polvos se introducen en un molde conductor y se prensan por unos pistones también conductores (habitualmente de grafito), a través de los que se aplica una corriente pulsada. La corriente fluye a través de los pistones y los moldes calentándolos por efecto Joule. Este calor se transmite por conducción a los polvos, produciendo su densificación. A diferencia de otros procesos, como el prensado en caliente, en los que el calor se aplica exteriormente, en el SPS el calor se induce interiormente

a partir de una corriente eléctrica, lo que permite alcanzar velocidades de calentamiento muy elevadas (1000°C/min). Esto, unido a la aplicación de presión, permite reducir la temperatura y el tiempo de sinterización, consiguiendo una densificación completa y evitando el crecimiento de grano, además de reducir la energía necesaria para el proceso (4).

El modelo de SPS utilizado para la sinterización de las muestras fue el 515 S (*Dr. Sinter*, Kanagawa, Japón). Los polvos se sometieron a una presión de 75 MPa seguida de un calentamiento gradual de 300°C/min hasta llegar a 1250°C, temperatura que se mantuvo durante 5 min, tras lo que se enfriaron paulatinamente a razón de 50°C/min, todo esto en vacío para evitar dañar las nanoestructuras. No obstante, se utiliza una rampa de calentamiento más rápida que en otros estudios (5,23,38,41), lo que puede introducir tensiones residuales que afecten a las propiedades de las probetas sinterizadas. Para comprobarlo, se decidió fabricar algunas probetas con una rampa de calentamiento más lenta, mediante un programa al que nos referiremos como p14. Este tiene dos aspectos que lo diferencian del anterior: la rampa de calentamiento es de 100°C/min, y, en vez de aplicarse la presión en frío, se aplica a 700°C.

En total se prepararon un total de 56 probetas para los ensayos de flexión, al menos 6 para cada tipo de compuesto, entendiendo mismo tipo por mismas nanoestructuras, porcentaje, procesado y parámetros de sinterización, como se observa en la Tabla 3.

Tabla 3. Diferentes tipos de compuestos estudiados. Cuando en la columna “Sinterización” no se indica nada significa que la sinterización ha sido la convencional descrita anteriormente.

Contenido (% vol.)	Refuerzo	Procesado	Sinterización
0	-	-	
1	GNP	sonda	
	FLG	baño	
2,5	FLG	baño	
		mh	
		mh	p14
5	GNP	sonda	
	FLG	baño	

Las probetas obtenidas tras la sinterización, de aproximadamente 15 mm de diámetro y 2 mm de espesor, se desbastaron manualmente con papel de lija de carburo de silicio P80 para eliminar el grafito adherido durante la sinterización, y después se rectificaron para obtener caras planas y paralelas.

2.4.-Caracterización microestructural

Tras el rectificado se determinó la densidad de forma experimental con el método de Arquímedes, utilizando agua destilada como medio de inmersión. Para ello, fue necesario una balanza de precisión con un accesorio especial. Para estimar la densidad relativa, se calculó la densidad teórica con la regla de las mezclas, usando los valores proporcionados por los proveedores: 2,2 g/cm³ para las nanoestructuras y 6,05 g/cm³ para la 3YTZP.

Para medir el tamaño de grano se cortó un trozo pequeño de cada probeta, y se pulió la sección transversal. Las muestras se sometieron a un recocido en aire a 1150 °C durante 15 minutos para revelar los granos y se observaron con un microscopio electrónico de barrido FEI TENE0 (*Thermo Fisher*, Cambridge, EEUU). El cálculo del tamaño de grano se hizo de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 13383-1:2016. Se tomaron al menos 600 granos de distintas probetas para cada tipo, porcentaje y procesado de nanoestructuras. Con *ImageJ* se obtuvo el área de los distintos granos, tras lo que se calculó el diámetro planar equivalente. La distribución de diámetros planares se ajustó a una distribución LogNormal (Figura 8) y a partir de su mediana (x_c) y su desviación estándar (w) (parámetros que devolvía el programa utilizado) se calcularon el tamaño de grano medio (d) y su desviación (σ_d) utilizando las ecuaciones 2 y 3 (44,45).

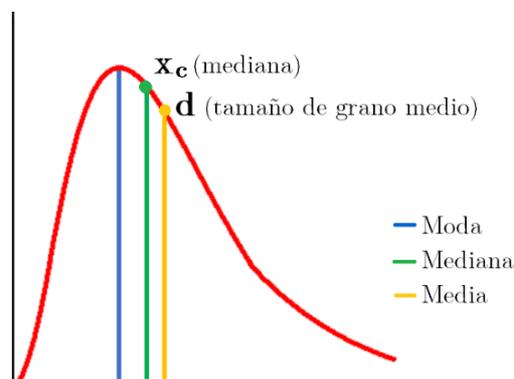


Figura 8. Distribución LogNormal.

$$d = x_c \cdot e^{\left(\frac{w^2}{2}\right)} \quad (ec.2)$$

$$\sigma_d = d \cdot \sqrt{e^{w^2} - 1} \quad (ec.3)$$

2.5.-Caracterización mecánica

El ensayo de flexión es una alternativa al ensayo de tracción para evaluar el comportamiento tensión-deformación de materiales frágiles como las cerámicas. Este comportamiento no se puede estudiar mediante ensayos de tracción por tres razones: la primera es la dificultad de preparar probetas con las dimensiones y forma requeridas, la segunda es que las cerámicas podrían fracturarse por la zona de los agarres, y la tercera es que el fallo se produce alrededor del 0,1% de deformación, por lo que hay que tener mucho cuidado con la alineación del dispositivo y las probetas para evitar la presencia de esfuerzos que no se hayan tenido en cuenta (46).

Entre los ensayos de flexión más utilizados, se encuentra el ensayo de flexión en 3 puntos, que es el que se utiliza en este trabajo. Tal y como se muestra en la Figura 9, consiste en que una probeta de sección transversal rectangular o circular se coloca sobre dos soportes situados cerca de sus extremos separados por una distancia L y se carga con una fuerza F hasta la fractura. En estos ensayos, la tensión no es homogénea en toda la probeta, sino que varía linealmente con la profundidad desde un máximo en compresión en la superficie que se aplica la carga, hasta un máximo en tracción en la superficie inferior, pasando por un valor nulo de tensión a mitad de la probeta, el llamado eje neutro, que está marcado con una línea verde discontinua en la Figura 9.

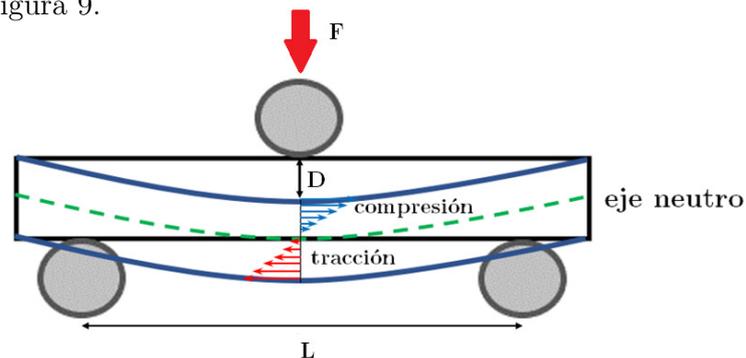


Figura 9. Ensayo de flexión en 3 puntos: geometría y distribución de tensiones.

La norma ASTM C1161-13 establece los estándares para la realización de ensayos de flexión en 3 y 4 puntos a temperatura ambiente en materiales cerámicos. Sin embargo, esta norma dispone que el largo mínimo de las probetas que se ensayan sea de 25 mm, y la distancia mínima entre apoyos (L) sea 20 mm, algo que no se puede conseguir con las muestras

sinterizadas con el SPS utilizado, pues el molde es de 15 mm de diámetro. Por ello, los ensayos se realizaron en un dispositivo miniaturizado (Figura 10), con $L=10$ mm, que adapta el ensayo de flexión a las dimensiones de las probetas obtenidas.

Las probetas se cortaron en forma de paralelepípedo rectangular de aproximadamente $15,0 \times 2,5 \times 2,0$ mm³ (Figuras 11 C y D) con el fin de obtener muestras con el tamaño adecuado para los ensayos. Finalmente, la cara de la probeta que se somete a tracción en el ensayo de flexión se pulió (Figura 11 E), primero con papeles de lija P80, P240, P600 y P1200 y después con pasta de diamante de 9, 6, 3 y 1 μ m. Tras el pulido, las aristas se repasaron con pasta de diamante de 3 μ m para evitar la presencia de microgrietas y otros defectos superficiales que pudieran propagarse rápidamente y de forma inestable al comenzar el ensayo, evitando así obtener medidas erróneas del valor de la resistencia a flexión de nuestras probetas.



Figura 10. Dispositivo para el ensayo de flexión en 3 puntos.

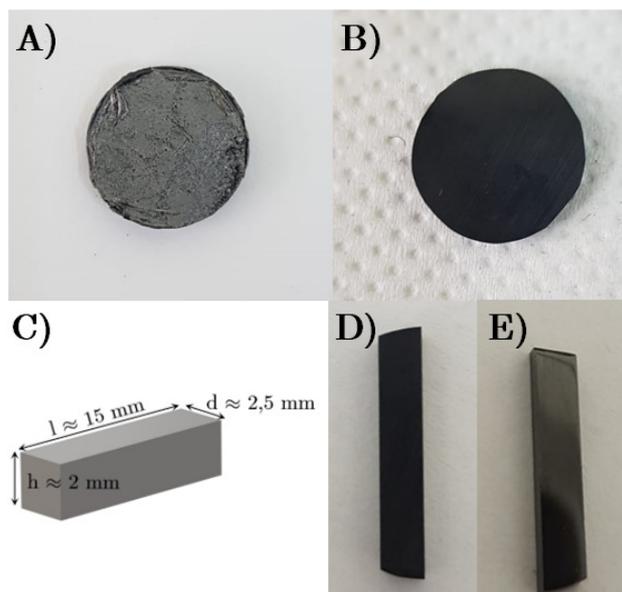


Figura 11. Secuencia de preparación de las probetas para ser ensayadas a flexión. A) Probeta cubierta por papel de grafito tras la sinterización. B) Probeta tras el desbastado y el rectificado. C) Forma y dimensiones de las barritas preparadas para el ensayo de flexión. D) Vista de planta de las barritas tras el corte. E) Cara pulida, que va a estar sometida a tracción durante el ensayo.

Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, a una velocidad de 0,5 mm/min, utilizando el dispositivo de la Figura 10 acoplado a una máquina de ensayos ZMART.PRO 1185 (Zwick Roell, Ulm, Alemania) y el software *testXpert*.

De estos ensayos, se obtuvo la deflexión de la probeta (D) en función de la fuerza aplicada (F), magnitudes a partir de las que se pueden calcular la tensión (σ) y la deformación (ε). En el caso de una probeta de sección transversal rectangular vienen dadas por la ecuaciones 4 y 5:

$$\sigma = \frac{3FL}{2dh^2} \quad (ec. 4)$$

$$\varepsilon = \frac{6Dh}{L^2} \quad (ec. 5)$$

El esfuerzo aplicado en el momento en el que se produce el fallo catastrófico se conoce como resistencia a flexión y se ha denotado anteriormente como $\sigma_{m\acute{a}x}$. Las propiedades mecánicas de los materiales frágiles, entre las que se encuentra la resistencia a flexión, dependen de las dimensiones de la probeta, ya que al aumentar el volumen aumenta la probabilidad de presencia de defectos a partir de los que se pueden propagar las grietas. Además, la resistencia también depende del acabado superficial de las probetas, motivo por el que se pule la cara inferior de la probeta, que está sometida a tracción durante el ensayo. Estas dependencias con la forma, tamaño y acabado superficial dan lugar a una amplia dispersión de los valores de resistencia medidos para un mismo material, lo que es inherente a la fragilidad de las cerámicas.

Las superficies de fractura resultantes tras los ensayos de flexión se observaron con un microscopio confocal DCM 3D (*Leica*, Wetzlar, Alemania) con el fin de evaluar la morfología y rugosidad de la superficie.

Estas superficies también se estudiaron con un microscopio electrónico de barrido FEI TENE0 (*Thermo Fisher*, Cambridge, EEUU), con el fin de observar tanto la morfología de la superficie como los distintos mecanismos de refuerzo proporcionados por las nanoestructuras.

3.- Resultados y discusión

3.1.-Caracterización microestructural

En la Figura 12 se muestra la evolución de la distribución de nanoestructuras en la sección transversal de la matriz cerámica (paralela al eje de compresión durante la sinterización) al aumentar el contenido en refuerzo. En estas imágenes, obtenidas por SEM a bajos aumentos utilizando el modo BSE, se pueden distinguir dos fases: la clara, que corresponde a la matriz 3YTZP, y la oscura, que corresponde a las nanoestructuras. Tanto las GNP como las FLG están alineadas en una orientación preferencial, con su superficie mayor perpendicular al eje de compresión, lo que implica una anisotropía estructural de los compuestos derivada de la presión uniaxial que se ejerce durante la sinterización.

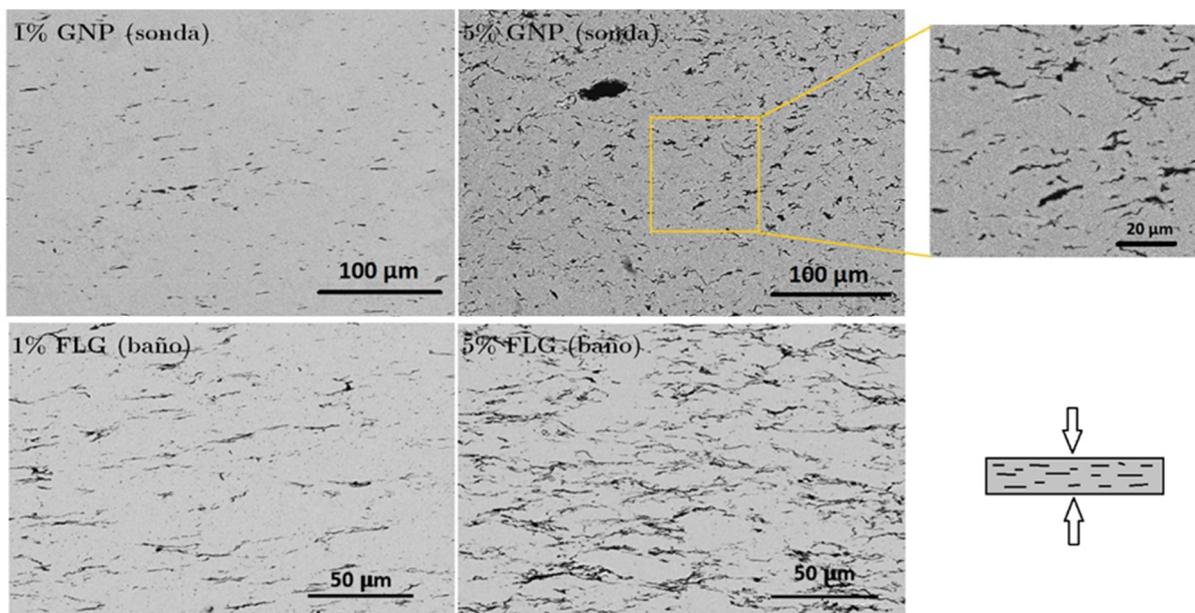


Figura 12. Micrografías BSE de la sección transversal de los compuestos para distintos contenidos en volumen de GNP (sonda) y FLG (baño).

Para los dos contenidos de GNP estudiados se obtiene una distribución aproximadamente homogénea, aunque para un 5% vol. aparecen algunos aglomerados con un tamaño ligeramente superior a 20 μm y algunos grupos de nanoestructuras interconectados.

Aunque las imágenes para ambos tipos de nanoestructuras no estén a la misma escala se observa que las FLG presentan un aspecto más alargado, fruto de su mayor diámetro planar,

y tienen tendencia a formar una red interconectada lateralmente. Para estos compuestos se observan algunas zonas libres de nanoestructuras, por lo que la distribución que se ha conseguido no es completamente homogénea. En consecuencia, quizás sería conveniente utilizar un procesamiento ligeramente más agresivo para conseguir una mejor homogenización. En cualquier caso, al aumentar el contenido en refuerzos se observa la formación de algunos aglomerados y de grupos de nanoestructuras interconectados, tal como ocurría en el caso de las GNP, aunque la distribución es distinta.

En la Figura 13 se comparan las microestructuras resultantes al añadir un 2,5% vol. FLG procesado con baño de ultrasonidos y molino húmedo. A pesar de que el molino húmedo es más energético, produce una distribución menos homogénea de las nanoestructuras y un mayor número de aglomerados, lo que quizás se deba al efecto lubricante de las nanoestructuras, que reduce el efecto de la molienda (5,9). Estos aglomerados podrían causar un mayor número de defectos en las probetas.

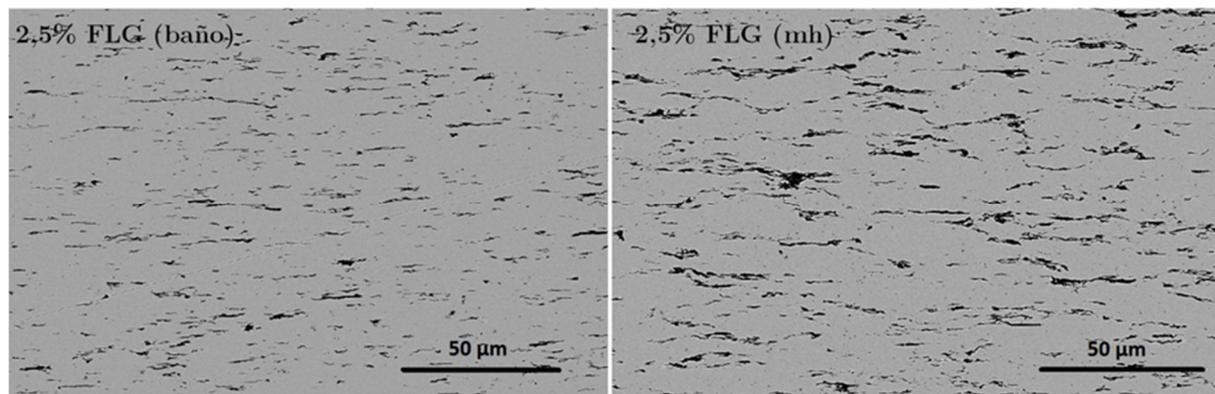


Figura 13. Micrografías BSE de la sección transversal de los compuestos fabricados añadiendo un 2,5% vol. de FLG con distinto procesamiento de nanoestructuras.

Al medir la densidad, en los compuestos con GNP se logró una densificación completa en el rango de contenidos estudiados (1-5% vol.), como se muestra en la Tabla 4. Sin embargo, al introducir FLG, sólo los compuestos con un 1% vol. eran completamente densos, obteniéndose una disminución gradual de la densidad al aumentar el contenido en FLG, lo que se corresponde con lo observado en otros estudios (23,47). Esta disminución en la densidad se puede asociar a que, para un contenido en volumen específico de nanoestructuras, hay muchas más FLG que GNP, ya que las FLG tienen muchas menos láminas. Esto, unido

a que la superficie de las FLG es rugosa y tiene forma ondulada, hace que cuando se forman agregados las FLG no “encajen” bien, dejando cavidades submicrométricas entre ellas (Figura 14), y dando lugar a una disminución de la densidad. Además, la distancia interplanar entre las redes hexagonales de grafeno aumenta al disminuir el número de capas: de una distancia de 3,45 Å (20) para el grafito, hasta ~3,7 Å (47) para las FLG, lo que también puede contribuir a la disminución de la densidad, aunque en menor medida.

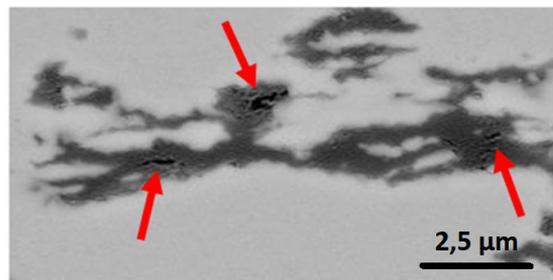


Figura 14. Micrografía en la que se observa un aglomerado de FLG y los espacios submicrométricos formados entre las FLG señalados con flechas rojas.

Tabla 4. Densidad relativa y de tamaño de grano medio para cada tipo, contenido y procesado distintos.

Muestra	ρ_{rel} (%)	d (μm)
3YTZP	100,0 \pm 1,0	0,29 \pm 0,03 (8)
1% vol. GNP (sonda)	100,0 \pm 0,4	0,24 \pm 0,11
5% vol. GNP (sonda)	99,9 \pm 1,5	0,26 \pm 0,14
1% vol. FLG (baño)	100,0 \pm 0,6	0,30 \pm 0,14
2,5% vol. FLG (baño)	99,3 \pm 2,0	0,25 \pm 0,13
2,5% vol. FLG (mh)	98,1 \pm 1,9	0,31 \pm 0,14
5% vol. FLG (baño)	96 \pm 3	0,27 \pm 0,14

Respecto al tamaño de grano, al añadir un 1% vol. GNP se produce una disminución (Tabla 4), al igual que en otros artículos que emplean porcentajes similares de GNP (8,9,40). Para un 5% vol. GNP se obtiene un tamaño de grano ligeramente mayor al que se obtuvo para un 1%, pero aún menor al de la 3YTZP. No obstante, en la Figura 15 se observa que hay una cantidad significativa de granos que han visto reducido su tamaño respecto al 1%, de hecho, el máximo de la curva de ajuste, que representa la moda de la distribución, está situado a menores diámetros planares. Sin embargo, esto no se ve reflejado en el tamaño de grano debido a que hay una distribución más amplia de tamaños representativos que en el caso del 1%.

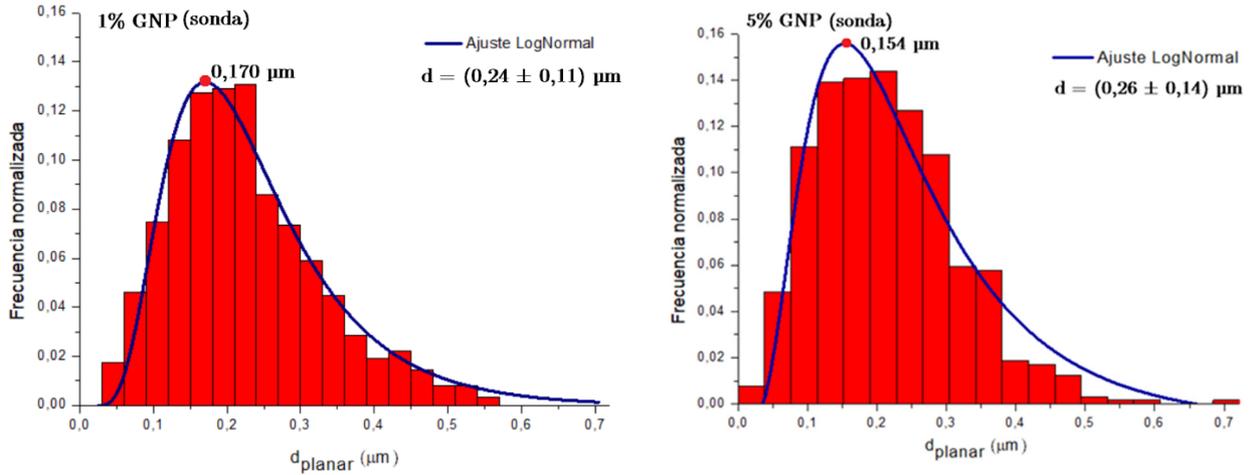


Figura 15. Distribución de tamaños de grano en compuestos con distinto contenido de GNP.

A primera vista, al añadir un 1% vol. de FLG no se produce el mismo efecto reductor que al introducir un 1% vol. GNP, obteniéndose un tamaño de grano medio prácticamente idéntico a la 3YTZP monolítica (Tabla 4), pero con una distribución de tamaños de grano significativamente más amplia. En la Figura 16 se observa que, aunque el tamaño de grano medio no disminuya, la moda de la distribución está desplazada hacia valores significativamente menores de 0,29 μm, de lo que se deduce que realmente sí se produce un refinamiento del tamaño de grano, que no se ve reflejado en la media por la amplia dispersión de tamaños de grano que se obtiene. Al incorporar un 2,5% vol. de FLG se produce una disminución del tamaño de grano respecto a la zirconia monolítica cuando el procesado es baño de ultrasonidos. En cambio, si el procesado es molienda con molino húmedo, se obtiene un tamaño de grano mayor incluso al de la circona monolítica, lo que pone de manifiesto la dependencia de la microestructura con el procesado de las nanoestructuras. Estas diferencias de tamaño de grano se deben a que el procesado con molino húmedo causa la aglomeración de las nanoestructuras, lo que implica que los refuerzos estén presentes en un porcentaje menor de fronteras de grano y por lo tanto no puedan inhibir el crecimiento de grano durante la sinterización. Al añadir un 5% vol. FLG se produce un aumento del tamaño de grano respecto a cuando la cantidad añadida era un 2,5%, pero sigue siendo menor al de la 3YTZP. Por lo tanto, al añadir porcentajes 1-5% vol. FLG (baño) y GNP (sonda) el comportamiento de los compuestos es parecido: se obtiene un refinamiento del tamaño de grano respecto a la 3YTZP para los porcentajes más pequeños debido a que las nanoestructuras se anclan en los

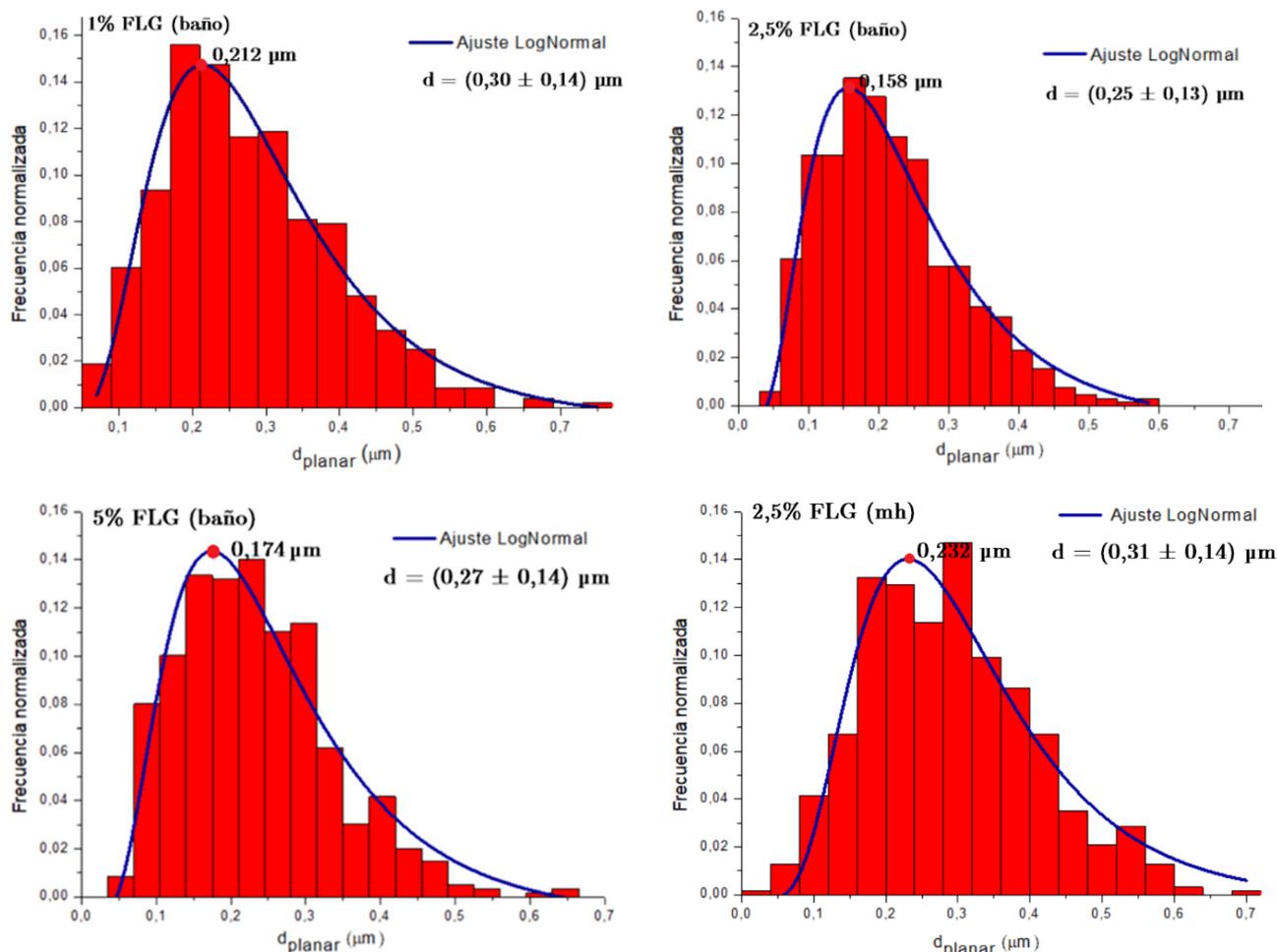


Figura 16. Distribución de tamaños de grano en compuestos de distinto contenido y procesado de FLG.

límites de grano, inhibiendo su crecimiento. Sin embargo, el tamaño de grano crece para un 5% vol. (aunque es menor al de la circona monolítica) ya que las nanoestructuras tienden a formar agregados. Estas tendencias coinciden con lo observado en la bibliografía (8,40).

3.2.-Resistencia a flexión

En la Tabla 5 se pueden consultar los valores de resistencia obtenidos al añadir un 1 y un 5% vol. de GNP. Los valores medidos junto con el valor medio y su correspondiente desviación están representados en la Figura 17.

Al incorporar un 1% vol. GNP, se produce una disminución brusca del valor de la resistencia (un 19% respecto al de la circona sin refuerzo). Al aumentar el contenido hasta un 5% vol. GNP, se obtiene un valor prácticamente idéntico, de lo que se puede inferir que al introducir contenidos 1-5% vol. GNP la resistencia a la flexión de los compuestos permanece constante.

Tabla 5. Resistencia a la flexión de la 3YTZP monolítica (referencia) y los compuestos con un 1% y un 5% vol. de GNP.

3YTZP	1% vol. GNP (sonda)	5% vol. GNP (sonda)
$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)		
780	636	650
840	683	665
888	723	740
1001	745	744
1041	825	787
1147	839	829
	948	869
950 ± 110	770 ± 110	760 ± 80

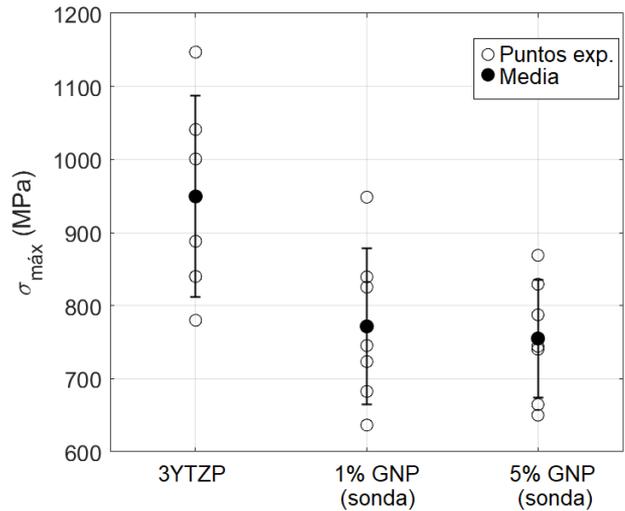


Figura 17. Evolución de la resistencia a flexión al añadir un 1% y un 5% vol. GNP.

Además, en la Figura 17 se aprecia que al aumentar el contenido de GNP se produce una disminución de la dispersión de las medidas, lo que indica una disminución del número de defectos, que conlleva a un comportamiento más reproducible de los compuestos.

En cambio, como se observa en la Tabla 6 y la Figura 18, al introducir contenidos 1-2,5% vol. FLG la resistencia de los compuestos aumenta gradualmente: un 2% al añadir un 1% de refuerzo, y un 6% al añadir un 2,5%. Cabe destacar que al introducir un 2,5% vol. de FLG

Tabla 6. Resistencia a flexión de la 3YTZP monolítica (referencia) y los compuestos con un 1%, 2,5% y 5% vol. de FLG.

3YTZP	1% vol. FLG (baño)	2,5% vol. FLG (baño)	5% vol. FLG (baño)
$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)			
780	826	831	601
840	833	932	602
888	867	947	686
1001	970	972	692
1041	1011	993	731
1147	1026	1069	755
	1057	1304	817
	1163		903
950 ± 110	970 ± 120	1010 ± 150	720 ± 100

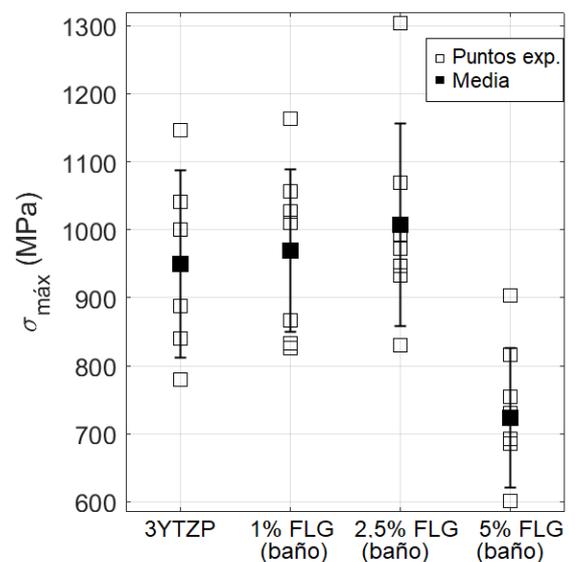


Figura 18. Evolución de la resistencia a flexión al añadir un 1%, 2,5% y 5% vol. FLG.

se alcanza el valor máximo de la resistencia a la flexión medido en este trabajo, que corresponde a 1304 MPa. Con la adición de un 5% vol. FLG se produce una disminución brusca de la resistencia, obteniéndose un valor levemente inferior al que se obtuvo utilizando GNP como se muestra en la Figura 19, en la que se representa conjuntamente la evolución de la resistencia al añadir GNP y FLG. También se observa una menor dispersión de las medidas con un 5% vol. FLG, al igual que ocurría al añadir el mismo contenido de GNP.

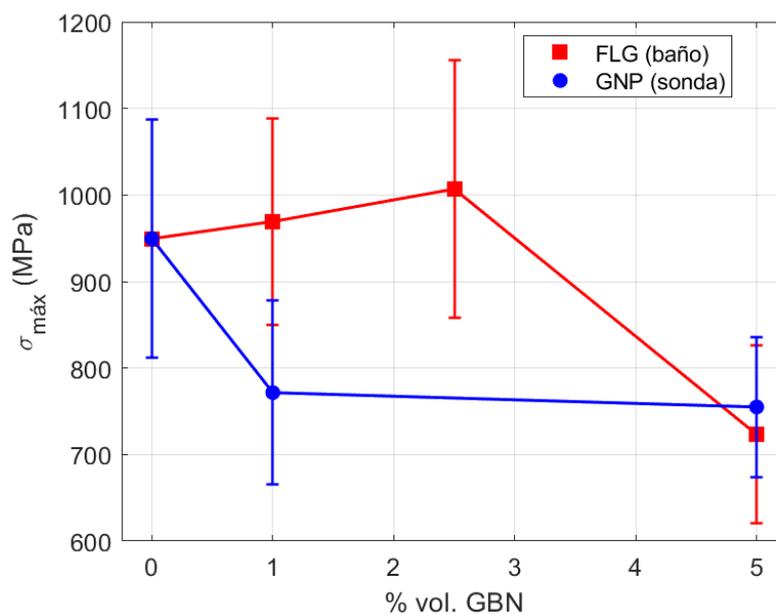


Figura 19. Comparación del comportamiento de la resistencia a flexión al añadir contenidos entre el 1-5% vol. de GNP (azul) y FLG (rojo).

La mejora de la resistencia a flexión obtenida al incorporar pequeños porcentajes de FLG en matriz 3YTZP, está en consonancia con otro estudio del grupo (no publicado aún) en el que se emplean distintos porcentajes de varios tipos de GBN: FLG, GNP, e-GNP y rGO. En este estudio se consiguen mejoras de la tenacidad a la fractura sólo con la adición de porcentajes menores o iguales al 2,5 % en vol. cuando los refuerzos añadidos son FLG o rGO, obteniendo deterioros de la tenacidad para el resto de contenidos y nanoestructuras. Por tanto, el presente estudio de la resistencia a flexión parece confirmar al introducir una cantidad menor o igual al 2,5% vol. de FLG en matriz 3YTZP pueden obtenerse mejoras de las propiedades mecánicas con determinadas condiciones de procesado y sinterización (apartado 2).

Algunos autores (41) asocian las mejoras en la resistencia a flexión con la disminución del tamaño de grano. Sin embargo, en este TFG el tamaño de grano no parece tener un papel

crucial en la resistencia de los compuestos con GNP, ya que al añadir estas nanoestructuras se obtienen disminuciones del tamaño de grano, pero en ningún caso se logran mejoras de la resistencia a flexión. En otros estudios (5) esto se asocia a una intercara matriz/refuerzo débil que proporciona a las grietas caminos de propagación que no ofrecen apenas resistencia a su avance. Al introducir porcentajes menores o iguales al 2,5% vol. FLG, la reducción del tamaño de grano sí podría tener influencia en las mejoras de la resistencia a flexión. Sin embargo, para un 5% vol. FLG el tamaño de grano aumenta levemente respecto al 2,5%, pero es menor a la circona monolítica, por lo que el tamaño de grano no justifica el deterioro de la resistencia que se obtiene. Esta degradación puede estar producida por la formación de agregados, que a su vez producen poros y otros defectos microestructurales (5).

Sin embargo, la formación de agregados no conduce necesariamente a deterioros en las propiedades mecánicas, pues constituyen mayores obstáculos a la propagación de grietas que las nanoestructuras individuales dispersas homogéneamente y pueden poner en funcionamiento mecanismos de refuerzo como bifurcación o desviación de grietas de forma más efectiva. Esto se intenta esquematizar en la Figuras 20 A y B, en la que se pone de manifiesto que un agregado consigue desviar la grieta una distancia significativamente mayor que una nanoestructura aislada y, por lo tanto, disipará más energía.

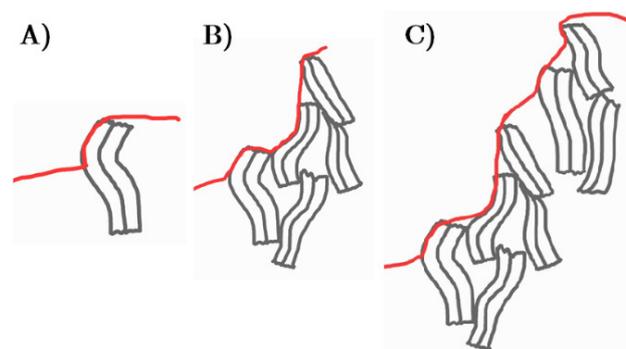


Figura 20. Esquema explicativo del proceso de desviación de grietas al encontrarse la grieta con: A) Una nanoestructura aislada. B) Un agregado. C) Varios agregados interconectados.

Por otro lado, si los agregados son numerosos y están interconectados o relativamente cerca unos de otros, se pueden convertir en caminos facilitadores de la propagación de grietas (Figura 20 C). Esto se debe a que la intercara matriz-refuerzo es más débil que la cohesión entre granos cerámicos, de forma que ofrece menos resistencia al avance de las grietas. No

obstante, una intercara relativamente débil, aunque es desfavorable para la resistencia, puede ser beneficiosa para otras propiedades como la tenacidad a fractura, pues propicia la aparición de nuevas superficies de fractura, que es uno de los mecanismos de absorción de energía (37). Cuando existen numerosos agregados interconectados aparece un efecto de contorneado alrededor de los granos cerámicos (Figura 21 A), que fragiliza la estructura (debido a que se crean caminos que apenas ofrecen resistencia al avance de las grietas) y debilita la cohesión entre los granos cerámicos. De esta manera, se puede hacer una analogía entre esta estructura y la de los aceros hipereutectoides (Figura 21 B), que tienen una red de cementita proeutectoide rodeando a los granos de perlita, lo que fragiliza enormemente la estructura de estos aceros y es la principal causa de que no se empleen en elementos estructurales.

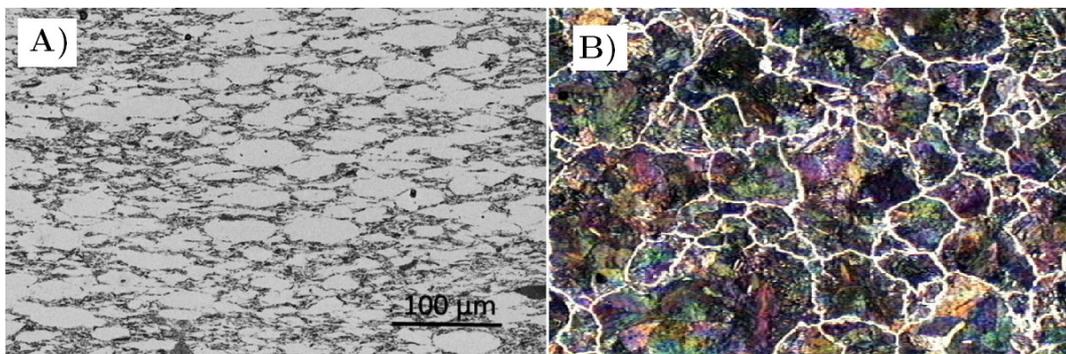


Figura 21. A) Micrografía de una probeta de 3YTZP con un 20% vol. GNP en la que se observa cómo los agregados de nanoestructuras (fase gris) rodean a los granos cerámicos (fase clara), creando un camino interconectado que facilita el avance de la grieta (47). B) Micrografía de un acero hipereutectoide con un 1,3% C, en la que se observa cómo la cementita rodea a los granos de perlita (55).

Por lo tanto, se propone que para lograr mejoras en las propiedades mecánicas se debe conseguir un compromiso entre estas tres variables:

- Disminución del tamaño de grano.
- Nanoestructuras o agregados de nanoestructuras con un tamaño mínimo que puedan proporcionar mecanismos de refuerzo de forma efectiva.
- Agregados no interconectados.

En vista de las mejoras obtenidas al incorporar un 2,5% vol. FLG, se fabricaron una serie de probetas utilizando otro método de procesado, molino húmedo. Sin embargo, como se puede observar en la Tabla 7 y la Figura 22, con este procesado se obtiene una disminución de la

resistencia respecto a la circona monolítica (-13%). Esto puede asociarse al aumento del tamaño de grano (Tabla 4) y a que este procesado crea más aglomerados que el baño de ultrasonidos, lo que podría fragilizar la estructura. De esta forma, queda patente de nuevo la influencia del procesado en la microestructura y en las propiedades mecánicas de estos materiales. Para este procesado, se utilizó durante la sinterización una rampa de calentamiento más lenta, tal y como se explicó en el apartado 2.3. La resistencia a flexión de estas probetas es prácticamente idéntica a la obtenida con la rampa más rápida, de lo que se puede concluir que la rampa rápida no introduce tensiones residuales que afecten a las propiedades mecánicas de los compuestos estudiados.

Tabla 7. Resistencia a flexión al añadir un 2,5% vol. FLG con distintos procesados y parámetros de sinterización.

2,5 % vol. FLG (baño)	2,5 % vol. FLG (mh)	2,5 % vol. FLG (mh) p14
$\sigma_{\text{máx}}$ (MPa)		
831	572	658
932	615	779
947	672	874
972	781	880
993	831	919
1069	898	
1304	1004	
	1089	
1010 ± 150	810 ± 190	820 ± 110

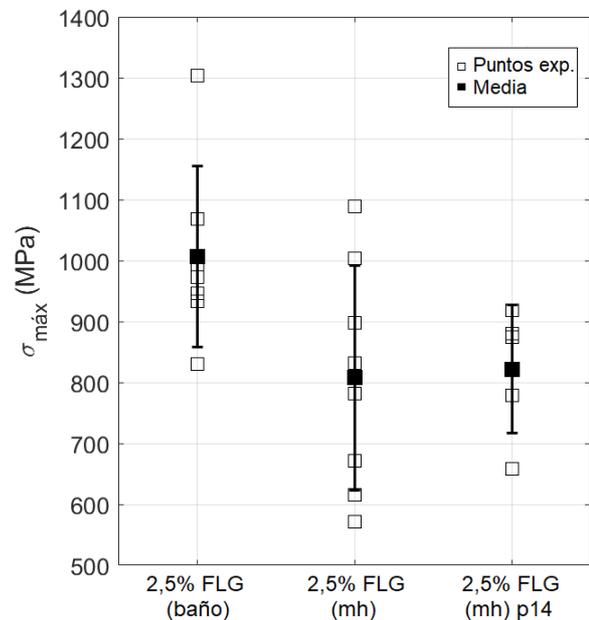


Figura 22. Resistencia a flexión al añadir un 2,5% vol. FLG con distintos procesados y parámetros de sinterización.

Con estos resultados, el comportamiento de los compuestos estudiados se podría explicar considerando que existe un contenido en refuerzos crítico, que depende del tipo de nanoestructuras empleadas y su procesado. Por encima de este contenido en refuerzos, se inhibe la mejora de la resistencia a flexión asociada a la reducción del tamaño de grano y a los mecanismos de refuerzo proporcionados por las nanoestructuras debido a la formación de agregados interconectados. Estos agregados pueden fragilizar la estructura y son incapaces de impedir la propagación de las grietas, creando un camino más favorable para su avance.

De esta forma, el contenido crítico en el caso de las GNP (sonda) sería menor al 1% vol., hipótesis que está respaldada por otro estudio (41) en el que se obtiene el valor máximo de resistencia a flexión para un 0,03% wt. GNP, lo que equivale a $\sim 0,08\%$ vol. En el caso de las FLG (baño), este contenido rondaría el 2,5% vol.

El hecho de que el contenido crítico de GNP sea sustancialmente inferior al de FLG puede relacionarse con que la intercara que se crea entre el refuerzo y la matriz es más débil en el caso de las GNP, de forma que un contenido menor proporciona un camino con poca resistencia al avance de la grieta.

En un primer momento, uno de los objetivos de este trabajo era también medir el módulo de flexión de las probetas sinterizadas, que es equivalente al módulo de Young si los esfuerzos aplicados son uniaxiales (9). El módulo de flexión se determina a partir de la pendiente de la parte recta de la curva tensión-deformación en un ensayo de flexión. Sin embargo, al calcular las deformaciones a partir de las deflexiones utilizando la ecuación 5, se obtenían elongaciones en rotura superiores al 1,5%, incluso superiores al 2% en algunos casos tal y como se observa en la Figura 23 A, valores impensables para una cerámica (Figura 23 B). Por ello se concluyó que las deflexiones que se habían medido durante el ensayo no correspondían a la cerámica, sino a otros elementos del dispositivo experimental fabricados con acero.

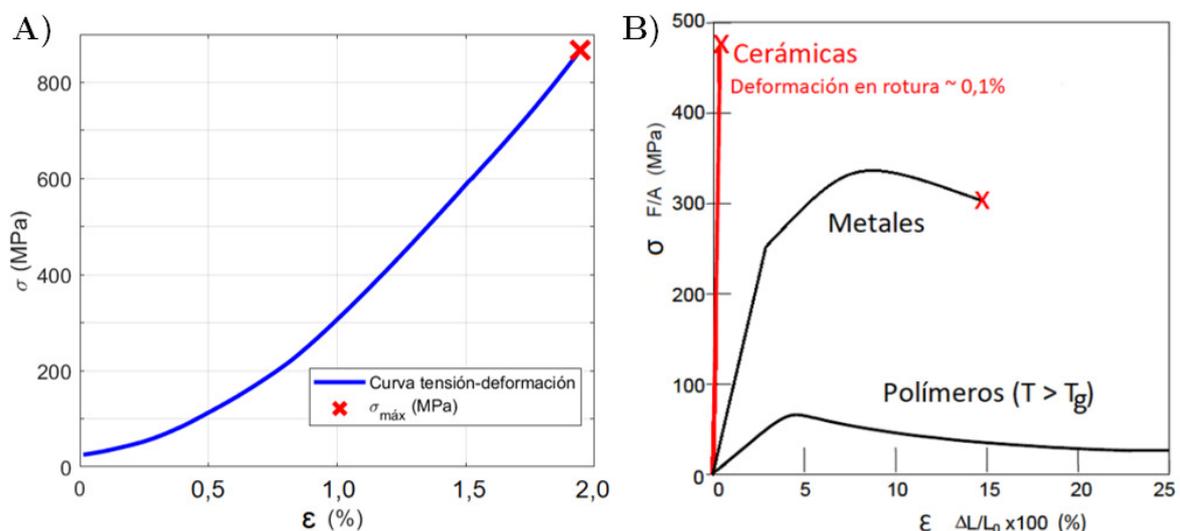


Figura 23. A) Curva tensión deformación de una de las probetas ensayadas, B) Comparación de las elongaciones en rotura de distintos tipos de materiales.

Para concluir con este apartado, en la Figura 24 se comparan los resultados de la resistencia a flexión obtenidos en este trabajo con los de otros autores, presentados en la Tabla 2. Como algunos investigadores proporcionan el porcentaje en peso de GBN, se ha calculado el porcentaje en volumen para poder representarlos en la gráfica. Para ello, se utilizó la ec.6, en donde se ha supuesto que la densidad de los compuestos es 6 g/cm^3 , muy cercana a la de la 3YTZP, ya que los porcentajes de refuerzo empleados son pequeños. Es interesante observar que todos los estudios publicados que abordan la resistencia a flexión de la 3YTZP reforzada con nanoestructuras de grafeno utilizan GNP, ninguno FLG.

$$\% \text{ vol} = \frac{g \text{ GBN}}{g} \cdot \frac{6 \text{ g}}{1 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1 \text{ cm}^3 \text{ GBN}}{2,2 \text{ g GBN}} \cdot 100 \rightarrow \% \text{ vol} = \frac{\% \text{ peso} \cdot 6}{2,2} \quad (\text{ec. 6})$$

Se debe puntualizar que los resultados numéricos obtenidos en el presente estudio no son comparables a los de otros autores, pues se utilizan probetas con dimensiones diferentes a las de la norma ASTM C1161-13, y, como se explicó, la resistencia a flexión es muy dependiente del número de defectos superficiales, que está condicionado por el tamaño de la probeta utilizada. Además, en ocasiones la resistencia está medida con diferentes métodos de ensayo, lo que dificulta aún más la comparación de resultados experimentales. No obstante, sí se pueden comparar las tendencias que se obtienen en los diferentes estudios.

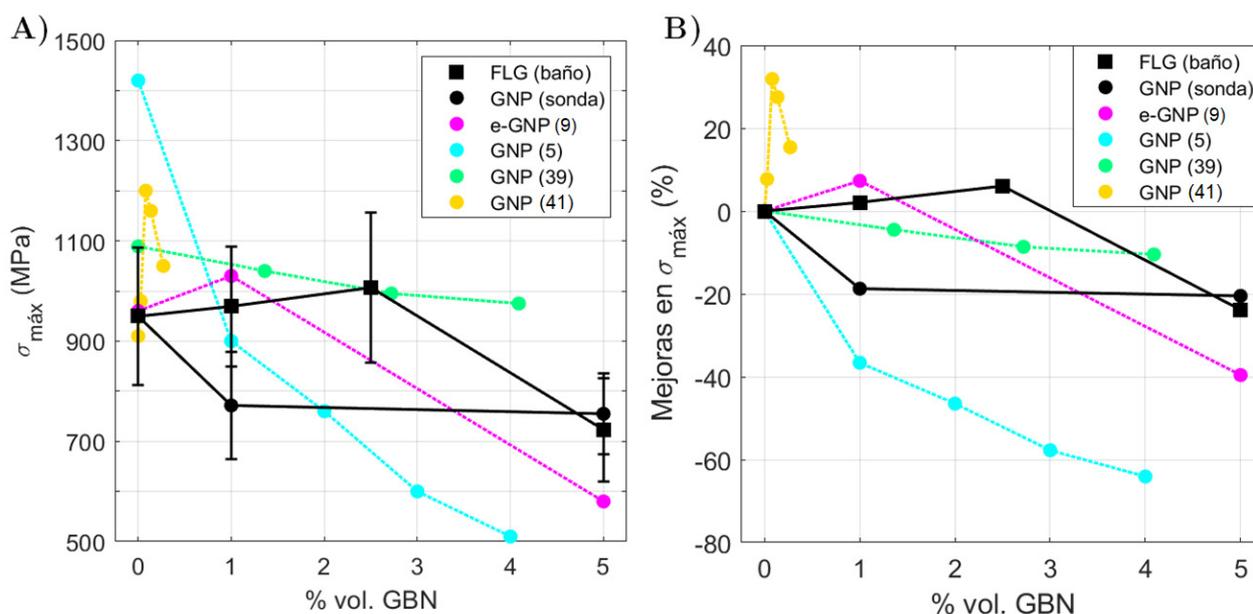


Figura 24. Comparación de los resultados obtenidos en este estudio con los de la bibliografía.

En un estudio publicado en el que se ensayan probetas de tamaño similar (9), se consigue un leve aumento de la resistencia a flexión al añadir un 1% de GNP, en lugar del descenso brusco que se obtiene en este TFG. Sin embargo, estos resultados no entran en conflicto con los de nuestro estudio porque el procesado que se realiza es distinto. De hecho, el procesado que utilizan los autores es bastante agresivo, lo que provoca la exfoliación y rotura de las GNP, por lo que las nanoestructuras obtenidas al final son más próximas a las FLG que a las GNP, aunque con unas dimensiones mucho más reducidas. Al introducir un 5% vol. de nanoestructuras, en ambos estudios se producen deterioros de la resistencia a flexión, quizás debidos al efecto de contorneado que crean las nanoestructuras alrededor de los granos. Obradović y Kern (5) obtienen una disminución exponencial de la resistencia a flexión al añadir contenidos de GNP similares a los de nuestro estudio, que asocian a la formación de una intercara matriz/refuerzo muy débil, que hace que la transmisión de carga entre ambos no sea efectiva. Además, como se ha indicado anteriormente, una intercara muy débil también proporciona a las grietas un camino de propagación que no ofrece apenas resistencia a su avance. Li et al. (39) obtienen un deterioro mucho más suave que en nuestro estudio. Esto puede deberse a las condiciones de desaglomeración de las nanoestructuras (dispersión en sonda de ultrasonidos + molino planetario 24 h) que hacen se obtenga una dispersión muy homogénea y uniforme.

3.3.-Fractografía

Como se ha indicado en varias ocasiones, las cerámicas son materiales frágiles y los defectos inevitablemente presentes en su estructura como microgrietas, poros o inclusiones pueden causar el fallo prematuro del material. El tamaño y el número de las imperfecciones difieren en cada pieza individual, por lo que se obtienen grandes dispersiones al determinar sus propiedades mecánicas, como se ha comprobado en el caso de la resistencia a flexión. Estos materiales sufren fractura frágil, que está caracterizada por la ausencia de deformación plástica previa al fallo. En materiales policristalinos existen dos tipos de fractura frágil: intergranular (cuando la grieta avanza por los límites de grano) o transgranular (cuando la grieta atraviesa los granos). En la Figura 25 se observa que en el caso de la 3YTZP se dan

ambos tipos de rotura a la vez, aunque con predominio de la intergranular, tal y como se indicó en la introducción.

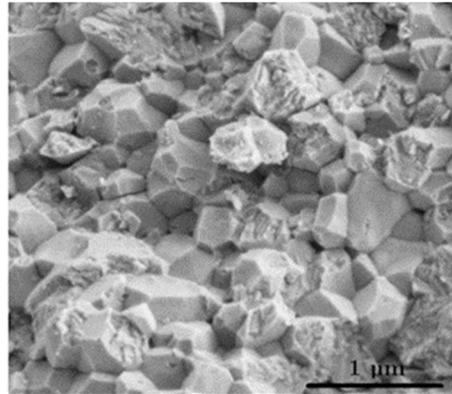


Figura 25. Imagen SEM de la superficie de fractura de la 3YTZP.

La fractura frágil se origina en un defecto como una grieta, que actúa como concentrador de tensiones y se propaga rápida e inestablemente por todo el material. De esta forma, la rotura del material da lugar a una superficie con distintas morfologías que dan información sobre la localización del defecto que ocasiona la fractura y la dirección de propagación de la grieta (48–50), tal y como se observa en el caso de la circona monolítica o la dopada con un 1%vol. FLG (Figura 26).

En la circona monolítica se pueden distinguir tres zonas: una con una rugosidad acusada, otra con una rugosidad intermedia y otra (la más lejana al origen de la fractura) en la que no se aprecia rugosidad. Además, se observan cambios de plano bruscos en algunas regiones, con lo que se puede concluir que la superficie de fractura es inhomogénea. La rugosidad obtenida (Tabla 8), es menor en la circona monolítica que en las probetas con nanoestructuras. Esto se debe a que, si no se añade ningún refuerzo, la grieta va avanzando, produciendo una rugosidad mínima debida únicamente al cambio de dirección al cambiar el límite de grano por el que se propaga.

Al añadir refuerzos, la grieta avanza por los límites de grano hasta encontrarse con una nanoestructura. Entonces la grieta se empieza a propagar por la intercara matriz/refuerzo, desviándose de su camino original, ya que esta intercara ofrece menor resistencia a su avance. Esto da lugar a un aumento en la rugosidad de la superficie como se observa en la Figura 26 y Tabla 8, ya que los refuerzos son más grandes que los granos y entonces la grieta se tiene que desviar una mayor distancia para poder seguir propagándose.

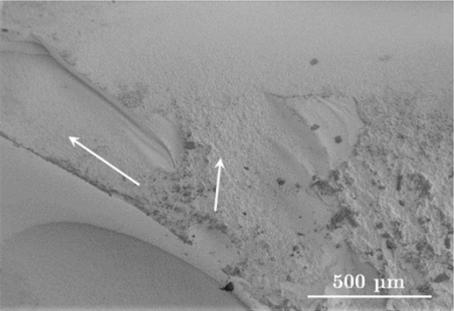
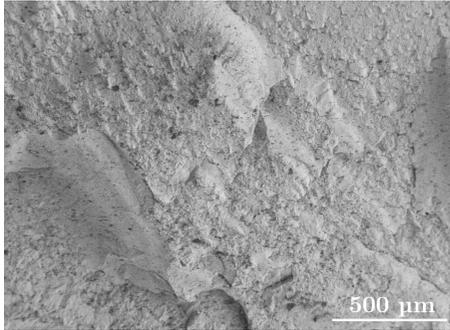
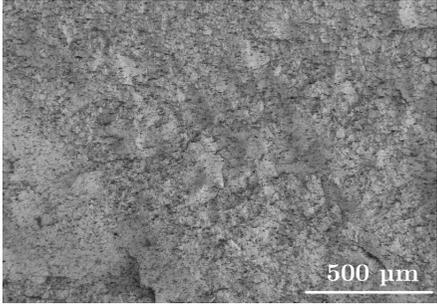
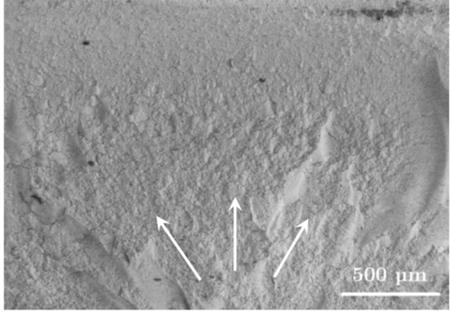
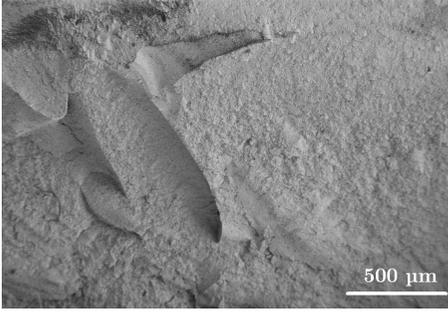
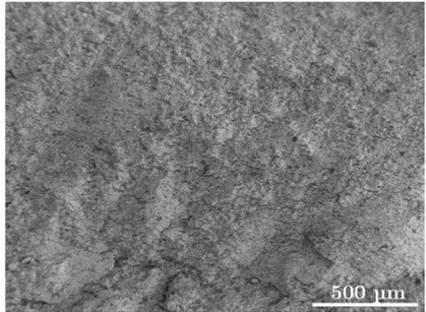
3YTZP		1% vol.	2,5% vol.	5% vol.
	GNP (sonda)		<i>Contenido no estudiado</i>	
	FLG (baño)			

Figura 26. Imágenes SEM de la evolución de la superficie de fractura al añadir distintos contenidos de nanoestructuras en probetas ensayadas a flexión. Las flechas blancas indican la dirección de propagación de las grietas cuando se puede distinguir. La reconstrucción tridimensional de estas superficies se puede observar en el Anexo I.

A medida que aumenta el contenido de refuerzo, disminuye la distancia entre nanoestructuras de grafeno. Entonces la grieta al propagarse encuentra un mayor número de nanoestructuras en su camino, con lo que cambia frecuentemente su dirección de propagación. Esto aumenta la rugosidad al mismo tiempo que da lugar a cambios de dirección de propagación menos bruscos (el recorrido libre medio entre nanoestructuras disminuye), creando una superficie de fractura mucho más homogénea. Esto se pone de manifiesto en la Figura 26, donde se observa que al añadir un 5% vol. GBN no se pueden diferenciar distintas zonas en función de la rugosidad.

Tabla 8. Evolución de los parámetros de rugosidad R_z (altura máx. del perfil de rugosidad) y R_a (desviación media aritmética del perfil de rugosidad) al variar el contenido en nanoestructuras.

Muestra	R_z (μm)	R_a (μm)
3YTZP	$0,60 \pm 0,04$	$0,16 \pm 0,01$
1% vol. GNP (sonda)	$1,15 \pm 0,19$	$0,31 \pm 0,08$
5% vol. GNP (sonda)	$1,14 \pm 0,14$	$0,31 \pm 0,05$
1% vol. FLG (baño)	$1,3 \pm 0,4$	$0,37 \pm 0,07$
2,5% vol. FLG (baño)	$1,33 \pm 0,13$	$0,39 \pm 0,01$
5% vol. FLG (baño)	$1,4 \pm 0,4$	$0,41 \pm 0,09$

En la Tabla 8 se observa que al introducir un 1% vol. GNP se obtiene el aumento de rugosidad indicado respecto a la 3YTZP. Sin embargo, al aumentar el contenido hasta un 5% vol., la rugosidad permanece constante, lo que parece indicar que las dos cantidades desvían las grietas por igual. Además, esto es interesante porque la resistencia a flexión es prácticamente la misma para los dos contenidos. Esto se puede deber a que, aunque las grietas tengan que sortear obstáculos mayores debido la formación de aglomerados al aumentar la cantidad de nanoestructuras, haya otro efecto paralelo que lo contrarreste; por ejemplo, que las GNP se delaminen al ser alcanzadas por la grieta debido a que, al estar conformadas por un número elevado de láminas, la cohesión entre ellas es relativamente débil (42). Otra teoría podría ser que (debido de nuevo a que las GNP están formadas por más capas que otros refuerzos como las FLG) el aumento en el contenido del 1 al 5% vol. conlleve

a que realmente no haya suficientes nanoestructuras más como para causar aumentos de la rugosidad.

Al introducir FLG se obtiene un aumento mayor de la rugosidad que al añadir GNP (Tabla 8), lo que indica que las FLG desvían las grietas de forma más eficiente. Esto se puede deber a que las FLG tienen un diámetro planar mayor y entonces son más alargadas, por lo que constituyen mayores obstáculos al avance de grietas. Además, las FLG tienen un número de láminas de grafeno inferior a las GNP. Entonces, para un contenido en volumen concreto de nanoestructuras habrá un mayor número de FLG que GNP, lo que producirá más desvíos de grietas. Así mismo, al aumentar el contenido en FLG, aumenta mucho el número de nanoestructuras individuales añadidas, lo que dificulta lograr una dispersión homogénea y las nanoestructuras forman agregados, con un tamaño mayor a las nanoestructuras individuales y que han de ser sorteados por las grietas. Todo esto da lugar a una rugosidad mayor (Tabla 8).

En los materiales, en general se pueden distinguir dos tipos de fractura: la frágil y la dúctil, que se diferencian por la ausencia (frágil) o presencia (dúctil) de deformación plástica previa al fallo. Esto crea diferencias en la morfología de las superficies de fractura como se puede observar en la Figura 27. Por un lado, la fractura frágil presenta superficies de fractura lisas; en cambio, la fractura dúctil exhibe una superficie con aspecto fibroso y rugoso, con desgarros, lo que es evidencia de la existencia de deformación plástica (46). Por ello, el aumento de la rugosidad que se produce al introducir las nanoestructuras se puede relacionar con una disminución de la fragilidad de los compuestos. Al incluir nanoestructuras se está añadiendo una fase deformable por esfuerzos de cizalla, ya que las láminas que las conforman pueden deslizarse entre sí debido a que las fuerzas de Van der Waals que las unen son muy débiles (42), lo que explica las disminuciones de dureza observadas en algunos artículos (8,9) (Tabla 2). Esto además se puede relacionar con que los valores de resistencia a flexión presentan una disminución de la dispersión cuando el contenido de nanoestructuras aumenta hasta el 5% vol. de GNP o FLG. Por tanto, podemos concluir que la adición de nanoestructuras de grafeno disminuye la fragilidad de la 3YTZP.

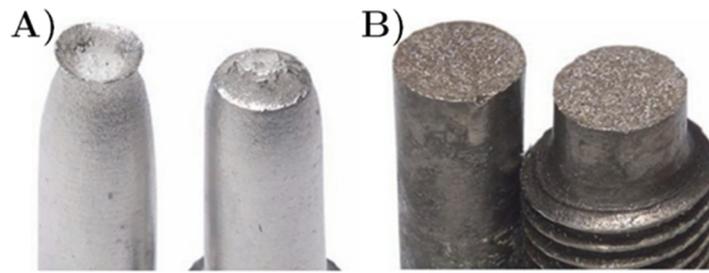


Figura 27. A) Fractura dúctil. B) Fractura frágil. (55)

Por último, con ayuda del SEM, se comprobó la existencia de algunos mecanismos de refuerzo proporcionados por las nanoestructuras, a los que se hizo referencia en el apartado 1.3.3. En concreto, se observaron puenteo, bifurcación y desviación de grietas, como se muestra en la Figura 28.

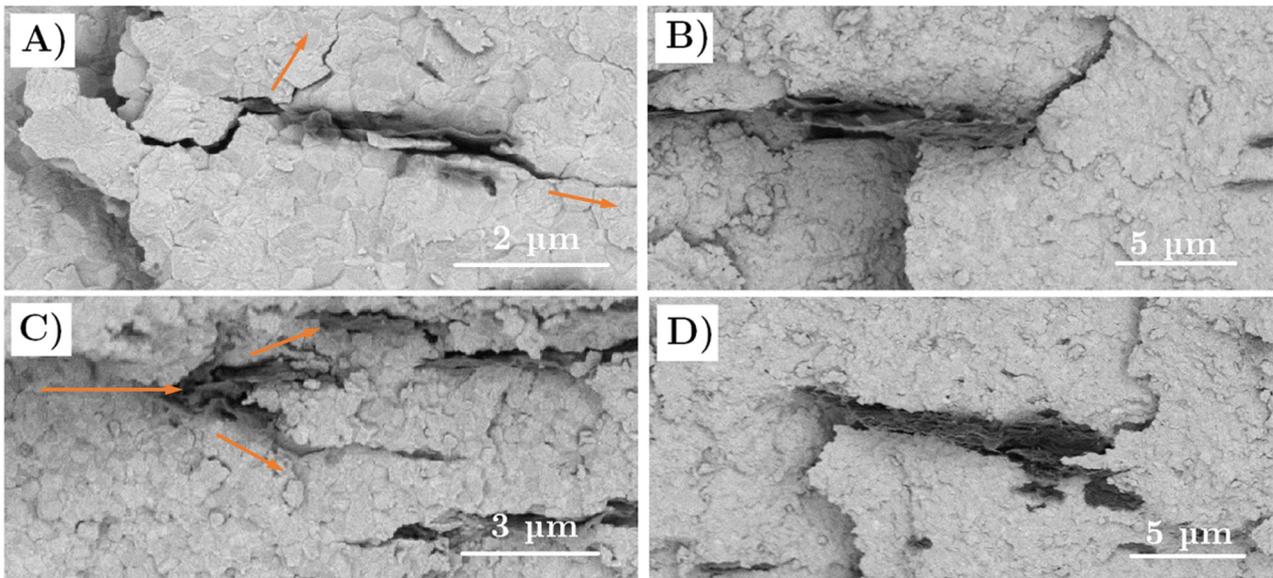


Figura 28. Imágenes SEM de distintos mecanismos de refuerzo inducidos por las nanoestructuras que se puede observar en las probetas estudiadas: A) Puenteo y bifurcación de grietas. B) Desviación de grietas. C) Bifurcación de grietas. D) Desviación de grietas.

4.- Conclusiones y trabajo futuro

En este TFG se ha estudiado la resistencia a flexión de materiales compuestos de matriz 3YTZP con diferentes tipos y contenidos de nanoestructuras de grafeno.

- Al añadir contenidos 1-5% vol. GNP a la matriz cerámica, la resistencia del compuesto empeora alrededor de un 19% respecto a la circona monolítica, manteniéndose constante el deterioro en ese rango de composiciones.
- En cambio, al añadir 1-2,5% vol. FLG, se obtiene un incremento gradual de la resistencia a flexión, alcanzando una mejora ligeramente superior al 6% al introducir un 2,5% vol. FLG. Para un 5% vol. FLG se produce un deterioro de la resistencia a flexión, obteniéndose prácticamente el mismo valor que al añadir GNP.

Para explicar los resultados obtenidos se propone la existencia de un contenido crítico en nanoestructuras que, como se ha comprobado, depende del tipo de refuerzo y las condiciones del procesado. Por debajo de este contenido crítico, la resistencia a flexión de los compuestos mejora debido a la disminución del tamaño de grano y a los mecanismos de refuerzo proporcionados por las nanoestructuras (desviación, bifurcación y puenteo de grietas), como se ha observado utilizando SEM. Para porcentajes mayores al crítico, se forman agregados de nanoestructuras interconectados que fragilizan la estructura y proporcionan a las grietas caminos que apenas ofrecen resistencia a su propagación, lo que provoca deterioros de las propiedades mecánicas.

- En el caso de las GNP, el contenido crítico es menor al 1% vol., habría que hacer estudios con contenidos 0-1% vol. GNP para determinarlo con más exactitud.
- Para las FLG, este contenido podría situarse entre el 1-2,5% vol. o ser algo superior al 2,5% vol. Para encontrarlo habría que estudiar cantidades alrededor del 2,5% vol. FLG para determinar si para este contenido la resistencia del compuesto está aún mejorando, o por el contrario ya está deteriorándose.

Además, los estudios con microscopía confocal y SEM revelaron que al añadir las nanoestructuras de grafeno se produce un aumento de la rugosidad de las superficies de

fractura, debido a que las grietas en su propagación tienen que desviarse para poder rodear las nanoestructuras. Esto se puede relacionar con la disminución de la dispersión de los valores de resistencia a flexión al añadir un 5% vol. de nanoestructuras y con las disminuciones de dureza que se obtienen en otros estudios, para concluir que la introducción de GBN disminuye la fragilidad de la matriz cerámica.

Teniendo en cuenta tanto los valores de otros estudios como los que se han obtenido en este trabajo, parece que añadiendo nanoestructuras de grafeno no se consiguen mejoras significativas de la resistencia a flexión de la 3YTZP. No obstante, este campo de estudio es relativamente reciente, por lo que no existen muchos artículos que lo aborden. Además, como se ha comprobado, las propiedades mecánicas son muy dependientes del tipo de refuerzo que se utilice, así como del procesado, por lo que habría que continuar estudiando estos compuestos para entender mejor los distintos aspectos que influyen en la mejora de propiedades mecánicas y si hay algún refuerzo concreto con algún tipo de procesado que propicie una mejora significativa de estas propiedades. Además, la introducción de nanoestructuras puede proporcionar propiedades eléctricas o térmicas que podrían conducir a nuevas aplicaciones para estas cerámicas. Aparte de ejemplos ya mencionados como el EDM, la utilización de cerámicas conductoras como elementos estructurales podría facilitar enormemente la evaluación su integridad en sitios de difícil acceso, ya que la conductividad eléctrica varía con la aparición de defectos como fisuras o grietas. De forma que simplemente midiendo la resistencia de la pieza con un multímetro se podría examinar su salud, evitando la realización de inspecciones y ensayos más costosos, que podrían incluir el desmantelamiento de estructuras. En cualquier caso, el estudio de este tipo de compuestos es un campo interesante que podrá dar lugar a nuevas aplicaciones para las cerámicas, tanto novedosas como en sustitución de otros materiales.

Referencias

1. Kelly JR, Denry I. “Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview”. *Dental Materials. Elsevier*. 2008;24:289–98.
2. Piconi C, Maccauro G. “Zirconia as a ceramic biomaterial”. *Biomaterials*. 1999; 20(1):1-25.
3. Gautam C, Joyner J, Gautam A, Rao J, Vajtai R. “Zirconia based dental ceramics: structure, mechanical properties, biocompatibility and applications”. *Dalton Transactions*. 2016;45(48):19194–215.
4. Sergio Muñoz Moreno. “Apuntes de Procesado de Materiales”. 2021.
5. Obradović N, Kern F. “Properties of 3Y-TZP zirconia ceramics with graphene addition obtained by spark plasma sintering”. *Ceramics International*. 2018;44(14):16931–6.
6. Trunec M. “Effect of Grain Size on Mechanical Properties of 3Y-TZP Ceramics”. *Ceramics Silikaty*. 2008;52(3):165-171.
7. Melk L, Roa Rovira JJ, García-Marro F, Antti ML, Milsom B, Reece MJ, et al. “Nanoindentation and fracture toughness of nanostructured zirconia/multi-walled carbon nanotube composites”. *Ceramics International*. 2015;41(2):2453–61.
8. Gallardo-López A, Márquez-Abril I, Morales-Rodríguez A, Muñoz A, Poyato R. “Dense graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites: Processing, hardness and electrical conductivity”. *Ceramics International*. 2017;43(15):11743–52.
9. Gallardo-López Á, Castillo-Seoane J, Muñoz-Ferreiro C, López-Pernía C, Morales-Rodríguez A, Poyato R. “Flexure Strength and Fracture Propagation in Zirconia Ceramic Composites with Exfoliated Graphene Nanoplatelets”. *Ceramics*. 2020;3(1):78–91.
10. Turon-Vinas M, Anglada M. “Strength and fracture toughness of zirconia dental ceramics”. *Dental Materials. Elsevier*. 2018;34(3):365–75.
11. Poyato R, Gallardo-López A, Gutiérrez-Mora F, Morales-Rodríguez A, Muñoz A, Domínguez-Rodríguez A. “Effect of high SWNT content on the room temperature mechanical properties of fully dense 3YTZP/SWNT composites”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(6):1571–9.
12. Cotič J, Jevnikar P, Kocjan A, Kosmač T. “Complexity of the relationships between the sintering-temperature-dependent grain size, airborne-particle abrasion, ageing and strength of 3Y-TZP ceramics”. *Dental Materials*. 2016;32(4):510–8.
13. Gogotsi GA. “Fracture toughness of ceramics and ceramic composites”. *Ceramics International*. 2003;29(7):777–84.
14. Chevalier J. “What future for zirconia as a biomaterial?” *Biomaterials*. 2006;27(4):535–43.

15. Pleśniak J, Wyrwa J, Rutkowski P, Brylewski T. “Microstructure and electrical properties of 3Y-TZP/Al₂O₃ composite obtained using the citrate gel method”. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2021;18(3):749–64.
16. UC3M. “Conductores iónicos”. [17 Jun 2021]. De: http://ocw.uc3m.es/ciencia-e-oin/ceramicas-y-vidrios/bloque-iv/Bloque_IV-Conductores_ionicos.pdf
17. Ghatee M, Shariat MH, Irvine JTS. “Investigation of electrical and mechanical properties of 3Y-TZP/Cubic zirconia solid electrolytes with composite structure prepared by near net shape forming”. *Solid State Ionics*. 2009;180(11–13):904–9.
18. Morgan Advanced Materials. Nilcra® Zirconia 3Y-TZP Grade. [21 Jun 2021]. De: https://morganadvancedmaterials.com/media/4499/nilcra-zirconia-3y-tzp-grade.pdf?_ga=2.72101651.1081949075.1624296188-1130110837.1624127832&_gac=1.183755604.1624127871.CjwKCAjwq7aGBhADEiwA6uGZpwGD3IKfC7LXd9tktAJiS7iFpMxaOrEck0woWG4Kbqe0OIH-19PmBoCkzMQAvD_BwE
19. Lee C, Wei X, Kysar JW, Hone J. “Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene”. *Science*. 2008;321(5887):385–8.
20. Soldano C, Mahmood A, Dujardin E. “Production, properties and potential of graphene”. *Carbon*. 2010;48:2127–50.
21. Novoselov KS, Fal’ko VI, Colombo L, Gellert PR, Schwab MG, Kim K. “A roadmap for graphene”. *Nature*. 2012; 490:192–200.
22. Sur UK. “Graphene: A Rising Star on the Horizon of Materials Science”. *International Journal of Electrochemistry*. 2012;2012:1–12.
23. Chen F, Jin D, Tyeb K, Wang B, Han YH, Kim S, et al. “Field assisted sintering of graphene reinforced zirconia ceramics”. *Ceramics International*. 2015;41(4):6113–6.
24. Song Y, Yu J, Yu L, Alam F, Dai W, Li C, Jiang N. “Enhancing the thermal, electrical, and mechanical properties of silicone rubber by addition of graphene nanoplatelets”. *Materials & Design*. 2015;88:950-957.
25. Chieng BW, Ibrahim NA, Wan Yunus WMZ, Hussein MZ. “Effects of graphene nanoplatelets on poly(lactic acid)/poly(ethylene glycol) polymer nanocomposites”. *Advanced Materials Research*. 2014;1024:136–9.
26. Bortz DR, Heras EG, Martin-Gullon I. “Impressive fatigue life and fracture toughness improvements in graphene oxide/epoxy composites”. *Macromolecules*. 2012;45(1):238–45.
27. Dhand V, Rhee KY, Ju Kim H, Ho Jung D. “A comprehensive review of graphene nanocomposites: Research status and trends”. *Journal of Nanomaterials*. 2013;2013:763953.
28. Walker LS, Marotto VR, Rafiee MA, Koratkar N, Corral EL. “Toughening in graphene ceramic composites”. *ACS Nano*. 2011;5(4):3182–90.

29. Ramirez C, Miranzo P, Belmonte M, Osendi MI, Poza P, Vega-Diaz SM, et al. “Extraordinary toughening enhancement and flexural strength in Si₃N₄ composites using graphene sheets”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(2):161–9.
30. Kvetková L, Duszová A, Hvizdoš P, Dusza J, Kun P, Balázsi C. “Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced Si₃N₄ composites”. *Scripta Materialia*. 2012;66(10):793–6.
31. Tapasztó O, Tapasztó L, Markó M, Kern F, Gadow R, Balázsi C. “Dispersion patterns of graphene and carbon nanotubes in ceramic matrix composites”. *Chemical Physics Letters*. 2011;511(4–6):340–3.
32. Ramirez C, Figueiredo FM, Miranzo P, Poza P, Osendi MI. “Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity”. *Carbon*. 2012;50(10):3607–15.
33. Wang K, Wang Y, Fan Z, Yan J, Wei T. “Preparation of graphene nanosheet/alumina composites by spark plasma sintering”. *Materials Research Bulletin*. 2011;46(2):315–8.
34. Liu J, Yan H, Jiang K. “Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites”. *Ceramics International*. 2013;39(6):6215–21.
35. Kutlu A, Gommeringer A, Kern F. “Mechanical properties and electrical discharge machinability of SPS sintered Y-TZP and YGd-TZP-titanium nitride composites”. *Open Ceramics*. 2021;6:100093.
36. Salehi S, van der Biest O, Vleugels J. “Electrically conductive ZrO₂-TiN composites”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2006;26(15):3173–9.
37. París Carballo F. “Introducción al análisis y diseño con materiales compuestos”. Universidad de Sevilla, Escuela Técnica Superior de Ingenieros. 2008.
38. Shin JH, Hong SH. “Fabrication and properties of reduced graphene oxide reinforced yttria-stabilized zirconia composite ceramics”. *Journal of the European Ceramic Society*. 2014;34(5):1297–302.
39. Li S, Xie Z, Zhang Y, Zhou Y. “Enhanced toughness of zirconia ceramics with graphene platelets consolidated by spark plasma sintering”. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2017;14(6):1062–8.
40. Gallardo-López Á, López-Pernía C, Muñoz-Ferreiro C, González-Orellana C, Morales-Rodríguez A, Poyato R. “Spark Plasma Sintered Zirconia Ceramic Composites with Graphene-Based Nanostructures”. *Ceramics*. 2018;1(1):153–64.
41. Li Y, Chen F, Shen Q, Zhang L. “Microstructure and mechanical behavior of zirconia ceramics by graphene nano-platelets incorporation”. *Materials Research Express*. 2019;6(9).
42. Su J, Chen Y, Huang Q. “Graphene nanosheet-induced toughening of yttria-stabilized zirconia”. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2017;123(1):1–11.

43. López-Pernía C, Muñoz-Ferreiro C, González-Orellana C, Morales-Rodríguez A, Gallardo-López, Poyato R. “Optimizing the homogenization technique for graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites: Influence on the microstructure and the electrical conductivity”. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018;767:994–1002.
44. Elassaiss-Schaap J, Duisters K. “Variability in the Log Domain and Limitations to Its Approximation by the Normal Distribution”. *CPT: Pharmacometrics & Systems Pharmacology*. 2020;9(5):245.
45. Engineering Statistic Handbook. “Lognormal Distribution”. [20 Jul 2021]. De: <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/eda/section3/eda3669.htm>
46. Callister WD, Rethwish DG. “Materials science and engineering: an introduction”. Wiley; 8th ed. 2010.
47. Muñoz-Ferreiro C, Morales-Rodríguez A, Rojas TC, Jiménez-Piqué E, López-Pernía C, Poyato R, et al. “Microstructure, interfaces and properties of 3YTZP ceramic composites with 10 and 20 vol% different graphene-based nanostructures as fillers”. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;777:213–24.
48. ASTM C1161 – 13. “Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature”. 2013.
49. López-Cepero JM, Quispe Cancapa JJ, Martínez Fernández J, de Arellano López AR. “Fractographical analysis of zirconia and sapphire fibers by laser scanning confocal microscopy”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2005;44(4):231–8.
50. Rincón JM, Callejas P, Capel F. “Fractografía de vidrios y materiales vitrocerámicos”. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 1989;28:257–67.
51. Raza M. “Oxygen vacancy stabilized zirconia (OVSZ); synthesis and properties” Tesis Doctoral Linköping University. 2017.
52. Carbon Waters. “How to differentiate Graphene: Production processes”. 2020 [25 Jun 2021]. De: <https://www.carbon-waters.com/how-to-differentiate-graphene/>
53. Nieto A, Bisht A, Lahiri D, Zhang C, Agarwal A. “Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites: a review”. *International Materials Reviews*. 2017;62:241–302.
54. Juan Gabriel Lozano Suárez. “Apuntes Materiales Metálicos”, Tema 1: El diagrama hierro-carbono. 2020.
55. Dhaher NH. “Materials Science and engineering”. International Energy and Environment; 2019.

Anexo I: representación tridimensional de las superficies de fractura

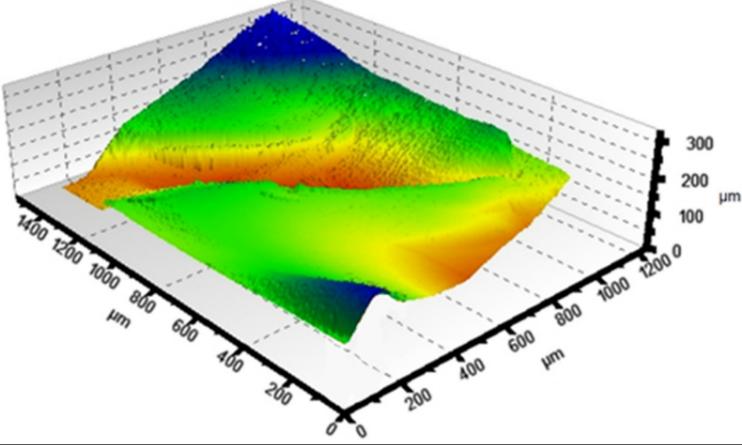
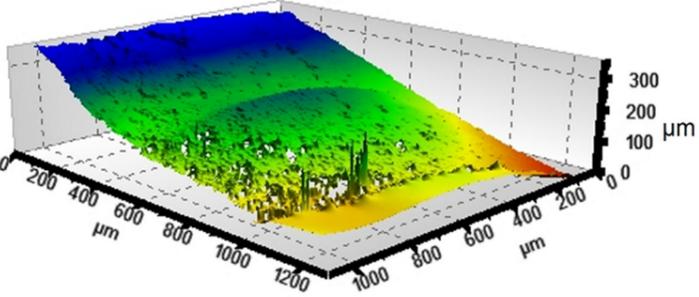
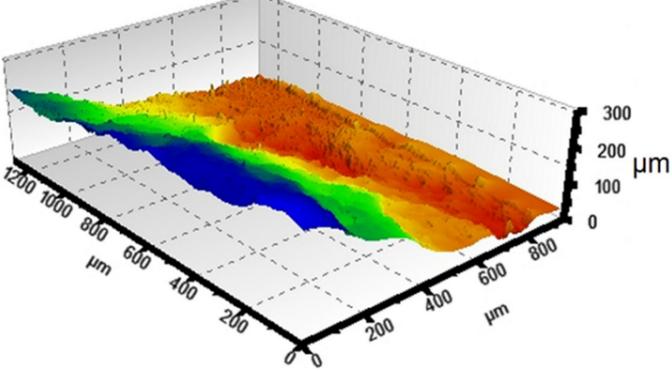
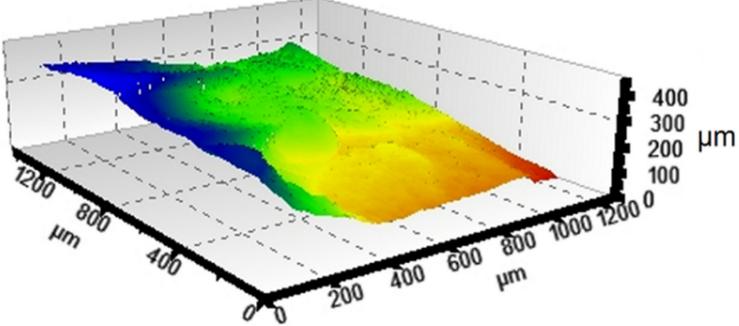
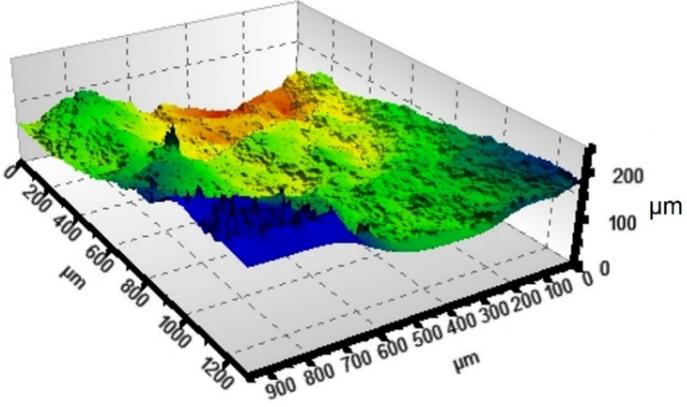
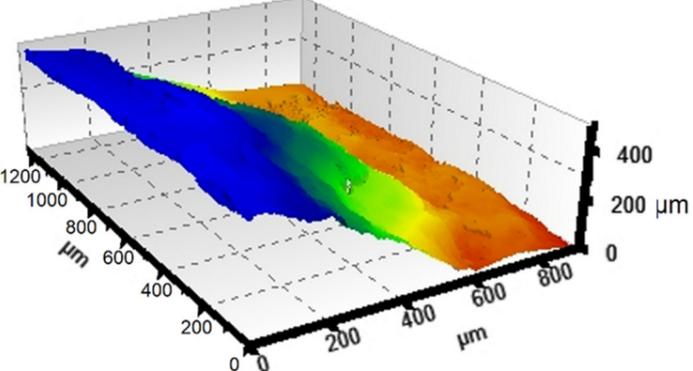
3YTZP		
	GNP (sonda)	FLG (baño)
1% vol.		
2,5% vol.	Contenido no estudiado	
5% vol.		

Figura A.1. Reconstrucción tridimensional de las superficies de fractura tras los ensayos de flexión en 3 puntos en probetas con distintos tipos y contenidos de nanoestructuras.