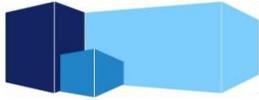


**Universidad de Sevilla**

Facultad de Física

Departamento de Física de la Materia Condensada



**Facultad de Física**  
Universidad de Sevilla



Tesis Doctoral

**Procesado y caracterización microestructural,  
mecánica y eléctrica de compuestos cerámica-  
grafeno**

Autora:

Cristina López Pernía

Directoras:

Dra. Ángela Gallardo López

Dra. Rosalía Poyato Galán

Sevilla, 2021



Esta Tesis Doctoral se ha desarrollado en el Dpto. de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Sevilla y en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS, CSIC – Universidad de Sevilla) en el marco de los objetivos de los siguientes proyectos:

- Procesado y caracterización microestructural, mecánica y eléctrica de compuestos cerámica-grafeno. MAT 2015-67889-P.
- CMC-NANOLAM: Procesado y caracterización de composites cerámicos con nanomateriales laminados bidimensionales. PGC 2018-101377-B-100.

La autora agradece la concesión de la ayuda para contratos predoctorales para la formación de doctores (Formación de Personal Investigador (FPI)) con referencia BES-2016-07811, concedida por el Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO), que ha permitido la realización de esta Tesis Doctoral, así como la financiación de la estancia de investigación realizada en Lyon (Francia).



**Unión Europea**

Fondo Europeo  
de Desarrollo Regional  
"Una manera de hacer Europa"





*A mis padres y a mi hermano Carlos.*

*A mi abuela.*



# AGRADECIMIENTOS

---

Este trabajo no hubiera sido el mismo sin todas las personas que, directa o indirectamente, han contribuido a hacerlo realidad. Por ello, quiero dedicar unas páginas de este documento para expresar mi más sincero agradecimiento:

En primer lugar, mi mayor agradecimiento se lo dedico a mis directoras de tesis, las doctoras Rosalía Poyato y Ángela Gallardo. Sin conocerme, me disteis la oportunidad de empezar esta etapa tan importante de mi vida en el grupo. No puedo expresaros toda mi gratitud en estas breves líneas.

A Rosalía, por estar disponible en cualquier momento con una sonrisa, por tu naturalidad y tu cercanía. Gracias por tus consejos y palabras de ánimo, que me han enriquecido no solo a nivel académico sino también a nivel personal y humano.

A Ángela, agradecerte toda tu disposición para ayudarme en todo momento. Para mí, eres un importante ejemplo a seguir por tu alegría, transparencia, dedicación y paciencia tanto en investigación como en la vida.

Quisiera agradecer también a los demás miembros del Grupo Propiedades Mecánicas de Sólidos. A la Dra. Ana Morales, por su simpatía y cariño para alegrarme el día todas las mañanas al llegar al despacho. Al Dr. Felipe Gutiérrez, por ser una fuente de apoyo constante para participar en cualquier evento de la Facultad. A la Dra. Rocío Moriche, por compartir conmigo la pasión por la Ciencia de Materiales. Al Prof. Antonio Muñoz, por su trato amable y disposición para ayudarme con cualquier consulta.

A todos los miembros del Dpto. de Física de la Materia Condensada, por haber confiado en mí para colaborar en las tareas docentes y por todos los consejos que me han brindado para ello. Especialmente quiero agradecer al Dr. Javier Romero, por su entrega como director de departamento estos últimos años, y a José y M<sup>a</sup> Salud por su inestimable ayuda siempre que lo he necesitado.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à Prof. Jérôme Chevalier pour m'avoir donné l'opportunité d'effectuer un séjour de recherche de trois mois chez MATEIS (INSA Lyon) et à Dr. Helen Reveron pour toute l'attention et l'aide qu'elle m'a apportée lors de mon séjour. Plus particulièrement, je vous remercie pour l'orientation scientifique fournis à Lyon mais aussi pour toute votre gentillesse et votre volonté de discuter les résultats scientifiques à distance.

Je tiens aussi à remercier Sandrine pour toute la chaleur et la façon dont elle m'a accueilli à mon arrivée à Lyon. Sans elle, personne ne sait ce qui me serait arrivé lors de mes premiers jours dans cette ville, toute seule et sans la moindre connaissance de la langue française. Merci du fond du cœur.

A los doctores Fran Gotor y José Manuel Córdoba por facilitarme el acceso al molino planetario de bolas de sus instalaciones siempre que lo he necesitado. Al Dr. Pablo Moreno y su equipo de la Universidad de Salamanca por la realización de las entallas láser que han permitido el estudio realizado en el último capítulo de esta Tesis. A la Dra. Consuelo Cerrillos y al Dr. Javier Quispe del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla por toda su amabilidad y ayuda prestada.

Quisiera extender mi agradecimiento también, a los doctores Manuel Elices Calafat y José María Atienza Riera de la Universidad Politécnica de Madrid por darme a conocer la Ingeniería de Materiales, sin olvidarme de Rosa Morera por su aportación profesional y personal.

Estos últimos años no habrían sido iguales si no hubiera podido contar con el apoyo y cariño de mi familia y amigos, y aunque mis sentimientos sean mucho más grandes de lo que pueda expresar con estas palabras, quiero extenderles también a ellos mi más profundo agradecimiento.

A Alba, Sandra y Sergio, los de siempre, por estar siempre durante tantos años en los buenos y malos momentos. Me considero muy afortunada de tener amigos como vosotros. Gracias por demostrarme que las buenas amistades no entienden de distancias. Y a Inma, por ayudarme a desconectar y disfrutar de los barrios más madrileños siempre que vuelvo a casa.

A mis amigas de la carrera Susi, Raquel, Ayla y Agda, que, a pesar de haber tomado cada una caminos profesionales más o menos diferentes, y vernos solo un par de veces al año, siempre están ahí para lo importante.

A todos los jóvenes investigadores HHJ de Cartuja y a las “juventudes condensadas” de la Facultad, que empezaron siendo compañeros y ahora son amigos que atesoraré siempre. Gracias por enseñarme otras formas de ver la vida, por aceptarme incondicionalmente y acompañarme durante estos años con vuestra alegría y cariño. Sois un gran apoyo. A Javi, Carmen y Carmela, mis primeros compañeros de laboratorio y mi primera familia sevillana. Gracias por acogerme desde el primer día y enseñarme la cultura andaluza. A Pedro y Morgado, con quienes más he disfrutado de un paseo por las ramblas de Barcelona. A Luis, por todos sus consejos y a Ale, por ayudarme en todo lo que he necesitado, incluso para improvisar mudanzas un domingo por la tarde. A Paula, por esas celebraciones de tesis y abrirme las puertas de su casa (y de su piscina) en cualquier ocasión. A Elena, por su serenidad y sensatez. Te debo unas pizzas. A José, por esos intensos debates disfrutando de una cerveza. A Encarna, por su inocencia y por ser la impulsora de los mejores planes al salir del laboratorio. Casa Ricardo debería proclamarnos embajadoras oficiales de sus croquetas. A Ester, simplemente gracias por enseñarme que la vida y la gente son maravillosas. Es imposible recoger brevemente todas las experiencias que hemos vivido juntas en Sevilla.

A los Curie, por ser los mejores compañeros de piso que una podría tener, sobre todo cuando una emergencia sanitaria nos obligaba a no salir de casa. Mayo, gracias por acompañarme en los ataques de risa sin sentido y Carmen, te tengo hasta en la sopa, pero no sé qué hubiera hecho estos años sin ti.

A todas las personas que han hecho de Sevilla mi segunda casa y a ti, querido lector, por dedicar parte de tu tiempo a la lectura de este trabajo.

Por último, pero no menos importante, a mi familia, fuente de apoyo constante e incondicional. A mis padres por todo el cariño que me habéis demostrado siempre. Gracias por inculcarme que con confianza en uno mismo, todo se puede conseguir. A mi hermano por creer siempre en mí. A mi abuela, porque a pesar de no entender muy bien qué es lo que he hecho estos años en Sevilla, siempre me ha recibido de vuelta en casa con la mejor de las sonrisas. Todo lo que tengo os lo debo a vosotros.

Por todo esto y mucho más, muchas gracias a todos.



# RESUMEN

---

El desarrollo de nuevos materiales avanzados es esencial para superar los desafíos científicos y tecnológicos a los que se enfrenta la sociedad actual. Con el auge del grafeno en la última década, surgen nuevas oportunidades para la Ciencia e Ingeniería de los Materiales de obtener materiales compuestos con grafeno con propiedades mejoradas. Destaca el uso de las nanoestructuras basadas en grafeno como segunda fase para fabricar materiales compuestos de matriz cerámica multifuncionales y con altas prestaciones mecánicas.

Esta Tesis recoge el trabajo de investigación desarrollado con el objetivo de ampliar el conocimiento existente hasta la fecha de compuestos cerámicos de circonita tetragonal estabilizada con 3 %mol de  $Y_2O_3$ , una cerámica tenaz de alto interés tecnológico, con dos tipos de nanoestructuras basadas en grafeno: nanoplaquetas de grafeno y óxido de grafeno reducido. Para ello, se ha llevado a cabo un estudio sistemático de los compuestos, desde su fabricación -comparando diferentes técnicas de procesado de polvos y sinterización- hasta la caracterización de sus propiedades microestructurales, mecánicas y eléctricas.

Se han sinterizado en horno convencional compuestos con diferentes contenidos de nanoplaquetas y se han obtenido materiales con una distribución isótropa de éstas en la matriz cerámica y conductividades eléctricas comparables a las de compuestos similares sinterizados por técnicas más sofisticadas como la sinterización por descarga eléctrica pulsada, más comúnmente conocida como Spark Plasma Sintering (SPS).

Se ha optimizado la técnica de homogeneización de polvos mediante la comparación de cuatro rutinas distintas de procesado de polvos para la fabricación de compuestos con 10 %vol. de nanoplaquetas sinterizados por SPS. El compuesto con el mejor

comportamiento eléctrico se ha obtenido mediante la aplicación de molienda de alta energía con molino planetario de bolas en seco. Esta técnica ha permitido exfoliar y reducir el tamaño lateral de las nanoplaquetas facilitando su distribución en la matriz cerámica.

Los compuestos con óxido de grafeno se han preparado a partir de dos técnicas de procesado de polvos -una coloidal y otra que combina el uso de ultrasonidos con molienda de alta energía en medio húmedo-. La consolidación de los polvos se ha llevado a cabo por SPS, lo que ha permitido obtener compuestos altamente densificados con óxido de grafeno reducido *in-situ* durante el proceso de sinterización a alta temperatura. El grado de reducción se ha evaluado cuantitativamente mediante espectroscopía Raman. Los mejores resultados en términos de conductividad eléctrica se han conseguido al aplicar la ruta con molienda en húmedo, gracias a la mejor distribución del óxido de grafeno reducido en la matriz y al mayor grado de reducción del óxido de grafeno alcanzado en estos compuestos.

Se ha evaluado el comportamiento frente a la fractura de los compuestos con óxido de grafeno reducido y nanoplaquetas exfoliadas. En concreto, se ha analizado la resistencia frente a la propagación lenta de fisuras (curvas R) en estos materiales a partir de ensayos de flexión en tres puntos, utilizando el método indirecto de la complianza. Este método ha sido validado para el compuesto con la mejor respuesta mecánica (el compuesto con 2,5 %vol. de óxido de grafeno reducido) a partir de la comparación directa de las curvas R obtenidas tanto por el método indirecto de la complianza como por la medida de la longitud de la fisura real (método óptico).

Mientras que las nanoplaquetas exfoliadas no aportan un refuerzo significativo a la matriz de circonita como consecuencia de sus pequeñas dimensiones, la incorporación de un 2,5 %vol. de óxido de grafeno reducido al compuesto promueve un comportamiento frente a la fractura mejor que el de la cerámica monolítica cuando el plano principal de las láminas de la nanoestructura se encuentra orientado perpendicularmente al frente de grieta.

# ABSTRACT

---

Nowadays the development of new advanced materials is essential for dealing with the current scientific and technological challenges of the society. With the rise of graphene in the last decade, new opportunities for Materials Science and Technology arise with the aim of obtaining graphene composite materials with enhanced properties. In this sense, the use of graphene and graphene-based nanomaterials as a second phase stands out for fabricating ceramic matrix composites with enhanced mechanical and functional properties.

This Thesis covers the research work developed with the objective of further understanding the actual knowledge about ceramic composites of tetragonal zirconia polycrystals stabilized with 3 mol% of  $Y_2O_3$ , which is a tough ceramic with a high technological potential, with two types of graphene-based nanostructures: graphene nanoplatelets and reduced graphene oxide. Thus, a systematic study of the composites was performed, from their fabrication -comparing different powder processing and sintering techniques- to their microstructural, mechanical and electrical characterization.

Composites with different nanoplatelet contents were sintered in a conventional furnace obtaining materials with an isotropic distribution of the nanostructures in the ceramic matrix and electrical conductivities comparable to those reported for similar composites sintered by more complex techniques, such as Spark Plasma Sintering (SPS).

The powder homogenization technique was optimized by comparing the use of four different powder processing routines for the fabrication of composites with 10 % vol. graphene nanoplatelets sintered by SPS. The composite with the best electrical performance was the one prepared after planetary ball milling of the powders in dry

conditions. This technique promoted the exfoliation and the reduction of the lateral dimension of the nanoplatelets improving their distribution throughout the ceramic matrix.

The composites with graphene oxide were prepared following two powder processing techniques -a colloidal method and a combination of ultrasonication with high energy planetary ball milling in wet conditions-. The composite powders were sintered by SPS, which allowed the obtaining of highly densified composites with graphene oxide reduced *in-situ* during the high temperature sintering process. The reduction degree was quantitatively assessed by Raman spectroscopy. The best electrical performance was obtained after the use of the processing routine involving milling in wet conditions, because of the better distribution of the reduced graphene oxide throughout the matrix and the higher reduction of the graphene oxide achieved in these composites.

The fracture behavior of the composites with reduced graphene oxide and exfoliated nanoplatelets was assessed. Specifically, the slow crack growth resistance (R-curve) of these materials was studied from three-point bending tests, by means of the indirect compliance method. The reliability of this method was validated in the composite with the best mechanical performance (the composite with 2.5 vol% reduced graphene oxide) through direct comparison of the R-curves constructed by both the indirect compliance method and the measurement of the real crack length (optical method).

While the exfoliated nanoplatelets do not significantly reinforce the ceramic matrix because of their small dimensions, the incorporation of a 2.5 vol% of reduced graphene oxide to the composite promotes a better fracture performance than the monolithic zirconia when the reduced graphene oxide main plane is perpendicular to the crack front.

# NOTACIÓN

---

## ACRÓNIMOS

<b>2D-VRH</b>	Modelo de salto variable, <i>two-dimensional variable-range hopping</i>
<b>3YTZP</b>	Óxido de circonio tetragonal policristalino estabilizado con un 3 % molar de óxido de itrio, <i>3 mol% yttria tetragonal zirconia polycrystals</i>
<b>c</b>	Fase cúbica
<b>CMC</b>	Compuestos de matriz cerámica
<b>CNT</b>	Nanotubos de carbono, <i>carbon nanotubes</i>
<b>CVD</b>	Deposición química en fase vapor, <i>chemical vapor deposition</i>
<b>DC</b>	Corriente continua
<b>DCM</b>	Método de la medida directa de fisuras, <i>direct crack measurement</i>
<b>DRX</b>	Difracción de rayos X
<b>EDM</b>	Mecanizado por descarga eléctrica, <i>electro discharge machining</i>
<b>FLG</b>	Grafeno de pocas capas, <i>few layer graphene</i>
<b>FSZ</b>	Circona completamente estabilizada, <i>fully stabilized zirconia</i>
<b>GBN</b>	Nanomateriales basados en grafeno, <i>graphene based nanomaterials</i>
<b>GNP</b>	Nanoplaquetas de grafeno, <i>graphene nanoplatelets</i>
<b>GO</b>	Óxido de grafeno, <i>graphene oxide</i>
<b>HA</b>	Hidroxiapatita
<b>HIP</b>	Prensado isostático en caliente, <i>hot isostatic pressing</i>
<b>HP</b>	Prensado en caliente, <i>hot pressing</i>

<b>HRSEM</b>	Microscopía electrónica de barrido de alta resolución, <i>high resolution scanning electron microscopy</i>
<b>LVDT</b>	<i>Linear variation displacement transducer</i>
<b><i>m</i></b>	Fase monoclinica
<b>MLG</b>	Grafeno multicapa, <i>multilayer graphene</i>
<b>PLS</b>	Sinterización convencional sin presión, <i>pressureless sintering</i>
<b>PSZ</b>	Circona parcialmente estabilizada, <i>partially stabilized zirconia</i>
<b>R.A.</b>	Relación de aspecto
<b>rGO</b>	Óxido de grafeno reducido, <i>reduced graphene oxide</i>
<b>s.d.</b>	Desviación estándar, <i>standard deviation</i>
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido, <i>scanning electron microscopy</i>
<b>SENB</b>	Probeta con geometría de entalla recta, <i>single edge notched beam</i>
<b>SEVNB</b>	Probeta con geometría de entalla en “V”, <i>single edge V notched beam</i>
<b>SPS</b>	Sinterización por descarga eléctrica pulsada, Spark Plasma Sintering
<b><i>t</i></b>	Fase tetragonal
<b><i>t-m</i></b>	Transformación martensítica, cambio de fase tetragonal a monoclinica
<b>TZP</b>	Circona tetragonal prolicristalina, <i>tetragonal zirconia polycrystals</i> .

## SÍMBOLOS

<b><math>A_D</math></b>	Área integrada de la banda D
<b><math>A_{D'}</math></b>	Área integrada de la banda D'
<b><math>A_{D''}</math></b>	Área integrada de la banda D''
<b><math>A_{D^*}</math></b>	Área integrada de la banda D*
<b><math>A_G</math></b>	Área integrada de la banda G
<b><math>A_{2D}</math></b>	Área integrada de la banda 2D
<b><math>A_{D+D'}</math></b>	Área integrada de la banda D+D'

$\Delta a$	Aumento de la longitud de la grieta
$a$	Longitud de la fisura
$a_0$	Longitud de fisura inicial
$B$	Ancho de la probeta de flexión
$C$	Complianza
$D$	Diámetro mayor de la elipse equivalente
$d$	Diámetro menor de la elipse equivalente
$\bar{d}$	Tamaño de grano medio
$d_{\text{planar}}$	Diámetro planar equivalente del grano cerámico
$E$	Módulo de elasticidad
$F$	Factor de forma
$g$	Función forma
$H_{\text{media}}$	Dureza Vickers media
$H_{\text{sup}}$	Dureza Vicker medida en la cara superficial
$H_{\text{trans}}$	Dureza Vickers medida en la sección transversal
$H_V$	Dureza Vickers
$I_D$	Intensidad de la banda D
$I_G$	Intensidad de la banda G
$I_{2D}$	Intensidad de la banda 2D
$K_I$	Factor de intensidad de tensiones
$K_{IC}$	Tenacidad a la fractura
$K_{I0}$	Factor de intensidad de tensiones inicial
$K_{IR}$	Factor de intensidad de tensiones (curva R)
$K_{IR,máx}$	Factor de Intensidad de tensiones máximo (curva R)
$L$	distancia entre electrodos
$m_{\text{sat}}$	Masa saturada
$m_{\text{seco}}$	Masa en seca
$m_{\text{sum}}$	Masa sumergida
$P$	Carga aplicada
$R$	Resistencia
$S$	Área electrodo
$S_0$	Distancia entre los apoyos
$T$	Temperatura
$W$	Altura de la probeta de flexión

$Z'$	Parte real de la impedancia
$Z''$	Parte imaginaria de la impedancia
$Z^*$	Impedancia
$\delta$	Desplazamiento del punto de carga
$\varepsilon$	Deformación mecánica en ensayo de flexión
$\theta$	Ángulo de difracción
$\rho_{\text{absoluta}}$	Densidad absoluta
$\rho_{\text{exp}}$	Densidad experimental
$\rho_i$	Densidad de la fase i
$\rho_{\text{relativa}}$	Densidad relativa
$\rho_{\text{teórica}}$	Densidad teórica
$\sigma$	Tensión uniaxial
$\sigma_d$	Desviación estándar tamaño de grano
$\sigma_{\parallel}$	Conductividad eléctrica de la muestra en la dirección paralela al eje de compresión
$\sigma_{\perp}$	Conductividad eléctrica de la muestra en la dirección perpendicular al eje de compresión
$v_i$	Fracción volumétrica de la fase i

# ÍNDICE

---

<b>RESUMEN</b> .....	v
<b>ABSTRACT</b> .....	vii
<b>NOTACIÓN</b> .....	ix
<b>Capítulo 1. INTRODUCCIÓN</b> .....	1
1.1    ZrO <sub>2</sub> : estructura, propiedades y aplicaciones.....	4
1.2    El grafeno y los nanomateriales basados en grafeno.....	6
1.3    Materiales compuestos de cerámica con nanoestructuras basadas en grafeno.....	12
1.3.1    Fabricación de los compuestos de cerámica/grafeno.....	12
1.3.2    Propiedades de los compuestos de cerámica/grafeno.....	14
1.4    Objetivos y estructura de la tesis.....	19
<b>Capítulo 2. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES</b> .....	21
2.1    Preparación de los compuestos .....	23
2.1.1    Materiales de partida.....	23
2.1.2    Técnicas de procesado de polvos .....	23
2.1.3    Técnicas de sinterización.....	28
2.2    Caracterización microestructural y composicional .....	32
2.2.1    Análisis elemental de carbono.....	32
2.2.2    Granulometría láser.....	32
2.2.3    Determinación de la densidad .....	33
2.2.4    Difracción de rayos X.....	33
2.2.5    Espectroscopía Raman.....	34
2.2.6    Microscopía electrónica de barrido.....	40

2.3	Caracterización eléctrica .....	42
2.3.1	Preparación de los electrodos.....	42
2.3.2	Caracterización eléctrica de las muestras a temperatura ambiente.....	43
2.3.3	Caracterización eléctrica de las muestras en función de la temperatura.....	45
2.4	Caracterización mecánica.....	45
2.4.1	Módulo elástico.....	45
2.4.2	Dureza .....	46
2.4.3	Curva R.....	47
<b>Capítulo 3. ESTUDIO DE COMPUESTOS DE 3YTZP CON GNP SINTERIZADOS EN HORNO CONVENCIONAL.....</b>		<b>53</b>
3.1	Introducción .....	55
3.2	Preparación de los compuestos de 3YTZ con GNP .....	55
3.3	Caracterización de los compuestos.....	56
3.3.1	Densificación de los compuestos y evaluación de las fases cristalográficas .....	56
3.3.2	Evaluación del estado estructural de las GNP en los compuestos sinterizados.....	61
3.3.3	Análisis de la morfología de los granos cerámicos .....	67
3.3.4	Estudio de la distribución de las GNP en la matriz cerámica .....	72
3.3.5	Evaluación de las propiedades eléctricas de los compuestos sinterizados.....	76
3.3.6	Evaluación de las propiedades mecánicas de los compuestos sinterizados.....	83
3.4	Conclusiones .....	85
<b>Capítulo 4. OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA DE HOMOGENEIZACIÓN EN LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE 3YTZP CON GNP.....</b>		<b>87</b>
4.1	Introducción .....	89
4.2	Preparación de los compuestos de 3YTZP con 10 % vol. de GNP .....	89
4.3	Caracterización de los compuestos.....	90

4.3.1	Evaluación del tamaño y el estado estructural de las GNP en los polvos de los compuestos .....	90
4.3.2	Densificación de los compuestos y evaluación de las fases cristalográficas .....	95
4.3.3	Evaluación del estado estructural de las GNP en los compuestos sinterizados .....	97
4.3.4	Evaluación de la morfología de las GNP y su distribución en la matriz cerámica .....	99
4.3.5	Análisis de la morfología de los granos cerámicos.....	102
4.3.6	Evaluación de las propiedades eléctricas de los compuestos sinterizados .....	104
4.3.7	Evaluación de las propiedades mecánicas de los compuestos sinterizados .....	106
4.4	Conclusiones .....	108
<b>Capítulo 5. ESTUDIO DE COMPUESTOS DE 3YTZP CON ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO.....</b>		<b>111</b>
5.1	Introducción .....	113
5.2	Preparación de los compuestos de 3YTZP con óxido de grafeno reducido .....	113
5.3	Caracterización de los compuestos .....	114
5.3.1	Evaluación del grado de reducción del GO en los compuestos sinterizados .....	114
5.3.2	Densificación de los compuestos y evaluación de las fases cristalográficas .....	122
5.3.3	Estudio de la distribución del rGO en la matriz cerámica.....	124
5.3.4	Análisis de la morfología de los granos cerámicos.....	126
5.3.5	Evaluación de las propiedades mecánicas de los compuestos sinterizados .....	129
5.3.6	Evaluación de las propiedades eléctricas de los compuestos sinterizados .....	130
5.4	Conclusiones .....	133

<b>Capítulo 6. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FRENTE A LA FRACTURA DE COMPUESTOS DE 3YTZP CON NANOESTRUCTURAS BASADAS EN GRAFENO</b> .....	135
6.1    Introducción .....	137
6.2    Preparación de los compuestos.....	137
6.3    Caracterización microestructural de los compuestos.....	137
6.4    Análisis de la curva R de los compuestos .....	143
6.4.1    Efecto de la incorporación del GBN en la curva R de los compuestos .....	143
6.4.2    Transformación inducida por tensiones e influencia del tamaño de grano en la curva R.....	147
6.4.3    Inspección de los mecanismos de fractura.....	148
6.4.4    Validez del método indirecto de la complianza para la determinación de la curva R de los compuestos .....	155
6.5    Conclusiones .....	158
<b>CONCLUSIONES FINALES</b> .....	161
<b>GENERAL CONCLUSIONS</b> .....	163
<b>LÍNEAS DE CONTINUACIÓN</b> .....	165
<b>LISTA DE PUBLICACIONES</b> .....	167
<b>REFERENCIAS</b> .....	169
<b>Anexo 1</b> .....	183

# Capítulo 1.

## INTRODUCCIÓN



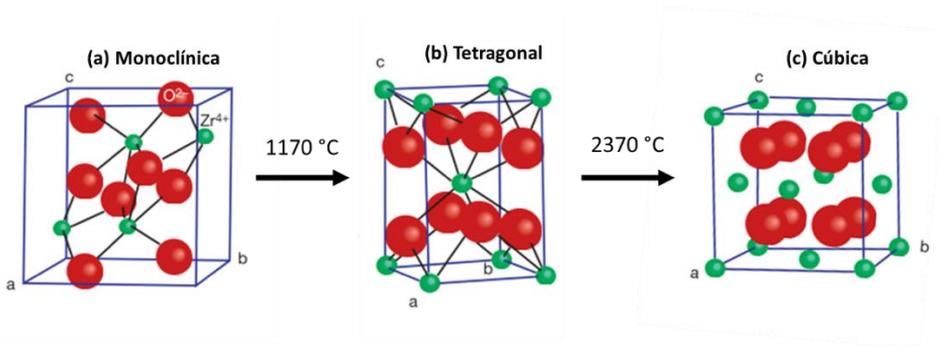
La Ciencia de los Materiales ha estado ligada a la historia de la humanidad desde edades tempranas tratando de dar solución a las necesidades del día a día del ser humano. En este sentido, la evolución y el desarrollo tecnológico de la sociedad a lo largo de la historia han estado y están profundamente relacionados con el desarrollo y perfeccionamiento de materiales con funcionalidades capaces de cumplir con las exigencias requeridas por las diferentes aplicaciones tecnológicas.

Los materiales cerámicos destacan por su elevada estabilidad química, su resistencia frente a la corrosión, su dureza y su excelente comportamiento mecánico a alta temperatura. Sin embargo, presentan una importante limitación: su inherente fragilidad. Los materiales compuestos de matriz cerámica (CMC) surgen con el objeto de hacer frente a esa limitación. Combinando las propiedades de varios materiales, pretenden cumplir con aquellas necesidades tecnológicas que como materiales convencionales no podrían afrontar por sí solos.

Con la llegada de la nanotecnología y el descubrimiento de nuevos materiales de tamaño nanométrico con extraordinarias propiedades, como el grafeno, el desarrollo de los CMC experimenta un paso adelante frente a la investigación más tradicional en CMC reforzados con nanopartículas o nanofibras, y se presenta en la actualidad como un campo de investigación de gran relevancia tecnológica y científica. La incorporación de grafeno como segunda fase permite la obtención de materiales compuestos tenaces y conductores eléctricamente que abran la puerta a su uso en una amplia variedad de aplicaciones estructurales y multifuncionales. Su incorporación en cerámicas avanzadas de alto interés tecnológico, como la circona, presenta un fuerte potencial de cara a su incorporación en aplicaciones industriales con alto impacto en la sociedad. Sin embargo, el desarrollo de este tipo de materiales avanzados es todavía muy reciente y el potencial del grafeno en el desarrollo de materiales compuestos no se alcanzará totalmente hasta que no se comprendan completamente los mecanismos que rigen su comportamiento. En este sentido, el trabajo desarrollado a lo largo de esta tesis doctoral pretende arrojar luz en el camino hacia el desarrollo de materiales compuestos de cerámica con grafeno cuyas propiedades se puedan modelar según las necesidades tecnológicas del presente y del futuro.

## 1.1 ZrO<sub>2</sub>: estructura, propiedades y aplicaciones

El óxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>), también conocido como circona, presenta tres estructuras polimórficas que dependen de la temperatura. Estas formas se pueden observar en la Figura 1.1. La fase monoclinica (m) se presenta a temperatura ambiente, la fase tetragonal (t) es estable a temperaturas intermedias (1170 - 2370 °C) y a altas temperaturas (a partir de 2370 °C) aparece la fase cúbica (c).



**Figura 1.1.** Representación de las tres formas polimórficas de la circona: (a) monoclinica, (b) tetragonal y (c) cúbica. Modificado de [1].

El hecho de que se produzcan estos cambios de fase con la temperatura dificulta la fabricación de la circona mediante técnicas de sinterización de polvo. Generalmente, durante el proceso de sinterización se alcanzan temperaturas por encima de los 1170 °C, es decir, la circona es tetragonal. Sin embargo, durante el enfriamiento la fase tetragonal se transforma en monoclinica (t-m), lo cual lleva asociado un aumento de volumen del 4 – 5 % que provoca la fisuración de la circona sinterizada [1].

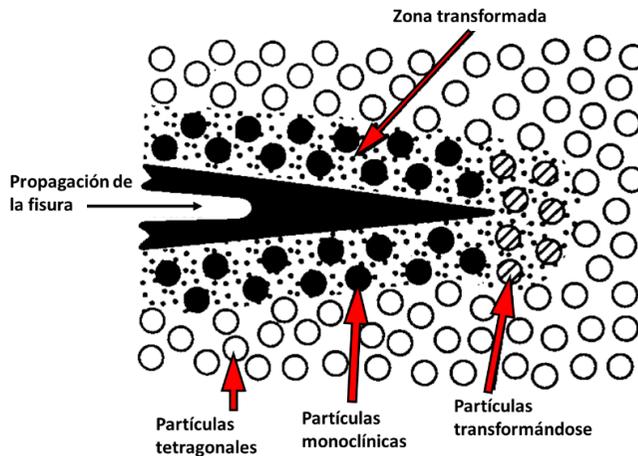
Para evitar esta situación se recurre a la incorporación de ciertos óxidos metálicos como MgO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o CeO<sub>2</sub> [1–3] como agentes estabilizadores de las fases tetragonal o cúbica a temperatura ambiente. Según la cantidad y el tipo de estabilizador incorporado se pueden obtener circonas parcial y completamente

estabilizadas (PSZ y FSZ, del inglés *partially stabilized zirconia* y *fully stabilized zirconia*) y circonas tetragonales policristalinas (TZP, del inglés *tetragonal zirconia polycrystals*). Las cerámicas FSZ y PSZ son circonas con estructura predominantemente cúbica (con algunas partículas tetragonales en el caso de las PSZ) mientras que las TZP son circonas en las que a temperatura ambiente se mantiene completamente la fase tetragonal en un estado metaestable.

Las cerámicas TZP son muy interesantes por sus altas prestaciones mecánicas asociadas a la metaestabilidad de la fase tetragonal, alcanzada normalmente con la incorporación de óxido de itrio ( $Y_2O_3$ ) en contenidos de entre el 2 y el 4 % molar. Las TZP se clasifican a menudo dentro de las conocidas como cerámicas tenaces por su considerable tenacidad a la fractura, debida a un mecanismo conocido como transformación de fase inducida por tensiones o como transformación t-m (Figura 1.2). La fase tetragonal es, como ya se ha mencionado, una fase metaestable que bajo la aplicación de tensiones experimenta una transformación martensítica a fase monoclinica. De esta manera las tensiones existentes en las inmediaciones de una fisura inducen la transformación de la fase tetragonal generando una zona de fase monoclinica alrededor de la fisura. El cambio de volumen en la zona transformada genera a su vez tensiones de compresión a ambos lados de la fisura que tienden a cerrarla y dificultan su propagación [1]. La transformación t-m está limitada fuertemente por el tamaño de grano de la matriz, el cual puede variar, entre otros factores, según el contenido de  $Y_2O_3$  incorporado. En general, el mecanismo de transformación de fase se produce en un rango de tamaño de grano de 0,2 - 1  $\mu m$  para contenidos del 2 al 3 % molar de óxido de itrio. Para tamaños de grano inferiores a este rango, la transformación no se produce.

Este mecanismo fue descubierto por Garvie *et al.* [4] en 1975 y desde entonces las circonas TZP abarcan una gran variedad de aplicaciones. Junto con la elevada tenacidad a la fractura, las TZP presentan conductividad iónica; elevada resistencia al desgaste y bajo coeficiente de fricción; alta dureza y estabilidad química. Entre las aplicaciones de las TZP destaca su uso en rodamientos, ejes de transmisión o sensores de gas. Por último, gracias a su biocompatibilidad se emplean también en diversas aplicaciones biomédicas como los implantes o prótesis. Dentro de las cerámicas TZP destaca la circona estabilizada con un 3 % molar de  $Y_2O_3$  (3YTZP, del inglés *3 mol% yttria tetragonal zirconia polycrystals*), ya que incluye la

concentración de agente estabilizador óptima para obtener materiales densos y con tamaño de grano submicrométrico y, por tanto, con la mejor combinación de tenacidad y resistencia de entre las TZP [1].



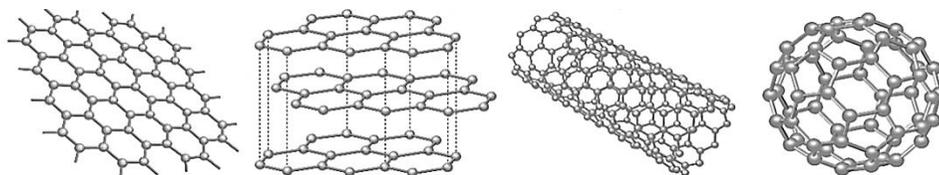
*Figura 1.2. Mecanismo de mejora de la tenacidad a la fractura por transformación de fase inducida por tensiones. Modificado de [5].*

## 1.2 El grafeno y los nanomateriales basados en grafeno

El grafeno consiste en una única lámina de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  enlazados entre sí por enlaces covalentes formando una red hexagonal [6,7]. Se trata de uno de los materiales más revolucionarios y estudiados de las últimas décadas y actualmente se sitúa en el centro de una intensa e interdisciplinaria actividad de investigación. Inicialmente, este tipo de nanomateriales bidimensionales solo se conocía de forma teórica ya que se pensaba que, por su reducido espesor, serían inestables termodinámicamente [6]. Sin embargo, en 2004, A.K. Geim y K.S. Novoselov refutaron esta hipótesis al ser capaces de aislar láminas de grafito con espesores inferiores a unas pocas capas atómicas [8]. Sus estudios acerca de las propiedades electrónicas del grafeno contribuyeron a que en 2010 se les otorgara el premio Nobel de Física, pues su descubrimiento sentaba las bases, no solo para el

desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos, sino para una amplia variedad de interesantes aplicaciones.

El grafeno es considerado el bloque fundamental de la mayoría de las formas alotrópicas del carbono. En la naturaleza, el carbono se encuentra principalmente en las formas cristalográficas tridimensionales del diamante (orbitales  $sp^3$ ) y el grafito (orbitales  $sp^2$ ). Este último puede considerarse como un apilamiento de múltiples láminas de grafeno unidas por enlaces débiles (interacciones entre orbitales  $\pi$ ). Por otro lado, en los años 80 y 90 se descubrieron otras dos formas alotrópicas del carbono: los fullerenos (también conocidos como *Buckyballs*) y los nanotubos de carbono (CNT, del inglés *carbon nanotubes*). Estos dos alótropos presentan también orbitales  $sp^2$  como el grafeno, pero se organizan de forma esférica y cilíndrica. De hecho, inicialmente se creía que, al ser las láminas de grafeno inestables, estas tendían a enrollarse o curvarse y formar los nanotubos y fullerenos. En la Figura 1.3 se muestra un esquema de las diferentes formas alotrópicas del carbono con orbitales  $sp^2$ .



**Figura 1.3.** Formas alotrópicas del carbono con orbitales  $sp^2$ . De izquierda a derecha: grafeno, grafito, nanotubo de carbono y fullereno. Modificado de [7].

La estructura del grafeno le otorga una serie de propiedades únicas, entre las que destacan su elevada conductividad térmica ( $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) [9], extensa área superficial ( $\sim 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) [10] y elevada movilidad de portadores de carga, que podría llegar a alcanzar hasta  $100000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [6], y su alta conductividad eléctrica ( $\sim 10^7 \text{ S/m}$ ) [11,12]. Estas últimas vienen determinadas por la estructura de bandas

electrónicas del grafeno que se sitúa a medio camino entre la de los metales y los semiconductores pues sus bandas electrónicas se encuentran en contacto, pero sin solapar. Es por ello que se conoce habitualmente como semimetal o semiconductor de gap cero.

Las propiedades mecánicas del grafeno son también excepcionales. En 2008, Lee *et al.* [13] realizaron un primer análisis experimental de las propiedades elásticas y de tensión del grafeno prístino obteniendo resultados que se ajustaban a los cálculos teóricos predichos hasta la fecha [14]. Entre ellos, se encontró que el grafeno presentaba un elevado módulo de Young de  $E \sim 1,0$  TPa y una resistencia a tracción de  $\sim 130$  GPa.

Todas estas propiedades otorgan al grafeno una gran versatilidad para ser empleado en aplicaciones que abarcan desde la electrónica de semiconductores hasta la medicina con el diseño de nanosensores para el diagnóstico de enfermedades [12]. En el sector energético, el grafeno ofrece nuevas oportunidades para el desarrollo y la mejora de pilas de combustible, baterías avanzadas, supercondensadores, placas solares, sensores de gas para monitoreo de medioambiente, dispositivos electrónicos de alta velocidad y membranas conductoras flexibles. Por último, el grafeno también destaca en el campo del desarrollo de materiales compuestos con altas prestaciones y nuevas funcionalidades.

Actualmente existen numerosos métodos de producción de grafeno, que se pueden clasificar en dos categorías: las estrategias *top-down* (de arriba a abajo) y las estrategias *bottom-up* (de abajo a arriba). En las primeras, se parte de grafito altamente ordenado y se exfolian las láminas de grafeno mediante técnicas como la síntesis mecanoquímica [15,16] o la exfoliación química [17]. Las estrategias *bottom-up* consisten en la síntesis del grafeno por capas a partir de precursores volátiles basados en carbono con la ayuda de un substrato catalizador de la reacción [18–20]. El crecimiento epitaxial [21] y mediante deposición química en fase vapor (CVD, *chemical vapour deposition*) [22,23] son las técnicas *bottom-up* más empleadas para la obtención de grandes áreas de grafeno de alta calidad y con pocos defectos. Sin embargo, estas técnicas conllevan un gasto de alto valor económico (equipos sofisticados, substratos metálicos de alta calidad) y energético (elevadas temperaturas) y no permiten la producción de grafeno a gran escala. Por el contrario,

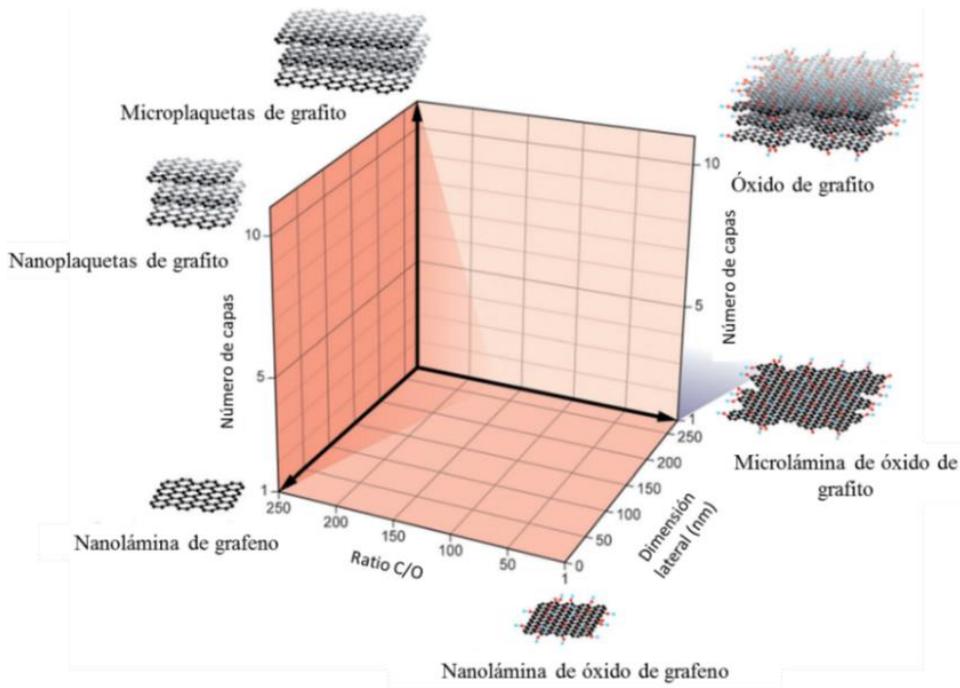
las técnicas *top-down* son alternativas más simples, económicas y escalables que permiten la producción de grandes cantidades de material basado en grafeno. La principal desventaja de este tipo de técnicas es la dificultad para obtener láminas de grafeno aisladas. En general, se suelen obtener nanomateriales formados por un apilamiento de láminas de grafeno, que se suelen conocer como nanomateriales basados en grafeno (GBN, del inglés *graphene based nanomaterials*) y, aunque podrían diferir del grafeno en aspectos clave como el tamaño lateral, el espesor (número de capas), o la composición química [24], presentan también una serie de propiedades excepcionales.

Este tipo de nanoestructuras son muy atractivas de cara a su incorporación como fase de refuerzo en matrices metálicas, cerámicas y poliméricas, ya que se puede obtener una cantidad suficiente de ellas y mantienen algunas propiedades excepcionales similares a las del grafeno. Dado su interés en la fabricación de los materiales compuestos, a continuación, se describen los distintos tipos de GBN haciendo especial mención a las dos nanoestructuras empleadas a lo largo de esta tesis: las nanoplaquetas de grafeno y el óxido de grafeno.

La Figura 1.4 muestra el cuadro de clasificación general de los diferentes tipos de GBN en función de tres aspectos clave: número de capas, dimensión lateral y ratio de átomos de carbono y oxígeno.

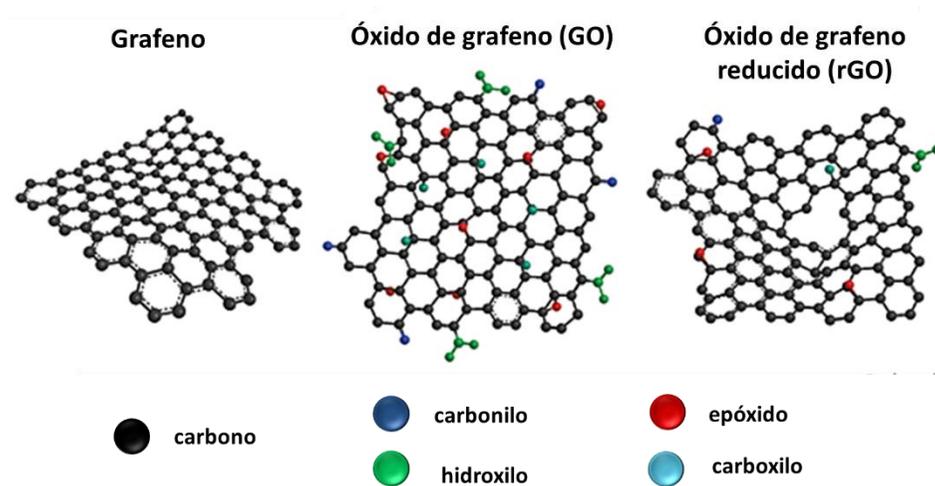
En función del número de capas, se distingue entre grafeno bi- y tricapa, con dos y tres capas de grafeno, respectivamente, y las nanoestructuras con más de tres capas. En estas últimas se suele hacer una distinción especial entre el grafeno de pocas capas (FLG, del inglés *few layer graphene*), que contiene entre 3 y 5 capas de grafeno; el grafeno multicapa (MLG, del inglés *multilayer graphene*), con 5-10 láminas de grafeno; y las nanoplaquetas de grafito - también conocidas comúnmente como nanoplaquetas de grafeno (GNP, del inglés *graphene nanoplatelets*)-. Estas últimas consisten en apilamientos de más de 10 capas con un espesor máximo de 100 nm. Las GNP tienen la ventaja de ser una opción mucho más económica que el óxido de grafeno (descrito más adelante) o el FLG para la fabricación de materiales compuestos. Además de su bajo coste exhiben excelentes propiedades mecánicas, estructurales, térmicas y eléctricas junto una elevada relación de aspecto [12].

La ratio entre el contenido de oxígeno y de carbono presente en los GBN es también un atributo importante en este tipo de materiales. Según esta clasificación, el óxido de grafeno (GO, del inglés *graphene oxide*) emerge como material de partida para la producción de nanomateriales con características eléctricas, térmicas y mecánicas similares a las del grafeno prístino. La obtención del GO parte del ampliamente utilizado método de Hummers [25], que consiste en la oxidación de grafito utilizando una combinación de agentes oxidantes como el ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), el permanganato potásico ( $KMnO_4$ ) o el ácido nítrico ( $HNO_3$ ).



**Figura 1.4.** Clasificación de los GBN en función del número de capas de grafeno, la dimensión lateral media y la ratio entre átomos de carbono y oxígeno. Modificado de [26].

La estructura química del GO ha sido sujeto de un amplio debate durante años debido a la alta complejidad del material (por su carácter amorfo y falta de estequiometría atómica) y la falta de técnicas de caracterización precisas [27]. Sin embargo, en general se puede entender como un plano basal de grafeno que contiene situados aleatoriamente grupos funcionales carboxilo, hidroxilo y epóxido (Figura 1.5). En el GO, la estructura basal del grafeno, con hibridación  $sp^2$ , queda alterada por la formación de orbitales  $sp^3$  otorgándole un carácter hidrofílico [12]. Debido a esta estructura, el GO es también eléctricamente aislante. Sin embargo, cuando se somete a diferentes procesos de reducción térmicos [28], químicos [29] o electroquímicos [30], la cantidad de grupos funcionales oxigenados disminuye induciendo una mayor estabilidad térmica y conductividad eléctrica [31]. El producto de esta reacción se conoce como óxido de grafeno reducido (rGO, del inglés *reduced graphene oxide*) para distinguirlo claramente del grafeno prístino, pues a pesar de mantener propiedades similares, existen diferencias estructurales considerables entre ellos [29].



**Figura 1.5.** Representación de la estructura del grafeno, el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido. Modificado de [31].

### **1.3 Materiales compuestos de cerámica con nanoestructuras basadas en grafeno**

Los materiales cerámicos son conocidos comúnmente por su elevada dureza y estabilidad química pero también por su fragilidad. Por ello, en un primer momento, uno de los principales objetivos perseguidos al incorporar GBN consistía en aprovechar las propiedades mecánicas del grafeno para mejorar las propiedades mecánicas de los cerámicos (tenacidad a la fractura, dureza, resistencia a flexión,...). Además, la incorporación de GBN abría también la puerta a la funcionalización de este tipo de compuestos convirtiéndolos en conductores térmicos y eléctricos. En este sentido, en la última década se han llevado a cabo numerosos estudios en una gran variedad de matrices cerámicas como  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  or  $\text{B}_4\text{C}$  [32–34].

#### ***1.3.1 Fabricación de los compuestos de cerámica/grafeno***

##### *a) Procesado de polvos*

La distribución de la fase de grafeno en la matriz cerámica juega un papel fundamental sobre las propiedades finales de los compuestos de cerámica con GBN [9, 34, 36]. Sin embargo, la obtención de dispersiones homogéneas de los GBN en la matriz cerámica supone una de las mayores dificultades durante la preparación de este tipo de materiales. Ésta radica en la fuerte tendencia de los GBN para formar clústeres o aglomerados por fuerzas de Van der Waals a causa de su elevada área superficial y relación de aspecto [12]. Es por ello que la rutina de procesado empleada para la mezcla de los GBN con el polvo cerámico antes de la sinterización es un factor clave durante la fabricación de estos materiales, pues afecta directamente a sus propiedades.

Entre las técnicas más empleadas para la mezcla de los polvos se encuentra la agitación por ultrasonidos en alcohol o disolventes orgánicos [36]. En algunos casos, también se emplea la agitación magnética o el molino de atrición o de bolas en medios líquidos [37–39]. Sin embargo, estas técnicas no tienen la suficiente energía como para eliminar completamente los aglomerados de GNP cuando se incorporan altos contenidos a la matriz cerámica [40,41]. Diversos autores han propuesto el uso

del molino planetario de bolas de alta energía como un medio más efectivo para la disminución del número de aglomerados, así como para la exfoliación y reducción del tamaño lateral de estos GBN [11,41,42]. En algunos trabajos, el molino planetario de bolas se emplea tras dispersar las GNP mediante agitación por ultrasonidos [43], mientras que, en otros casos, la molienda de bolas de alta energía se aplica en primer lugar a una suspensión de GNP en alcohol [42], la cual es mezclada posteriormente con el polvo cerámico mediante ultrasonidos. En otras ocasiones la molienda de alta energía se aplica en seco tanto a las GNP como a los polvos cerámicos [44]. Sin embargo, los estudios sistemáticos de los efectos del proceso de homogeneización del polvo sobre la microestructura y las propiedades de los compuestos de cerámica con grafeno no son muy numerosos, y suelen abordar únicamente las propiedades mecánicas de los compuestos [41,45].

#### *b) Sinterización*

La consolidación de los materiales compuestos de cerámica con GBN se lleva a cabo habitualmente mediante técnicas de sinterización asistidas por presión, como el prensado en caliente (HP, del inglés *Hot pressing*) [41,46], el prensado isostático en caliente (HIP, del inglés *Hot isostatic pressing*) [47–49] o la sinterización por descarga eléctrica pulsada (SPS, por su nombre en inglés *Spark Plasma Sintering*) [36,39,40,50,51]. Gracias a la aplicación de una presión uniaxial (HP, SPS) o isostática (HIP), estas técnicas permiten obtener una mayor densificación en los compuestos que cuando se usan hornos convencionales. En el caso de la consolidación por SPS, se consigue además reducir las temperaturas y los tiempos de sinterización. En este caso el calentamiento se produce por efecto Joule al pasar una corriente eléctrica por un molde conductor, generalmente de grafito. Por otra parte, como la sinterización tiene lugar en vacío y en un molde de grafito, es posible reducir *in-situ* el óxido de grafeno, en caso de utilizarlo como segunda fase. Esto ofrece una importante ventaja en la fabricación de estos compuestos al permitir eliminar uno de los pasos intermedios en la preparación de los compuestos cerámicos con GO. Normalmente, se recurre a la reducción del GO mediante procesos térmicos o químicos en hidracina antes de la mezcla con el polvo cerámico y de la sinterización. La reducción del GO dificulta la obtención de dispersiones de rGO homogéneas con el polvo cerámico dado el carácter hidrofóbico del rGO, consecuencia directa de la

eliminación de los grupos funcionales oxigenados. Sin embargo, la sinterización por SPS permite su reducción de forma simultánea a la sinterización del material compuesto de manera que, en el paso previo, es posible aprovechar los grupos funcionales anclados en la superficie del GO para mejorar su dispersión en medios acuosos y mantener las láminas separadas entre sí [12,29].

A pesar de estas ventajas, los equipos requeridos para estas técnicas suelen ser costosos. Además, debido a la presión aplicada durante la sinterización, los GBN se alinean en el plano perpendicular al eje de compresión provocando una alta anisotropía en los compuestos, que influye directamente en sus propiedades mecánicas y eléctricas [39,40,50,52,53].

La sinterización convencional, a pesar de presentar ciertas ventajas como la obtención de materiales con formas complejas de forma sencilla, económica y con una elevada escalabilidad industrial, no es una técnica muy común en el sector de los compuestos de cerámica con grafeno. En este sentido, los estudios realizados hasta la fecha son bastante escasos, pero ofrecen algunos resultados bastante prometedores [46,54–56].

### **1.3.2 Propiedades de los compuestos de cerámica/grafeno**

#### **a) Propiedades mecánicas**

La mayoría de los estudios sobre compuestos de cerámica con nanoestructuras basadas en grafeno se han centrado en la mejora de las propiedades mecánicas de las cerámicas. En especial, el principal objetivo perseguido con la incorporación de GBN ha sido la obtención de cerámicas tenaces. Aunque actualmente se pueden encontrar estudios sobre la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) de compuestos de una gran variedad de matrices cerámicas ( $SiC$ ,  $ZrB_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $B_4C$ ,  $SiO_2$ ,  $TiC$ , HA) [32,57], los sistemas más estudiados han sido los de  $Al_2O_3$  [34,58,59] y  $Si_3N_4$  [47,60,61]. En matrices de  $Si_3N_4$  se han encontrado mejoras extraordinarias al incorporar GBN como fase de refuerzo. En 2011, Walker *et al.* expusieron por primera vez el uso de plaquetas de grafeno para la mejora del comportamiento mecánico de cerámicas de  $Si_3N_4$  consiguiendo aumentar en un 235 % la tenacidad a la fractura con la

incorporación de un 1,5 % vol. de fase de grafeno [60]. En compuestos de  $Al_2O_3$ , Wang *et al.* [58] señalaron un aumento de la tenacidad a la fractura del 53 % al incorporar un 2 % en peso de rGO.

En general, los valores de tenacidad a la fractura de compuestos de cerámica con grafeno obtenidos hasta la fecha son variables y dependen en gran medida de diversos factores como el tipo de GBN empleado como fase de refuerzo, su distribución en la matriz cerámica o el método empleado para la determinación de la tenacidad a la fractura. A pesar de la dispersión de resultados, el aumento de la tenacidad a la fractura de los compuestos con rGO es mucho mayor que el de los compuestos con GNP y la mejora se produce generalmente para menores contenidos de rGO que de GNP [32]. Esto revela que, comparativamente, el rGO aporta un mayor refuerzo que las GNP. Además, el aumento máximo relativo de la tenacidad a la fractura de los compuestos con rGO, que varía entre un 45 y un 160 % respecto de la tenacidad de la matriz cerámica monolítica, es mucho mayor que el de los compuestos con GNP (20-85 %) [32].

Otro aspecto clave en la variabilidad de resultados presentes en la literatura es el método empleado para la determinación de  $K_{IC}$ . Entre las técnicas más habituales están el método de la medida directa de fisuras producidas por indentación Vickers (DCM, del inglés *direct crack measurement*) y los ensayos de flexión de probetas prefisuradas con geometría de entalla recta (SENB, del inglés *single edge notched beam*) y en forma de “V” (SEVNB, del inglés *single edge “V” notched beam*). A pesar de que las técnicas SENB y SEVNB son métodos estandarizados que permiten la medida de la tenacidad a la fractura de todo el conjunto del material en términos absolutos con una mayor reproducibilidad de resultados [11], el método más empleado es el de DCM mediante indentación Vickers ya que es sencillo, rápido y no requiere de la preparación de probetas prefisuradas con dimensiones específicas ni de grandes equipos de ensayos mecánicos. Esta técnica consiste en la estimación indirecta de  $K_{IC}$  a partir de la medida directa de la longitud de las fisuras que emergen de los vértices de las huellas generadas por ensayos de indentación Vickers. Sin embargo, en compuestos cerámicos con GBN, la validez de esta técnica es a menudo cuestionada, pues los resultados corresponden a medidas de la tenacidad en regiones muy localizadas de muestras que están sometidas a un complejo campo de tensiones [11,62]. Además, en materiales anisótropos y, especialmente, en

compuestos cerámicos con nanoestructuras de carbono, la redistribución de las tensiones bajo el indentador puede dar lugar a la ausencia de las clásicas grietas radiales, necesarias para la determinación de  $K_{IC}$  [63,64].

Porwal *et al.* [34] encontraron que la tenacidad a la fractura de los compuestos de  $Al_2O_3$  aumentaba un  $\sim 40\%$  con la incorporación de  $0,8\%$  vol. de nanoláminas de grafeno si se evaluaba por el método de indentación Vickers, mientras que si se evaluaba a partir de ensayos de flexión en tres puntos en probetas SEVNB, el aumento de la tenacidad era de un  $25\%$ . Obradovic y Kern [65], en cambio, obtuvieron un valor máximo de la tenacidad a la fractura para un  $\sim 1\%$  vol. de GBN a partir de ensayos de flexión, superior al obtenido a partir por DCM. Estos son dos de los escasos estudios que comparan dos métodos de medida de la tenacidad para exactamente el mismo tipo de material por lo que, hasta la fecha, los resultados obtenidos a partir de diferentes métodos no permiten concluir que con DCM se obtengan mayores valores de tenacidad que con métodos de flexión [32].

En los compuestos de circonita estabilizada con itria, además, intervienen otros factores relacionados con la matriz cerámica como el tamaño de grano de la matriz, el contenido de  $Y_2O_3$  o el contenido de cada fase cristalográfica, lo que ocasiona que los valores de tenacidad obtenidos en los escasos trabajos existentes hasta ahora varíen en un rango mucho mayor que para otras matrices cerámicas [51,56,66,67]. Esto supone, además, que la evaluación del efecto reforzante de la fase de grafeno obtenida no sea sencilla. En compuestos con rGO, Shin y Hong [51] señalaron una mejora de la tenacidad a la fractura de  $\sim 33\%$  en compuestos con un  $4,1\%$  vol. de fase de grafeno medida a partir de DCM mientras que el aumento obtenido por Ramesh *et al.* [56] a partir del mismo método fue solo de  $\sim 14\%$  en compuestos con  $0,2\%$  peso de rGO sinterizados en horno convencional. En cuanto a compuestos con GNP, Su *et al.* [67] expusieron un aumento del  $37\%$  utilizando el método de DCM frente al aumento del  $72\%$  alcanzado por Chen *et al.* [66] en compuestos de 3YTZP con  $\sim 0,01\%$  en peso de GNP a partir del método SENB.

La mayoría de estos estudios asocian el refuerzo mecánico con la presencia de mecanismos originados por los GBN que dificultan el crecimiento de las fisuras. Algunos mecanismos de disipación de energía descritos en la literatura son el desprendimiento de los GBN (conocido comúnmente como *pull-out* en inglés) y la

desviación, ramificación y puenteo de fisuras. El efecto de puenteo tiene lugar cuando la fisura, al propagarse, deja tras de sí las nanoestructuras uniendo las superficies opuestas de la fisura. Esto puede provocar a su vez otros mecanismos de disipación de la energía elástica como la fractura de las nanoestructuras y su desprendimiento de la matriz cerámica (*pull-out*). El efecto de deflexión ocurre cuando la fisura al propagarse se encuentra con una nanoestructura que la fuerza a cambiar de dirección hacia un eje menos eficiente.

Sin embargo, los estudios de la influencia de estos mecanismos en la resistencia del material a la propagación de fisuras, es decir del comportamiento de “curvas R” de los compuestos, son muy escasos, especialmente en los materiales compuestos de matriz de circona estabilizada con itria [59,68,69].

#### *b) Propiedades eléctricas*

Otro de los aspectos más interesantes de la obtención de compuestos de cerámica con grafeno es la posibilidad de convertir la cerámica en un conductor eléctrico con la incorporación de la cantidad adecuada de GBN. Esto abre las puertas a nuevas técnicas de mecanizado de piezas de cerámica con geometrías complejas como el mecanizado por electroerosión o descarga eléctrica pulsada (EDM, del inglés *electro discharge machining*), para lo cual se necesita una cierta conductividad eléctrica ( $> 0,3-1 \text{ S/m}$ ) [70].

Según la teoría de la percolación, la conductividad de estos materiales aumenta con el contenido de GBN y existe un contenido crítico de fase de grafeno para el cual la conductividad eléctrica aumenta considerablemente varios órdenes de magnitud como consecuencia de la creación de caminos conductores de la electricidad a partir de la unión de las nanoestructuras [11]. En este sentido, la naturaleza bidimensional del grafeno favorece el contacto entre dos superficies aumentando la probabilidad de crear caminos conductores incluso para bajas concentraciones de nanomaterial [59].

La dispersión homogénea de los GBN en la matriz supone uno de los factores clave para la obtención de materiales con buenas propiedades eléctricas. Por ejemplo, en un primer trabajo Fan *et al.* [71] situaron el límite de percolación eléctrica en  $\sim 3$  % vol. de láminas de grafeno en compuestos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En otro trabajo posterior,

redujeron el límite de percolación eléctrica a 0,38 %vol. al alcanzar una mejor dispersión de rGO mediante un procesado coloidal [72].

A medida que aumenta el contenido de GBN, aumenta la conductividad del material compuesto, tal y como han expuesto diversos autores [37,52,73]. Fan *et al.* [71] alcanzaron una conductividad eléctrica de hasta 5709 S/m con la incorporación de un 15 %vol. de GNP en una matriz de alúmina y Ramirez *et al.* [73] obtuvieron una conductividad de 4000 S/m con 25 %vol. de GNP en Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En compuestos de SiC también se han alcanzado altas conductividades eléctricas (4380 S/m) para un 20 %vol. de GNP [37]. En cuanto a compuestos de matriz de 3YTZP, recientemente en el trabajo de Muñoz-Ferreiro *et al.*[52] se alcanzaron conductividades de ~2740 S/m en compuestos con 20 %vol. de GNP y de ~ 3400 S/m cuando se incorporaba el mismo contenido en volumen de FLG. En compuestos de 3YTZP con rGO, Shin y Hong [51] alcanzaron solo con un 4,1 %vol. de rGO una conductividad de ~ 10<sup>4</sup> S/m.

En general, debido a que la conductividad eléctrica de los GBN en su eje *c* es mucho menor que en su plano principal [74] y a la tendencia de las nanoestructuras a tomar una orientación preferente cuando se sinterizan por técnicas como el SPS o el HP, la conductividad eléctrica en la dirección perpendicular al eje de compresión suele ser mucho mayor que en la dirección paralela [37,40,52,75].

Aunque los estudios relacionados con la evolución de la conductividad con la temperatura son escasos, han servido para identificar los mecanismos de conducción responsables de la respuesta eléctrica de compuestos con matrices de SiC [37] y Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [73] para los que se encontraron dos mecanismos de conducción diferentes. La conductividad en el plano *ab* de las nanoestructuras se explicó a partir del modelo de salto variable (2D-VRH, del inglés *two-dimensional variable-range hopping*) que es característico del grafeno con defectos, como el rGO. En compuestos de 3YTZP, se ha estudiado el comportamiento eléctrico con la temperatura de compuestos con 5, 10 y 20 %vol. de GNP [76]. Estos autores señalaron un comportamiento de tipo metálico en los compuestos con 10 y 20 %vol. de GNP como consecuencia del transporte de carga a través del plano principal de las GNP percoladas. El compuesto con 5 %vol. de GNP presentaba un comportamiento de tipo semiconductor que se podía explicar con el mecanismo 2D-VRH.

## 1.4 Objetivos y estructura de la tesis

El objetivo principal de esta tesis es la comprensión de los mecanismos que controlan las propiedades mecánicas y eléctricas en compuestos de circona con nanoestructuras basadas en grafeno. Para lograr dicho objetivo se aborda el procesado de matrices cerámicas de  $ZrO_2$  parcialmente estabilizada con 3 % mol de óxido de itrio (3YTZP) con diferentes contenidos de dos tipos de nanomateriales basados en grafeno: nanoplaquetas de grafeno (GNP) y óxido de grafeno reducido (GO). Por un lado, se acomete el estudio del procesado de compuestos con diferentes contenidos y tipos de GBN, aplicando técnicas que permitan optimizar la dispersión del grafeno en la matriz cerámica y utilizando diferentes procedimientos de sinterización que permitan obtener compuestos densos y con microestructuras homogéneas. Por otro lado, se realiza una amplia caracterización de la microestructura y propiedades de los compuestos sinterizados, analizando especialmente las propiedades mecánicas a temperatura ambiente y las propiedades eléctricas. La comprensión de estos mecanismos permitirá la optimización de las propiedades mediante el control de la microestructura.

Tras este primer capítulo, que sirve como introducción y estado del arte, la presente memoria se estructura de la siguiente forma:

- ❖ Capítulo 2: se describen los materiales y técnicas experimentales empleadas para la fabricación de los compuestos estudiados y para su caracterización microestructural, mecánica y eléctrica.
- ❖ Capítulo 3: aborda el estudio de compuestos de 3YTZP con GNP sinterizados en horno convencional.
- ❖ Capítulo 4: aborda el efecto de la técnica de homogeneización de polvos en la microestructura y las propiedades mecánicas y eléctricas de compuestos de 3YTZP con GNP sinterizados por SPS.
- ❖ Capítulo 5: aborda el estudio de compuestos de 3YTZP con rGO sinterizados por SPS a partir de polvos con GO preparados por dos rutas diferentes de homogeneización de polvos.

- ❖ Capítulo 6: se realiza un estudio de la curva R de una selección de los compuestos preparados en los capítulos anteriores analizando la influencia del tipo y contenido de GBN incorporado. Asimismo, se valida el método indirecto de la complianza como un método sencillo y fiable para la obtención de curvas R en compuestos cerámica-grafeno.

Dado que esta tesis opta a la mención de Doctorado Internacional en el título de Doctor, el resumen y las conclusiones finales se han redactado en inglés para cumplir con las disposiciones del artículo 68 de la normativa.

## Capítulo 2.

# TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES



## 2.1 Preparación de los compuestos

### 2.1.1 Materiales de partida

Para la preparación de los compuestos, se empleó polvo comercial de 3YTZP con un tamaño de partícula de 40 nm (*Tosoh Corporation*, Tokio, Japón). El polvo de 3YTZP se sometió a un tratamiento térmico al aire a 850 °C durante 30 min [40], con el fin de mejorar la densificación y reducir el contenido de fase monoclinica en los compuestos sinterizados.

Las nanoplaquetas de grafeno (GNP) y el óxido de grafeno (GO), con referencia N006-P y N002-PDE, respectivamente, fueron adquiridos comercialmente a la empresa *Angstrom Materials* (Dayton, Ohio, EE. UU.). Las GNP están formadas por más de 10 capas y presentan un diámetro menor o igual a 5  $\mu\text{m}$  y espesores comprendidos entre 10 y 20 nm. El GO, en cambio, presenta dimensiones laterales de aproximadamente 7  $\mu\text{m}$  y espesor de entre 2-3 nm (Tabla 2.1).

**Tabla 2.1.** Características de los tipos de GBNs utilizados como fase secundaria en los compuestos.

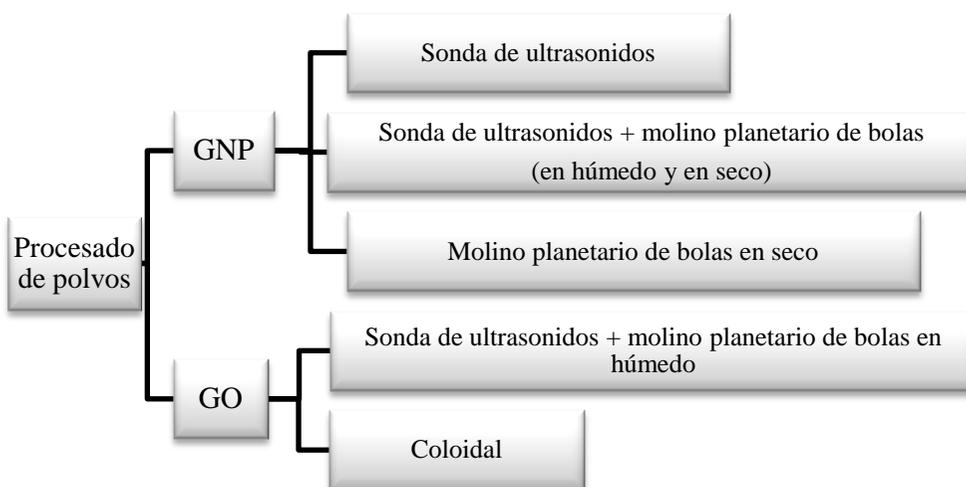
Tipo de GBN	Referencia	N.º de capas	Diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Espesor (nm)
GNP	N006-P	> 10 capas	$\leq 5$	10-20
GO	N002-PDE	$\leq 10$ capas	$\leq 7$	2-3

### 2.1.2 Técnicas de procesado de polvos

Como se ha mencionado anteriormente, uno de los principales obstáculos a superar durante la preparación de este tipo de materiales compuestos es la fuerte tendencia de los GBN a aglomerarse. Por ello, se han seguido diferentes rutinas de procesado de polvos para optimizar la homogeneidad de la distribución de éstos en la matriz cerámica. Estas rutinas han sido la dispersión por sonda de ultrasonidos, la

molienda de alta energía en molino planetario de bolas (y combinaciones de estas dos técnicas en medio húmedo o seco) y el procesado coloidal. El uso de cada una de ellas se ha determinado en función del tipo de GBN empleado (ver Figura 2.1). Para la preparación de los compuestos con GNP, al tener estas mayor tamaño lateral y espesor y, por tanto, ser más resistentes estructuralmente, se han aplicado técnicas no solo de baja energía (ultrasonidos) sino también de alta energía (molino planetario de bolas en medio seco). Por otro lado, en el caso de los compuestos con GO, al ser este GBN más susceptible a ser dañado, las técnicas utilizadas han sido el procesado coloidal y la combinación de sonda de ultrasonidos y molino planetario de bolas en medio húmedo. Esta última en condiciones mucho más suaves que las empleadas con las GNP. Siguiendo estos procedimientos se han preparado polvos de 3YTZP con un contenido de GBN creciente entre 1 y 10 % en volumen.

Por último, independientemente del procesado de polvos llevado a cabo, los polvos de los compuestos cerámicos se han homogeneizado mediante un mortero de ágata antes de llevar a cabo su sinterización.



*Figura 2.1. Resumen de los métodos de homogeneización de polvos empleados para cada tipo de GBN.*

*a) Dispersión por ultrasonidos*

Uno de los métodos más empleados en la dispersión de este tipo de nanomateriales es la aplicación de ultrasonidos. Esta técnica se basa en la agitación de las partículas presentes en una suspensión mediante ondas acústicas de alta energía. Estas ondas se propagan por el medio líquido generando ciclos de fuerzas de compresión y expansión, que dan lugar a la formación de burbujas de cavitación sobre los aglomerados de nanopartículas. La implosión de estas micro cavidades ejerce un esfuerzo mecánico sobre las nanoestructuras localizadas en la superficie de los aglomerados provocando la ruptura de las fuerzas electrostáticas de Van der Waals que las unen y, por tanto, consiguiendo separarlas entre sí.

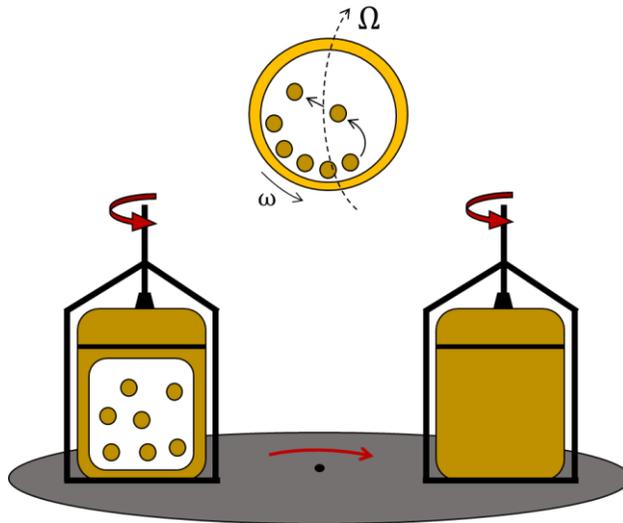
En este trabajo, el dispositivo empleado para llevar a cabo la dispersión por ultrasonidos de los GBN ha sido una sonda KT-600 (Kontes, Inc. Vineland, NJ, EE. UU.) El protocolo consiste, en primer lugar, en introducir el polvo de GBN en aproximadamente 40 ml del medio líquido seleccionado (isopropanol o etanol según el caso) y aplicar la sonda de ultrasonidos a 20 kHz, con una amplitud del 95 % y una potencia máxima de 750 W en intervalos de 5 min. Después se añade el polvo cerámico de 3YTZP y se aplica de nuevo la sonda de ultrasonidos durante otros 5 min. El tiempo total de aplicación de la sonda es de 20 min ya que estudios previos han demostrado que con ello se consigue la dispersión de las GNP comerciales sin degradarlas [40]. La temperatura de la suspensión es monitorizada y controlada durante el proceso para evitar que se sobrepasen los 30 °C, lo que podría dañar los GBN.

Tras la dispersión, los polvos de compuesto 3YTZP/GBN se secaron en un evaporador rotatorio o en una placa calefactora bajo agitación magnética continua.

*b) Molienda de alta energía*

El molino planetario de bolas consiste en dos (o cuatro) jarros, en los que se introduce el material a moler junto con el medio de molienda (en este caso bolas). Los jarros están instalados simétricamente en un disco plano que rota a una velocidad  $\Omega$ . Cada uno de estos jarros rota a su vez sobre su eje con una velocidad angular  $\omega$  a la vez que gira alrededor del centro del disco (Figura 2.2). El concepto es similar a

los movimientos de rotación y traslación de los planetas alrededor del Sol. De aquí su designación como molino “planetario”.



*Figura 2.2. Esquema del molino planetario de bolas.*

El movimiento simultáneo del jarro y del disco que lo soporta hace que las bolas adquieran una alta energía cinética [77]. Las bolas colisionan con las paredes del jarro y entre sí, debido a una combinación de fuerzas entre las que destacan la fuerza centrífuga y la fuerza de Coriolis [78]. La fuerza centrífuga hace que las bolas se muevan en contacto con las paredes del jarro. Al aumentar la velocidad, la fuerza de Coriolis hace que algunas bolas caigan hacia el interior del jarro golpeando unas con otras [79]. La molienda tiene lugar cuando las partículas de polvo quedan atrapadas entre las bolas, y entre las bolas y las paredes del jarro. El movimiento de las bolas provoca fuerzas de compresión, de impacto y de cizalladura entre las partículas del polvo que dan lugar a la desaglomeración, ruptura o incluso exfoliación del material en polvo [80].

Este tipo de molienda se puede realizar tanto en medio húmedo como en seco. Parámetros como el número y tamaño de las bolas, el medio de dispersión y la velocidad de rotación son aspectos clave para las características del polvo final.

Para la molienda de alta energía de los polvos cerámicos de este trabajo se emplearon dos molinos planetarios de bolas Pulverisette 7 classic line de Fritsch (Alemania), uno perteneciente al grupo de investigación del Dr. F.J. Gotor ubicado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMS, CSIC-US) y otro ubicado en la Facultad de Química de la Universidad de Sevilla (US). Se empleó un jarro de circona de 45 ml con 7 bolas de 15 mm de diámetro del mismo material, en el que se introdujo el material a moler. Como contrapeso se empleó un jarro de acero como se muestra en la Figura 2.2. En el caso de los polvos de compuestos con GNP, la molienda se llevó a cabo tanto en seco como en húmedo (en isopropanol) a una velocidad máxima de 350 r.p.m. durante 4 h. En el caso de los polvos de compuestos con GO, la molienda se llevó a cabo en condiciones más suaves. Se empleó etanol como medio dispersante y se aplicó una velocidad de 250 r.p.m. durante 15 min.

Tras la molienda, los polvos cerámicos preparados en húmedo se secaron en un evaporador rotatorio o en una placa calefactora bajo agitación magnética continua.

### *c) Procesado coloidal*

Otro de los métodos más comunes de preparación de compuestos de cerámica con grafeno es el procesado coloidal, que hace referencia a las técnicas de procesado que permiten obtener suspensiones estables y homogéneas de una o más fases sólidas dispersas en un fluido [11]. El conocimiento y control de las interacciones electrostáticas que sufren las partículas entre sí y con el medio de dispersión que las rodea permite controlar la estabilidad de estas suspensiones y evitar así la formación de aglomerados o sedimentos.

El potencial Zeta es el indicador fundamental de la estabilidad de las suspensiones ya que cuantifica la repulsión entre las partículas debida a la presencia de cargas en su superficie. El valor del potencial Zeta depende del valor del pH de la suspensión, es decir de la concentración de iones positivos y negativos. Para valores de pH en los que el potencial Zeta es igual a cero, la concentración de cargas positivas y negativas en la superficie de las partículas es la misma, de manera que las partículas sedimentarán. En aquellas suspensiones con un valor de pH en el que el valor absoluto de potencial Zeta sea mayor, las partículas formarán una suspensión más estable [81].

En este trabajo, una parte de los polvos de compuesto con GO ha sido preparada mediante el procesado coloidal. Según la literatura [82], el GO forma dispersiones estables en un amplio rango de pH (entre 4 y 11,5), y el mayor valor de potencial Zeta se alcanza para un valor de pH = 10,3. La 3YTZP también presenta valores altos de potencial Zeta para medios básicos (pH mayores de 8) [83]. Por tanto, el medio de suspensión seleccionado ha sido agua destilada, a la que se han añadido unas gotas de NH<sub>3</sub> para fijar el valor de pH a 10. Por un lado, se dispersó el polvo de 3YTZP en la solución acuosa y, por otro, se preparó una dispersión similar con el polvo de GO. Después se añadió gradualmente la dispersión de GO a la suspensión de 3YTZP en agitación. Por último, la suspensión coloidal se secó en una placa calefactora manteniendo en todo momento agitación magnética y conservando el pH = 10 durante la evaporación del agua.

### **2.1.3 Técnicas de sinterización**

La sinterización es el proceso térmico por el cual las partículas de un material en polvo son consolidadas en una estructura sólida. A continuación, se describen las dos técnicas de sinterización empleadas en este trabajo, así como las condiciones empleadas en la sinterización de cada tipo de compuesto.

#### ***a) Sinterización en horno convencional***

La sinterización en horno convencional consiste simplemente en la sinterización de un material por la aplicación de temperatura. Dado que durante el proceso no se aplica presión sobre la muestra, esta técnica se conoce también como sinterización sin presión (PLS, del inglés *pressureless sintering*). Entre sus ventajas destacan que es simple, económica, permite fabricar materiales con formas complejas y puede ser escalada industrialmente. Sin embargo, necesita compactar los polvos en forma de cuerpo en verde antes de introducirlo en el horno y calentarlo bajo una atmósfera adecuada.

En este trabajo, los cuerpos en verde se conformaron mediante la aplicación de una presión uniaxial de 90 MPa. Para ello se introdujeron ~ 3 g de polvo en un troquel de acero y se aplicó la presión con una prensa automática Vaneox (Fluxana). Se empleó una solución de ácido esteárico al 3 % en etanol como lubricante para

reducir la fricción interna entre los polvos cerámicos y las paredes del molde. Se obtuvieron muestras con forma de disco de 20 mm de diámetro. Para darles mayor consistencia, los discos se sometieron a un prensado isostático en frío, con una presión de 200 MPa en una mezcla de taladrina con agua mediante una prensa modelo Astur Sinter.

Los cuerpos en verde se introdujeron en un horno tubular Termolab y se sinterizaron bajo flujo de Ar a temperaturas que variaron entre 1350 y 1450 °C. Se empleó una rampa de calentamiento de 5 °C/min y un tiempo de estabilización de 2 horas.

#### *b) Sinterización asistida mediante campo eléctrico pulsado*

Esta técnica se conoce comúnmente como “*Spark Plasma Sintering*” (SPS), ya que, inicialmente, el fenómeno de sinterización por esta técnica se explicó mediante mecanismos que asumían la presencia de “plasmas” entre las partículas de material generados momentáneamente por arcos eléctricos [84]. La existencia de estos arcos eléctricos, sin embargo, es un tema controvertido, ya que su presencia no se ha conseguido demostrar experimentalmente [84]. Sin embargo, el término SPS tiene un uso generalizado dentro de la comunidad científica, en especial en el campo de los materiales compuestos de cerámica con grafeno. Por ello, a lo largo de la tesis, se emplea este término para designar esta técnica de sinterización.

La técnica SPS consiste en la aplicación de corriente eléctrica pulsada para calentar los polvos mediante efecto Joule, mientras se aplica de forma simultánea una presión uniaxial. En materiales conductores, la corriente se transmite directamente a través de la muestra y esta se calienta mediante efecto Joule. En materiales no conductores, es el molde, que normalmente está fabricado de grafito, el que transmite la corriente eléctrica, de manera que transfiere el calor a la muestra [85,86]. En ambos casos se consigue un calentamiento mucho más rápido que con técnicas más convencionales como PLS o prensado en caliente (HP). La aplicación simultánea de campo eléctrico y presión permite obtener compuestos altamente densificados a temperaturas inferiores a las necesarias para técnicas convencionales y reducir los tiempos de sinterización. En los materiales compuestos de cerámica con GBN la rapidez del proceso evita la degradación de las nanoestructuras, algo que se observado en compuestos sinterizados mediante PLS y HP.

Para la sinterización de los compuestos por SPS se emplearon moldes cilíndricos huecos de grafito de 15, 30 y 40 mm de diámetro dentro de los cuales se introduce el material en polvo. Estos moldes se cierran mediante dos pistones macizos y cilíndricos fabricados también de grafito. Se coloca papel de grafito rodeando las paredes del molde y en la base de los pistones para evitar la adhesión del polvo a los mismos y facilitar el posterior desencofrado de la muestra. Este sistema, además, permite hermetizar el molde mejorando el contacto eléctrico entre todos los componentes. Para disminuir pérdidas de calor y la generación de gradientes de temperatura durante la sinterización, el molde se cubre con una funda de tela de grafito y la temperatura se monitoriza enfocando un pirómetro en la superficie del molde. El molde se coloca alineado entre una serie de espaciadores de grafito que a su vez están en contacto con los electrodos metálicos. Para mejorar el contacto eléctrico se colocan también entre ellos unas láminas de papel de grafito de manera que todo el conjunto se encuentra en contacto permitiendo el paso de corriente eléctrica. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de la configuración del sistema SPS empleada en esta tesis doctoral.

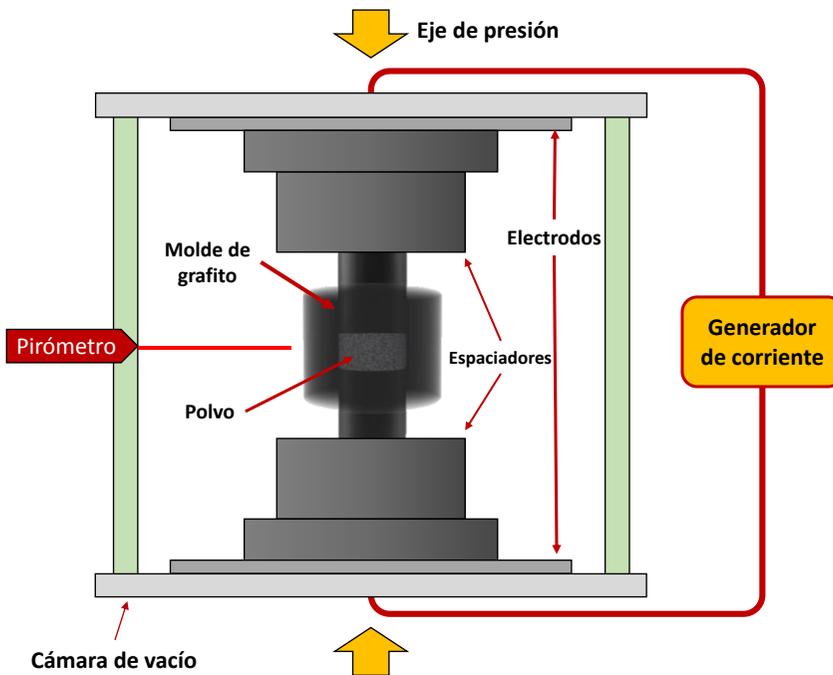


Figura 2.3. Esquema del sistema SPS.

Las muestras con 15 mm de diámetro y ~ 3 mm de espesor se sinterizaron en un horno modelo 515S Dr. Sinter Inc. (Kanagawa, Japón), ubicado en el Servicio de Caracterización Funcional del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS) y las de mayor tamaño (30-40 mm de diámetro y ~ 4 mm de espesor) en un horno modelo HP D25 de FCT Systeme GmbH (Alemania) ubicado en las instalaciones del laboratorio MATEIS del Instituto Nacional de Ciencias Aplicadas de Lyon (Francia). Independientemente del nanomaterial empleado, la sinterización de los compuestos mediante SPS se llevó a cabo en atmósfera de vacío bajo las mismas condiciones: temperatura máxima de sinterización de 1250 °C durante 5 min, rampa de calentamiento de 300 °C/min y de enfriamiento de 50 °C/min y presión uniaxial de 75 MPa.

La Tabla 2.2 resume las técnicas de sinterización y las condiciones empleadas en esta tesis.

*Tabla 2.2. Resumen de las condiciones y características de cada una de las técnicas de sinterización empleadas en este trabajo.*

<b>Técnica de sinterización</b>	Convencional	SPS	SPS
<b>Diámetro de las muestras fabricadas</b>	20 mm*	15 mm	30-40 mm
<b>Horno utilizado (modelo)</b>	Horno tubular Termolab	515S Dr. Sinter Inc	HP D25 de FCT Systeme GmbH
<b>Temperatura de sinterización</b>	1350 a 1450 °C	1250 °C	1250 °C
<b>Tiempo de sinterización</b>	2 h	5 min	5 min
<b>Atmósfera</b>	Argón	Vacío	Vacío
<b>Rampa de calentamiento</b>	5 °C/min	300 °C/min	300 °C/min
<b>Presión uniaxial aplicada durante el proceso de sinterización</b>	-	75 MPa	75 MPa

\* Diámetro de los cuerpos en verde.

## **2.2 Caracterización microestructural y composicional**

### **2.2.1 *Análisis elemental de carbono***

Con el objetivo de evaluar el contenido real de carbono (y, por tanto, de GBN) en los compuestos, ya que pueden ocurrir pérdidas de GBN o de polvo cerámico durante el procesado, se llevó a cabo el microanálisis elemental del %C. La técnica consiste en la combustión completa e instantánea de la muestra en polvo a una temperatura de entre 100 y 1000 °C. El producto de combustión obtenido es CO<sub>2</sub>, el cual es cuantificado mediante una celda de infrarrojo.

Para este análisis, se tomaron, tras el secado de la mezcla de polvos y antes de la sinterización, 10 mg de polvo de cada compuesto. Las medidas se llevaron a cabo en un analizador elemental TruSpec CHNS micro LECO del Servicio General de Microanálisis del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS).

### **2.2.2 *Granulometría láser***

El análisis de la distribución del tamaño de las GNP tras los diferentes procesos de homogeneización de polvos se llevó a cabo mediante granulometría láser. Esta técnica consiste en hacer incidir un láser sobre las nanoplaquetas, las cuales dispersan la luz con un ángulo que es inversamente proporcional a su tamaño. A partir de la intensidad y del ángulo de la luz dispersada, medidos mediante una serie de detectores fotosensibles, se puede conocer, por tanto, el tamaño de la nanoestructura. Éste se calcula según el modelo Fraunhofer, el cual asume la forma esférica de las GNP en suspensión. El tamaño es asociado al diámetro de una esfera equivalente al volumen de la nanoestructura medido. Por esta razón, las distribuciones de tamaño obtenidas no se corresponden exactamente con el tamaño real de las nanoplaquetas y los resultados de este estudio se han considerado únicamente como una comparación cualitativa del tamaño de las GNP.

El análisis se realizó mediante el equipo Mastersizer 200 (Malvern, UK) usando isopropanol como fluido dispersante. El equipo se encuentra en el Servicio de Caracterización Funcional del CITIUS. Para la inserción de la muestra y la medida en medio húmedo se empleó el accesorio Hydro 2000S con 100 ml de líquido.

### 2.2.3 Determinación de la densidad

Para determinar la densidad experimental o aparente de las muestras sinterizadas se ha empleado el método de Arquímedes. Para ello se ha utilizado una balanza de precisión (Mettler H10) junto con un conjunto de accesorios para la medida de densidades y agua destilada como medio de inmersión. La densidad se ha calculado a partir de la expresión:

$$\rho_{exp} = \frac{m_{seco}}{m_{sat} - m_{sum}} \cdot \rho_{agua} \quad (1)$$

Donde  $m_{seco}$  es la masa de la muestra en seco,  $m_{sum}$  es la masa de la muestra cuando se sumerge en agua destilada y  $m_{sat}$  la masa saturada de la muestra tras su inmersión.  $\rho_{agua}$  es la densidad del agua destilada a la temperatura del laboratorio.

La densidad teórica de los diferentes compuestos se ha calculado a partir de la regla de las mezclas:

$$\rho_{teórica} = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2 \quad (2)$$

Donde  $\rho_i$  y  $v_i$  son la densidad y la fracción volumétrica de cada fase. A partir de los datos especificados por los fabricantes, se ha tomado la densidad de la 3YTZP como  $\rho_{3YTZP} = 6,05 \text{ g cm}^{-3}$  y la densidad de los nanomateriales basados en grafeno como  $\rho_{GBN} = 2,2 \text{ g cm}^{-3}$ .

El error se determinó a partir de la medida de la densidad en varios trozos de cada muestra.

### 2.2.4 Difracción de rayos X

La identificación de las fases cristalinas presentes en los compuestos se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X (DRX). Al hacer incidir un haz de rayos X sobre un material cristalino, éste se dispersa dando lugar a diferentes tipos de interferencias, que son constructivas en determinadas direcciones, originando así un patrón de difracción. El fenómeno de difracción se describe mediante la ley de Bragg, que relaciona la distancia entre planos cristalinos ( $d$ ), la longitud de onda incidente ( $\lambda$ ) y el ángulo de dispersión ( $\theta$ ); y siendo  $n$  un número entero que expresa el orden de difracción:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Cuando esta condición se satisface la interferencia es constructiva. Se origina así un patrón de difracción donde se representa la intensidad del haz difractado respecto al ángulo de difracción ( $2\theta$ ). Este patrón permite identificar la estructura cristalina del material y, por tanto, la fase cristalográfica.

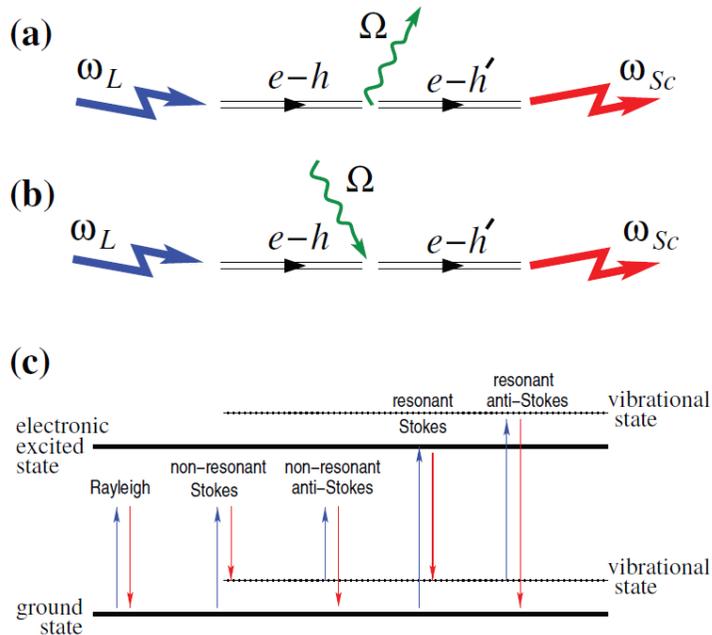
Las medidas se han realizado con un difractómetro de polvo D8 Advance A25 (Bruker) con configuración Bragg-Brentano con un ánodo de Cu trabajando a 40 kV y 30 mA (CITIUS). El barrido se ha llevado a cabo en un rango de  $2\theta$  entre 20 y 90 °, con un paso de ángulo de 0,015 ° y tiempo de adquisición de 0,1 s. El sistema además consta de un filtro de Ni y una rendija de divergencia fija a 0,5 °. Estas condiciones de medida han permitido realizar un análisis semicuantitativo de las fases cristalinas presentes en los compuestos. La identificación de las fases se llevó a cabo mediante el programa DIFFRAC.EVA comparando la posición y la intensidad de los picos de difracción con los patrones de la base de datos del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)*.

### **2.2.5 Espectroscopía Raman**

La espectroscopía Raman es una herramienta de caracterización rápida y no destructiva ampliamente utilizada para el estudio de materiales basados en grafeno [87]. Permite obtener información estructural y electrónica del material, e identificar aspectos como el número y la orientación de las capas de grafeno o la cantidad y el tipo de defectos en estos materiales [88,89].

Esta técnica se basa en el fenómeno de dispersión Raman o dispersión inelástica de la luz [90]. Cuando un haz de fotones de luz monocromática interacciona con una muestra tienen lugar diferentes procesos de dispersión (Figura 2.4). La dispersión Rayleigh se da en la mayoría de los fotones y ocurre cuando éstos se dispersan elásticamente, es decir, cuando la frecuencia de los fotones incidentes es la misma que la de los emitidos. Por otro lado, la dispersión Raman tiene lugar cuando la frecuencia de los fotones cambia al interactuar con la muestra. Cuando al excitar la muestra, los fotones pierden parte de su energía, el proceso se conoce como proceso Stokes. La energía perdida se corresponde con la energía de un estado vibracional del material ya que el fotón incidente ( $\omega_L$ ) genera un par electrón-hueco

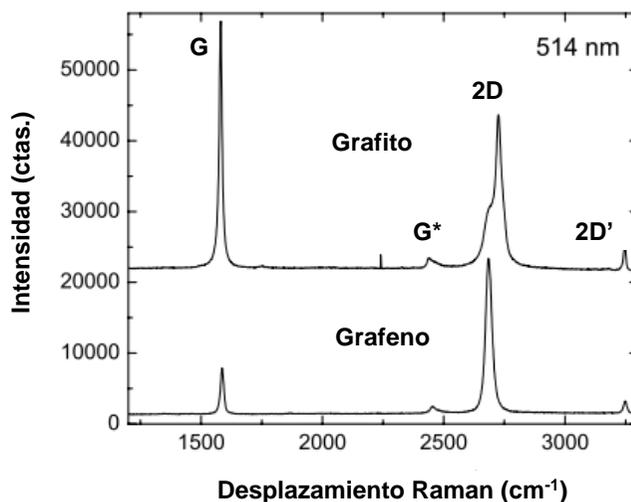
en un nivel de energía virtual que posteriormente decae emitiendo un fonón ( $\Omega$ ) y un fotón con menor energía ( $\omega_{Sc}$ ). También puede ocurrir el proceso Anti-Stokes en el que el fotón incidente es absorbido por un estado vibracional excitado de la muestra y al volver al estado fundamental emite un fotón con mayor energía. Este proceso es menos probable por lo que el espectro Raman de un material se construye a partir de la medida de los procesos Stokes. Se representa la intensidad de la luz dispersada en función de la diferencia de energía entre el fotón incidente y el emitido. Esta diferencia se conoce como desplazamiento Raman y se expresa en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 2.4.** Fenómenos de dispersión. (a) Proceso Stokes. (b) Proceso anti-Stokes. (c) Dispersiones Rayleigh y Raman en condiciones resonantes y no resonantes. [87]

Aunque el espectro Raman del grafito fue adquirido por primera vez hace más de 50 años por Tuinstra & Koenig [91], no fue analizado hasta 2006, cuando Ferrari *et al.* [92] estudiaron por primera vez el espectro del grafeno y su evolución con el

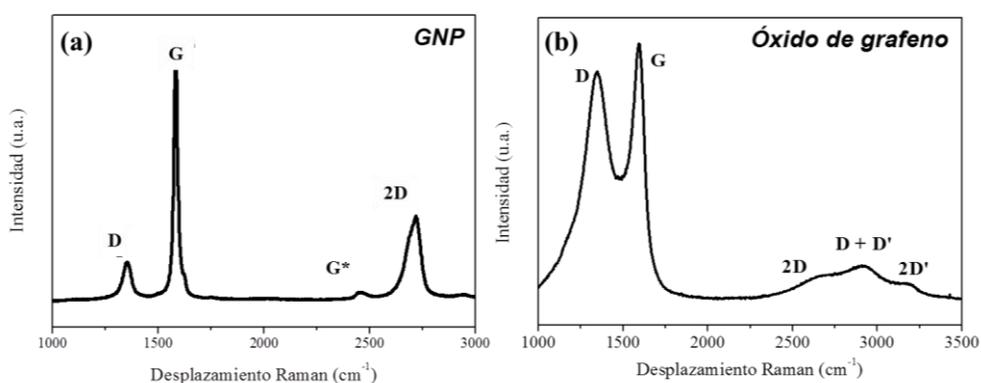
número de capas. La Figura 2.5 muestra los espectros característicos del grafito y del grafeno, donde se pueden observar las bandas G ( $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ) y 2D ( $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) representativas de los materiales carbonáceos. La banda G corresponde al modo doblemente degenerado E<sub>2g</sub> centrado en la zona de Brillouin y originado por la vibración de las redes sp<sup>2</sup> del carbono. La banda 2D está activada por un fenómeno de doble resonancia y está íntimamente relacionada con el número y el orden de apilamiento tridimensional de las capas de grafeno [89,92,93]. En la Figura 2.5 se observa como para el grafeno, la banda 2D es un pico simétrico y estrecho con alta intensidad. En el espectro Raman del grafito, la intensidad de esta banda disminuye notablemente respecto a la intensidad de la banda G y su posición y forma cambian notablemente.



**Figura 2.5.** Espectros Raman característicos del grafito sin defectos y del grafeno [14].

En los espectros Raman de las nanoestructuras basadas en grafeno aparecen además otras bandas que están relacionadas con la presencia de defectos en la estructura. La Figura 2.6 muestra los espectros característicos de los GBN empleados en esta tesis. Se puede observar, en ambos espectros, la presencia de la banda D a

$\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda corresponde a un modo de vibración activado por defectos por un fenómeno de doble resonancia y está relacionada con defectos en los bordes de las nanoestructuras y con el tamaño de la nanoestructura. La banda 2D, ya mencionada, aparece al doble de frecuencia de la banda D, sin embargo, no necesita de la presencia de defectos para su activación y está siempre presente. Por eso, en la literatura también se la ha denominado como banda G' para evitar asociarla a desorden o defectos en la red del grafeno [89]. En esta tesis emplearemos el término 2D por ser el más utilizado actualmente. Las posiciones de los picos D y 2D dependen de la longitud de onda del láser de excitación. Concretamente, las posiciones mencionadas corresponden a las obtenidas al utilizar un láser de  $\lambda_0 = 532 \text{ nm}$  [94].



**Figura 2.6.** Espectros Raman de los materiales basados en grafeno empleados en esta tesis: a) Nanoplaquetas de grafeno; b) Óxido de grafeno.

Otras bandas inducidas por defectos o desorden en la red son la banda D\*, que aparece a la izquierda de la banda D a  $\sim 1100\text{-}1200 \text{ cm}^{-1}$ ; la banda D', que aparece como un hombro a la derecha de la banda G a  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ ; y la banda D'', localizada entre las bandas D y G a  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ . La banda D\* está relacionada con la distorsión de la red originada por la existencia de enlaces  $\text{sp}^2\text{-sp}^3$  en las láminas de GO y está íntimamente relacionada con el contenido de oxígeno [95,96]. La banda D' está

relacionada con defectos ocasionados por la presencia de enlaces C-O así como de anillos con diferentes números de átomos de C, es decir con la existencia de vacantes y/o átomos intersticiales de C en la red hexagonal del grafeno [95]. La banda D'' está relacionada con la presencia de zonas amorfas [97]. Dadas las frecuencias a las que pueden aparecer las bandas D'', G y D', en ocasiones tiene lugar un solapamiento de las mismas que tiene como consecuencia la observación de una banda aparente situada a la frecuencia de la banda G pero cuya intensidad se debe a la suma de las intensidades de las bandas D'', D' y G real. En este trabajo, esta banda se ha denominado "G<sub>ap</sub>".

En la segunda región del espectro Raman (2000-3500 cm<sup>-1</sup>) pueden aparecer también picos relacionados con defectos como la banda G\* (~2500 cm<sup>-1</sup>), la combinación de modos D+D' (~2950 cm<sup>-1</sup>) y la banda 2D' (~3200 cm<sup>-1</sup>).

A partir de la presencia o ausencia de estas bandas, así como de sus posiciones, intensidades y formas, se puede obtener información sobre la existencia y la naturaleza de los defectos en los nanomateriales basados en grafeno. En las ocasiones en las que estos picos son muy débiles no se suelen describir al analizar el espectro Raman. Sin embargo, cuando estas bandas aparecen con una intensidad notable se solapan con las bandas características D, G y 2D, haciendo que sea esencial deconvolucionar los espectros Raman para realizar una correcta interpretación de los mismos.

En esta tesis se adquirieron entre 6 y 10 espectros de cada muestra mediante un espectrómetro LabRam HR800 de la marca Horiba Jobin Yvon (Japón), situado en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla. Se empleó una fuente de excitación láser de He-Ne con longitud de onda 532,14 nm (verde) a 20 mW, un monocromador con una red de 600 líneas/mm y un objetivo 100x con apertura confocal de 100 μm. La integridad estructural de las nanoestructuras tras las diferentes rutinas de homogeneización de polvos y tras la sinterización de los compuestos, se evaluó analizando las bandas presentes en los espectros adquiridos en los polvos de GNP y de GO de partida, en los polvos de los compuestos y en los compuestos sinterizados.

En el caso de los compuestos con GO, se llevó a cabo además un estudio en profundidad del grado de reducción del GO alcanzado tras la sinterización. Para ello,

se deconvolucionaron diez espectros Raman para cada muestra, tanto de los polvos como de los compuestos sinterizados, mediante el programa Origin 8.5. En la Tabla 2.3 se muestran las posiciones de cada una de las bandas presentes en los espectros Raman, así como el tipo de función usado para la deconvolución de cada una de ellas.

**Tabla 2.3.** Posiciones de las bandas presentes en los compuestos Raman de los GBN empleados y función utilizada para la deconvolución de cada una de ellas.

Banda	Posición (cm <sup>-1</sup> )	Función utilizada
D*	~ 1100-1200	Gauss
D	~ 1350	Pseudo-Voigt
D''	~ 1500 -1550	Gauss
G	~ 1580	Pseudo-Voigt
D'	~ 1620	Pseudo-Voigt
G*	~ 2450	Pseudo-Voigt
2D	~ 2700	Pseudo Voigt (en los materiales en polvo) Lorentz (en los materiales sinterizados)
D+D'	~ 2925	Pseudo-Voigt
2D'	~ 3200	Pseudo-Voigt

En el rango 1000-2000 cm<sup>-1</sup> (espectro Raman de primer orden), se usaron funciones de tipo gaussiana para las bandas D\* y D'' y de tipo pseudo-Voigt para las bandas D, G y D'. En el rango 2000-3500 cm<sup>-1</sup> (espectro Raman de segundo orden), para las bandas G\*, D+D' y 2D' se emplearon también funciones pseudo-Voigt tanto en los polvos como en los compuestos sinterizados. La banda 2D, en cambio, se

ajustó a una única función pseudo-Voigt en los espectros de los polvos y a una combinación de tres componentes Lorentzianas en los espectros de las muestras sinterizadas.

### **2.2.6 Microscopía electrónica de barrido**

En la microscopía electrónica de barrido la muestra es bombardeada por un haz focalizado de electrones de alta energía que barre de forma continua la zona que se quiere examinar. La interacción de estos electrones con la superficie de la muestra produce señales de distinto tipo que dan información acerca de la topografía y la composición de la muestra.

El contraste topográfico se obtiene a partir de los electrones secundarios. Estos electrones son emitidos desde la muestra como consecuencia de interacciones inelásticas entre los electrones incidentes y los átomos de la muestra. Poseen baja energía y proceden de zonas muy superficiales de la muestra, por lo que ofrecen información de su morfología superficial formando una imagen tridimensional.

La información composicional se obtiene a partir de los electrones retrodispersados. Estos electrones son aquellos procedentes del haz incidente que, al interactuar con la muestra, se dispersan hacia el exterior. En función del elemento presente en la muestra, habrá una mayor o menor cantidad de electrones retrodispersados, lo que se refleja como un mayor o menor brillo en la imagen. Para elementos más pesados, existirá un mayor número de electrones retrodispersados y la imagen se observará con una tonalidad más clara. Este tipo de contraste se ha empleado para analizar la distribución de la fase de grafeno en la matriz cerámica. De esta forma, las zonas más claras, corresponden a la fase con mayor peso molecular (3YTZP), mientras que las zonas más oscuras corresponden a la fase más ligera (en este caso el carbono de los GBN).

Las superficies pulidas de las muestras se observaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas del inglés *Scanning electron microscope*) modelo FEI TENE0, para observar tanto la distribución de la fase de GBN en la matriz cerámica como la morfología de los granos cerámicos. Además, se observaron las superficies de fractura de las muestras mediante un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (HRSEM, *High resolution scanning*

*electron microscope*) modelo HITACHI S5200. Ambos microscopios están ubicados en el Servicio de Microscopía del CITIUS.

El tamaño de los granos cerámicos se determinó a partir de la observación de las secciones transversales de las muestras. Para revelar los bordes de grano, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico en aire a una temperatura 100 °C por debajo de la temperatura de sinterización durante 15 min y con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. El tamaño de grano se estimó a partir del diámetro planar equivalente, que se define como el diámetro que tiene un círculo de área igual a la sección plana del grano considerado. Se calculó como:

$$d_{planar} = \left( \frac{4 \cdot \text{Área}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (4)$$

La distribución del tamaño de grano en cada muestra se ajustó a una distribución lognormal:

$$\Lambda(d | \mu, \sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \frac{1}{d} \exp \left[ - \frac{\ln^2(d/\mu)}{2\sigma^2} \right] \quad (5)$$

De esta manera, se calculó el tamaño de grano medio ( $\bar{d}$ ) y su desviación estándar ( $\sigma_d$ ) a partir de su relación con las constantes  $\mu$  y  $\sigma$  como:

$$\bar{d} = \mu \cdot \exp \left( \frac{\sigma^2}{2} \right) \quad (6)$$

$$\sigma_d = \mu \cdot \exp \left( \frac{\sigma^2}{2} \right) [\exp(\sigma^2) - 1]^{1/2} \quad (7)$$

La geometría de los granos se cuantificó a partir del factor de forma, F, definido como:

$$F = 4\pi \frac{\text{Área}}{(\text{perímetro})^2} \quad (8)$$

Este factor varía entre los valores de 0 y 1 de manera que para granos con una forma más equiaxial, F alcanzará valores próximos a 1; y para granos con forma más alargada tomará valores menores.

La caracterización morfológica de las GNP se realizó también en algunas muestras a partir de la observación de las secciones transversales de los compuestos midiendo parámetros de tamaño y forma como D y d, correspondientes a los diámetros mayor y menor de la elipse equivalente, o la relación de aspecto (R.A.) calculada como:

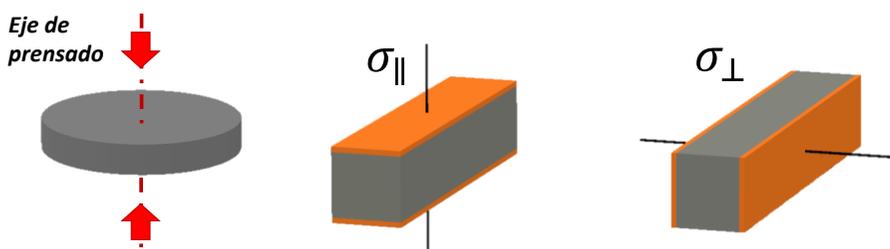
$$R. A. = \frac{\text{Diámetro mayor}}{\text{Diámetro menor}} \quad (9)$$

La cuantificación de estos parámetros morfológicos se llevó a cabo mediante los programas ImageJ y Origin 8.5 tras analizar entre 300 y 500 granos o nanoplaquetas de cada muestra.

## 2.3 Caracterización eléctrica

### 2.3.1 Preparación de los electrodos

La caracterización eléctrica de las muestras se realizó en dos trozos de la muestra con forma de paralelepípedo. Cada uno de ellos se empleó para la medida de la conductividad eléctrica de la muestra en la dirección paralela ( $\sigma_{\parallel}$ ) o en la perpendicular ( $\sigma_{\perp}$ ) al eje de aplicación de la presión uniaxial durante la preparación de los compuestos para establecer posibles efectos de anisotropía eléctrica. Los electrodos se dispusieron atendiendo a dos configuraciones de la muestra según se describe en la Figura 2.7: en las secciones transversales de la muestra para medir  $\sigma_{\perp}$  y en la sección superficial (o “*in plane*”) para medir  $\sigma_{\parallel}$ .



**Figura 2.7.** Esquema representativo de las configuraciones de electrodos empleadas para la caracterización eléctrica de los compuestos.

Los electrodos se prepararon aplicando una fina capa de pintura de plata coloidal (C1075 SD, Heraeus GmbH, Alemania) sobre la superficie correspondiente de la muestra y se secaron mediante un tratamiento térmico a 600 °C durante 30 min en flujo de argón en un horno tubular Hobersal (modelo ST-11).

### ***2.3.2 Caracterización eléctrica de las muestras a temperatura ambiente***

La caracterización de la conductividad eléctrica se realizó mediante espectroscopía de impedancia compleja o mediante el método de cuatro puntas dependiendo de la conductividad eléctrica del material. En todos ellos, la conductividad eléctrica se calculó a partir de la resistencia, R, según:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} \quad (10)$$

Donde L es la distancia entre los electrodos de la muestra y S el área de cada electrodo.

#### ***a) Espectroscopía de impedancia compleja***

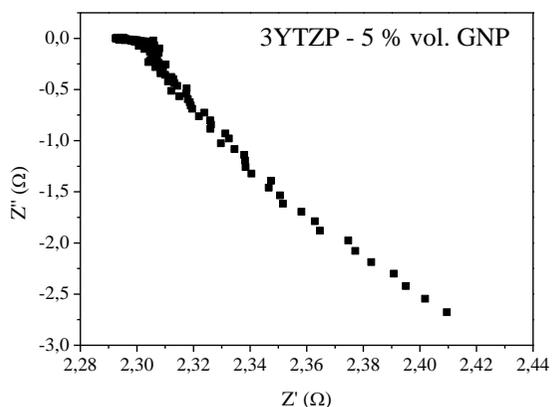
La espectroscopía de impedancia consiste en la aplicación de una corriente alterna sobre su un material y el correspondiente análisis de su respuesta eléctrica. Para ello se adquieren medidas de impedancia en un amplio rango de frecuencias. La impedancia se entiende como un concepto similar al de la resistencia eléctrica de un material, pero al aplicar una corriente alterna en lugar de corriente directa. La impedancia se representa como un número complejo y consta generalmente de una componente resistiva (parte real) y otra inductiva o capacitiva (parte imaginaria). Se puede expresar como:

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (11)$$

Donde  $Z'$  es la componente real y  $Z''$  la componente imaginaria. De esta manera, si tenemos un elemento resistivo puro, solo tendremos la parte real; si el elemento es capacitivo o inductivo puro, solo tendremos la imaginaria. Si tenemos ambos comportamientos, ambas componentes estarán presentes.

La Figura 2.8 muestra un ejemplo de una de las curvas de  $Z''$  frente a  $Z'$  obtenida para uno de los compuestos de esta tesis. Se observa claramente el comportamiento inductivo debido a la inductancia de los hilos, donde la componente  $Z''$  se propaga hacia valores negativos. Por tanto, el valor resistivo o resistencia (R) de la muestra de la muestra se obtuvo a partir de los valores de  $Z'$  que oscilaban alrededor de  $Z'' = 0$ . En esa zona aparecía una nube de puntos, de manera que se tomaron dos de ellos alejados entre sí y se calculó la media aritmética.

En este trabajo las medidas de impedancia se realizaron en un impedancímetro Agilent (HP-4294A) con un barrido de frecuencia entre 40Hz y 1 MHz. Para ello, se conectó la muestra al equipo colocándola entre dos hilos de platino.



**Figura 2.8.** Ejemplo de datos de impedancia adquiridos en una muestra de 3YTZP con 5 %vol. de GNP

#### b) Conductividad en 4 puntas

Debido a que, para muestras altamente conductoras, se sobrepasaba el límite de medida del equipo de espectroscopía de impedancias, se realizaron medidas en corriente continua (DC) en cuatro puntas mediante un impedancímetro Solartron SI 1260A (Ametek Scientific Instruments) ubicado en el CITIUS. El equipo consta de dos placas de metal entre las que se coloca la muestra con las superficies

electrodadas en contacto. Estas placas se encuentran conectadas al equipo mediante una configuración de cuatro puntas, de manera que los efectos debidos a la resistividad de los cables o al contacto entre los electrodos no influyen en la medida.

Se llevó a cabo un barrido potencio-dinámico en un rango entre 0 y 10 mV y la resistencia se calculó como la inversa de la pendiente obtenida del ajuste a un comportamiento lineal óhmico.

### ***2.3.3 Caracterización eléctrica de las muestras en función de la temperatura***

La caracterización eléctrica en función de la temperatura se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopía de impedancia. Para ello, la muestra se colocó en contacto con los hilos de platino, dentro del horno tubular Hobersal (modelo ST-11). Para evitar la degradación de los GBN se aseguró la atmósfera de Ar dentro del horno mediante la aplicación de varios ciclos Ar-vacío antes de comenzar el proceso. Se aplicó una rampa de calentamiento de 5 °C/min y se adquirieron medidas de impedancia cada 10 °C hasta alcanzar una temperatura máxima de 450 °C. Para el control de la temperatura, se dispuso cerca de la muestra un termopar conectado a un dispositivo de adquisición de datos (Hibok 18).

## **2.4 Caracterización mecánica**

### ***2.4.1 Módulo elástico***

El módulo de elasticidad ( $E$ ), también conocido como módulo de Young, se define como la constante de proporcionalidad, dentro del régimen de comportamiento elástico, entre la tensión uniaxial aplicada ( $\sigma$ ) sobre un material en una dirección y la deformación resultante ( $\epsilon$ ) en esa misma dirección. Se describe mediante la ley de Hooke:

$$\sigma = E \epsilon \quad (12)$$

El módulo elástico es una propiedad característica de cada material e indica su rigidez, es decir, la resistencia del material a deformarse elásticamente [98].

El módulo elástico de los compuestos se ha medido en muestras con forma de disco a temperatura ambiente usando la técnica de excitación por impulso mecánico. Se trata de una técnica precisa y no destructiva que emplea las frecuencias de vibración naturales de un material (frecuencias de resonancia) que se producen tras un impulso para determinar el módulo de elasticidad del material. Al excitar mecánicamente la muestra, que debe tener una geometría adecuada, un transductor mide la respuesta acústica del material y la transforma en señales eléctricas. Se obtiene así un espectro de frecuencias, a partir del cual se selecciona la frecuencia de resonancia fundamental del material. Finalmente, el módulo de elasticidad se calcula a partir de la geometría, la masa, las dimensiones y las frecuencias de resonancia de la muestra mediante las ecuaciones de la norma ASTM E1876 [99].

Para las medidas se ha empleado un soporte SB-AP (ATCP Physical Engineering), que consta de un bloque de espuma de baja densidad, donde se coloca la muestra; un micrófono, para detectar la respuesta acústica, con altura y posición ajustables; un pulsador, para excitar la muestra; y el programa Sonelastic ®, para procesar las señales acústicas.

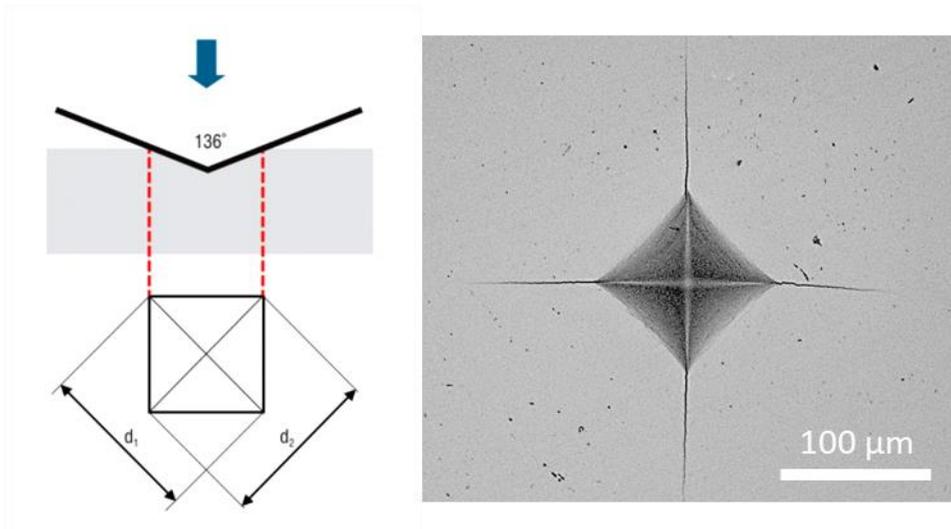
### **2.4.2 Dureza**

La dureza se define como la resistencia que opone un material a ser deformado plásticamente en su superficie. Al aplicar una carga mediante un indentador, este provoca una deformación permanente sobre la superficie con forma de marca o huella (Figura 2.9). A partir de las dimensiones de la huella, se estima la dureza del material.

En esta tesis se ha llevado a cabo el ensayo de dureza Vickers por ser uno de los más empleados para el estudio de materiales cerámicos avanzados. El indentador de diamante presenta una geometría piramidal de base cuadrada con un ángulo entre las caras opuestas de 136 °. Este tipo de indentador genera una huella de geometría cuadrada sobre la superficie de la muestra. Mediante microscopía óptica se midieron las diagonales de la huella, y a partir del tamaño medio de la diagonal de la huella (d), en  $\mu\text{m}$ , y la carga aplicada (P), en N, se calculó la dureza Vickers, en GPa, como:

$$H_V = 1854,4 \frac{P}{d^2} \quad (13)$$

La dureza de los compuestos se estudió tanto en la cara superficial como en la transversal para determinar la influencia de la presión aplicada durante la fabricación. Se realizaron al menos 10 indentaciones aplicando una carga de 1,96 N durante 10 s en las superficies pulidas de las muestras empleando un micro-indentador Vickers-Duramin de la marca Struers.

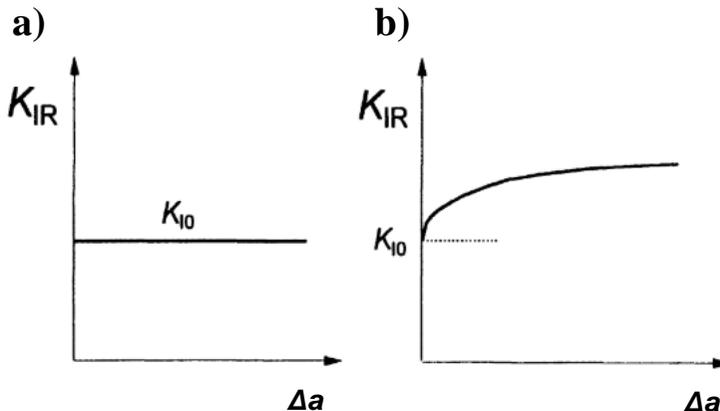


**Figura 2.9.** Esquema de un ensayo de indentación Vickers y micrografía óptica de una huella tras la indentación.

### **2.4.3 Curva R**

La resistencia a la propagación de fisuras de los materiales frágiles ideales tiene una evolución “plana” con el aumento de la longitud de la grieta,  $\Delta a$  (Figura 2.10a). Esto equivale a decir que  $K_{I0}$ , que es el valor del factor de intensidad de tensiones para el que se inicia el crecimiento de la fisura, es constante a medida que la fisura se propaga por el material. Por tanto, la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) de un material frágil ideal no varía al propagarse la fisura ( $\Delta a$ ) siendo el factor  $K_I = K_{IC} = K_{I0} = \text{cte}$  [100].

Sin embargo, la realidad de algunos materiales cerámicos, y en especial los materiales compuestos de matriz cerámica, es que presentan un comportamiento diferente al ideal. Estos materiales suelen presentar mecanismos de refuerzo que hacen que su resistencia al crecimiento de la grieta aumente a medida que aumenta la profundidad de la grieta [101]. Por tanto, su comportamiento frente a la propagación de fisuras ya no se caracteriza por un único valor  $K_{IC}$ , sino por la evolución del factor de intensidad de tensiones ( $K_{IR}$ ) frente al crecimiento de la fisura hasta un valor estacionario ( $K_{IR,max}$ ). Esta evolución es conocida como curva  $K_{IR}-\Delta a$  o curva R (Figura 2.10b).



**Figura 2.10.** Representación de la curva R de a) un material cerámico ideal; b) un material cerámico real [100]

El método convencional para la determinación de la curva R de un material consiste en la medida de la longitud de la fisura y de la carga en un ensayo mecánico con propagación de fisura estable. Comúnmente la medida de la propagación de la fisura se puede realizar siguiendo los siguientes procedimientos [102]:

1. Método de la complianza: Durante el ensayo se recogen los datos del desplazamiento del punto de carga ( $\delta$ ) y la carga correspondiente (P) y se define la complianza (C) como la inversa de la pendiente de las curvas carga-desplazamiento:

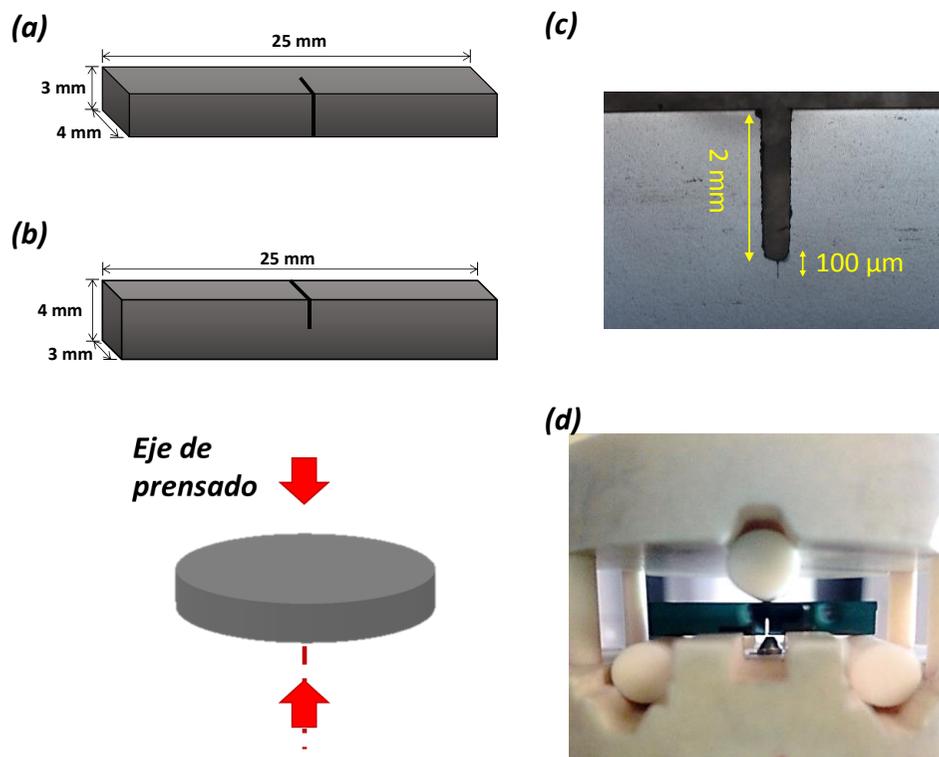
$$C(a) = \frac{\delta}{P} \quad (14)$$

La longitud de la fisura se calcula mediante un proceso iterativo que tiene en cuenta los cambios en la complianza durante el ensayo mecánico.

2. Método óptico: consiste en la observación y medida directa de la propagación de la fisura empleando microscopía óptica.

La curva R de los compuestos se determinó a partir de los datos de carga-desplazamiento obtenidos a partir de ensayos de flexión en 3 puntos. Los ensayos se realizaron en probetas pre-fisuradas con geometría de entalla en forma de “V” (SEVNB, del inglés *Single Edge “V” Notch Beam*). Tanto los ensayos como la preparación de las probetas se llevaron a cabo siguiendo las recomendaciones establecidas en la norma ASTM C1421-10 [103].

Las probetas se mecanizaron con forma de prisma y dimensiones de 25 x 4 x 3 mm<sup>3</sup> a partir de las muestras de mayor tamaño (30-40 mm de diámetro) sinterizadas por SPS. En ellas se realizó, en primer lugar, una pre-entalla de 2 mm de profundidad con una sierra diamantada de 0,3 mm de espesor. A continuación, se realizó una entalla más fina y afilada (de aproximadamente 100 μm de profundidad) sobre la punta de la pre-entalla (Figura 2.11c). Ésta fue realizada mediante ablación ultrarápida por el Dr. P. Moreno del grupo de Investigación en Aplicaciones del Láser y Fotónica (ALF-USAL) de la Universidad de Salamanca. Se empleó un láser de titanio-zafiro con pulsos de 120 fs centrados en 795 nm con energía de 34 μJ y aplicados con una ratio de repetición de 1 kHz. Los pulsos se concentraron mediante el uso de una lente de distancia focal de 50 mm. Las muestras se situaron sobre un banco de trabajo con un sistema de posicionamiento XYZ y se movieron a lo largo del eje horizontal con una velocidad de ~130 μm s<sup>-1</sup>. Las probetas se prepararon en dos configuraciones: con la entalla en la superficie perpendicular al eje de compresión del SPS y con la entalla en la superficie transversal o paralela al eje de compresión del SPS (Figura 2.11a y b, respectivamente). La preparación de las entallas en estas dos configuraciones permitió realizar los ensayos en dos orientaciones de la muestra y analizar la anisotropía de los compuestos sinterizados.



**Figura 2.11.** Representación de la probeta SEVNB con la entalla en las secciones (a) transversal y (b) superficial de la muestra; (c) Imagen representativa de la pre-entalla realizada mecánicamente y la entalla realizada por ablación láser. (d) Sistema de flexión en 3 puntos empleado para el estudio de la curva  $R$  de los materiales.

Los ensayos se llevaron a cabo en las instalaciones del laboratorio MATEIS del INSA de Lyon (Francia) en un sistema como el que se muestra en la Figura 2.11d acoplado a una máquina Instron modelo 8500 (Norwood, EE. UU). La probeta se situó entre los cilindros de cerámica (que actuaban como apoyos) colocando el cilindro central alineado con la entalla y los cilindros inferiores separados una distancia de 21 mm. Para recoger de forma precisa el desplazamiento del punto de carga se situó un extensómetro LVDT (*linear variation displacement transducer*) cerca de la entalla de la muestra.

EL factor de intensidad de tensiones ( $K_{IR}$ ) se calculó según la norma ASTM-C1421-10 [103] a partir de la expresión:

$$K_{IR} = g \left[ \frac{P S_0 10^{-6}}{BW^{3/2}} \right] \left[ \frac{3 (a/W)^{1/2}}{2(1-a/W)^{3/2}} \right] \quad (15)$$

Donde P es la carga en N,  $S_0$  es la distancia entre los apoyos en m, B y W son el ancho y la altura, respectivamente, de la probeta en m, y a es la longitud de la fisura en m. g es una función que depende de las dimensiones de la probeta y de la grieta y se calculó como:

$$g = A_0 + A_1(a/W) + A_2(a/W)^2 + A_3(a/W)^3 + A_4(a/W)^4 + A_5(a/W)^5 \quad (16)$$

Utilizando como coeficientes  $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$  y  $A_5$ , los valores indicados en la norma [103].

Para el estudio de las curvas R de estos compuestos, se llevaron a cabo dos tipos de experimentos. En primer lugar, la curva R se determinó empleando el método de la complianza (método 1, anteriormente descrito) [100]. Para ello, la probeta se sometió a un ensayo de flexión en 3 puntos con una velocidad de 10  $\mu\text{m}/\text{min}$ , registrando la carga aplicada hasta su fractura. El factor de intensidad de tensiones se calculó según la ecuación 14 y la longitud de la fisura se calculó teóricamente a partir de la complianza según:

$$a_n = a_{n-1} + \left[ \frac{W - a_{n-1}}{2} \times \frac{C_n - C_{n-1}}{C_n} \right] \quad (17)$$

Dado que el método de la complianza podría subestimar la longitud real de la fisura, se determinó también la curva R de los compuestos a partir de la medida directa de la evolución de la longitud de la fisura durante el ensayo y se compararon los resultados (método 1, anteriormente descrito). Para ello, la probeta se sometió a varios ciclos de carga y descarga y se midió la longitud de la fisura tras cada uno de ellos mediante microscopía óptica. Los ensayos se realizaron en probetas SEVNB en flexión en 3 puntos con una velocidad de 5  $\mu\text{m}/\text{min}$ . El procedimiento seguido consiste en cargar la muestra hasta observar el crecimiento estable de la fisura (reflejado en un cambio de pendiente en la curva carga-desplazamiento). En ese momento, se libera la carga aplicada sobre la muestra y, mediante microscopía

óptica, se inspecciona la superficie pulida de la probeta y se mide directamente la longitud real de la propagación de la fisura. Tras ello, la muestra se somete de nuevo a otro proceso de carga y descarga y se vuelve medir directamente la longitud de la fisura. Este proceso se repite sucesivamente hasta que se produce la rotura de la muestra.

Siguiendo este procedimiento, la curva R se construyó a partir del  $K_{IR}$  calculado para cada carga alcanzada en cada ciclo de carga-descarga y la longitud de grieta medida mediante microscopía óptica tras cada ciclo.

Por último, para comprobar la presencia de mecanismos de refuerzo, se realizó un análisis de la complianza de las muestras. A partir de los datos de carga y desplazamiento y de las longitudes reales de la fisura se determinó la relación lineal de la complianza en función de la longitud de la fisura ( $C(a)$ ).

Mediante un tercer tipo de ensayo se evaluó la evolución de la complianza de las muestras con entallas con diferente longitud. El objetivo fue simular manualmente el crecimiento de una fisura “ideal” libre de mecanismos de refuerzo [104]. Para ello, se siguió un procedimiento similar al anterior, sometiendo a la probeta a sucesivos ciclos de carga-descarga. En este caso, las probetas se cargaban hasta alcanzar una carga menor que la necesaria para producirse el inicio de la propagación de la fisura. Entonces, se liberaba la carga aplicada y se extendía manualmente la longitud de la entalla mediante una sierra diamantada. La longitud de la nueva entalla se medía mediante microscopía óptica. Después se repetía el proceso de carga-descarga, así como el crecimiento manual de la grieta, hasta alcanzar la rotura de la probeta. Los resultados de la relación de  $C(a)$  obtenidos en este ensayo se compararon con los obtenidos a partir del crecimiento natural de las fisuras en el mismo tipo de materiales.

**Capítulo 3.**  
ESTUDIO DE COMPUESTOS DE  
3YTZP CON GNP SINTERIZADOS  
EN HORNO CONVENCIONAL



### 3.1 Introducción

En este capítulo, se ha abordado el estudio de compuestos de 3YTZP con diferentes contenidos (2,5, 5, 10 y 20 %vol.) de GNP sinterizados en horno convencional. Se ha evaluado el efecto de la temperatura de sinterización y de la incorporación de GNP sobre el grado de densificación, la microestructura y la conductividad eléctrica de los compuestos.

### 3.2 Preparación de los compuestos de 3YTZ con GNP

Los polvos de compuesto se prepararon mediante procesado de polvos en isopropanol empleando agitación por ultrasonidos según el protocolo descrito en el capítulo 2 (sección 2.1.2).

*Tabla 3.1. Resumen de las muestras sinterizadas en horno convencional y nomenclatura utilizada. Contenido en real de GNP en los polvos.*

Nombre de la muestra	T <sub>sinterización</sub> (°C)	Contenido nominal de GNP (%vol.)	Contenido real de GNP (%vol.)
3YTZP_1350	1350	0	0
2,5GNP_1350		2,5	2,708 ± 0,03
5GNP_1350		5	4,4 ± 0,3
10GNP_1350		10	9,08 ± 0,04
3YTZP_1400	1400	0	0
2,5GNP_1400		2,5	6,35 ± 0,03 <sup>b</sup>
5GNP_1400		5	5,13 ± 0,12
10GNP_1400		10	9,801 ± 0,004
3YTZP_1450	1450	0	0
2,5GNP_1450		2,5	2,73 ± 0,11
5GNP_1450		5	6,1 ± 0,3
10GNP_1450		10	9,93 ± 0,05

Los cuerpos en verde se compactaron en forma de disco aplicando una presión uniaxial de 90 MPa seguida de un prensado isostático en frío a 200 MPa. Finalmente se sinterizaron bajo un flujo de Ar a temperaturas de 1350, 1400 y 1450 °C, usando una rampa de calentamiento de 5 °C/min y un tiempo de estabilización a la temperatura máxima de 2 h.

Para evaluar el efecto de las GNP en la matriz cerámica, se prepararon también muestras de 3YTZP monolíticas empleando las mismas condiciones de sinterización.

Las muestras preparadas se han denominado siguiendo la fórmula “xGNP\_T” según el contenido de GNP presente en ellas y la temperatura de sinterización, de manera que “x” indica el contenido nominal de GNP y “T” la temperatura de sinterización. En la Tabla 3.1 se muestra un resumen de las muestras estudiadas en el presente capítulo y la nomenclatura usada en el texto para referirse a ellas.

### **3.3 Caracterización de los compuestos**

#### ***3.3.1 Densificación de los compuestos y evaluación de las fases cristalográficas***

La densidad teórica de los compuestos se suele estimar habitualmente con el contenido nominal de GNP incorporado a los compuestos. Sin embargo, si el contenido real de GNP difiere del contenido nominal, el valor de la densidad relativa de los compuestos puede estar falseado. Los valores obtenidos a partir del microanálisis elemental de carbono, que indican el contenido real de GNP, se muestran en la Tabla 3.1.

El contenido en carbono obtenido a partir del microanálisis es muy similar al contenido nominal de GNP introducido al mezclar los polvos. Esto revela que no hay pérdidas significativas de nanoplaquetas durante el procesado de los polvos. Sin embargo, se ha encontrado un error en la medida del equipo de microanálisis para el polvo del compuesto con 2,5 %vol. de GNP sinterizado a 1400 °C, cuyo contenido real de GNP dista mucho del valor nominal. Dado que el contenido está cerca del

límite de detección del equipo, se ha descartado el valor obtenido y el cálculo de la densidad relativa de este compuesto se ha realizado considerando únicamente el contenido nominal.

**Tabla 3.2.** Densidades absoluta y relativa de los compuestos sinterizados.

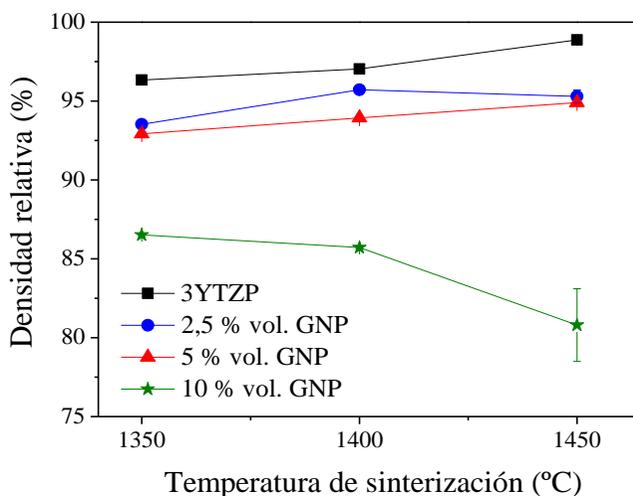
<b>Muestra</b>	<b><math>\rho_{\text{absoluta}} \text{ (g/cm}^3\text{)}</math></b>	<b><math>\rho_{\text{relativa}} \text{ (\%)} \text{ real}</math></b>	<b><math>\rho_{\text{relativa}} \text{ (\%)} \text{ nominal}</math></b>
3YTZP_1350	5,828 ± 0,003	- <sup>a</sup>	96,35 ± 0,05
2,5GNP_1350	5,584 ± 0,003	93,64 ± 0,04	93,79 ± 0,05
5GNP_1350	5,443 ± 0,003	92,53 ± 0,20	92,92 ± 0,05
10GNP_1350	4,901 ± 0,002	85,97 ± 0,06	86,51 ± 0,04
3YTZP_1400	5,870 ± 0,003	- <sup>a</sup>	97,03 ± 0,05
2,5GNP_1400	5,698 ± 0,003 <sup>a</sup>	- <sup>b</sup>	95,72 ± 0,05
5GNP_1400	5,467 ± 0,005	93,41 ± 0,16	93,33 ± 0,09
10GNP_1400	4,876 ± 0,003	85,59 ± 0,04	86,07 ± 0,04
3YTZP_1450	5,981 ± 0,003	- <sup>a</sup>	98,87 ± 0,05
2,5GNP_1450	5,65 ± 0,05	94,9 ± 0,5	94,7 ± 0,9
5GNP_1450	5,559 ± 0,003	95,6 ± 0,3	94,90 ± 0,05
10GNP_1450	4,58 ± 0,13	80,8 ± 0,4	80,8 ± 2,3

<sup>a</sup> En las muestras de 3YTZP monolítica el contenido real y nominal de GNP es siempre cero, por lo que las densidades relativas son iguales.

<sup>b</sup> Fallo de detección del equipo. Medida incorrecta del contenido real.

La densidad relativa del resto de compuestos se ha calculado teniendo en cuenta tanto el contenido nominal como el contenido real de GNP. Estos valores se recogen en la Tabla 3.2. Como se puede observar, los valores obtenidos son muy similares entre sí, a causa de la leve diferencia existente entre los contenidos real y nominal de GNP. Para facilitar su comparación con el compuesto 2,5GNP\_1400,

cuyo contenido real de GNP no pudo determinarse, el análisis de la densificación de los compuestos se ha llevado a cabo tomando como referencia el contenido nominal de nanoplaquetas.



**Figura 3.1.** Efecto del contenido de GNP y de la temperatura de sinterización sobre la densidad relativa de los compuestos.

La Figura 3.1 presenta la densidad relativa de los compuestos en función de la temperatura de sinterización y del contenido de GNP. Independientemente de la temperatura de sinterización, se observa un efecto negativo del contenido de GNP sobre la densificación de los compuestos. Los mayores valores de densidad relativa (hasta un 98.9 %) se obtienen únicamente para la circona monolítica. Estos valores son levemente inferiores a los alcanzados en otros trabajos [56,105], donde se han obtenido densidades superiores al 99 % para muestras de 3YTZP monolíticas sinterizadas en horno convencional.

Al aumentar el contenido de GNP, la densificación de los compuestos disminuye, siendo este efecto especialmente notable en los compuestos con un 10 % vol. de GNP. La disminución de la densidad relativa observada está de acuerdo con

trabajos previos, en los cuales se ha manifestado claramente la influencia del contenido de GNP en la densificación de compuestos sinterizados en horno convencional [46,56,106]. Yang *et al.* [46] publicaron que, aunque una pequeña fracción de la fase de grafeno facilita el proceso de densificación de los compuestos de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{GNP}$ , un contenido excesivo podría reducir la densificación del material debido a la porosidad inducida en las muestras. En este sentido, Li *et al.* [106] también observaron un descenso de la densidad relativa de los compuestos de  $\sim 99\%$  al  $96\%$  al aumentar el contenido de grafeno hasta un  $5\%$  en peso en compuestos de SiC y Ramesh *et al.* [56] obtuvieron compuestos de circona con densidades relativas que también disminuían del  $\sim 98\%$  al  $\sim 96\%$  al emplear pequeños contenidos de óxido de grafeno de hasta un  $1\%$  en peso.

En la Figura 3.2 se muestran los difractogramas de rayos X obtenidos para la circona monolítica y los compuestos con diferentes contenidos de GNP sinterizados a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $1450\text{ }^\circ\text{C}$ . En todos ellos, los picos principales se ajustan a la ficha JCPDS 081-1544 que indica que la fase predominante en los compuestos corresponde a la fase tetragonal reducida de la circona ( $\text{ZrO}_{1,95}$ ). Aunque la sinterización se llevó a cabo en una atmósfera de argón, se colocó un pistón de grafito junto a la muestra para evitar la combustión de las nanoplaquetas en caso de no haber eliminado por completo el oxígeno. Por tanto, la reducción de la circona es consecuencia de la presencia de este elemento reductor dentro del horno.

Resulta singular la presencia de una fase de carburo de circonio (ZrC) en todos los compuestos con un  $10\%$  vol. de GNP independientemente de la temperatura de sinterización. Los picos correspondientes a esta fase, según la ficha JCPDS 065-0973, aparecen en los difractogramas con muy baja intensidad, siendo casi indistinguibles en el compuesto 10GNP\_1350, por lo que se señalan en la Figura 3.2 para facilitar su localización. Recientemente, Nayabi *et al.* [107] reportaron que el ZrC se puede formar a partir de la reducción química de  $\text{ZrO}_2$  a causa de la presencia de carbón y la formación de ZrC se ha observado anteriormente en superficies electro-mecanizadas de  $\text{ZrO}_2$  con nanotubos de carbono, así como en compuestos de  $\text{ZrO}_2$  reforzados con WC sinterizados sin presión [108,109]. Por tanto, esta fase se debe a la reacción entre la matriz de 3YTZP y la fase de grafeno durante el proceso de sinterización.

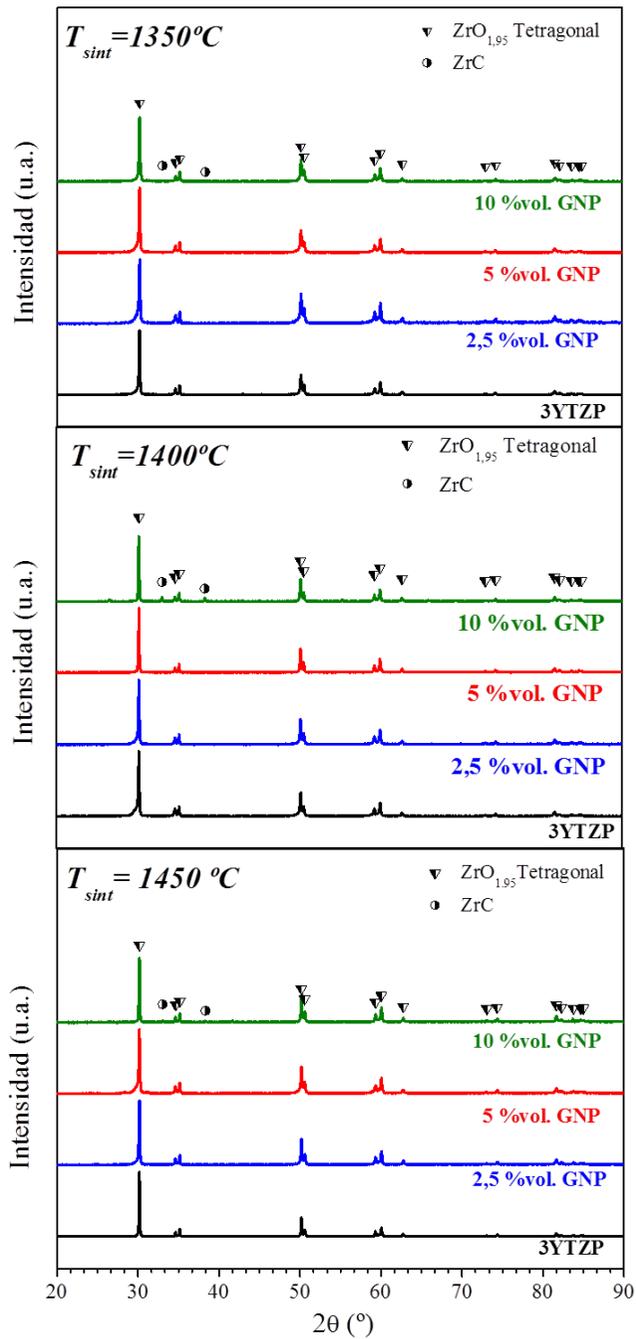


Figura 3.2. Diagramas de rayos X de la 3YTZP monolítica y los compuestos sinterizados a (a) 1350 °C, (b) 1400 °C y (c) 1450 °C.

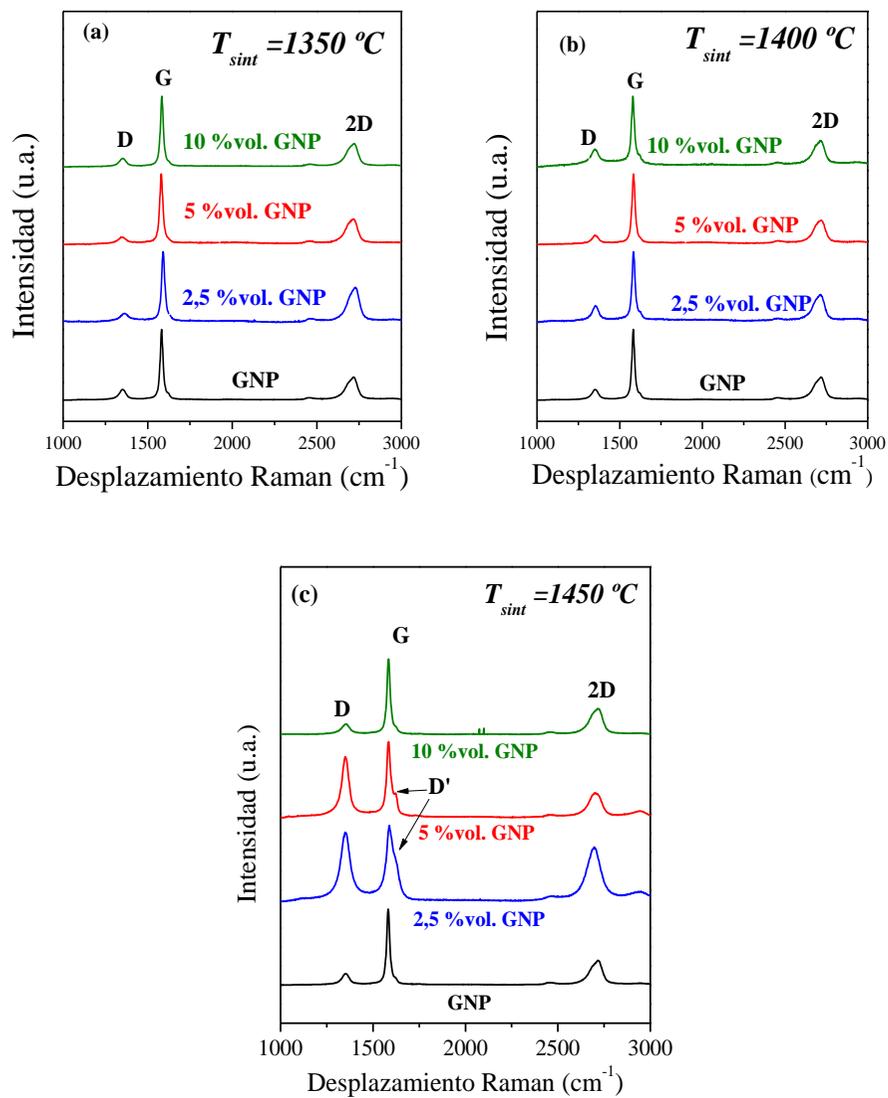
### **3.3.2 Evaluación del estado estructural de las GNP en los compuestos sinterizados**

Los espectros Raman de los compuestos con diferentes contenidos de GNP sinterizados a 1350, 1400 y 1450 °C, normalizados respecto al pico G, se muestran en la Figura 3.3. En todos ellos se pueden apreciar claramente las bandas D (a  $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$ ), G (a  $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$ ) y 2D (a  $\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ ) características de los materiales gráfiticos [92,94,110], por lo que podemos confirmar que hay un contenido significativo de GNP que prevalece en los compuestos tras el proceso de sinterización.

Para todos los compuestos sinterizados a 1350 °C y 1400 °C y para el compuesto con 10 % vol. de GNP sinterizado a 1450 °C, la intensidad y forma de las bandas de los espectros Raman son similares a las de las GNP de partida (Figura 3.3a y b). Sin embargo, en los compuestos con 2,5 y 5 % vol. de GNP sinterizados a 1450 °C (Figura 3.3c) aparecen diferencias notables: la intensidad de la banda D aumenta significativamente, se detecta un hombro a la derecha de la banda G a  $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ , conocido en la literatura como pico D' [95], y la banda 2D se vuelve más simétrica.

La banda D se conoce comúnmente como la banda de desorden de los materiales gráfiticos. Por ello, la relación de intensidades entre las bandas D y G se asocia directamente con la cantidad de desorden o de defectos presentes en el material [94]. En los compuestos sinterizados a 1350 °C, esta ratio se puede calcular directamente a partir de las alturas de las bandas obteniendo valores de  $I_D/I_G \sim 0,12$  (ver Tabla 3.3) independientemente del contenido de GNP. Estos valores son muy similares a la ratio  $I_D/I_G$  de las GNP de partida ( $0,13 \pm 0,02$ ) lo cual confirma que las GNP no se han degradado durante el proceso de sinterización. Esto indica que la sinterización a 1350 °C permite obtener compuestos con GNP cuyas propiedades no se han deteriorado durante el proceso a alta temperatura.

La ratio  $I_D/I_G$  de los compuestos sinterizados a 1400 °C se muestra también en la Tabla 3.3. Los valores obtenidos son ligeramente superiores a los de los compuestos sinterizados a 1350 °C, sugiriendo una leve degradación de las nanoplaquetas al aumentar la temperatura de sinterización.



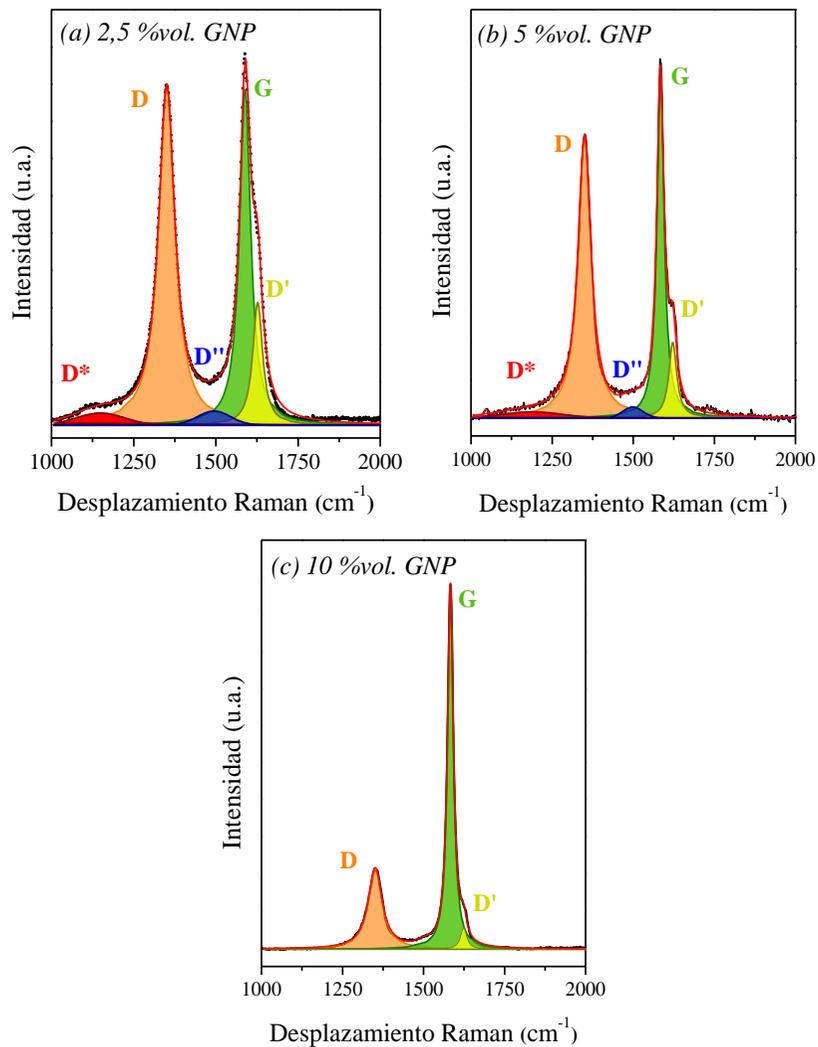
**Figura 3.3.** Espectros Raman de las GNP de partida y de los compuestos con 2,5, 5 y 10 %vol. de GNP sinterizados a (a)1350 °C, (b) 1400 °C y (c) 1450 °C.

**Tabla 3.3.** Ratios  $I_D/I_G$  de los compuestos sinterizados a 1350 y 1400 °C obtenidas a partir de las alturas de las bandas.

<b>Muestra</b>	<b><math>I_D/I_G</math></b>
2,5GNP_1350	$0,129 \pm 0,022$
5GNP_1350	$0,117 \pm 0,024$
10GNP_1350	$0,115 \pm 0,024$
2,5GNP_1400	$0,24 \pm 0,01$
5GNP_1400	$0,16 \pm 0,03$
10GNP_1400	$0,25 \pm 0,18$

En los compuestos sinterizados a 1450 °C, el aumento de la banda D es significativamente mayor en los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de GNP, y como ya se ha mencionado, aparece la banda D' como un hombro a la derecha de la banda G (Figura 3.3c). En estos casos, es necesario deconvolucionar los picos para obtener una relación de intensidades adecuada a la realidad de los espectros. La deconvolución de los picos revela que los espectros de estos dos compuestos presentan contribución de las bandas D\* (~ 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$ ) y D'' (~ 1500  $\text{cm}^{-1}$ ). La Figura 3.4 muestra un ejemplo representativo de la deconvolución de picos para cada uno de los compuestos sinterizados a 1450 °C. La deconvolución se ha realizado según se ha descrito en la sección 2.2.5 del capítulo 2 utilizando funciones gaussianas y pseudo-Voigt.

En la Tabla 3.4 se recoge las relaciones de obtenidas entre las bandas D y G obtenidas considerando tanto la altura de los picos ( $I_D/I_G$ ) como el área integrada de los mismos a partir de la deconvolución ( $A_D/A_G$ ). Asimismo, también se muestran las relaciones de intensidad, en términos de área integrada de las bandas D\*, D'' y D' ( $A_{D^*}/A_G$ ,  $A_{D''}/A_G$  y  $A_{D'}/A_G$ ). Para estas bandas, se ha preferido emplear el área integrada en lugar de la intensidad, ya que el área bajo la curva representa mejor la probabilidad de los procesos de dispersión implicados [96].



**Figura 3.4.** Representación de la deconvolución de las bandas del espectro Raman de primer orden de los compuestos sinterizados a 1450 °C con (a) 2,5 %vol. de GNP, (b) 5 %vol. de GNP y (c) 10 %vol. de GNP.

**Tabla 3.4.** Relación de intensidades de las bandas de defectos presentes en los espectros de los compuestos sinterizados a 1450 °C.

Muestra	$I_D/I_G$	$A_D/A_G$	$A_{D^*}/A_G$	$A_{D''}/A_G$	$A_{D'}/A_G$
2,5GNP_1450	$0.88 \pm 0.08$	$1.4 \pm 0.4$	$0.09 \pm 0.05$	$0.07 \pm 0.05$	$0.26 \pm 0.12$
5GNP_1450	$0.79 \pm 0.24$	$1.3 \pm 0.3$	$0.102 \pm 0.001$	$0.05 \pm 0.04$	$0.21 \pm 0.08$
10GNP_1450	$0.31 \pm 0.21$	$0.6 \pm 0.4$	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>	$0.08 \pm 0.06$

<sup>a</sup>No aparecen las bandas D'' y D\*.

En los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de GNP sinterizados a 1450 °C se observa un aumento significativo de las ratios de intensidad de los dos principales picos relacionados con defectos (D y D'). La ratio  $I_D/I_G$  es mayor a la obtenida en los compuestos sinterizados a 1350 y 1400 °C y, al tener en cuenta el área integrada, el aumento de la ratio  $A_D/A_G$  es mucho más notable. También se observa un aumento considerable de  $A_{D'}/A_G$  en los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de GNP respecto al compuesto con 10 %vol. de GNP. La banda D' es también una banda relacionada con desorden en el material, por lo que se confirma que durante el proceso de sinterización a 1450 °C, la estructura de las GNP se ha degradado al menos parcialmente.

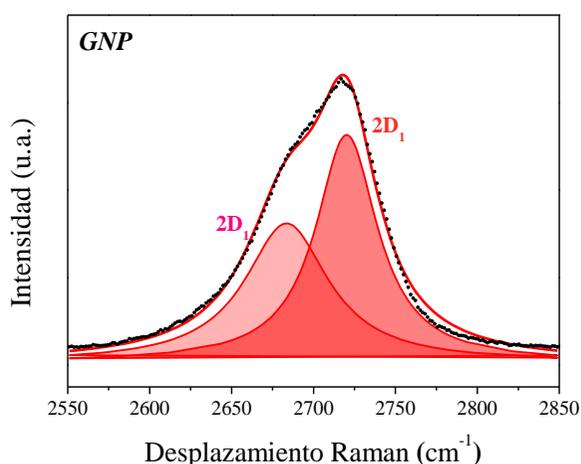
Por otro lado, aparecen las bandas D\* y D'' con intensidades bajas. Vollebregt *et al.* relacionaron estas dos bandas, (denominándolas T<sub>1</sub> y T<sub>2</sub>, respectivamente) con la cristalinidad de la fase de grafeno [97]. De esta manera, el aumento de la intensidad de las mismas está directamente relacionado con la existencia de carbono amorfo y la consiguiente disminución de la cristalinidad de las GNP. Las ratios  $A_{D''}/A_G$  y  $A_{D^*}/A_G$  obtenidas en los compuestos 2,5GNP\_1450 y 5GNP\_1450 son bastantes similares y presentan una dispersión considerable indicando que la presencia de estos defectos en el material de grafeno no es homogénea.

En el compuesto 10GNP\_1450, las bandas D\* y D'' no aparecen, y el aumento de la intensidad de la banda D no es tan notable. Se obtiene una ratio  $A_D/A_G$  baja

(~0,6) en comparación con las obtenidas en los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de GNP (~ 1,4 y 1,3, respectivamente).

A partir de estos resultados, se puede concluir que al aumentar la temperatura de sinterización de 1400 a 1450 °C, la fase de grafeno se degrada, siendo este efecto mucho más notable para bajos contenidos de GNP.

En el espectro de segundo orden de los compuestos se observa principalmente la banda 2D a  $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$  acompañada por las bandas G\* (a  $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$ ) y 2D' (a  $\sim 3250 \text{ cm}^{-1}$ ) de menor intensidad. La banda 2D está relacionada con el orden de apilamiento de las capas de grafeno en los GBN y es sensible a cambios estructurales en el eje c [89,92,110,111]. La banda 2D de las GNP de partida es similar a la del grafito [89] y se ha podido deconvolucionar usando dos funciones lorentzianas ( $2D_1$  y  $2D_2$ ) (Figura 3.5), lo cual revela que las GNP están formadas por más de 10 capas. En los compuestos sinterizados a 1350 °C y 1400 °C, independientemente del contenido de GNP, la intensidad y forma de la banda 2D no se ve modificada (Figura 3.3a y b). Sin embargo, al aumentar la temperatura de sinterización a 1450 °C, la forma de esta banda cambia significativamente para el compuesto con 2,5 %vol. de GNP indicando que la estructura en el eje c de estas GNP se ha visto afectada.



**Figura 3.5.** Deconvolución de la banda 2D de las GNP de partida.

La deconvolución de la banda 2D con dos funciones es característica del grafito con apilamiento tipo Bernal (ABAB). Sin embargo, en el grafito turbostrático

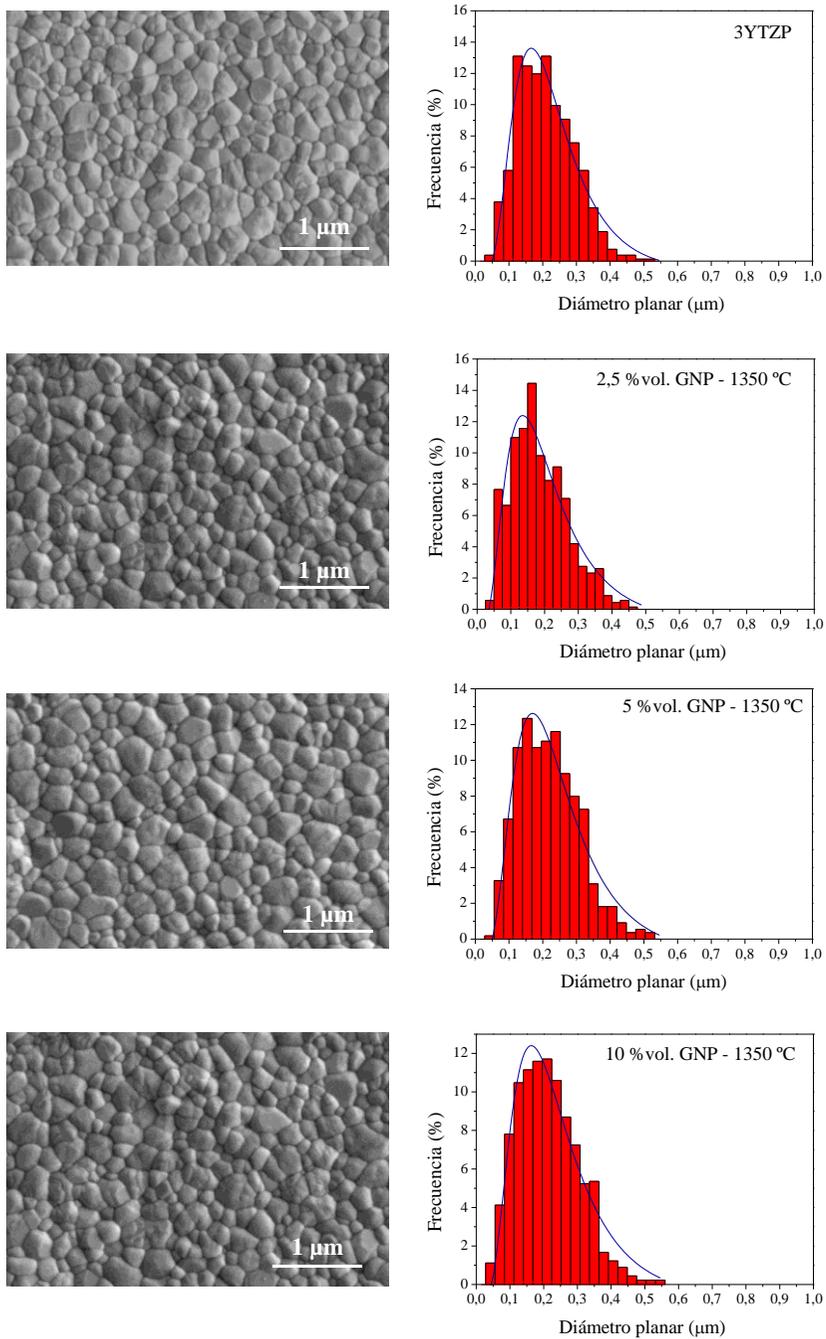
esta aproximación no es correcta. En ese caso, las capas de grafeno están apiladas y rotadas de forma aleatoria. Esto da lugar a una banda 2D ajustada a un solo pico, como el del grafeno monocapa, pero más ancho por el aumento de los procesos Raman de doble resonancia que tienen lugar debido a la orientación aleatoria entre las láminas de grafeno [89]. Además, la banda 2D también es sensible a la cristalinidad del material gráfico y a deformaciones de la red provocadas por la presencia de enlaces  $sp^3$  [110].

En el compuesto 2,5GNP\_1450, la presencia de carbono amorfo se ve también reflejada en la aparición de las bandas  $D^*$  y  $D''$ . Por tanto, la forma del pico 2D observado en el espectro Raman de este compuesto indica que es posible que tanto la orientación de las capas de las GNP como su cristalinidad se hayan visto afectadas por la alta temperatura de sinterización.

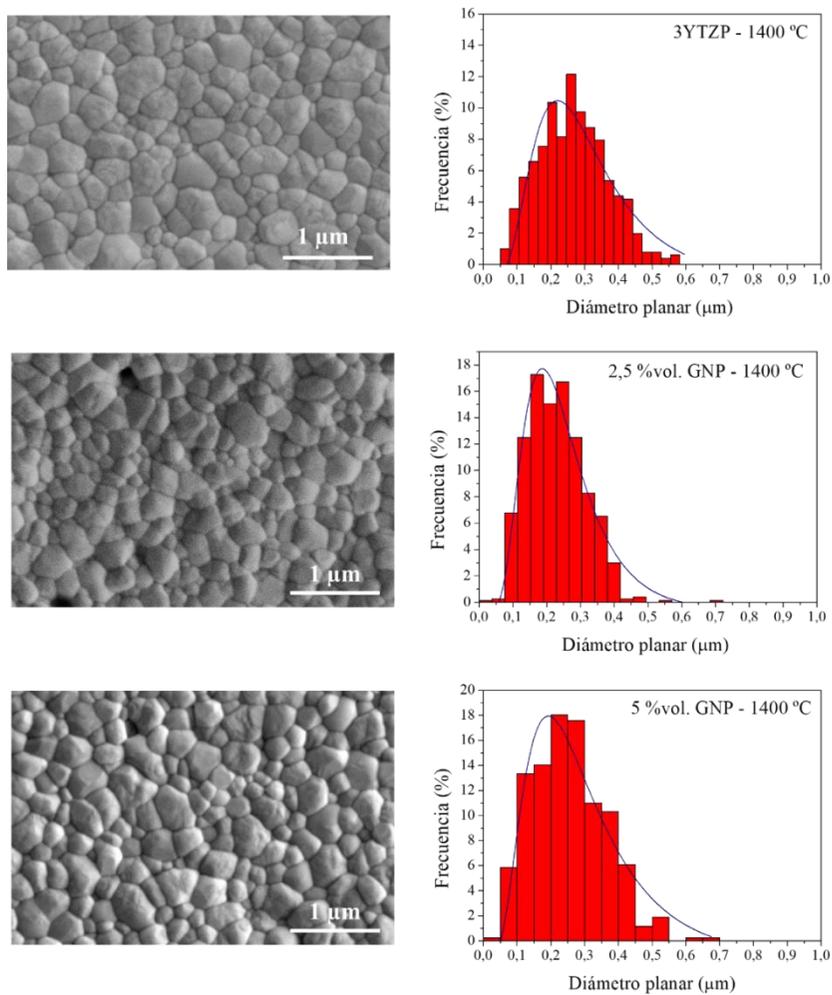
### **3.3.3 *Análisis de la morfología de los granos cerámicos***

Las Figura 3.6, Figura 3.7 y Figura 3.8 muestran las superficies pulidas y reveladas térmicamente de la matriz cerámica de los compuestos sinterizados. No se incluyen las muestras con 10 %vol. de GNP sinterizadas a 1400 y 1450 °C ya que, por su alta porosidad, no se pudieron preparar para su caracterización. Las imágenes se acompañan con los histogramas de la distribución de tamaño de grano obtenida junto a las curvas de ajuste log-normal. En la Tabla 3.5 se muestra el tamaño medio de grano ( $\bar{d}$ ) y su desviación estándar ( $\sigma_d$ ) calculados para cada compuesto a partir del ajuste. Se ha añadido también el factor de forma (F) obtenido en cada caso. En todos los compuestos, los granos cerámicos tienen tamaño submicrométrico con una distribución de tamaño homogénea y una morfología equiaxial con un factor de forma entre 0,71 – 0,75.

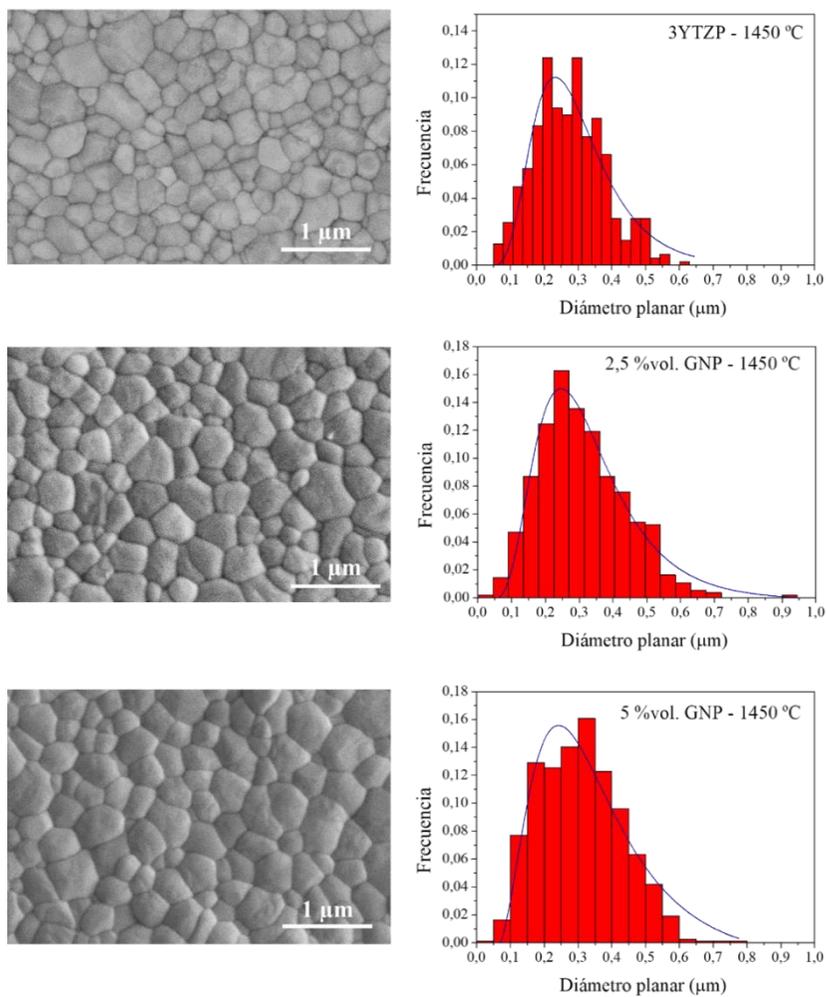
No se observa influencia del contenido de GNP sobre el tamaño de grano en los compuestos sinterizados a 1350 °C y 1400 °C. En cambio, en los compuestos sinterizados a 1450 °C existe un leve aumento. Sin embargo, este aumento no es significativo y se encuentra dentro de su desviación estándar.



**Figura 3.6.** Imágenes SEM de las superficies pulidas y reveladas y distribución de tamaño de grano de la circonita monolítica y los compuestos con 2,5, 5 y 10 %vol. de GNP sinterizados a 1350 °C.



**Figura 3.7.** Imágenes de las superficies pulidas y reveladas y distribución del tamaño de grano de la circona monolítica y los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de GNP sinterizados a 1400 °C.



**Figura 3.8.** Imágenes de las superficies pulidas y reveladas y distribución del tamaño de grano de la circona monolítica y los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de GNP sinterizados a 1450 °C.

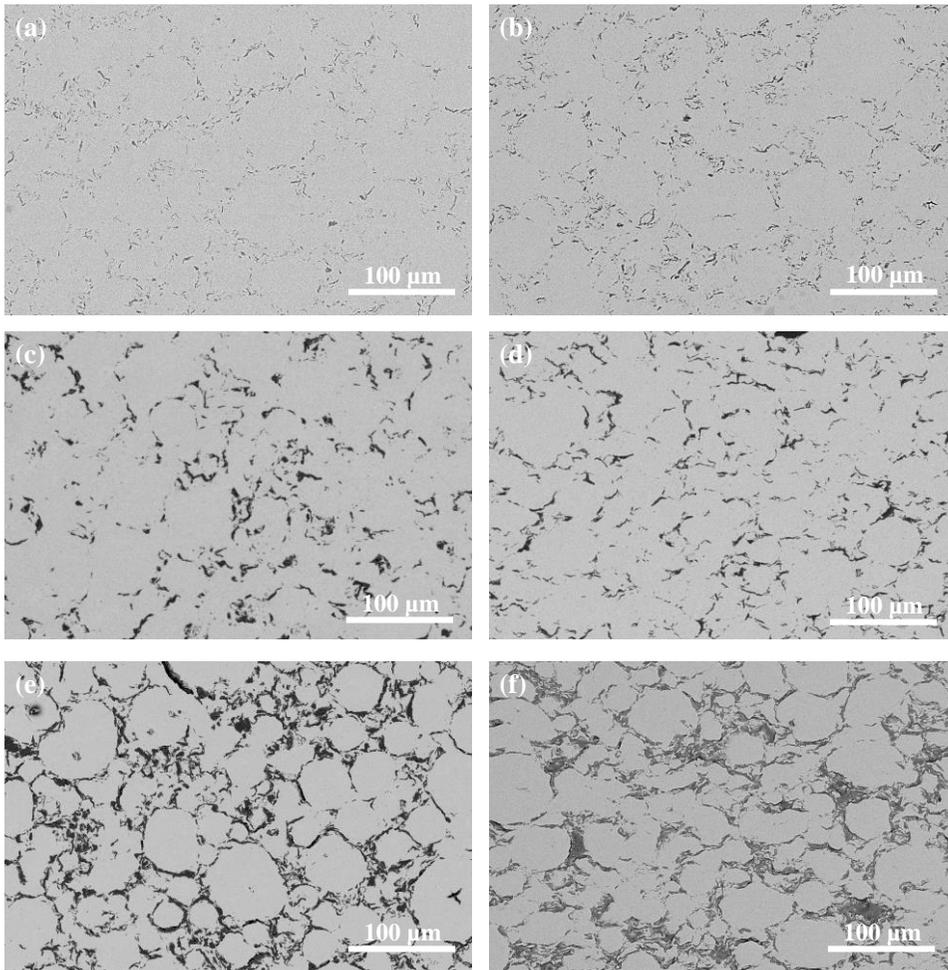
En cuanto a la influencia de la temperatura de sinterización en el tamaño de grano, mientras que el tamaño de grano de la circona monolítica solo sufre un aumento del 25 % al aumentar la temperatura de sinterización de 1350 °C a 1450 °C, en los compuestos con un 2,5 y un 5 % vol. de GNP el tamaño de grano aumenta casi un 50 % (Tabla 3.5). El tamaño de grano de los compuestos obtenidos en este trabajo es significativamente inferior al obtenido por otros autores en compuestos de 3YTZP con GO sinterizados también en horno convencional a la misma temperatura de sinterización [56].

**Tabla 3.5.** *Tamaño de grano medio y factor de forma de los compuestos sinterizados.*

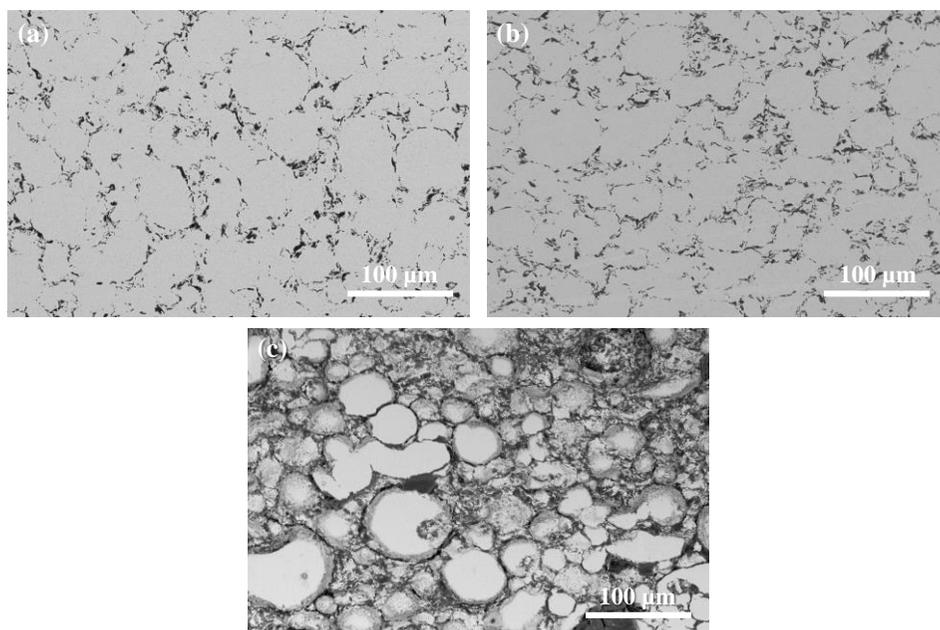
Muestra	$\bar{d} \pm \sigma_d$ ( $\mu\text{m}$ )	F
3YTZP_1350	$0.24 \pm 0.12$	$0.76 \pm 0.07$
2,5GNP_1350	$0.22 \pm 0.14$	$0.71 \pm 0.08$
5GNP_1350	$0.25 \pm 0.14$	$0.73 \pm 0.08$
10GNP_1350	$0.25 \pm 0.15$	$0.73 \pm 0.10$
3YTZP_1400	$0.31 \pm 0.16$	$0.74 \pm 0.06$
2,5GNP_1400	$0.25 \pm 0.12$	$0.75 \pm 0.08$
5GNP_1400	$0.31 \pm 0.19$	$0.71 \pm 0.10$
3YTZP_1450	$0.30 \pm 0.13$	$0.74 \pm 0.08$
2,5GNP_1450	$0.33 \pm 0.15$	$0.73 \pm 0.09$
5GNP_1450	$0.37 \pm 0.21$	$0.74 \pm 0.08$

### 3.3.4 Estudio de la distribución de las GNP en la matriz cerámica

A continuación, se muestran las micrografías BSE-SEM de las superficies pulidas de los compuestos sinterizados a 1350 y 1400 °C (Figura 3.9 y Figura 3.10). Independientemente de la temperatura de sinterización, la distribución de las GNP (fase oscura) en la matriz de 3YTZP (fase clara) es similar en todos los compuestos.



**Figura 3.9.** Micrografías BSE-SEM de los compuestos sinterizados a 1350 °C con un contenido de GNP del (a y b) 2,5 %vol., (c y d) 5 %vol. y (e y f) 10 %vol. Las imágenes se adquirieron en la cara superficial (a, c, e) y en la sección transversal (b, d, f).



**Figura 3.10.** Micrografías BSE-SEM de (a) la cara superficial y (b) la sección transversal del compuesto con 5 %vol de GNP sinterizado a 1400 °C. (c) Micrografía BSE-SEM de la sección transversal del compuesto con 10 %vol. de GNP sinterizado a 1400 °C.

Con objeto de analizar la posible anisotropía de los compuestos sinterizados se ha observado tanto la sección transversal de las muestras como la cara superficial, aunque se ha encontrado una distribución similar en ambas. Las GNP se distribuyen homogéneamente por toda la matriz cerámica formando grupos interconectados que rodean áreas o “islas” de 3YTZP. Estas islas despobladas de plaquetas tienen forma circular con diámetros comprendidos entre los 30 y los 60  $\mu\text{m}$  y son consecuencia de la formación de cúmulos de polvo cerámico sin GNP antes del proceso de sinterización. Como se puede ver en las imágenes, las GNP presentan orientaciones muy variadas de manera que son capaces de rodear las zonas circulares de cerámica. A medida que aumenta el contenido de GNP, aumentan las conexiones entre las nanoplaquetas y el contorno de las zonas cerámicas es mucho más acusado, como se puede observar en la Figura 3.9e y f correspondientes al compuesto 10GNP\_1350.

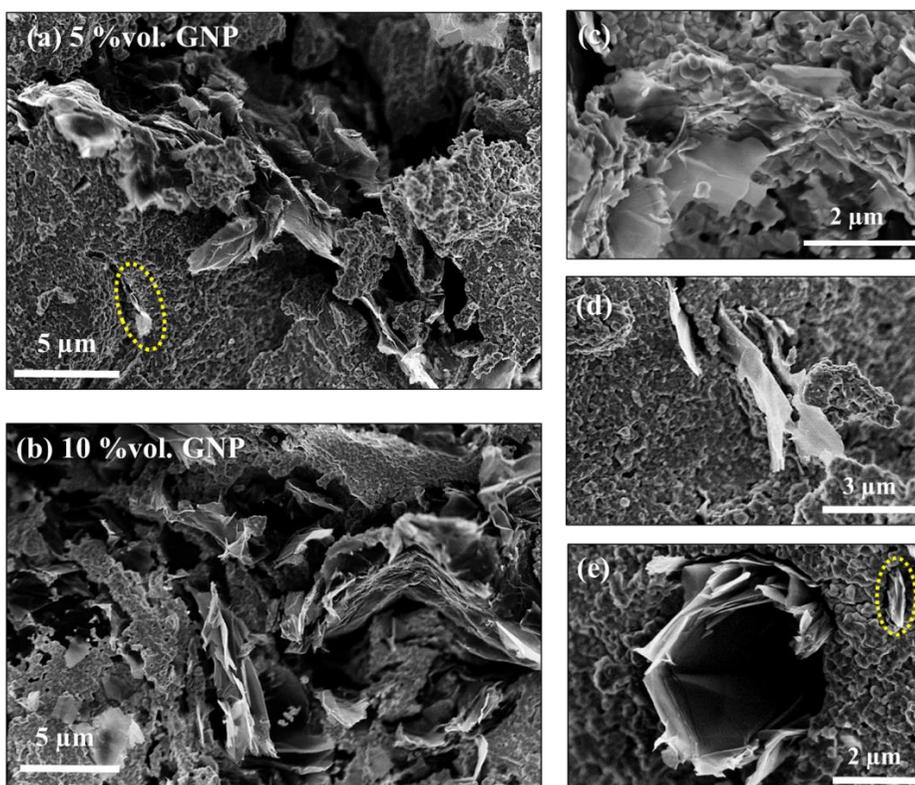
Cabe destacar que, debido a la pobre densificación de la muestra 10GNP\_1400, la resina para embutir se infiltraba por los poros del material imposibilitando la adecuada observación de la distribución de las GNP en estos compuestos (Figura 3.10c).

La distribución de las GNP en los materiales sinterizados en horno convencional de este trabajo es notablemente diferente a la que se ha observado en materiales compuestos con GBN fabricados mediante otras técnicas de sinterización como SPS o HP. Algunos de estos trabajos han reportado también la presencia de “islas cerámicas”, que tienen forma circular en las caras superficiales y forma ovalada en las secciones transversales [52], indicando así una remarcada anisotropía en los compuestos. Esto se debe a que estos procesos incluyen la aplicación de presión uniaxial durante la sinterización lo cual promueve la orientación preferente de las GNP con su plano basal *ab* dispuesto de forma perpendicular a la dirección de prensado. En los compuestos sinterizados en horno convencional en cambio, la presión uniaxial se aplica únicamente durante el compactado de los cuerpos en verde, por lo que ésta no es suficiente para provocar el alineamiento de las GNP en las superficies transversales.

Las micrografías de microscopía electrónica de barrido de alta resolución (HRSEM) de las superficies de fractura de los compuestos proporcionan un mejor nivel de detalle del tamaño y de la forma de las nanoestructuras. Aunque es posible distinguir algunas GNP aisladas y con dimensiones que coinciden con las especificadas por el proveedor ( $d \leq 5 \mu\text{m}$  y espesores de  $\sim 100 \text{ nm}$ ) (señaladas en la Figura 3.11a y e), la mayoría se encuentra formando grandes grupos de GNP solapados e interconectados (Figura 3.11a y b) y con diversas formas. Aparecen de canto como capas planas y rígidas (Figura 3.11d) o como láminas arrugadas y onduladas con los bordes plegados (Figura 3.11b).

Estos rasgos, junto con la formación de aglomerados de GNP interconectadas, contribuyen a la formación de huecos entre las superficies de las GNP adyacentes (Figura 3.11e) y entre la matriz cerámica y las GNP (zonas más oscuras en la Figura 3.11b). Dado que no se han encontrado claramente poros en la matriz, los huecos entre las intercaras GNP-matriz y la morfología de las GNP contribuyen a la generación de porosidad y, por tanto, podrían ser la principal causa de la disminución

de la densificación en los compuestos que se ha observado (Tabla 3.2) [46]. Esto explicaría que al aumentar el contenido de GNP, disminuya la densidad relativa de los compuestos ya que aumenta la generación de huecos.



**Figura 3.11.** Imágenes HRSEM de las superficies de fractura de los compuestos sinterizados a 1350 °C con (a) 5 %vol. de GNP, (b) 10 %vol. de GNP. (c,d,e) Rasgos de las GNP de los compuestos.

### 3.3.5 Evaluación de las propiedades eléctricas de los compuestos sinterizados

#### a) Conductividad eléctrica a temperatura ambiente

Se muestran a continuación los resultados de conductividad eléctrica a temperatura ambiente obtenida mediante espectroscopía de impedancia en las dos configuraciones descritas en la sección 3.1 del capítulo 2: dirección paralela ( $\sigma_{\parallel}$ ) y perpendicular ( $\sigma_{\perp}$ ) al eje de presión uniaxial.

**Tabla 3.6.** Conductividad eléctrica a temperatura ambiente y factor de anisotropía eléctrico de los compuestos.

Muestra	$\sigma_{\parallel}$ (S/m)	$\sigma_{\perp}$ (S/m)	$\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$
2,5GNP_1350	$(2,22 \pm 0,06) \times 10^{-8}$	$(1,69 \pm 0,07) \times 10^{-8}$	$0,76 \pm 0,05$
5GNP_1350	$6,66 \pm 0,18$	$25,2 \pm 1,0$	$3,78 \pm 0,25$
10GNP_1350	$112 \pm 3$	$177 \pm 7$	$1,58 \pm 0,10$
2,5GNP_1400	- <sup>a</sup>	$(3,99 \pm 0,16) \times 10^{-7}$	-
5GNP_1400	$11,9 \pm 0,3$	$43,8 \pm 1,6$	$3,69 \pm 0,23$
10GNP_1400	$84,5 \pm 2,4$	$169 \pm 6$	$2,00 \pm 0,12$

<sup>a</sup>Muestra no conductora

Para analizar, por un lado, el efecto del contenido de GNP y, por otro, el de la temperatura de sinterización sobre la conductividad eléctrica de las muestras, se compararán los compuestos con 2,5, 5 y 10 %vol. de GNP sinterizados a 1350 °C y 1400 °C. Los compuestos sinterizados a 1450 °C no se estudiaron debido a que en los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de GNP, el análisis Raman mostró que las nanoplaquetas se habían degradado durante la sinterización, y el compuesto con 10 %vol. de GNP no había densificado completamente. La Tabla 3.6 recoge los valores de conductividad eléctrica y factor de anisotropía obtenidos para estos compuestos.

- Límite de percolación

Los compuestos con el contenido más bajo de GNP (2,5 %vol.) presentan valores de conductividad muy bajos, que se asocian al comportamiento eléctrico de la circona tetragonal reducida. La 3YTZP monolítica es un aislante eléctrico a temperatura ambiente, sin embargo, puede presentar cierta conductividad eléctrica en función de su nivel de reducción [112]. Mientras que la circona reducida sinterizada en SPS a 1250 °C es aislante a temperatura ambiente, cuando se sinteriza a 1300 °C, su estado de reducción es notablemente superior de manera que existe un elevado número de electrones inyectados en su estructura que promueven su conductividad electrónica [112]. Los compuestos del presente estudio se han sinterizado a temperaturas  $\geq 1350$  °C, y el análisis de las fases cristalográficas ha mostrado que la circona está reducida, por lo que los valores de conductividad obtenidos para un 2,5 %vol. pueden deberse al estado de reducción de la misma, y no están relacionados con la presencia de las GNP.

Independientemente de la temperatura de sinterización, la incorporación de 5 %vol. de GNP provoca un aumento de la conductividad de varios órdenes de magnitud, indicando que se consigue una red de GNP percolada en estos compuestos. El límite de percolación eléctrica se define como el contenido crítico de fase conductora de grafeno para el que el compuesto resultante experimenta una transición de comportamiento aislante a conductor. Por tanto, se estima que, en los compuestos del presente estudio, el límite de percolación se encuentra entre el 2,5 y 5 %vol. de GNP.

La comparación de estos resultados con la literatura no es directa, ya que los estudios sobre las propiedades eléctricas de compuestos de cerámica con nanoestructuras de grafeno sinterizados en horno convencional son todavía bastante escasos. Sin embargo, podemos comparar el límite de percolación eléctrica encontrado con los valores publicados para compuestos sinterizados mediante SPS. En ellos, el límite de percolación eléctrica también se ha situado en torno al 2,5 %vol. de fase de grafeno [40,51] en compuestos con matriz de circona y en torno al 3 %vol. en compuestos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [71]. En compuestos de matriz de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , el valor del límite de percolación eléctrica varía según el tipo de GBN empleado: al añadir rGO

se ha situado por debajo del 4 % vol. [113], y al emplear GNP, entre el 7 y el 9 % vol. [36].

- Influencia de la temperatura de sinterización y del contenido de GNP en la conductividad eléctrica a temperatura ambiente

Al aumentar la temperatura de sinterización, la conductividad eléctrica de los compuestos se mantiene en el mismo orden de magnitud. Estos resultados están de acuerdo con el trabajo de Borrel [114] en el que se observaba que, en compuestos de  $ZrO_2$  con nanotubos de carbono sinterizados por SPS a diferentes temperaturas, la resistividad de las muestras no dependía de la temperatura de sinterización, sino únicamente de la composición de los compuestos.

En cuanto a la influencia del contenido de GNP se observa, como era esperado, que al aumentar la cantidad de grafeno, aumenta la conductividad de los compuestos. De esta manera, los mayores valores de conductividad eléctrica se obtienen en los compuestos con 10 % vol. de GNP pese a su baja densidad relativa. El valor más elevado es de 177 S/m y se obtiene en la dirección perpendicular al eje de presión aplicada para el compuesto sinterizado a 1350 °C.

Los valores de conductividad obtenidos por Markandan *et al.* en compuestos de circonita con GNP sinterizados en horno convencional son mucho mayores (280 S/m para 5,5 % vol. de GNP) [55] a los obtenidos en este trabajo. Sin embargo, en comparación con el resultado obtenido por Li *et al.* en compuestos de SiC (sinterizados también en horno convencional), con un contenido de grafeno mucho mayor (1,82 S/m para 13,75 % vol.) [106], los valores de conductividad obtenidos en el presente estudio son superiores. Esta variabilidad de resultados se puede atribuir a las diferencias en la distribución del GBN en la matriz cerámica.

Pese a la baja densidad relativa de los compuestos, los valores de conductividad eléctrica obtenidos se encuentran en el mismo orden de magnitud que los obtenidos en compuestos completamente densos sinterizados en SPS [52]. Los estudios de caracterización eléctrica de compuestos cerámicos con GBN sinterizados por SPS son algo más numerosos, aunque también existen diferencias significativas entre los valores de conductividad eléctrica publicados. Por ejemplo, Shin *et al.* consiguieron una conductividad eléctrica de 12000 S/m con un 4,1 % vol. de óxido de

grafeno reducido [51], mientras que Kwon *et al.* obtuvieron 98 S/m con un 8,25 % vol. de fase de grafeno [44]. En el reciente trabajo de Muñoz-Ferreiro *et al.* [52] se empleó la misma rutina de mezclado de polvos que la del presente trabajo, y se obtuvo una conductividad eléctrica de 239 S/m para el compuesto con un 10 % vol. de GNP, que es del mismo orden de magnitud que las obtenidas en los compuestos con el mismo contenido de GNP sinterizados en horno convencional en este trabajo.

- Anisotropía eléctrica

Independientemente del contenido de GNP y de la temperatura de sinterización, los valores de  $\sigma_{\perp}$  son mayores que los de  $\sigma_{\parallel}$  en todos los casos (Tabla 3.6). Esto se debe principalmente a la anisotropía eléctrica intrínseca de los materiales basados en grafeno. El grafeno, en sí mismo, no tiene eje *c* perpendicular a su plano basal *ab*, pero las GNP, como estructuras multicapas se asemejan al grafito y su conductividad eléctrica en el plano *ab* es mayor que en el eje *c* [74]. Por tanto, el hecho de encontrar en todos los compuestos una conductividad eléctrica mayor en la dirección perpendicular al eje de presión uniaxial, revela que existe una ligera orientación preferencial de las GNP que no se había percibido durante la observación de la microestructura. Esto puede deberse a que la aplicación de la presión uniaxial durante el compactado de los cuerpos en verde provoca la orientación de las nanoestructuras con el plano *ab* en la dirección perpendicular al eje de compresión.

Tanto para los compuestos con un 5 % vol. como en aquellos con un 10 % vol. de GNP, el factor de anisotropía eléctrica es independiente de la temperatura de sinterización. Así, en los compuestos 5GNP\_1350 y 5GNP\_1400, los factores de anisotropía eléctrica son 3,78 y 3,69, respectivamente. Y en los compuestos 10GNP\_1350 y 10GNP\_1400, son 1,58 y 2,00. Esta disminución del factor de anisotropía con el contenido en grafeno se debe a la mejora de la red de GNP interconectadas en ambas direcciones. Como se había observado en las micrografías BSE-SEM, las GNP se encuentran en su mayoría orientadas al azar formando una red percolada isotrópicamente rodeando las zonas de cerámica aislantes.

Los valores del factor de anisotropía de los compuestos con 5 % vol. de GNP son similares a los que se obtienen en compuestos con el mismo contenido en grafeno y preparados también con sonda de ultrasonidos, pero sinterizados en SPS

( $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} = 3,36$ ) [76]. Sin embargo, en los compuestos con un 10 % vol. los resultados son muy diferentes a los publicados para muestras sinterizadas en SPS, donde, al aumentar el contenido de GNP, la conductividad eléctrica aumenta preferentemente en la dirección perpendicular y permanece casi inalterable en la paralela. En esos casos, el factor de anisotropía eléctrica es alto ( $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel} = 6,84 \pm 0,11$ ) [52] ya que la red de GNP está mejor percolada en la configuración perpendicular por el alineamiento de las GNP en esa dirección.

### *b) Conductividad eléctrica en función de la temperatura*

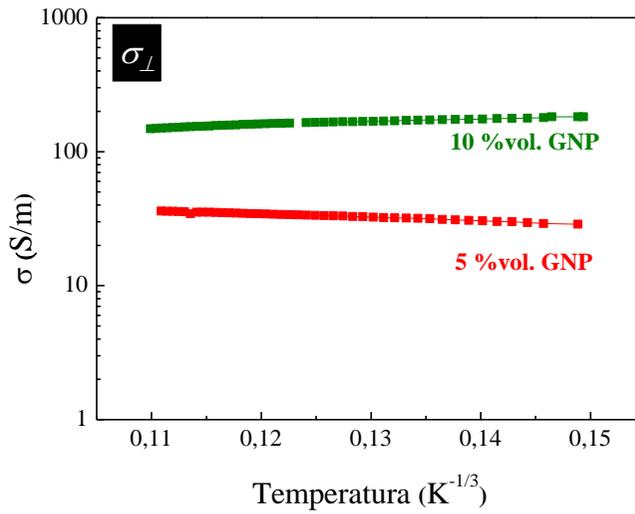
El análisis de la conductividad eléctrica adquirida en función de la temperatura de los compuestos 5GNP\_1350 y 10 GNP\_1350 ha permitido comprender los mecanismos de conducción que tienen lugar en estos compuestos. Los datos adquiridos según el protocolo descrito en la sección 2.3.3 del capítulo 2 se han representado en función de  $T^{-1/3}$  según el modelo de salto de rango variable (2D-VRH, del inglés *two-dimensional variable-range hopping*), que describe el transporte de carga asistido térmicamente a través de regiones desordenadas [115,116] y que ha sido propuesto previamente por otros autores para describir los mecanismos de conductividad que tienen lugar en compuestos con grafeno [36,37,76].

Para comprender este modelo es necesario conocer las propiedades de transporte eléctrico del grafeno y de los materiales basados en grafeno. En el grafeno “suspendido” y en el situado sobre un sustrato se ha observado un comportamiento de tipo metálico [117], similar al del grafito pirolítico altamente ordenado, en el que la resistividad aumenta con la temperatura [118,119]. Sin embargo, cuando existen defectos en el material de grafeno, el tipo de conducción cambia hacia un comportamiento de tipo semiconductor en el que la conductividad aumenta con la temperatura [116]. En estos casos, el comportamiento eléctrico se explica según el modelo 2D-VRH considerando que los GBN son estructuras donde las regiones desordenadas (o con defectos) están comprendidas entre caminos de conducción sin defectos de tipo metálico [117]. En los materiales basados en grafeno, como las GNP, los efectos por la presencia de defectos son similares. Es decir, en GBN libres de defectos, la corriente fluye por el plano principal *ab* de las láminas siguiendo un comportamiento metálico, mientras que en el eje *c*, el transporte de carga es

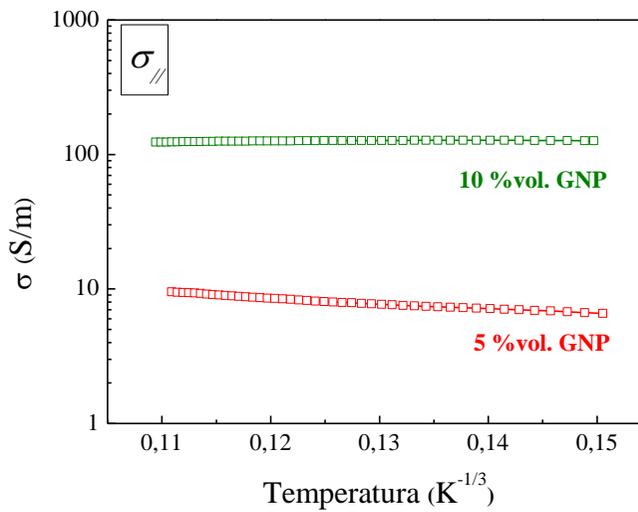
insignificante. Al introducir defectos en este tipo de estructuras, el transporte en el eje c comienza a ser significativo haciendo que el material se comporte como un semiconductor con una resistividad que depende de la temperatura [120]. Asumiendo que el comportamiento eléctrico de las GNP distribuidas dentro de la matriz cerámica es similar al de un material de grafeno con defectos, en la bibliografía se ha empleado este modelo para describir el transporte eléctrico en compuestos cerámicos con GBN [36,37,76].

En el compuesto con 5 %vol. de GNP, tanto en la dirección perpendicular como en la paralela, la conductividad eléctrica aumenta con la temperatura (Figura 3.12 y Figura 3.13). Es decir,  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) > 0$ . Esto corresponde a un comportamiento de tipo semiconductor que puede describirse adecuadamente por el mecanismo 2D-VHR de portadores de carga. En la microestructura de este compuesto (Figura 3.9c y d), se observa que no todas las GNP están completamente interconectadas y existen regiones de cerámica que actúan como defectos. Esto es, dado que el valor de la conductividad eléctrica de la cerámica es despreciable frente al de las GNP, las zonas de cerámica actúan como obstáculos en la red de caminos conductores de grafeno. El aumento de temperatura favorece la superación de esas zonas aislantes mediante el salto de los portadores de carga entre las GNP. Un comportamiento similar se ha observado en estudios previos de 3YTZP con 5 %vol. de GNP preparadas por SPS [76].

El compuesto con un 10 %vol. de GNP presenta distintos comportamientos según la orientación. En la dirección perpendicular, la conductividad disminuye al aumentar la temperatura (Figura 3.12). Es decir,  $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right) < 0$ . Esto significa que no es posible explicar el comportamiento del compuesto en esta orientación con el modelo 2D-VRH, sino que manifiesta un comportamiento de tipo metálico en el que transporte de carga se produce a lo largo de los planos principales de las nanoplaquetas. Como se observa en la microestructura (Figura 3.9f), las GNP se encuentran conectadas entre sí formando una red completamente percolada. Este tipo de comportamiento también se ha observado en compuestos de 3YTZP con un 10 %vol de GNP sinterizados por SPS [76].



**Figura 3.12.** Conductividad eléctrica en función de la temperatura en la dirección perpendicular al eje de presión de los compuestos con 5 y 10 %vol. de GNP sinterizados a 1350 °C.



**Figura 3.13.** Conductividad eléctrica en función de la temperatura en la dirección paralela al eje de presión de los compuestos con 5 y 10 %vol. de GNP sinterizados a 1350 °C.

En la dirección paralela, la conductividad  $\sigma_{\parallel}$  permanece estable con la temperatura (Figura 3.13). Esto se debe a que las conexiones de GNP rodean completamente las islas cerámicas aislantes también en la dirección paralela al eje de la muestra (Figura 3.9e), de manera que no es necesario activar el mecanismo de salto, sino que los portadores de carga fluyen directamente por los planos basales de las GNP orientadas también en esa dirección. Se sugiere, por tanto, que lo que tiene lugar en estos compuestos es una transición hacia un comportamiento de tipo metálico. En los compuestos sinterizados por SPS, el comportamiento en la configuración paralela suele ser de tipo semiconductor porque las muestras son altamente anisótropas y las zonas de cerámica actúan como barreras que deben ser superadas por los transportadores de carga [76].

### ***3.3.6 Evaluación de las propiedades mecánicas de los compuestos sinterizados***

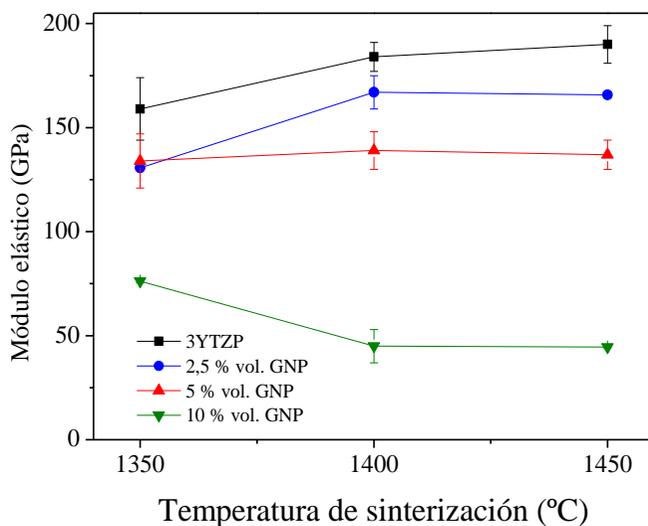
#### ***a) Módulo de elasticidad***

En la Figura 3.14 se muestra el módulo de Young de los compuestos en función del contenido de GNP y la temperatura de sinterización.

El valor del módulo de elasticidad de la 3YTZP monolítica obtenido es ~160 GPa cuando se sinteriza a 1350 °C y aumenta sistemáticamente hasta ~190 GPa al aumentar la temperatura de sinterización a 1450 °C. Los valores obtenidos en este trabajo son ligeramente menores que los publicados en la literatura, donde el módulo elástico de la 3YTZP monolítica se ha situado alrededor de los 200 GPa [114,121,122]. Dado que la existencia de porosidad influye significativamente en el módulo de elasticidad [121], estos resultados pueden deberse a que las muestras de este estudio no han alcanzado la densificación total como consecuencia de la forma y el apilamiento de las GNP, como ya se ha mencionado.

Todos los compuestos presentan un módulo elástico inferior al de la circona monolítica, el cual disminuye al aumentar el contenido de GNP. En cuanto a la evolución del módulo de Young con la temperatura de sinterización, ésta es distinta según el contenido de GNP. Mientras que para el 2,5 % vol., E experimenta un ligero

aumento al aumentar la temperatura de sinterización (para 1350 °C, el valor obtenido es ~130 GPa y para 1400 °C y 1450 °C aumenta hasta ~166 GPa), para el 5 %vol. se mantiene invariable (entre 134 y 139 GPa) y para el 10 %vol. disminuye considerablemente (~76 GPa a ~44 GPa ). Estos resultados están directamente relacionados con la densificación de los compuestos. Así, para los compuestos con 2,5 %vol. de GNP, el aumento de E se debe al aumento de la densidad de los compuestos al aumentar la temperatura de sinterización, y el valor de E más bajo (~44 GPa) se da para el compuesto con 10 %vol. de GNP sinterizado a 1450 °C, el cual es el compuesto que presenta la menor densidad. Este valor, así como el obtenido al sinterizar el compuesto a 1350 °C (~76 GPa), son notablemente inferiores a los obtenidos en compuestos sinterizados por SPS para el mismo contenido de GNP.



**Figura 3.14.** Módulo elástico de los compuestos en función del contenido de GNP y la temperatura de sinterización.

La disminución del módulo de elasticidad de estos compuestos con el aumento del contenido de GNP se ha observado previamente en diversos estudios [34,47,123] y se atribuye principalmente al efecto de añadir una fase más elástica (GNP) a una matriz rígida (3YTZP) [124]. Sin embargo, al igual que se observaba en las muestras

de 3YTZP monolíticas, la densidad de los compuestos también influye sobre el módulo de elasticidad. Se observa que la evolución de E con el contenido de GNP y la temperatura de sinterización sigue una tendencia similar a la que se observaba en la densificación de los compuestos (Figura 3.1). Si bien el efecto de porosidad sobre el módulo de Young en materiales cerámicos es un tema generalmente conocido y estudiado tanto teórica como experimentalmente [121,125,126], también se ha observado en materiales compuestos de cerámica con nanoestructuras con grafeno, asociándolo a la porosidad generada alrededor de las láminas de grafeno, la forma de los poros y la existencia de aglomerados [47,72,127].

### **3.4 Conclusiones**

El estudio de materiales compuestos de matriz de 3YTZP con GNP sinterizados en horno convencional ha puesto de manifiesto que:

La técnica convencional de sinterización sin presión es adecuada para fabricar materiales compuestos de 3YTZP con GNP con conductividades eléctricas similares a las del mismo tipo de compuestos preparados por técnicas más complejas asistidas por presión (~200 S/m).

La densidad de los compuestos disminuye significativamente con el contenido de GNP. El aumento de la temperatura de sinterización mejora levemente la densificación de la circona monolítica y de los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de GNP. Sin embargo, al incorporar un 10 %vol. de GNP la densidad disminuye drásticamente, incluso al aumentar la temperatura de sinterización. La disminución de las densidades absoluta y relativa de los compuestos se debe principalmente a la porosidad generada entre las intercaras de las GNP con la matriz cerámica y entre ellas mismas debido a su morfología.

En todos los compuestos la fase principal de la matriz de circona es la tetragonal reducida. Sin embargo, para altos contenidos de GNP se genera una fase de ZrC debida a la reacción entre la 3YTZP y la fase de grafeno durante la sinterización.

Las GNP se distribuyen homogéneamente por toda la matriz cerámica de manera isótropa y mantienen su estructura grafitica, a excepción de cuando la sinterización de los compuestos se realiza a 1450 °C, ya que las altas temperaturas provocan la degradación parcial de las nanoplaquetas.

El límite de percolación eléctrica se sitúa entre el 2,5 y el 5 %vol. de GNP. Mientras que los compuestos con 5 %vol. de GNP presentan anisotropía eléctrica, los compuestos con 10 %vol. de GNP muestran un comportamiento eléctrico isótropo. En cuanto a la variación de la conductividad con la temperatura, el compuesto con 10 %vol. de GNP exhibe un comportamiento de tipo metálico y el compuesto con 5 %vol. de GNP de tipo semiconductor.

**Capítulo 4.**  
OPTIMIZACIÓN DE LA TÉCNICA  
DE HOMOGENEIZACIÓN EN LA  
OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE  
3YTZP CON GNP



## **4.1 Introducción**

En este capítulo, se han abordado cuatro rutas diferentes de homogeneización para preparar polvos de 3YTZP con un mismo contenido de GNP con el objetivo de evaluar sus efectos sobre el tamaño y la distribución de las GNP en la matriz cerámica, así como sobre la microestructura, la conductividad eléctrica a temperatura ambiente, la dureza y el módulo elástico de los compuestos sinterizados por SPS. Se ha seleccionado un contenido de GNP alto (10 % vol.), ya que al aumentar la cantidad de fase de grafeno aumenta la tendencia a la formación de aglomerados y se dificulta su homogeneización en la matriz cerámica.

## **4.2 Preparación de los compuestos de 3YTZP con 10 %vol. de GNP**

Las cuatro rutinas de procesado de polvos empleadas en este estudio, cuyas condiciones se resumen en la Tabla 4.1, han consistido en:

- **Agitación por ultrasonidos:** La técnica de agitación por ultrasonidos corresponde a la misma ruta de procesado de polvos empleada previamente para la preparación de los compuestos sinterizados en horno convencional y la descripción del protocolo seguido se detalla en la sección 1.2.1 del capítulo 2.
- **Agitación por ultrasonidos y molienda en húmedo:** consiste en la dispersión en primer lugar de las GNP y el polvo cerámico de 3YTZP en isopropanol con sonda de ultrasonidos. Después, la suspensión se homogeneiza en un molino planetario de bolas en isopropanol con una velocidad de 350 r.p.m. durante 4 h.
- **Agitación por ultrasonidos y molienda en seco:** los polvos de GNP y 3YTZP se dispersan en isopropanol con sonda de ultrasonidos y se secan en un evaporador rotatorio. Los polvos se someten entonces a una molienda en seco en un molino planetario de bolas a 350 r.p.m. durante 4 h.
- **Molienda en seco:** consiste en la homogeneización de los polvos de GNP y 3YTZP en el molino planetario de bolas en seco a 350 r.p.m. y durante 4 h.

**Tabla 4.1.** Resumen de las rutinas de homogeneización de polvos empleadas para la preparación de los compuestos de este estudio.

<b>Técnica de homogeneización</b>	<b>Sonda de ultrasonidos</b>	<b>Molino planetario de bolas</b>
Ultrasonidos (AU)	Sí. En isopropanol.	No
Ultrasonidos y molienda en húmedo (AU-MH)	Sí. En isopropanol.	Sí. En húmedo a 350 rpm, 4 h
Ultrasonidos y molienda en seco (AU-MS)	Sí. En isopropanol.	Sí. En seco a 350 rpm, 4 h
Molienda en seco (MS)	No	Sí. En seco a 350 rpm, 4 h

### 4.3 Caracterización de los compuestos

#### 4.3.1 Evaluación del tamaño y el estado estructural de las GNP en los polvos de los compuestos

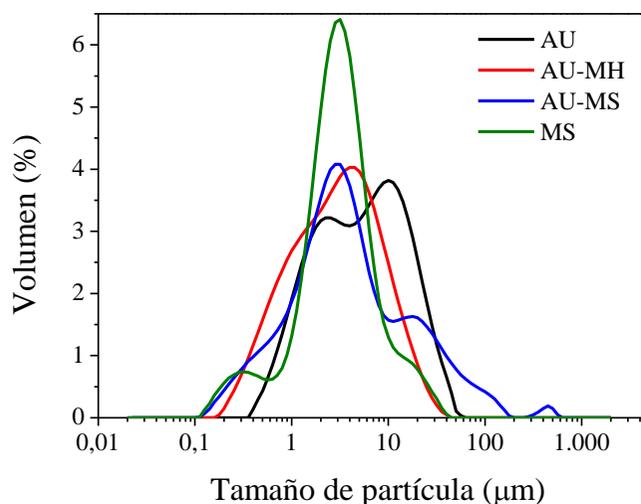
Antes de la sinterización de los compuestos se estudiaron aspectos como el contenido real de GNP, el tamaño de partícula y el estado estructural de las GNP tras cada uno de los procesos de homogeneización. En la Tabla 4.2 se recoge el contenido real de GNP presente en los polvos obtenido a partir del microanálisis elemental de C. Independientemente de la rutina de procesado empleada, se observa que existen leves diferencias entre el contenido real y el nominal de GNP en los polvos. Estas diferencias no son significativas y se atribuyen a pequeñas pérdidas de la fase de GNP durante el procesado.

El efecto de la técnica de homogeneización sobre el tamaño de las GNP se estudió mediante granulometría láser y se muestra en la Figura 4.1. Se observa un notable efecto de la ruta de procesado sobre la distribución de tamaño de las nanoestructuras. En los polvos preparados únicamente mediante agitación por ultrasonidos y en aquellos en los que se incorpora la molienda en húmedo se observan distribuciones de tamaño bimodales. En los polvos preparados con ultrasonidos los dos máximos se sitúan en  $\sim 2$  y  $10 \mu\text{m}$ , indicando este último un

mayor porcentaje en volumen de partículas con un tamaño superior al especificado por el proveedor ( $d_{\text{planar}} \leq 5 \mu\text{m}$ ). Esto está relacionado con la presencia de aglomerados de GNP. Al incorporar la molienda en húmedo a la ruta de homogeneización, los dos máximos están desplazados a valores de tamaño de partícula menores (en  $\sim 1$  y  $4 \mu\text{m}$ ) indicando que la molienda favorece la fragmentación de los aglomerados.

**Tabla 4.2.** Contenido real de GNP en los polvos obtenido por microanálisis elemental de carbono.

<b>Técnica de homogeneización</b>	<b>Contenido real de GNP (%vol.)</b>
Ultrasonidos	$8,96 \pm 0,06$
Ultrasonidos y molienda en húmedo	$8,93 \pm 0,06$
Ultrasonidos y molienda en seco	$9,39 \pm 0,09$
Molienda en seco	$9,18 \pm 0,16$



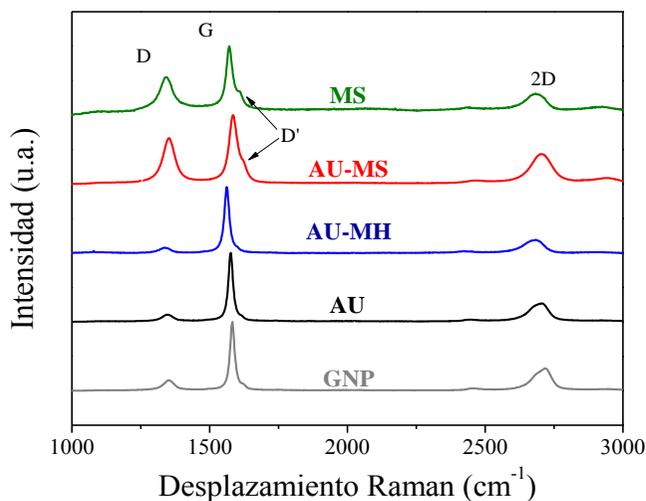
**Figura 4.1.** Distribución del tamaño de partícula de los compuestos de 3YTZP con GNP tras las diferentes rutinas de homogeneización.

Cuando la molienda se lleva a cabo en seco, ya sea con previa aplicación de agitación por ultrasonidos como sin ella, se observa que este efecto es mucho más destacado. En las distribuciones de tamaño de partícula de estos dos tipos de polvos se observa un pico principal a  $\sim 3 \mu\text{m}$  acompañado de dos más pequeños a  $\sim 0,3 \mu\text{m}$  y  $\sim 20 \mu\text{m}$ . Esto revela que casi todas las partículas tienen un tamaño  $\leq 3 \mu\text{m}$ . Además, en los polvos preparados únicamente mediante molienda en seco se observa que los picos a  $0,3$  y  $3 \mu\text{m}$  son más estrechos y con un mayor porcentaje en volumen de este tipo de partículas. Es decir, para esta suspensión de polvos, casi todas las partículas tienen un tamaño menor a  $3 \mu\text{m}$ , y cierta cantidad de ellas además son más pequeñas de  $0,3 \mu\text{m}$ . Estos resultados indican que la homogeneización de las mezclas de polvos de 3YTZP/GNP en seco en un molino planetario de bolas no solo rompe los aglomerados de GNP, sino que también promueve la fragmentación de las nanoestructuras, de acuerdo con estudios publicados [11,45].

La integridad estructural de las GNP tras cada ruta de homogeneización se evaluó mediante espectroscopía Raman. La Figura 4.2 muestra los espectros Raman adquiridos en los polvos de los compuestos. Éstos confirman la conservación de las GNP tras la aplicación de las diferentes técnicas de procesamiento de polvos, ya que en todos ellos se observan claramente las bandas D ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ), G ( $\sim 1585 \text{ cm}^{-1}$ ) y 2D ( $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$ ) características de las GNP.

La intensidad y forma de las bandas de los polvos preparados por agitación por ultrasonidos con y sin molienda en húmedo son similares a las de las GNP de partida. Sin embargo, en los polvos preparados usando el molino planetario en seco, se observa un aumento significativo de la intensidad de la banda D y la aparición de la banda D' como un hombro a la derecha de la banda G. Estas bandas están asociadas a la presencia de desorden estructural y, como se ha visto en el capítulo anterior, la ratio  $I_D/I_G$  es el indicativo principal de la existencia de defectos en los materiales grafiticos. Sin embargo, esta ratio se puede relacionar también con el tamaño de las nanoestructuras de grafeno. A partir de mapas Raman de las GNP, Román-Manso *et al.* [37] observaron que la mayor parte de los defectos que activan la banda D se concentran en los bordes de las GNP, lo cual estaba además de acuerdo con los efectos de borde detectados por espectroscopía Raman en grafeno monocapa [128]. Esto se debe a que los bordes actúan como zonas donde se rompe la simetría de la estructura del grafeno [89]. Por tanto, nanoestructuras más pequeñas presentan

una mayor cantidad de bordes expuestos a la luz del láser, los cuales actúan como defectos en la red y contribuyen al aumento de la intensidad de la banda D. En la Tabla 4.3 se muestran las ratios  $I_D/I_G$  obtenidas para los cuatro polvos preparados. La ausencia de cambios significativos en la ratio de los polvos preparados por agitación por ultrasonidos y con molienda en húmedo respecto a la de las GNP de partida ( $I_D/I_G \sim 0,13$ ) revela que estas dos técnicas de homogeneización no modifican ni la estructura ni el tamaño de las GNP. Sin embargo, el aumento de la ratio  $I_D/I_G$  en los polvos preparados mediante las dos rutinas que involucran la molienda en seco, indica un cambio estructural considerable en las GNP. Dado que por granulometría láser se había observado una reducción del tamaño de las nanoestructuras al aplicar la molienda en seco (Figura 4.1), el aumento de la intensidad de la banda D observado se puede asociar con la detección de una mayor cantidad de defectos de borde a causa de las menores dimensiones de las GNP en estos compuestos.



**Figura 4.2.** Espectros Raman de los polvos de los compuestos preparados por las diferentes rutinas de homogeneización y de las GNP de partida.

**Tabla 4.3.** Ratios  $I_D/I_G$  de los polvos preparados por las diferentes rutas de homogeneización.

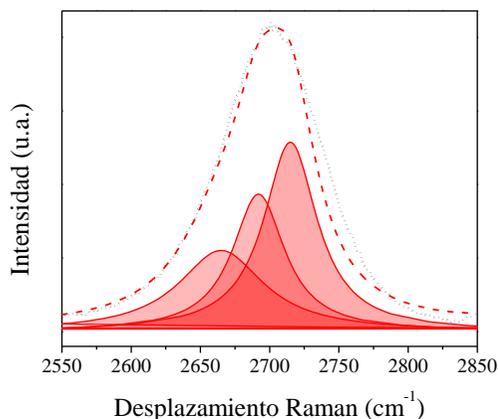
Técnica de homogeneización	$I_D/I_G$	$I_{D'}/I_G$
Ultrasonidos	$0,11 \pm 0,09$	- <sup>a</sup>
Ultrasonidos y molienda en húmedo	$0,11 \pm 0,09$	- <sup>a</sup>
Ultrasonidos y molienda en seco	$0,61 \pm 0,06$	$0,145 \pm 0,021$
Molienda en seco	$0,44 \pm 0,10$	$0,12 \pm 0,04$

<sup>a</sup>No se detectó la banda D'.

La aparición de la banda D' a  $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  en los polvos preparados con molienda en seco confirma la presencia de defectos en los bordes de las GNP. Esta está relacionada a su vez con el estado estructural de la superficie de las capas de grafeno [87], por lo que la aparición de esta banda con ratios  $I_{D'}/I_G \sim 0,12 - 0,14$  apunta a un proceso de exfoliación que resulta en un menor espesor de las GNP tras la molienda.

El análisis de la región de segundo orden de los espectros Raman revela que en los polvos preparados con ultrasonidos y molienda en húmedo, la banda 2D tiene una forma muy similar a la del grafito o las nanoplaquetas con más de 10 capas. Sin embargo, en los polvos preparados con molienda en seco, la forma de la banda 2D se vuelve más simétrica. La forma de esta banda se ha asociado en la bibliografía con el apilamiento de las láminas de grafeno [89,92], y se ha sugerido que su ajuste con tres funciones de Lorentz revelaría que el material de grafeno presenta menos de 10 capas. En un trabajo reciente [124] se ha realizado este tipo de ajuste en compuestos de 3YTZP con 1 y 5 %vol. de GNP procesados también con molienda en seco (Figura 4.3), concluyendo que la aplicación de la molienda en estas condiciones ha modificado el apilamiento de las capas de grafeno de las GNP y que estas pueden presentar menos de 10 capas. Esto, junto con el aumento de los defectos en los

bordes y en la superficie de las GNP (aumento en la intensidad de las bandas D y D') [92], apoya la idea de que la aplicación de la molienda en seco ha provocado la exfoliación de las nanoplaquetas.



**Figura 4.3.** Deconvolución de la banda 2D de las GNP en los polvos preparados con molienda en seco [124].

### **4.3.2 Densificación de los compuestos y evaluación de las fases cristalográficas**

Tras la sinterización por SPS de los polvos preparados por las cuatro rutas de homogeneización, se han obtenido compuestos con densidades relativas similares o incluso mayores (Tabla 4.4) a las densidades publicadas de compuestos de circonita estabilizada con itria con menores contenidos de GNP, cuyos polvos se prepararon también mediante molienda de bolas de alta energía [44,129,130]. Esto pone de manifiesto que las condiciones empleadas en este trabajo son adecuadas para la obtención de compuestos altamente densificados. Estos autores indicaron una reducción en la densidad al aumentar el contenido de GNP, así como densidades relativas máximas del 96 % para compuestos de  $ZrO_2/3$  % en peso de GNP [44] y del 98 % para 3YTZP/1,5 % en peso de GNP y 5YSZ/2 % vol. de GNP [129,130].

Sin embargo, cabe mencionar que el compuesto sinterizado a partir de los polvos preparados únicamente con molienda en seco, presenta una densidad relativa inferior a la del resto de los compuestos.

**Tabla 4.4.** Contenido real de GNP y densidades absoluta y relativa de los compuestos sinterizados tras cada ruta de homogeneización.

Ruta de homogeneización	Contenido real de GNP (% vol.)	$\rho$ absoluta ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho$ relativa (%)
Ultrasonidos	$8,96 \pm 0,06$	$5,69 \pm 0,16$	$99,65 \pm 0,20$
Ultrasonidos y molienda en húmedo	$8,93 \pm 0,06$	$5,61 \pm 0,06$	$98,4 \pm 1,1$
Ultrasonidos y molienda en seco	$9,39 \pm 0,09$	$5,59 \pm 0,3$	$98,3 \pm 0,5$
Molienda en seco	$9,18 \pm 0,16$	$5,47 \pm 0,06$	$95,9 \pm 1,3$

En la Figura 4.4 se muestran los patrones de difracción de los compuestos sinterizados. En todos ellos, la fase principal es la fase tetragonal de la circona reducida ( $\text{ZrO}_{1,95}$ , JCPDS 01-081-1544). La reducción de la fase tetragonal de la circona es consecuencia de la atmósfera altamente reductora en la que se encuentran los polvos durante la sinterización en SPS, ya que estos se encuentran dentro de un molde de grafito y el proceso tiene lugar en vacío. En los difractogramas se observan además dos picos a  $2\theta = 28,2$  y  $31,4^\circ$ , los cuales, según la ficha JCPDS 01-078-1807, indican la presencia de una pequeña contribución de fase monoclinica. Algunos autores han asociado la transformación de la fase tetragonal a monoclinica con la incorporación de la segunda fase de grafeno [40,131]. Por último, cabe destacar que el pico principal del grafito ( $2\theta = 26,6^\circ$ ) aparece únicamente en los compuestos preparados por ultrasonidos y molienda en húmedo. La estructura multicapa de las GNP se asemeja a la del grafito, por lo que la ausencia del pico del grafito en los otros dos compuestos sugiere que la aplicación de la molienda en seco provoca la exfoliación de las GNP, es decir, disminuye su espesor limitando su detección por esta técnica.

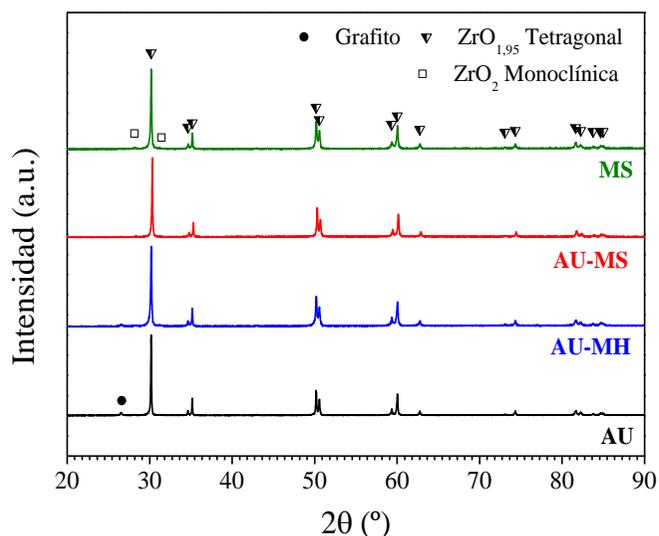


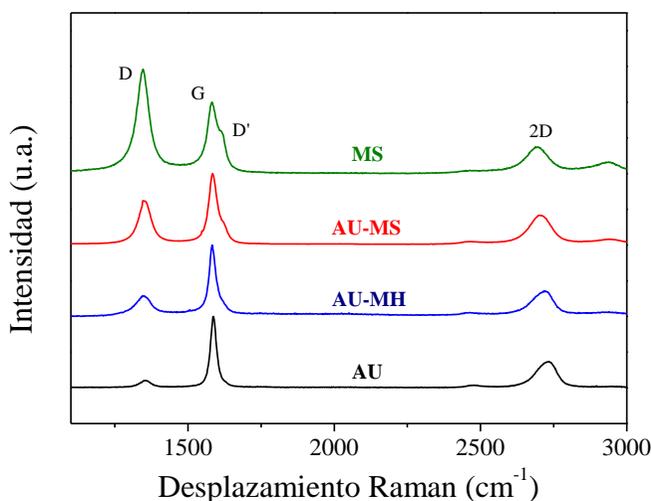
Figura 4.4. Diagramas de rayos X de los compuestos sinterizados.

### 4.3.3 Evaluación del estado estructural de las GNP en los compuestos sinterizados

Al igual que con los polvos de los compuestos, la integridad estructural de las GNP tras el proceso de sinterización a alta temperatura se evaluó mediante espectroscopía Raman. Los espectros obtenidos en la superficie de fractura de los compuestos sinterizados están representados en la Figura 4.5. Éstos muestran de nuevo las bandas D, G y 2D características de las GNP, confirmando la prevalencia de las GNP tras la sinterización.

Las ratios  $I_D/I_G$  y  $I_{D'}/I_G$  (Tabla 4.5) obtenidas para los compuestos preparados con molienda en seco con y sin ultrasonidos, confirman que existe una diferencia considerable entre estos dos compuestos. Mientras que para el compuesto AU-MS, las ratios son similares a las de los polvos, las del compuesto MS aumentan cuando se sinterizan. Como se apuntaba durante la evaluación del estado estructural de las GNP en los polvos de los compuestos (sección 4.3. del presente capítulo), este hecho puede estar relacionado con una mayor reducción de la dimensión planar de las GNP tras la molienda en seco. En este sentido, la presencia de GNP más pequeñas y

homogéneamente distribuidas por la matriz cerámica, y, por tanto, con una mayor exposición de bordes de GNP en la superficie a fractura, explicaría el aumento en la intensidad de la banda D que se observa. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de que esto pueda estar relacionado a su vez con la existencia de un mayor número de defectos estructurales en las GNP tras la sinterización.



**Figura 4.5.** Espectros Raman de los compuestos de 3YTZP con GNP sinterizados a partir de los polvos preparados por las diferentes rutinas de homogeneización.

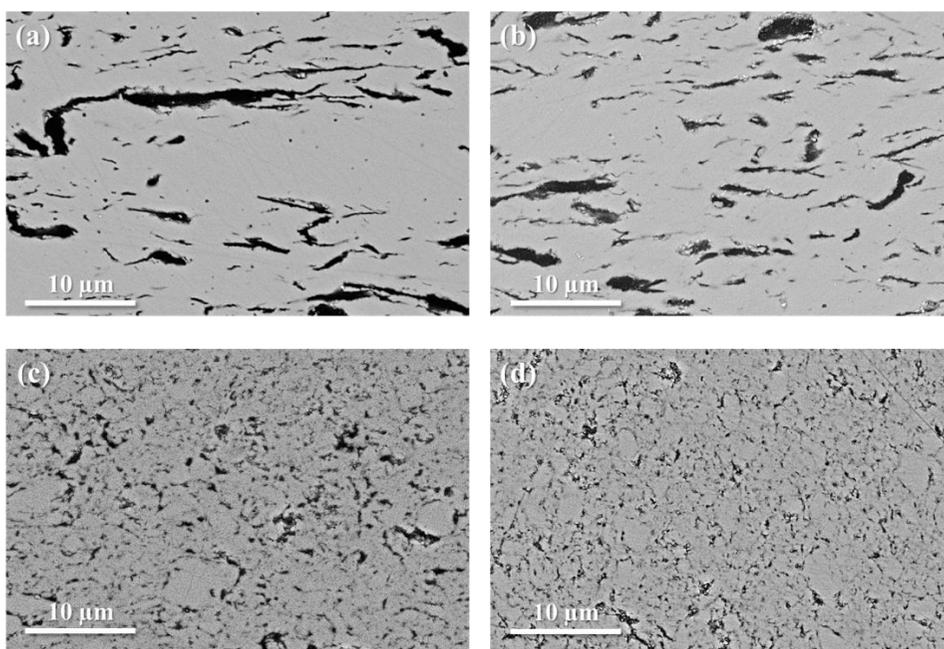
**Tabla 4.5.** Ratios  $I_D/I_G$  y  $I_{D'}/I_G$  de los compuestos sinterizados a partir de los polvos preparados por las diferentes rutinas de homogeneización.

Técnica de homogeneización	$I_D/I_G$	$I_{D'}/I_G$
Ultrasonidos	$0,10 \pm 0,05$	- <sup>a</sup>
Ultrasonidos y molienda en húmedo	$0,29 \pm 0,11$	- <sup>a</sup>
Ultrasonidos y molienda en seco	$0,62 \pm 0,09$	$0,144 \pm 0,018$
Molienda en seco	$1,46 \pm 0,05$	$0,39 \pm 0,03$

<sup>a</sup>No se detectó la banda D'.

#### **4.3.4 Evaluación de la morfología de las GNP y su distribución en la matriz cerámica**

Para estudiar la distribución de las GNP en la matriz cerámica tras cada una de las rutas de procesado, se han analizado las imágenes BSE-SEM de las secciones transversales pulidas de los cuatro tipos de compuestos (Figura 4.6). En los compuestos AU y AU-MH, las GNP están alineadas preferencialmente con su plano basal *ab* dispuesto perpendicularmente al eje de compresión del SPS. Esta orientación de las nanoestructuras se ha observado también en varios estudios previos [36,39–41] y está relacionada con la aplicación de presión uniaxial durante la sinterización y con la elevada relación de aspecto y rigidez de las GNP. En estos compuestos, además, se observan también amplias regiones de cerámica libres de GNP con tamaños entre 2 y 10  $\mu\text{m}$ , que se deben a la formación de cúmulos de polvo cerámico antes de la sinterización.



**Figura 4.6.** Micrografías BSE-SEM de las secciones transversales de los compuestos preparados por las diferentes rutas de procesado de polvos: (a) AU, (b) AU-MH, (c) AU-MS y (d) MS.

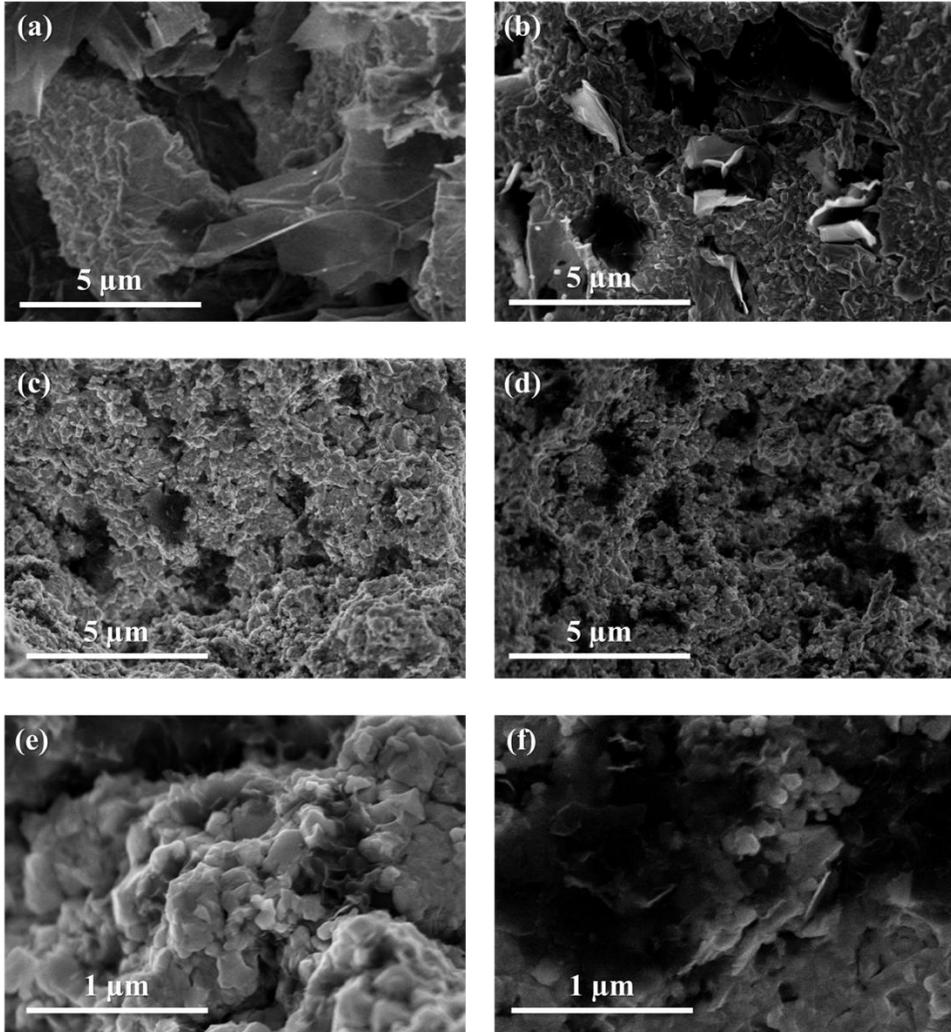
Al aplicar la molienda en seco (compuestos AU-MS y MS), la distribución de las GNP es notablemente diferente a la observada en los compuestos AU y AU-MH (Figura 4.6c y d). Las GNP tienen menor tamaño y, pese a haber aplicado la misma presión uniaxial durante la sinterización de los compuestos, no exhiben ninguna alineación preferencial. Además, la distribución en estos compuestos es más homogénea ya que las zonas de cerámica libres de GNP que se observan son de menor tamaño.

**Tabla 4.6.** Parámetros morfológicos de las GNP para cada compuesto sinterizado.

Ruta de homogeneización	D ± s.d. (µm)	d ± s.d. (µm)	D <sub>max</sub> (µm)	R.A. ± s.d.
Ultrasonidos	2,3 ± 2,0	0,6 ± 0,4	16,5	3,7 ± 2,5
Ultrasonidos y molienda en húmedo	1,5 ± 1,5	0,35 ± 0,21	12,1	4,3 ± 2,7
Ultrasonidos y molienda en seco	0,32 ± 0,30	0,16 ± 0,09	2,6	2,0 ± 1,0
Molienda en seco	0,39 ± 0,22	0,18 ± 2,2	1,6	2,2 ± 0,8

La Tabla 4.6 muestra los parámetros morfológicos de las GNP de todos los compuestos sinterizados. Tanto el diámetro medio mayor (D) como el espesor (d) se reducen considerablemente cuando la aplicación de la molienda se realiza en seco, lo cual confirma que esta técnica provoca tanto la fragmentación como la exfoliación de las GNP. Además, la confirmación de la reducción del espesor de las GNP en los compuestos preparados con molienda en seco explica el hecho de no haber detectado el pico principal de grafito en los difractogramas de rayos X de estos compuestos (Figura 4.4). El uso del molino planetario de bolas en seco también modifica la relación de aspecto (R.A.) de las nanoestructuras, variando de una R.A. ~ 4 en los compuestos preparados con ultrasonidos y con molienda en húmedo a una R.A. ~ 2 para los compuestos preparados con molienda en seco. Cabe mencionar que, aunque las dimensiones medias D y d de las GNP en estos dos compuestos son similares, el diámetro máximo observado (D<sub>max</sub>) es mucho menor para el compuesto preparado

únicamente con molienda en seco. Esto indica que la molienda en seco es la más efectiva en cuanto a la reducción de las dimensiones de las GNP.



**Figura 4.7.** *Imágenes de HRSEM de las superficies de fractura de los compuestos preparados por las diferentes rutas de procesamiento de polvos: (a) AU, (b) AU-MH, (c y e) AU-MS y (d y f) MS.*

En las imágenes de la superficie de fractura de estos compuestos se pueden observar las diferencias existentes en el tamaño, la forma y la distribución de las GNP tras cada una de las rutas de procesamiento de polvos seguidas. En el compuesto preparado solo con sonda de ultrasonidos, las dimensiones de las GNP son

considerablemente mayores que las de los granos cerámicos (Figura 4.7a). En los compuestos preparados con molino (Figura 4.7b-f) se aprecia claramente la reducción de tamaño de las GNP, especialmente cuando este se aplica en seco. En ese caso, las GNP presentan un tamaño tan pequeño que aparecen en la misma escala que los granos cerámicos, por lo que es necesario ir a más aumentos en el microscopio para poder distinguirlos adecuadamente (Figura 4.7e y f). La morfología de las GNP también es diferente cuando la ruta de procesado incluye la agitación por ultrasonidos. En los tres compuestos en los que se ha aplicado, la superficie de las GNP es ondulada y rugosa, como consecuencia de la energía aplicada por la sonda de ultrasonidos. Por el contrario, en el compuesto en el que únicamente se ha aplicado la molienda en seco, las GNP son mayoritariamente planas (señaladas con flechas en la Figura 4.7f).

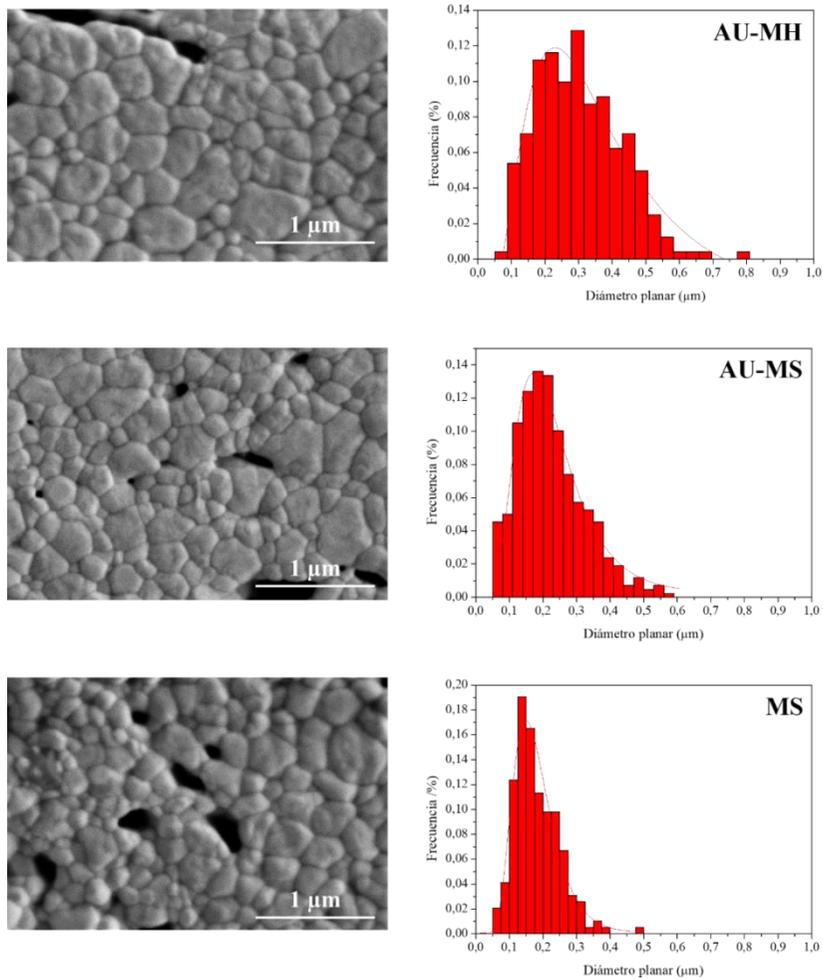
#### 4.3.5 *Análisis de la morfología de los granos cerámicos*

La Figura 4.8 muestra las superficies pulidas y reveladas térmicamente de la matriz cerámica de los compuestos sinterizados tras las rutas de homogeneización. Las imágenes se acompañan con los histogramas de la distribución de tamaño de grano. El tamaño medio de grano ( $\bar{d}$ ) y su desviación estándar obtenidos a partir del ajuste log-normal, así como el factor de forma (F) de los granos se muestran en la Tabla 4.7.

*Tabla 4.7. Tamaño de grano medio y factor de forma de los compuestos sinterizados.*

Ruta de homogeneización	$\bar{d} \pm \sigma_d$ ( $\mu\text{m}$ )	F
Ultrasonidos	$0,25 \pm 0,11^a$	$0,72 \pm 0,07^a$
Ultrasonidos y molienda en húmedo	$0,30 \pm 0,12$	$0,75 \pm 0,08$
Ultrasonidos y molienda en seco	$0,22 \pm 0,10$	$0,75 \pm 0,07$
Molienda en seco	$0,18 \pm 0,07$	$0,72 \pm 0,09$

<sup>a</sup> De la referencia [40].



**Figura 4.8.** Imágenes SEM de las superficies pulidas y reveladas y distribución de tamaño de grano de los compuestos sinterizados tras cada rutina de homogeneización.

El factor de forma de los granos cerámicos de todos los compuestos es independiente de la rutina de homogeneización empleada e indica que los granos son equiaxiales. En los compuestos preparados con molienda en seco se observa un efecto de refinamiento de grano respecto de la 3YTZP monolítica ( $\bar{d} = 0,29 \pm 0,02 \mu\text{m}$ ) [40] provocado por la incorporación de las GNP. La reducción del tamaño de grano se ha asociado en la literatura con la distribución de los GBN alrededor de los

granos cerámicos, ya que actúan como barreras de difusión y limitan su crecimiento [42,44,58,113,132]. Para mayores contenidos, existe una mayor cantidad de GBN rodeando los granos y, por tanto, inhibiendo su crecimiento. En este capítulo, no existen diferencias considerables en el contenido de GNP de los compuestos, por lo que el notable refinamiento de grano en el compuesto preparado únicamente con molienda en seco se debe a que las GNP están mejor distribuidas alrededor de los granos cerámicos. De hecho, cabe destacar que la distribución de tamaño más estrecha se obtiene también para el compuesto MS ( $\sigma_d = 0,07 \mu\text{m}$ ) lo cual confirma la mejor distribución de la fase de grafeno en la matriz cerámica de este compuesto. Aunque el contenido de GNP sea el mismo en los compuestos, las nanoestructuras del compuesto preparado con molienda en seco se han fracturado y exfoliado, por lo que hay una mayor cantidad de ellas en los bordes de grano inhibiendo su crecimiento.

#### 4.3.6 Evaluación de las propiedades eléctricas de los compuestos sinterizados

La Tabla 4.8 muestra las conductividades eléctricas de los cuatro compuestos evaluadas a temperatura ambiente en las direcciones paralela ( $\sigma_{||}$ ) y perpendicular ( $\sigma_{\perp}$ ) al eje de presión durante la sinterización.

**Tabla 4.8.** Conductividad eléctrica a temperatura ambiente y factor de anisotropía eléctrica de los compuestos.

Ruta de homogeneización	$\sigma_{  }$ ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )	$\sigma_{\perp}$ ( $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ )	$\sigma_{\perp}/\sigma_{  }$
Ultrasonidos	$16,57 \pm 0,11^*$	$113,3 \pm 1,1^*$	$6,83 \pm 0,11$
Ultrasonidos y molienda en húmedo	$6,07 \pm 0,14$	$78,6 \pm 0,5$	$12,9 \pm 0,4$
Ultrasonidos y molienda en seco	$125,0 \pm 0,9$	$127,1 \pm 0,9$	$1,017 \pm 0,015$
Molienda en seco	$406 \pm 3$	$471 \pm 5$	$1,160 \pm 0,021$

\*Datos tomados de Ref. [76].

Los dos compuestos preparados utilizando la molienda en seco muestran conductividades notablemente mayores a las de los compuestos preparados con sonda de ultrasonidos y molienda en húmedo. Esto se debe a que la aplicación de la molienda en seco reduce drásticamente las dimensiones laterales de las GNP, mejorando su distribución en la matriz cerámica, como se observaba en las imágenes BSE-SEM (Figura 4.6) y, por tanto, la percolación de la red de GNP. El hecho de que el compuesto preparado únicamente con molienda en seco presente una mayor conductividad eléctrica que el que la combina con ultrasonidos revela que las GNP no se han dañado significativamente durante la molienda en seco, tal y como se podría sospechar por la intensa banda D en los espectros Raman de este compuesto (Figura 4.5). Por tanto, se confirma que la elevada ratio  $I_D/I_G$  en este compuesto es consecuencia de las GNP con menor dimensión lateral tras la molienda en seco.

Los compuestos preparados con molienda en seco, además, no presentan anisotropía eléctrica. Este resultado está relacionado asimismo con las observaciones de microscopía electrónica en las que se apreciaba la falta de alineación preferencial de las GNP en estos compuestos. Por el contrario, los compuestos AU y AU-MH son altamente anisótropos eléctricamente y presentan una mayor conductividad eléctrica en la dirección perpendicular al eje de compresión durante el proceso SPS ( $\sigma_{\perp} > \sigma_{\parallel}$ ). En este caso, las micrografías BSE-SEM mostraban una clara orientación de las GNP en esta dirección, por lo que los factores responsables de la anisotropía eléctrica en estos compuestos son dos: la anisotropía eléctrica intrínseca del grafeno y de los materiales basados en grafeno (la conductividad en el plano  $ab$  es mayor que en el eje  $c$ ) combinada con la anisotropía microestructural consecuencia de la alineación de las GNP.

La existencia de anisotropía eléctrica es un aspecto característico de los materiales compuestos de matriz cerámica con nanoestructuras basadas en grafeno sinterizados mediante SPS [36,37,40,76]. Sin embargo, este estudio pone de manifiesto que la preparación de los polvos de los compuestos mediante molienda en seco permite, para un mismo contenido de GNP, mejorar la conductividad eléctrica no solo en la dirección perpendicular de los compuestos, sino en ambas direcciones.

### 4.3.7 Evaluación de las propiedades mecánicas de los compuestos sinterizados

#### a) Módulo de elasticidad

Los valores del módulo de elasticidad de los cuatro compuestos sinterizados se muestran en la Tabla 4.9. Se observa la disminución del módulo elástico respecto al de la circona monolítica ( $\sim 200$  GPa [114,121,122]) con la incorporación de las GNP. A pesar de que el módulo de Young de una única lámina de grafeno es  $\sim 0,5 - 1,0$  TPa [13], el de las GNP es considerablemente inferior disminuyendo hasta un orden de magnitud en GBN de más de cuatro capas [133]. Por ello, el descenso del módulo elástico de los compuestos de este estudio respecto al de la circona se debe principalmente a la incorporación de una fase más elástica a la matriz cerámica [41]. Los valores más bajos se han obtenido para los compuestos preparados con molienda en seco debido al mayor grado de exfoliación y a la mayor reducción del tamaño lateral de las GNP en estos compuestos. Estos resultados están de acuerdo con el trabajo de Seiner *et al.* [134], quienes encontraron que un mayor grado de exfoliación del GBN daba lugar a una mayor disminución del módulo elástico en los compuestos cerámicos. Conviene mencionar también que la porosidad del compuesto preparado únicamente con molino seco (Tabla 4.4), también contribuye a la disminución del módulo de Young de este material.

**Tabla 4.9.** Módulo de elasticidad y dureza Vickers de los compuestos sinterizados.

<b>Ruta de homogeneización</b>	<b>E (GPa)</b>	<b>H<sub>sup</sub> (GPa)</b>	<b>H<sub>trans</sub> (GPa)</b>	<b>H<sub>media</sub> (GPa)</b>
Ultrasonidos	170 ± 9	7,7 ± 1,4 <sup>a</sup>	8,5 ± 0,8 <sup>a</sup>	8,1 ± 1,4
Ultrasonidos y molienda en húmedo	158 ± 9	9,5 ± 1,3	10,4 ± 0,7	9,9 ± 1,3
Ultrasonidos y molienda en seco	140 ± 14	7,4 ± 1,4	7,9 ± 0,6	7,7 ± 1,4
Molienda en seco	150 ± 8	9,4 ± 0,9	9,4 ± 0,9	9,4 ± 0,9

<sup>a</sup>De la referencia [40].

*b) Dureza*

Para analizar la influencia de la rutina de procesado de polvos en la dureza de los compuestos, se evaluó esta propiedad a partir de indentaciones Vickers en las secciones superficial ( $H_{sup}$ ) y transversal ( $H_{trans}$ ) de los compuestos. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.9 e indican un descenso en la dureza de los compuestos (de entre un 30 y un 45 %) respecto de la 3YTZP monolítica preparada en las mismas condiciones ( $H_{3YTZP} = 13,9 \pm 0,5$  GPa) [40]. La dureza de nanoestructuras de grafeno multicapa sinterizadas en SPS es  $\sim 1$  GPa [135], por lo que la disminución de la dureza en los compuestos de este trabajo es consecuencia principalmente de la incorporación de la fase grafeno, que es diez veces más blanda que la matriz cerámica. A su vez, otro factor que afecta a la dureza de este tipo de compuestos es la presencia de GBN situados entre los granos cerámicos lo cual favorece el deslizamiento de fronteras de grano y, por tanto, la deformación plástica del material [43]. Asimismo, diversos estudios han encontrado que la dureza de los compuestos de matriz cerámica con GBN disminuye a medida que se aumenta el contenido de grafeno [62,72].

Dado que el contenido en GNP (Tabla 4.2) es similar en todos los compuestos, las diferencias encontradas en la dureza de estos se deben principalmente a la rutina de procesado seguida y su efecto en la microestructura. Los resultados obtenidos en las dos orientaciones revelan una sutil anisotropía en los compuestos preparados con ultrasonidos y con la combinación de ultrasonidos y molienda en húmedo, frente al comportamiento isótropo de los compuestos preparados con molienda en seco.

Este comportamiento está relacionado con las propiedades intrínsecas de las GNP así como con su orientación en la matriz cerámica. De acuerdo con la literatura, el trabajo necesario para realizar una indentación en la dirección ortogonal de las GNP es mucho mayor que el necesario para la misma deformación en la superficie de las GNP [136]. En la sección transversal de los compuestos AU y AU-MH, las GNP se encuentran mayoritariamente de canto (Figura 4.6), por lo que el mayor valor de dureza en esa superficie se debe a la mayor rigidez a flexión de las nanoestructuras. En la cara superficial, en cambio, los mecanismos de deformación requieren menor energía. En este caso, las GNP se encuentran orientadas con su plano principal perpendicular a la dirección de aplicación de la carga de manera que las tensiones de

cizalladura que aparecen durante la indentación provocan la delaminación y el desprendimiento de las láminas de grafeno [43,136].

La desviación estándar es un indicador de la homogeneidad de la distribución de las GNP en la matriz cerámica. La menor desviación obtenida para el compuesto preparado con molienda en seco da cuenta a su vez de la mejor distribución de las GNP en el mismo. Por el contrario, en los compuestos preparados con sonda de ultrasonidos, existen zonas de cerámica de mayor tamaño libres de GNP (y superiores a la de las huellas provocadas por el indentador) que provocan una mayor dispersión de resultados.

#### 4.4 Conclusiones

El estudio de compuestos altamente densificados de 3YTZP con 10 %vol. de GNP sinterizados por SPS a partir de polvos preparados por cuatro técnicas de homogeneización diferentes ha puesto de manifiesto que:

La homogeneización de los polvos con ultrasonidos o con molienda de alta energía en húmedo ha dado lugar a compuestos con GNP orientadas preferencialmente en la dirección perpendicular al eje de compresión del SPS. Esto ha resultado en una notable anisotropía eléctrica. La conductividad eléctrica en estos materiales es mayor en la dirección donde las GNP alineadas presentan su plano *ab*. La dureza en estos compuestos es a su vez levemente superior en la superficie transversal de las muestras donde las GNP se encuentran de canto.

La aplicación de la molienda de alta energía en seco, con y sin ultrasonidos, ha provocado la fragmentación y exfoliación de las GNP. Estas nanoplaquetas exfoliadas se adaptan con mayor facilidad a los bordes de los granos, lo que resulta en una distribución muy homogénea por toda la matriz cerámica y sin alineamiento preferencial. Esta distribución ha dado lugar a materiales sin anisotropía estructural ni mecánica, con un menor tamaño de grano y una mejorada e isotropa conductividad eléctrica.

El compuesto con el mejor comportamiento en términos de conductividad eléctrica es el preparado mediante molienda en seco. Esto es consecuencia de las reducidas dimensiones de las nanoplaquetas exfoliadas en este material y su

excelente distribución a través de toda la matriz cerámica. Gracias a ello se ha obtenido un material con una red de GNP más percolada y, por tanto, con una conductividad eléctrica que es cuatro veces superior que la del resto de compuestos estudiados (470 S/m).



**Capítulo 5.**  
ESTUDIO DE COMPUESTOS  
DE 3YTZP CON ÓXIDO DE  
GRAFENO REDUCIDO



## 5.1 Introducción

Además de las GNP utilizadas en los capítulos 3 y 4, otro de los nanomateriales basados en grafeno más empleados como segunda fase en la fabricación de compuestos cerámicos es el óxido de grafeno (GO). Aunque algunas de sus propiedades difieren de las del grafeno (el GO es aislante eléctricamente), tiene la particularidad de que al someterlo a tratamientos térmicos o químicos es posible obtener óxido de grafeno reducido (rGO), cuya estructura es semejante a la del grafeno (se transforma en un material conductor). Esto es muy interesante de cara a la fabricación de materiales compuestos cerámicos ya que se ha demostrado que durante la sinterización por SPS es posible reducir *in-situ* el GO [59,113,137,138] convirtiéndolo en rGO.

Con el objetivo de establecer la técnica más adecuada para obtener compuestos con una conductividad eléctrica optimizada, en este capítulo se han comparado dos rutinas de procesado de polvos de compuestos de 3YTZP con contenidos entre 1 y 10 %vol. de GO. Los compuestos se han sinterizado mediante SPS con el propósito de lograr la reducción *in-situ* del óxido de grafeno. La restauración de la estructura del grafeno tras el tratamiento térmico de sinterización se ha analizado minuciosamente mediante espectroscopía Raman y el efecto del contenido de rGO en las propiedades mecánicas y eléctricas de los compuestos sinterizados se ha analizado y relacionado con su microestructura.

## 5.2 Preparación de los compuestos de 3YTZP con óxido de grafeno reducido

Una de las rutas empleadas en el procesado de los polvos de los compuestos de 3YTZP con GO fue el método coloidal, cuyo protocolo y fundamento se detallan en el capítulo 2 (sección 1.2.3). La segunda ruta de procesado de polvos consistió en la combinación de agitación por ultrasonidos de una suspensión del polvo en etanol y de molienda de alta energía en el mismo medio. Para evitar la degradación del GO, más susceptible al daño que las GNP por su menor número de capas, las condiciones empleadas en el proceso de molienda fueron más suaves que las empleadas en el capítulo 4. La dispersión por ultrasonidos se llevó a cabo en etanol, tras lo cual la

suspensión se homogeneizó en el molino planetario de bolas a 250 r.p.m. durante 15 min. Finalmente, todos los polvos se consolidaron mediante SPS según las condiciones descritas en el capítulo 2.

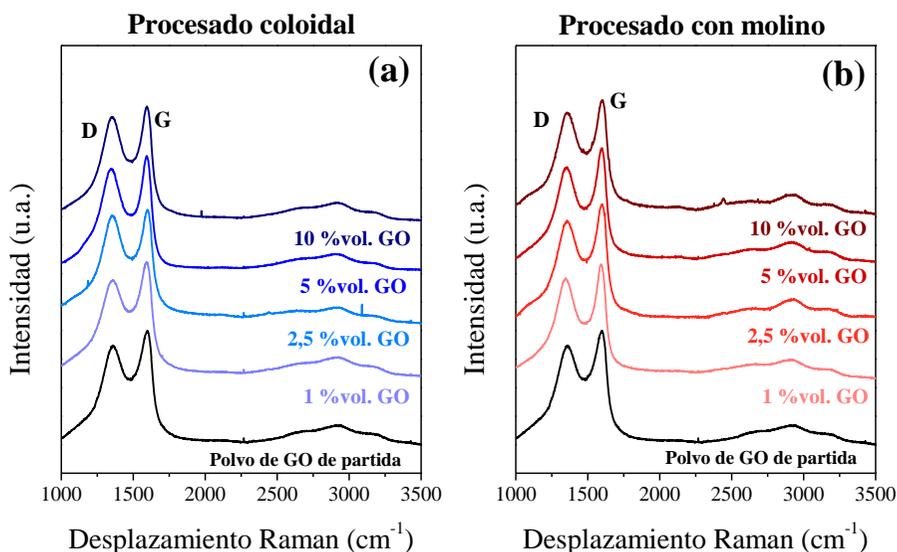
### 5.3 Caracterización de los compuestos

#### 5.3.1 Evaluación del grado de reducción del GO en los compuestos sinterizados

Para la evaluación del grado de reducción del GO tras el proceso de sinterización, se ha empleado la técnica de espectroscopía Raman. En primer lugar, se han analizado los espectros Raman del polvo de partida de GO y de los polvos de compuesto preparados por ambas rutinas. Éstos se muestran en la Figura 5.1. Como se puede observar, los espectros de los polvos de compuesto son análogos al del polvo de GO. En ellos, se distinguen claramente las bandas D y G, localizadas a  $\sim 1350$  y  $\sim 1585$   $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, y un grupo de bandas incipientes centrado a  $\sim 2900$   $\text{cm}^{-1}$ . Además de estas bandas los espectros contienen otros rasgos que en la bibliografía han sido relacionados con la presencia de defectos. En la región de primer orden ( $1000$ - $2000$   $\text{cm}^{-1}$ ), se observa un pico solapado con la parte izquierda de la banda D (a menos de  $1200$   $\text{cm}^{-1}$ ) y un amplio hombro entre las bandas D y G (a  $\sim 1500$   $\text{cm}^{-1}$ ). Estas formas corresponden, respectivamente, a las bandas D\* y D'' presentes en los materiales gráficos con defectos [95]. Además, el pico G que se observa es en realidad una banda G aparente ( $G_{\text{ap}}$ ) formada por la contribución de intensidades del pico G real y el pico D', relacionado también con la presencia de defectos [95]. El relieve observado en la región de segundo orden de los espectros ( $2250$ - $3500$   $\text{cm}^{-1}$ ) se debe a la presencia de cuatro bandas ( $G^*$ ,  $2D$ ,  $D+D'$  y  $2D''$ ), características también de los materiales gráficos [89,93].

Como ya se ha expuesto en los anteriores capítulos de esta tesis, el pico D es considerado como la banda principal de desorden en los materiales gráficos, y, por tanto, las relaciones de intensidades  $I_D/I_G$  con valores elevados se relacionan generalmente con la presencia de defectos en la red del grafeno. El cálculo de la ratio  $I_D/I_G$  a partir de las alturas de las bandas y sin considerar la contribución de las bandas D\*, D'' y D' sigue siendo habitual en trabajos con GO, rGO o con otros tipos de GBN, de manera que algunos de los valores de  $I_D/I_G$  que se pueden encontrar en la literatura no reflejan la verdadera ratio de intensidades de estos materiales [97]. En

general, cuando las bandas D y G están perfectamente definidas y afiladas, debido a que la intensidad de las bandas D\*, D'' y D' es muy leve o incluso inexistente, es posible emplear las alturas de los picos como una buena aproximación de su intensidad. Sin embargo, cuando estos son más anchos y están solapados con otras bandas, conviene considerar el área integrada de los mismos ya que es un mejor indicador de la probabilidad de los procesos de dispersión implicados [139]. Por tanto, en el caso del GO y de materiales relacionados con él, es necesario realizar una deconvolución de todos los picos presentes para tener en cuenta la contribución de los picos D\*, D'' y D' y no distorsionar el valor real de las intensidades [97]. Además, estas bandas aportan una gran información acerca de la organización estructural del GO [95,96].

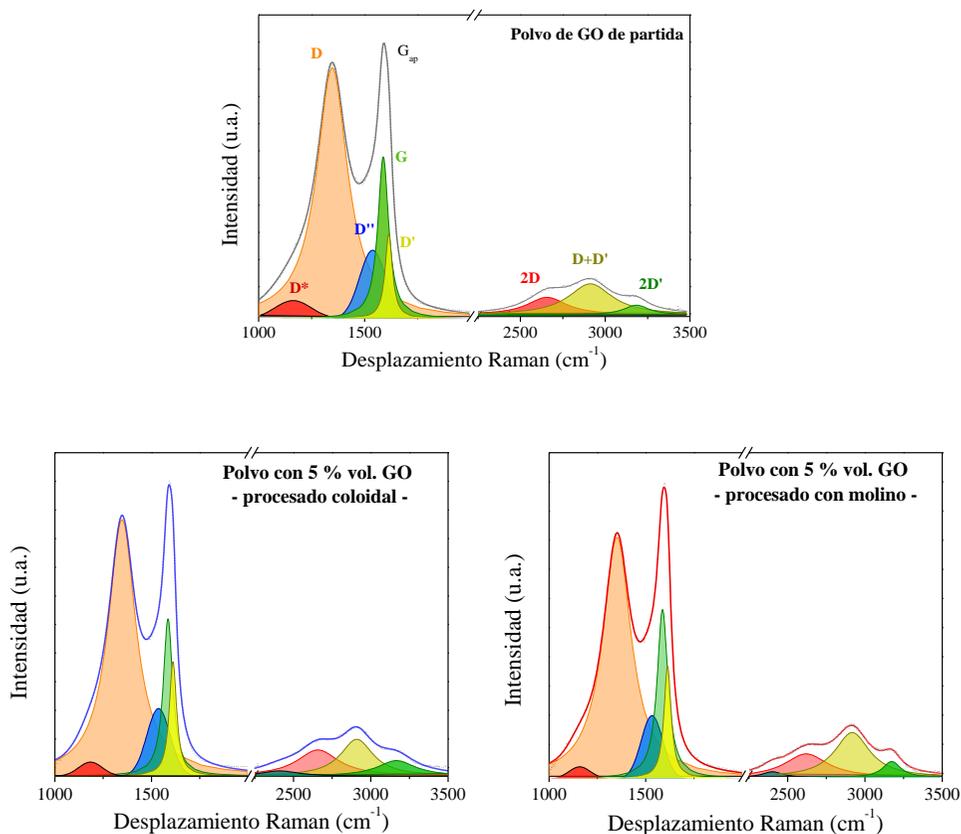


**Figura 5.1.** Espectros Raman del polvo de GO de partida y de los polvos de compuesto preparados mediante (a) el procesado coloidal y (b) con molienda.

Con el objetivo de analizar adecuadamente la información aportada por los espectros Raman de los polvos de compuesto, estos se han normalizado respecto a la banda G<sub>ap</sub>. La deconvolución de todos los picos se ha realizado según se ha descrito

en la sección 2.5 del capítulo 2 utilizando funciones gaussianas y pseudo-Voigt y para todos ellos se han obtenido sus posiciones ( $x_i$ ), anchuras ( $w_i$ ) y áreas integradas ( $A_i$ ). La

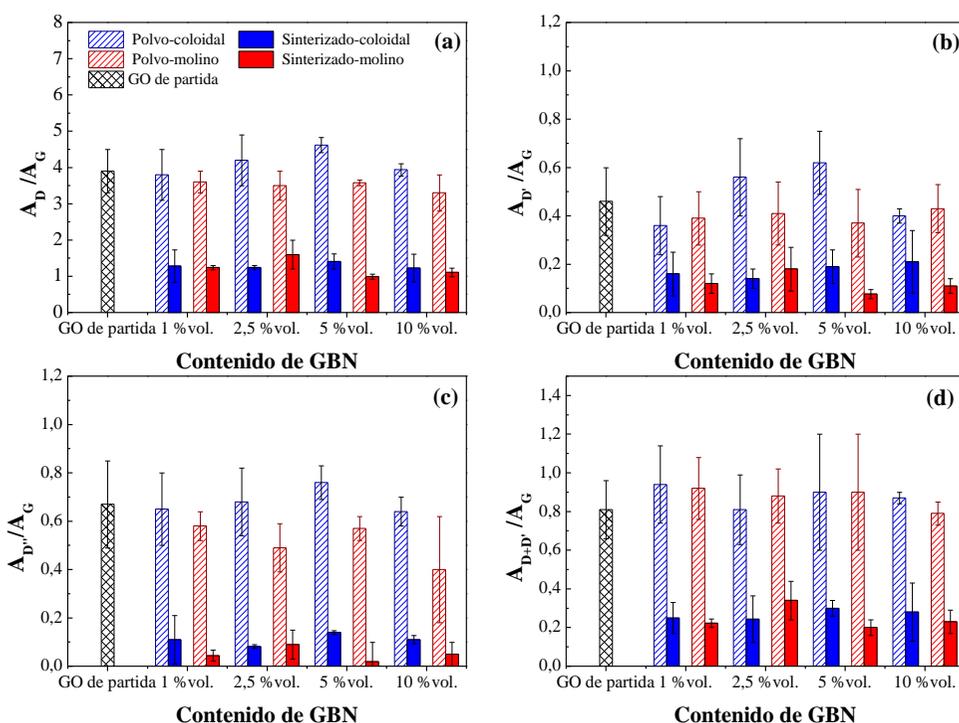
Figura 5.2 representa los ajustes realizados del espectro del polvo de GO de partida y de los espectros de los polvos de compuesto con un 5 % vol. de GO. Las Tablas A1, A2 y A3 presentadas en el Anexo I recogen las posiciones, anchuras y ratios de intensidades integradas de los picos obtenidas a partir de los ajustes.



**Figura 5.2.** Ejemplo de la deconvolución de los espectros Raman del polvo de GO de partida y los polvos de los compuestos preparados por ambas rutinas de procesado.

La Figura 5.3 presenta las ratios de intensidad (en términos de área integrada) de las bandas relacionadas con defectos, respecto al pico G. Como se esperaba, en los polvos de partida se obtienen valores elevados de  $A_{D^*}/A_G$ ,  $A_D/A_G$  y  $A_{D+D'}/A_G$  ya que el GO se puede entender como un tipo de grafeno con muchos defectos químicos y estructurales. La existencia de la combinación de modos D+D' ( $\nu \sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ ) con una elevada ratio  $A_{D+D'}/A_G$  respalda también la presencia de un gran desorden en la estructura del GO. De acuerdo con la clasificación de los diferentes niveles de concentración de defectos en grafeno introducida por Ferrari *et al.* [87,140], los valores de  $A_D/A_G$  obtenidos sitúan al GO de partida dentro del Estado II de la clasificación (grafeno desordenado) establecido para  $A_D/A_G \geq 3,5$ . Dado que, en este rango, la intensidad y el área integrada de la banda D no evolucionan de forma equivalente con el nivel de desorden, el uso del áreas integradas en el análisis se ve justificado [141]. Al mezclar el GO con los polvos de 3YTZP, se obtienen valores de  $A_D/A_G$ ,  $A_{D^*}/A_G$  y  $A_{D+D'}/A_G$  similares a los del polvo de GO de partida para ambas rutinas de procesamiento indicando que la estructura del GO no se altera ni daña durante ninguna de ellas. La Figura 5.3c muestra también las altas ratios  $A_{D^*}/A_G$  (de 0,40 a 0,76) similares en el polvo de GO de partida y en los polvos de compuesto que revelan la presencia de estructuras amorfas en los polvos [97]. En relación con el pico D\*, éste está relacionado con defectos producidos por la existencia de enlaces  $sp^3$  que distorsionan la red del grafeno, y Claramunt *et al.* [95] indicaron que esta banda está íntimamente relacionada con el contenido de oxígeno presente. Los valores de las ratios  $A_{D^*}/A_G$  de los polvos (Tabla A3) varían en un amplio rango revelando que la presencia de este tipo de defectos no es homogénea a lo largo de las láminas de GO. Además, la existencia de enlaces de oxígeno y de zonas de carbono amorfo está respaldada por la presencia de la banda 2D ancha y de baja intensidad tanto en los polvos de GO de partida como en los polvos de compuesto [142].

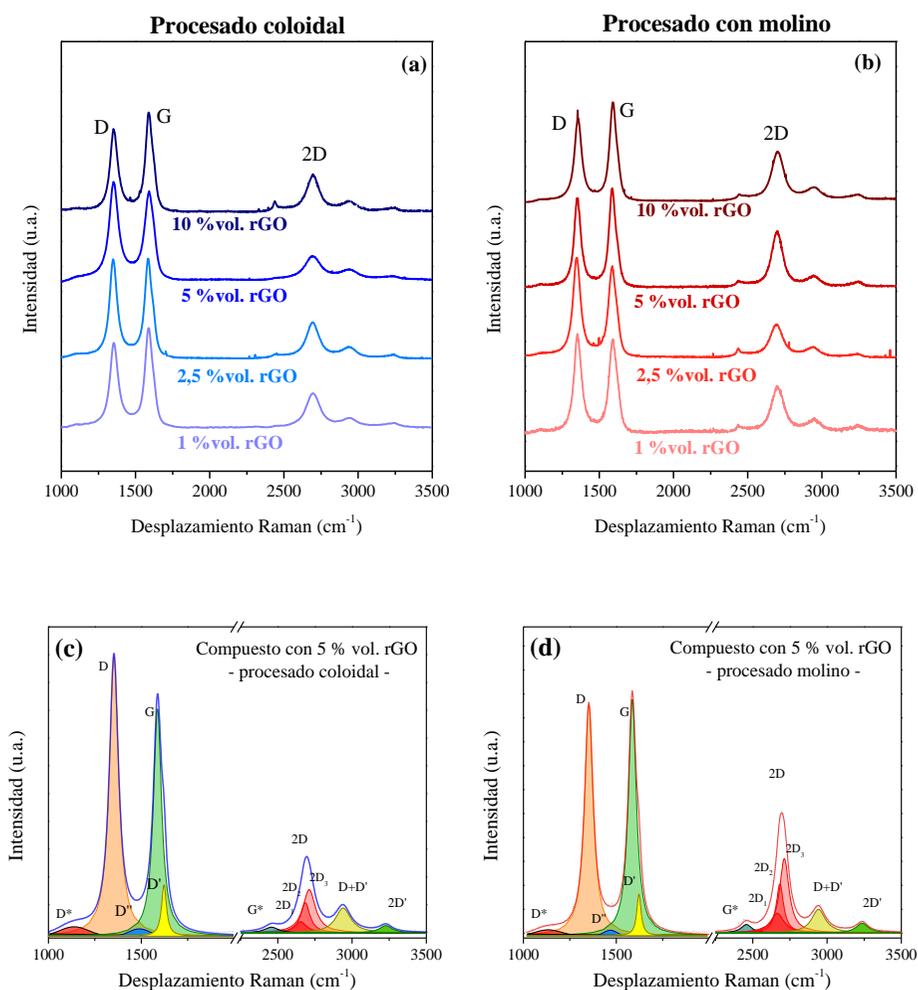
Recientemente, Casallas-Caicedo *et al.* [143] han observado que tras largos tiempos de molienda es posible producir la reducción del GO. Sin embargo, en este trabajo, los resultados obtenidos a partir del análisis Raman no son concluyentes para asegurar que el GO de los polvos preparados con molino haya comenzado a reducirse.



**Figura 5.3.** Relaciones de intensidad de las bandas del espectro Raman vinculadas a defectos en el polvo de GO de partida, los polvos de compuesto y los compuestos sinterizados. (a)  $A_D/A_G$ ; (b)  $A_D/A_G$ ; (c)  $A_{D+D'}/A_G$ ; (d)  $A_{D+D'}/A_G$ .

Tras la sinterización, se observa un notable cambio en los espectros adquiridos (Figura 5.4). Se observa claramente el afilamiento de las bandas D y  $G_{ap}$  y la banda 2D aparece como una banda perfectamente definida a  $\sim 2695 \text{ cm}^{-1}$ . Los picos  $G^*$ ,  $D+D'$  y  $2D'$  en la región de segundo orden de los espectros aparecen también mejor definidos. Las Figura 5.4c y d muestran ejemplos representativos de los ajustes de los espectros Raman de los compuestos sinterizados con un 5 % vol. de rGO. Merece la pena resaltar que el mejor ajuste de la banda 2D se consiguió usando la combinación de tres funciones de Lorentz. Considerando que la forma de la banda 2D se asocia comúnmente con el apilamiento de las láminas de grafeno [89,92], este ajuste del pico 2D sugiere directamente que el material de grafeno presente en los compuestos presenta menos de 10 capas, según se ha sugerido en trabajos previos [144].

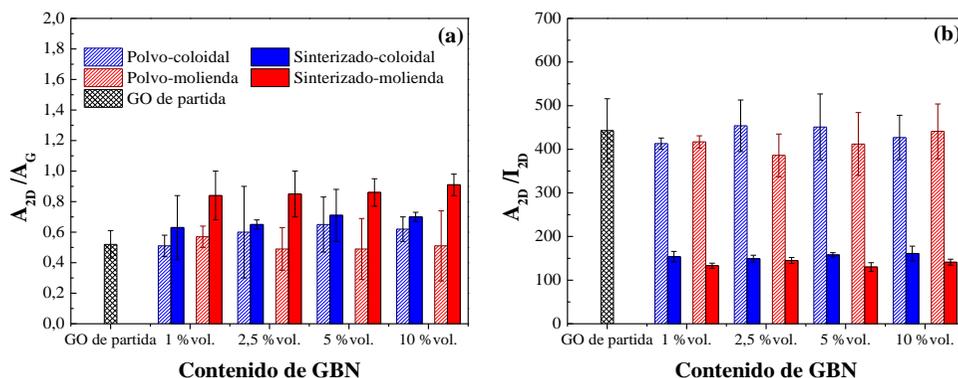
Los valores numéricos de la posición, anchura y ratios de intensidad integrada de las bandas se muestran en las Tablas A4, A5 y A6 en el Anexo I. Se ha demostrado que estos parámetros dependen fuertemente de la presencia de defectos en la estructura de los GBN [96,139,145], por lo que la comparación de los valores obtenidos antes y después de la sinterización esclarecerá el proceso de reducción *in-situ* del GO.



**Figura 5.4.** Espectros Raman de los compuestos sinterizados a partir de los polvos preparados mediante (a) el procesado coloidal y (b) con molienda. Caso particular de la deconvolución de los espectros Raman de los compuestos con 5 %vol. de rGO preparados (c) por el método coloidal y (d) con molienda.

Las intensidades relativas de las bandas relacionadas con defectos (D, D', D'' y D+D') respecto de la banda G decrecen notablemente después de la sinterización (Figura 5.3), indicando que la presencia de desorden en la fase de grafeno de los compuestos sinterizados es considerablemente menor que en los polvos y que se ha conseguido restaurar la estructura del grafeno prístino. Además, la notable disminución de la ratio  $A_{D'}/A_G$  (hasta 0,044) al sinterizar los compuestos indica que la presencia de carbono amorfo también ha disminuido considerablemente [95,97]. La Figura 5.5a refleja que existe también un considerable aumento de la ratio  $A_{2D}/A_G$  en los compuestos sinterizados. Este remarcado incremento en la intensidad de la banda 2D ha sido asociado anteriormente con la reducción del GO por Betriu *et al.* [139]. Estos resultados sugieren fuertemente que el GO en los compuestos se ha reducido *in-situ* durante el proceso SPS convirtiéndose en óxido de grafeno reducido (rGO).

El ancho de las bandas D, G y 2D ha sido mostrado anteriormente también como un parámetro apropiado para indicar la reducción del GO, ya que las anchuras de picos observadas en rGO son menores en comparación con las de GO [139]. La disminución de la anchura de las bandas D y G se observa claramente en todos los compuestos sinterizados (Tabla A5 del Anexo I), sin embargo, el ajuste de la banda 2D mediante el uso de tres funciones de Lorentz dificulta la medida directa de anchura de la banda completa. Martins Ferreira *et al.* [145] han sugerido que, con el objetivo de considerar la contribución de todos los picos que componen la banda 2D en grafeno multicapa, es preferible analizar la evolución de la anchura de esta banda mediante el cociente entre su área integrada y su altura ( $A_{2D}/I_{2D}$ ). De esta manera todos los picos estarían representados en toda el área de la banda. Las ratios  $A_{2D}/I_{2D}$  de los polvos y los compuestos sinterizados se presentan en la Figura 5.5b. Ésta muestra una considerable reducción de la anchura de la banda 2D tras el proceso de sinterización, apoyando la conclusión de que el GO se ha reducido *in-situ* durante el SPS.



**Figura 5.5.** Ratio de intensidad y anchura de la banda 2D obtenidas para el polvo de partida de GO, los polvos de compuesto y los compuestos sinterizados. (a)  $A_{2D}/A_G$ ; (b) anchura de la banda 2D obtenida a partir de la relación  $A_{2D}/I_{2D}$ .

En cuanto a las posiciones de las bandas, las frecuencias de los picos D y G permanecen aproximadamente constantes (Tablas A1 y A4 en el Anexo I) tras la sinterización de los compuestos, lo cual indica que los enlaces C-C de la estructura del grafeno continúan siendo enlaces  $sp^2$  [145]. La posición del pico D' se desplaza ligeramente hacia mayores frecuencias, lo cual es indicativo de la recuperación de la estructura hexagonal del carbono. Además, se detecta el desplazamiento de la posición del pico D'' hacia frecuencias menores (Tabla A4 en el Anexo I), lo cual indica también un descenso del contenido de oxígeno y, por tanto, apoya la reducción del GO durante el proceso de sinterización [95].

El análisis en profundidad de las intensidades y anchuras de las bandas de los compuestos sinterizados aporta una perspectiva de las diferencias entre las dos rutinas de procesamiento de los polvos en cuanto al grado de reducción del GO. Mientras que para todos los compuestos sinterizados, la anchura de la banda G es similar, en los compuestos preparados con molienda, la banda D es sistemáticamente más estrecha que la de los compuestos coloidales (Tabla A5 en el Anexo I). Además, los valores de  $A_{2D}/I_{2D}$  de los compuestos preparados mediante la rutina con molino (de 130 a 145  $cm^{-1}$ ) son menores que los obtenidos en los compuestos preparados mediante el método coloidal (de 149 a 161  $cm^{-1}$ ). Es decir, la banda 2D de los

compuestos preparados con molino es a su vez más estrecha que la de los compuestos preparados por el método coloidal. De acuerdo con Martins Ferreira *et al.* [145], la variación de la anchura del pico G con el número de defectos es menos pronunciada que la variación de las anchuras de los picos D y 2D. Por consiguiente, las menores anchuras de banda de las bandas D y 2D en los compuestos preparados con molienda apuntan a un mayor nivel de reducción del GO en estos en comparación con los compuestos preparados por la rutina coloidal. Es más, esta conclusión está respaldada por las mayores ratios  $A_{2D}/A_G$  – acentuadoafilamiento de la banda 2D – y menores  $A_{D'}/A_G$  obtenidas en los compuestos preparados con molino (Tabla A6 en el Anexo I) en comparación con los coloidales, ya que estas ratios de intensidades están relacionadas con la restauración del grafeno y la disminución de las fases de carbono amorfo, respectivamente.

### **5.3.2 Densificación de los compuestos y evaluación de las fases cristalográficas**

La Tabla 5.1 recoge las densidades absolutas y relativas de los compuestos. La densidad relativa se calculó a partir del contenido nominal de GO. Como se puede observar, se obtuvieron compuestos altamente densificados, con densidades relativas superiores al 98 % con respecto a la densidad teórica. Esto indica que, independientemente de la técnica de homogeneización seguida, las condiciones de sinterización empleadas en este estudio permiten obtener compuestos con un alto nivel de compactación.

Con el objetivo de verificar la prevalencia de la fase tetragonal en la matriz cerámica tras el proceso de sinterización, se llevó a cabo un análisis semicuantitativo de difracción de rayos X. La Figura 5.6 muestra los patrones de difracción de los compuestos sinterizados, que indican que la fase principal presente en todos ellos es la circona tetragonal reducida ( $ZrO_{1,95}$ ) (JCPDS 081-1544). Como se ha mencionado en los capítulos anteriores, el estado de reducción de esta fase es consecuencia de las condiciones altamente reductoras bajo las que tiene lugar el proceso de sinterización [40,52,112]. No se distingue presencia de fase monoclinica, excepto para el compuesto con un 10 %vol. de rGO preparado por el método coloidal, en el que es posible distinguir los picos a  $2\theta = 28,2^\circ$  y  $31,4^\circ$  (recuadro en Figura 5.6a) asociados

a esta fase según la ficha JCPDS 037-1848. Como se menciona en el capítulo anterior, la aparición de esta fase se ha relacionado en la literatura con la incorporación de la segunda fase de grafeno [40,131].

Tabla 5.1. Densidades absoluta y relativa de los compuestos sinterizados.

Rutina de procesado de polvos	Contenido nominal de GO (%vol.)	$\rho$ absoluta ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho$ relativa (%)
Coloidal	1	$6,016 \pm 0,004$	$100,00 \pm 0,06$
	2,5	$5,963 \pm 0,010$	$100,00 \pm 0,17$
	5	$5,78 \pm 0,05$	$98,7 \pm 0,9$
	10	$5,713 \pm 0,011$	$100,00 \pm 0,19$
Molienda	1	$5,987 \pm 0,006$	$99,59 \pm 0,11$
	2,5	$5,876 \pm 0,004$	$98,70 \pm 0,06$
	5	$5,764 \pm 0,004$	$98,41 \pm 0,07$
	10	$5,635 \pm 0,008$	$99,46 \pm 0,15$

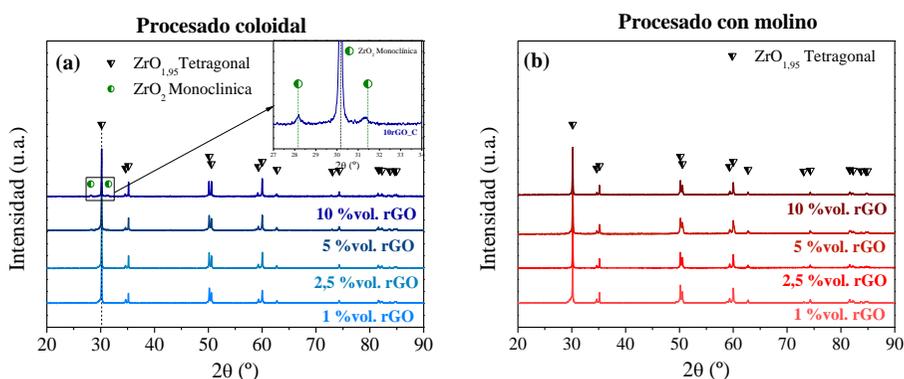


Figura 5.6. Diagramas de rayos X de los compuestos sinterizados a partir de los polvos preparados por (a) el procesado coloidal y (b) con molienda.

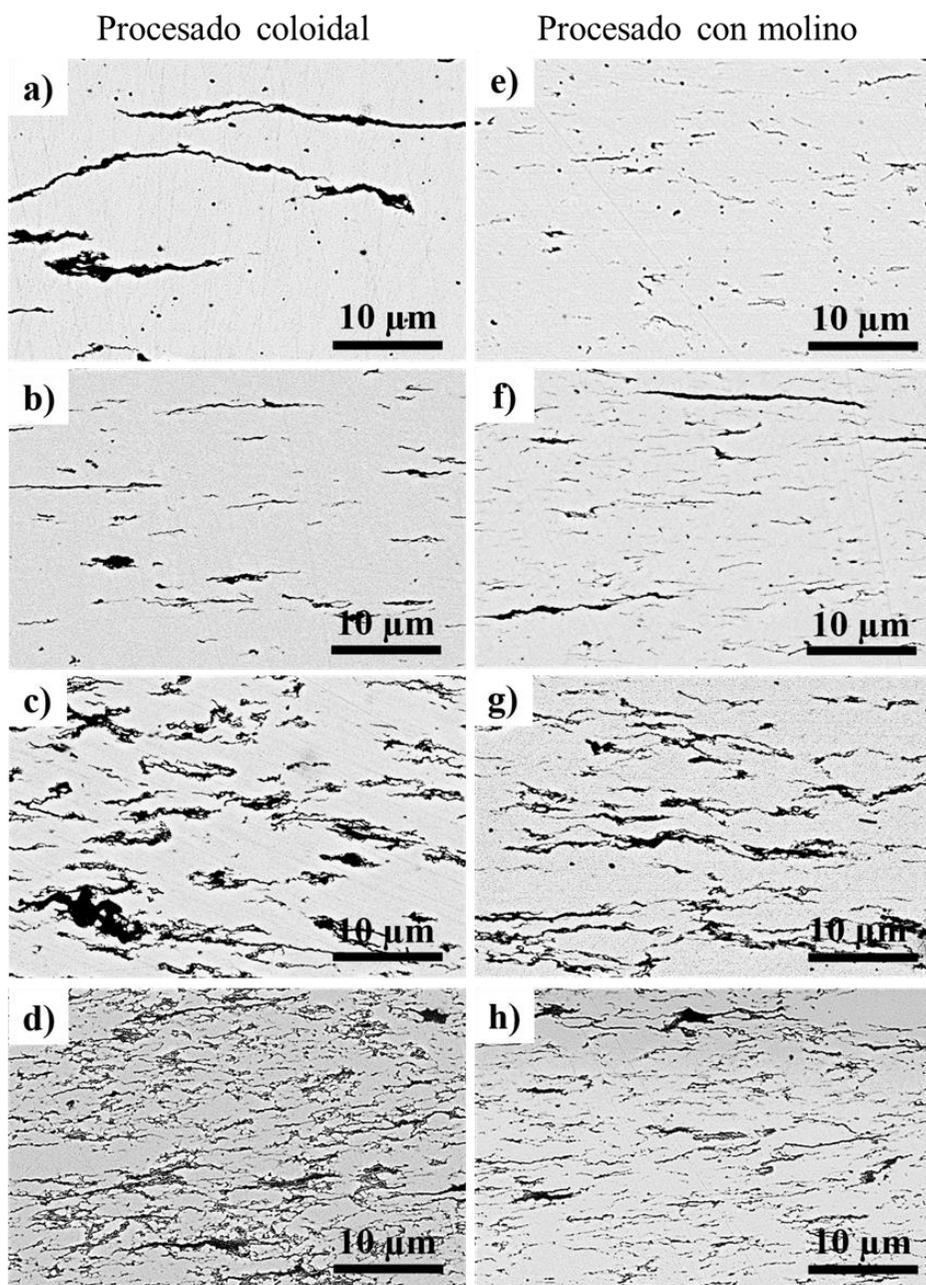
### 5.3.3 Estudio de la distribución del rGO en la matriz cerámica

La distribución de la fase de grafeno se inspeccionó mediante BSE-SEM (Figura 5.7, fase oscura (rGO) y fase clara (3YTZP)). En todos los compuestos, independientemente de la ruta de procesamiento empleada, se observa una notable anisotropía microestructural. Debido a la naturaleza bidimensional del rGO y a que la sinterización se produce en condiciones de presión uniaxial, las nanoestructuras tienden a alinearse con su superficie principal en la dirección perpendicular al eje de compresión del SPS.

En los compuestos con bajo contenido de rGO, se observa una distribución notablemente diferente dependiendo de la rutina de procesamiento empleada. En los compuestos con 1 y 2,5 % vol. de rGO preparados con molino, las nanoestructuras de rGO se encuentran bastante homogéneamente distribuidas y aparecen como capas más delgadas y cortas a lo largo de toda la matriz cerámica (Figura 5.7e y f). Por el contrario, los compuestos con el mismo contenido de rGO pero preparados por el método coloidal exhiben aglomerados de rGO más grandes, con longitudes superiores a 30  $\mu\text{m}$  (Figura 5.7a). Los aglomerados de rGO presentes en estos compuestos dan lugar a grandes regiones de fase cerámica sin rGO. Esta diferencia sugiere que el uso sinérgico de la sonda de ultrasonidos y el molino planetario de bolas evita la aglomeración del rGO en los compuestos con bajo contenido.

En las Figura 5.7c, d, g y h, correspondientes a los compuestos con un mayor contenido en rGO (5 y 10 % vol.), se observa una red de grupos de nanoestructuras de rGO mejor conectados entre sí, pero no se aprecian diferencias entre los dos tipos de procesamiento. Debido al efecto lubricante del rGO, el efecto de la aplicación del molino planetario de bolas se minimiza al incrementar el contenido de rGO [41,124].

El efecto de la molienda en el tamaño y la distribución de la fase de GO podría ser la causa de su mayor grado de reducción en estos compuestos en comparación con los compuestos preparados mediante el método coloidal. Dado que el empleo de una rutina de homogeneización que combina la ultrasonificación y la molienda en húmedo produce compuestos con una mejor distribución de láminas de GO exfoliadas, habría una mayor superficie de GO expuesta al proceso de reducción.



**Figura 5.7.** Imágenes BSE-SEM de las secciones transversales de los compuestos sinterizados preparados con procesado coloidal con (a) 1 %vol., (b) 2,5 %vol., (c) 5 %vol. y (d) 10 %vol. de rGO; y con molino planetario de bolas (e) 1 %vol., (f) 2,5 %vol., (g) 5 %vol. y (h) 10 %vol. de rGO.

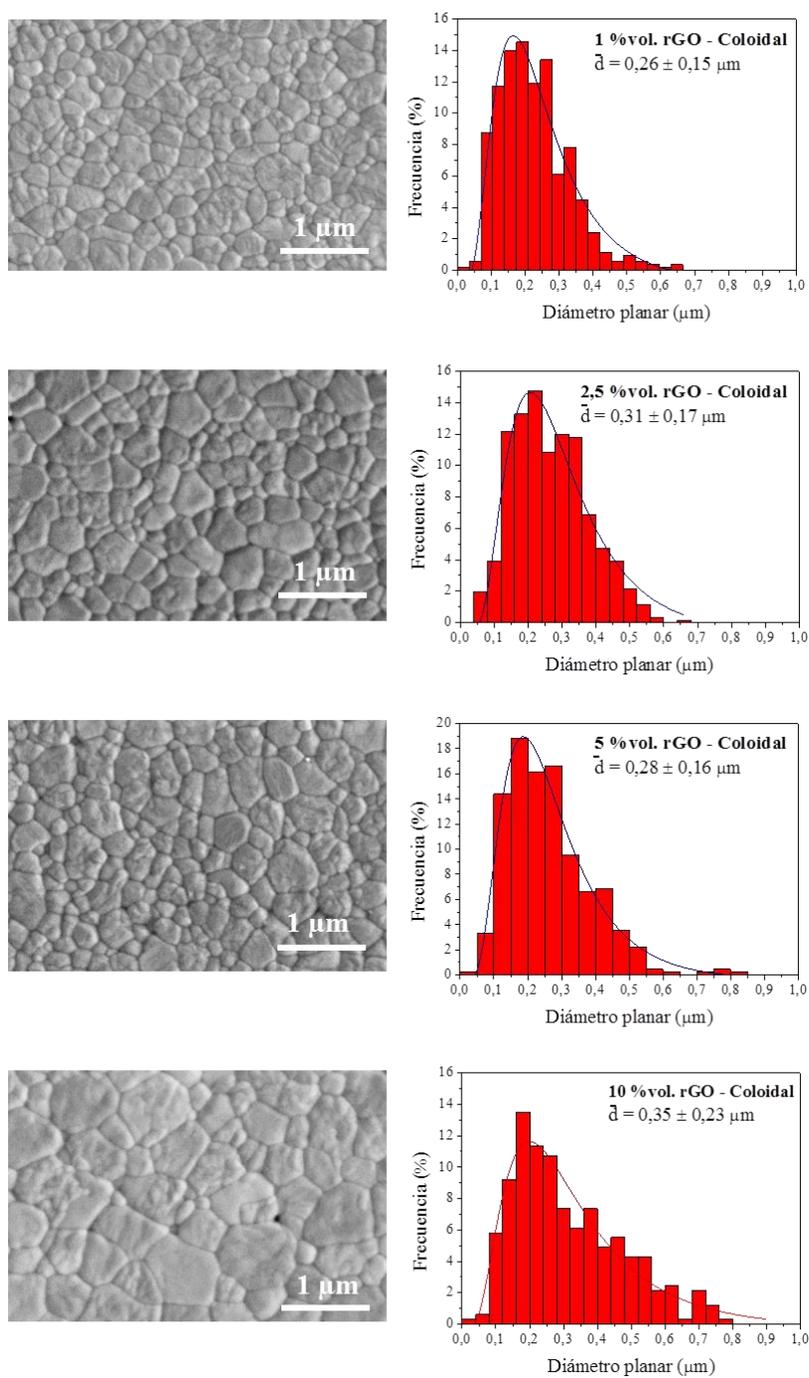
### 5.3.4 *Análisis de la morfología de los granos cerámicos*

Las

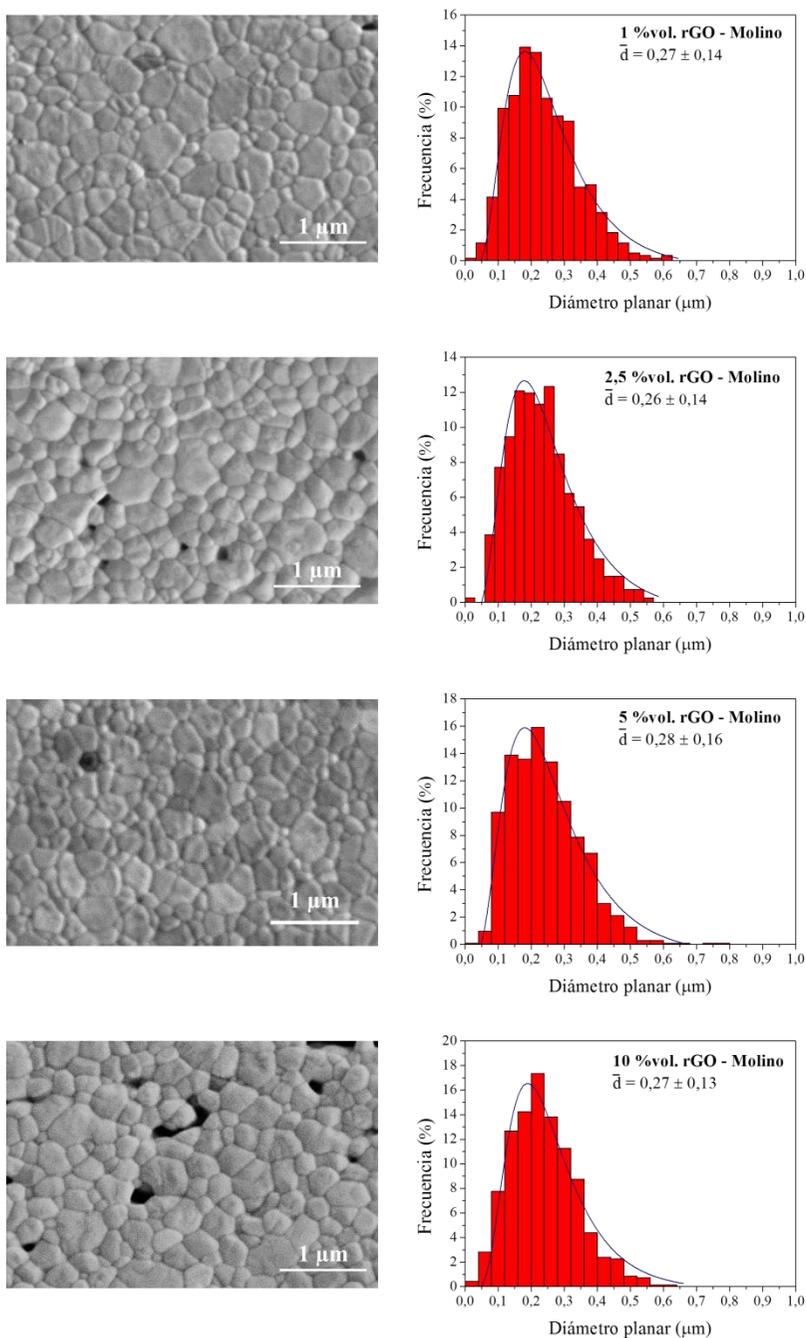
Figura 5.8 y Figura 5.9 muestran las superficies pulidas y reveladas térmicamente de la matriz cerámica de los compuestos sinterizados tras las dos rutas de homogeneización. Las imágenes se acompañan con los histogramas de la distribución de tamaños de grano. El tamaño de grano ( $\bar{d}$ ) y su desviación estándar obtenidos a partir del ajuste log-normal se incluyen dentro de cada histograma.

Independientemente del contenido de rGO o de la ruta de procesamiento de polvos empleada, los granos tienen forma equiaxial en todos los compuestos y presentan un factor de forma similar al de la 3YTZP monolítica ( $F = 0,7 \pm 0,1$ ) [40].

Algunos trabajos previos han sugerido que la adición de la fase de grafeno disminuye el tamaño de grano de la matriz cerámica y que el efecto de refinamiento de grano depende del espesor y del contenido del GBN [52,53]. En este trabajo, en cambio, no se ha detectado refinamiento del grano de la circona. El tamaño de grano de los compuestos preparados mediante la rutina con molino planetario de bolas es similar al de la circona monolítica ( $0,29 \pm 0,02 \mu\text{m}$ ) [40] y no varía con el contenido de rGO. Por otro lado, en el compuesto con 10 %vol. de rGO preparado por el método coloidal, el tamaño de grano medio es levemente superior y la distribución es más amplia que en los preparados con molienda. Esto podría atribuirse a la menor homogeneidad observada en las muestras coloidales.



**Figura 5.8.** Imágenes SEM de las superficies pulidas y reveladas y distribución de tamaños de grano de los compuestos sinterizados preparados a partir del método coloidal.



*Figura 5.9. Imágenes SEM de las superficies pulidas y reveladas y distribución de tamaños de grano de los compuestos sinterizados preparados con molino.*

### 5.3.5 Evaluación de las propiedades mecánicas de los compuestos sinterizados

#### a) Módulo de elasticidad

El módulo de Young de los compuestos se recoge en la Tabla 5.2. En ésta se observa como el módulo elástico disminuye sistemáticamente al aumentar el contenido de rGO, de acuerdo con los resultados encontrados en la literatura [34,72,134,146]. El módulo elástico del rGO monocapa es  $\sim 0.25$  TPa, sin embargo, disminuye hasta en un orden de magnitud cuando la nanoestructura contiene más de 3 capas [147]. El descenso del módulo elástico en los compuestos puede ser consecuencia de la incorporación de una fase más elástica a la matriz cerámica rígida.

**Tabla 5.2.** Módulo de elasticidad y dureza Vickers de los compuestos sinterizados.

Rutina de procesado de polvos	Contenido de rGO (%vol.)	E (GPa)	H <sub>trans</sub> (GPa)	H <sub>sup</sub> (GPa)
Coloidal	1	191 ± 12	13,8 ± 1,2	13,6 ± 0,6
	2,5	205 ± 14	12,5 ± 1,6	12,5 ± 2,2
	5	180 ± 13	9,2 ± 0,8	- <sup>a</sup>
	10	119,8 ± 1,7	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>
Molienda	1	205 ± 7	13,6 ± 0,6	14,2 ± 0,9
	2,5	193 ± 13	11,5 ± 0,5	10,4 ± 0,6
	5	172 ± 12	10,0 ± 0,6	- <sup>a</sup>
	10	143,9 ± 1,9	- <sup>a</sup>	- <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Desconchamiento

#### b) Dureza

Los valores de dureza adquiridos en las secciones superficial (H<sub>sup</sub>) y transversal (H<sub>trans</sub>) de los compuestos se recogen en la Tabla 5.2. Como se ha

mencionado en los capítulos anteriores, el valor de dureza de la 3YTZP monolítica sinterizada en las mismas condiciones es  $13,9 \pm 0,5$  GPa [52]. Se ha encontrado que, independientemente de la rutina de procesado de polvos empleada, los compuestos con un 1 %vol. de rGO presentan valores de dureza similares al de la circona monolítica en ambas orientaciones. Cuando el contenido de rGO es mayor (2,5 y 5 %vol.), la dureza de los compuestos disminuye, de acuerdo con lo publicado previamente en la literatura [51]. En los compuestos con 10 %vol. de rGO, preparados por ambas rutinas de procesado, no fue posible medir la dureza ya que se obtenían huellas poco definidas tras la indentación Vickers. El mismo problema se observó en la sección superficial de los compuestos con 5 %vol. de rGO.

Habitualmente, la dureza de los materiales cerámicos se ha relacionado con el tamaño de grano y la porosidad de las muestras. Sin embargo, dado que el tamaño de grano en los materiales de este estudio no varía significativamente y sus densidades relativas son similares, la disminución de la dureza se puede atribuir a otros dos aspectos ya mencionados en el capítulo anterior. Por un lado, a la adición de la fase blanda de grafeno en la matriz cerámica más dura y, por otro, a que la distribución del rGO entre los granos cerámicos favorece el deslizamiento de fronteras de grano y la deformación plástica del material [43]. Cabe mencionar que la desviación estándar en los compuestos preparados con molino es menor que en los coloidales, lo cual refleja la mejor distribución de la fase de rGO en estos compuestos que ya se intuía en las imágenes BSE-SEM (Figura 5.7).

A pesar de la anisotropía microestructural observada en las imágenes BSE-SEM (Figura 5.7 a, b, e y f), en los compuestos con 1 y 2,5 %vol. de rGO no se encuentran diferencias entre los valores de dureza en la sección superficial y la transversal.

### ***5.3.6 Evaluación de las propiedades eléctricas de los compuestos sinterizados***

El óxido de grafeno es aislante eléctricamente, pero cuando se reduce, su estructura cristalina se reordena volviéndose similar a la del grafeno. De esta forma, se transforma en un material conductor de la electricidad. Como se ha confirmado

mediante el análisis de espectroscopía Raman, el GO de los compuestos se redujo durante el proceso de sinterización. Por ello, es esperable que, con la incorporación de una cantidad suficiente de rGO, el compuesto cerámico presente cierta conductividad eléctrica. Se sabe que la circona reducida puede ser conductora eléctricamente dependiendo del grado de reducción, a causa del aumento de vacantes de oxígeno y la presencia de electrones inyectados a la estructura. Sin embargo, el nivel de reducción de la 3YTZP sinterizada a 1250 °C no introduce los electrones suficientes para permitir la conductividad electrónica a temperatura ambiente [112]. Por ello, se considera que la conductividad eléctrica obtenida en los compuestos en este trabajo sólo se debe a la fase de rGO.

**Tabla 5.3.** *Conductividad eléctrica a temperatura ambiente y factor de anisotropía eléctrico de los compuestos sinterizados.*

<b>Rutina de procesado de polvos</b>	<b>Contenido de rGO (%vol.)</b>	<b><math>\sigma_{  }</math> (S·m<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\sigma_{\perp}</math> (S·m<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\sigma_{\perp}/\sigma_{  }</math></b>
Coloidal	1	No conductora	No conductora	-
	2,5	No conductora	No conductora	-
	5	4,73 ± 0,24	95 ± 5	20,1 ± 2,1
	10	87 ± 4	860 ± 120	9,9 ± 1,8
Molienda	1	No conductora	No conductora	-
	2,5	0,0380 ± 0,0019	1,50 ± 0,08	40 ± 5
	5	20,2 ± 1,0	390 ± 20	19,4 ± 1,9
	10	47,8 ± 2,4	610 ± 90	13 ± 3

Debido a la microestructura anisótropa observada por BSE-SEM (Figura 5.7) en los compuestos, éstos podrían comportarse de forma diferente a lo largo de sus dos orientaciones principales [39,76,148]. La Tabla 5.3 recoge los valores obtenidos en las direcciones perpendicular ( $\sigma_{\perp}$ ), con los electrodos en las superficies

transversales de la muestra, y paralela ( $\sigma_{\parallel}$ ), con los electrodos en las secciones superficiales de la muestra.

En todos los compuestos, la conductividad eléctrica en la dirección perpendicular ( $\sigma_{\perp}$ ) al eje de compresión del SPS es mayor que en la paralela ( $\sigma_{\parallel}$ ). Por tanto, presentan un comportamiento eléctrico anisótropo independientemente del contenido de rGO o de la rutina de procesado empleada. Al aumentar el contenido de rGO, la anisotropía eléctrica disminuye y los valores de  $\sigma_{\perp}/\sigma_{\parallel}$  obtenidos son similares, independientemente de la rutina de procesado.

Los compuestos con 1 y 2,5 %vol. de rGO preparados según el método coloidal son aislantes mientras que el aumento del contenido de rGO a un 5 %vol., provoca un drástico aumento de la conductividad. Esto sitúa el límite de percolación eléctrica entre el 2,5 y 5 %vol. de rGO. Este valor está de acuerdo con los observados en la literatura por otros autores que también emplearon rGO como fase de grafeno en compuestos de 3YTZP [51,149].

Al emplear la molienda en húmedo durante el procesado, el límite de percolación se reduce considerablemente, y sólo con la incorporación de un 2,5 %vol. de rGO se obtiene un compuesto conductor eléctrico. Se alcanza una conductividad de aproximadamente 1,5 S/m en la dirección perpendicular, la cual es significativamente superior a la publicada por Shin *et al.* [51] para un contenido de rGO similar. En los compuestos con 5 %vol. de rGO, la conductividad eléctrica de los preparados con molino es hasta cuatro veces superior a la de los preparados por el método coloidal. Aunque no se observaron diferencias notables en las imágenes de BSE-SEM de la microestructura de las muestras (Figura 5.7c y g), la diferencia en la conductividad eléctrica revela que la distribución de rGO en el compuesto preparado con molino podría ser mejor que en el preparado coloidalmente. Además, el grado de reducción del rGO también juega un papel importante en su respuesta eléctrica [150] y, por tanto, en el comportamiento eléctrico de los compuestos. De acuerdo con el análisis Raman, el rGO en las muestras preparadas con molino presenta un mayor grado de reducción que en las muestras preparadas por el método coloidal. Por tanto, el valor de conductividad eléctrica tan alto del compuesto con 5 %vol. de rGO preparado por molienda podría estar asociado también con la mejor recuperación de la estructura del grafeno en esas muestras.

Finalmente, las conductividades eléctricas más elevadas se obtienen en los compuestos con un 10 %vol. de rGO, ya que al aumentar el contenido de rGO, se mejora la percolación de la red de la fase de grafeno. Se obtienen valores con el mismo orden de magnitud en los compuestos preparados por ambas rutinas, de acuerdo con la ausencia de diferencias microestructurales observada. En este caso, aunque el compuesto preparado con molienda presenta un mayor grado de reducción del GO, la conductividad eléctrica del compuesto preparado por el método coloidal con 10 %vol. de rGO es superior. Para entender esta anomalía, se determinó el contenido real total de carbono (y, por tanto, del contenido de GO), mediante microanálisis elemental en los polvos. Se encontró una diferencia de casi un 2 %vol. entre el %C del polvo preparado por el método coloidal ( $11,72 \pm 0,08$  %vol. de GO) frente al del polvo preparado con molino ( $9,59 \pm 0,13$  %vol. de GO) que puede explicar el mayor valor de conductividad obtenido en el compuesto coloidal.

## **5.4 Conclusiones**

En el presente capítulo se ha demostrado que la técnica de sinterización SPS es una técnica adecuada para la obtención de compuestos de 3YTZP con rGO completamente densos independientemente del contenido de rGO incorporado y de la ruta de homogeneización de polvos seguida. Además, el estudio de espectroscopía Raman realizado ha permitido concluir que durante el proceso de sinterización por SPS se consigue la reducción *in-situ* del GO. Este estudio a su vez ha revelado que el rGO presente en los compuestos sinterizados consiste en nanoestructuras con menos de diez capas.

La aplicación de ultrasonidos y de molienda de alta energía en húmedo durante el procesado de los polvos de los compuestos ha dado lugar a una mejor distribución del rGO en la matriz cerámica frente al método coloidal cuando el contenido de rGO es bajo (1 y 2,5 %vol.). Para mayores contenidos de rGO, sin embargo, no se han encontrado diferencias destacables entre ambos métodos de homogeneización. En todos los compuestos se ha observado una fuerte anisotropía microestructural, con las nanoestructuras de rGO alineadas con su plano principal en la dirección perpendicular al eje de compresión del SPS, lo que ha dado lugar a una

destacable anisotropía eléctrica, aunque esta anisotropía no se ha reflejado en la dureza de los materiales.

Gracias a la mejor distribución del rGO en la matriz cuando se aplica la ruta con molienda en húmedo y al mayor grado de reducción del GO alcanzado en estos compuestos, se han conseguido los mejores resultados en términos de conductividad eléctrica: el límite de percolación eléctrica se reduce por debajo del 2,5 % vol. de rGO y se obtienen conductividades superiores a los 600 S/m.

**Capítulo 6.**  
ESTUDIO DEL  
COMPORTAMIENTO FRENTE A  
LA FRACTURA DE  
COMPUESTOS DE 3YTZP CON  
NANOESTRUCTURAS BASADAS  
EN GRAFENO



## **6.1 Introducción**

En este capítulo se ha abordado el estudio de la propagación lenta de fisuras en compuestos con 2,5 %vol. de rGO y 2,5, 5 y 10 %vol. de GNP exfoliadas en molino planetario en seco sinterizados por SPS. El efecto del tipo de GBN incorporado se analizó comparando los resultados obtenidos para los compuestos con 2,5 %vol. de rGO y de GNP. Por otro lado, el efecto del contenido de GBN incorporado se analizó en los compuestos con GNP exfoliadas. Todos los compuestos a su vez se compararon con el comportamiento de la 3YTZP monolítica preparada con las mismas condiciones de sinterización.

## **6.2 Preparación de los compuestos**

En base a los resultados obtenidos en los capítulos 4 y 5 de esta tesis doctoral, se seleccionó la técnica de procesado más adecuada para la obtención de compuestos con las mejores propiedades eléctricas. El compuesto con rGO se preparó según el procesado de polvos que combina la agitación por ultrasonidos y la molienda de alta energía en húmedo y los compuestos con GNP exfoliadas se sinterizaron a partir de polvos preparados mediante molienda en seco.

Aunque el procesado de los diferentes compuestos de este estudio es el mismo que el empleado en los anteriores capítulos, se sinterizaron muestras con dimensiones superiores que permitieran la preparación de probetas con dimensiones adecuadas para la realización de los ensayos mecánicos según norma. La descripción detallada de la preparación de las probetas y de los ensayos realizados se encuentra en la sección 2.4.3 del capítulo 2. Para comprobar que las muestras utilizadas para el estudio del presente capítulo son similares a las de las muestras de menor tamaño, se evaluaron las características microestructurales de los compuestos.

## **6.3 Caracterización microestructural de los compuestos**

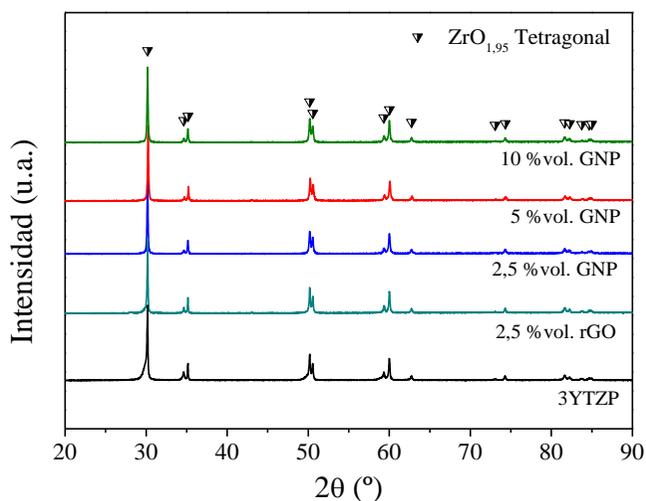
Tras el proceso de sinterización se obtuvieron compuestos altamente densificados, con densidades relativas superiores al 98 % de su densidad teórica y densidades absolutas similares a las de los compuestos de menor tamaño preparados con las mismas condiciones que las descritas en los capítulos anteriores (Tabla 6.1).

Las densidades absoluta y relativa obtenidas para la 3YTZP monolítica fueron  $6,013 \pm 0,006 \text{ g/cm}^3$  y  $99,39 \pm 0,10 \%$ , respectivamente.

**Tabla 6.1.** Densidades absoluta y relativa de los compuestos sinterizados.

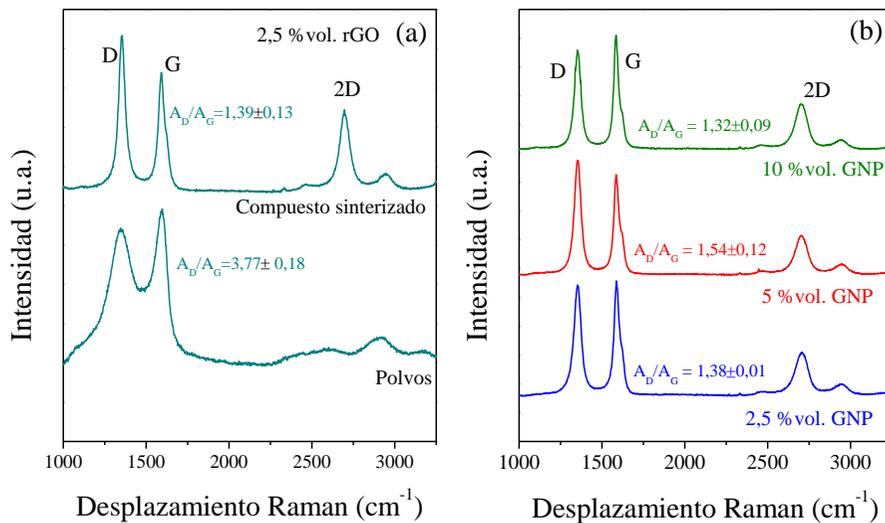
Tipo de GBN	Contenido de GBN (%vol.)	$\rho$ absoluta ( $\text{g/cm}^3$ )	$\rho$ relativa (%)
rGO	2,5	$5,87 \pm 0,04$	$98,6 \pm 0,3$
	2,5	$5,93 \pm 0,02$	$99,35 \pm 0,15$
GNP exfoliadas	5	$5,792 \pm 0,009$	$98,7 \pm 0,3$
	10	$5,576 \pm 0,004$	$97,91 \pm 0,19$

En la Figura 6.1 se recogen los patrones de difracción de rayos X de las muestras. Al igual que se ha descrito en los capítulos anteriores, la fase principal en todos los compuestos es la circonita tetragonal reducida ( $\text{ZrO}_{1,95}$ ) como consecuencia de las condiciones altamente reductoras bajo las que se lleva a cabo la sinterización.



**Figura 6.1.** Diagrama de difracción de rayos X de los compuestos estudiados.

La conservación de los GBN en los compuestos tras el proceso de sinterización se confirmó mediante espectroscopía Raman. En los espectros de todos los compuestos fue posible distinguir las bandas D, G y 2D características de estos nanomateriales, revelando su prevalencia tras la sinterización. La Figura 6.2a muestra los espectros adquiridos en el polvo del compuesto con GO y el compuesto sinterizado a partir de este polvo. Los cambios observados en la intensidad integrada y en la anchura de las bandas principales en el compuesto sinterizado respecto del polvo revelan que el GO se ha reducido durante el proceso de SPS. Las posiciones, anchuras y relaciones de intensidades de las bandas presentes (no se muestran) son similares a las obtenidas en el capítulo 5 (Figura 5.2 y Figura 5.4).



**Figura 6.2.** (a) Espectros Raman de los polvos con 2,5 %vol. de GO y del compuesto sinterizado. (b) Espectros Raman de los compuestos sinterizados con 2,5, 5 y 10 %vol. de GNP.

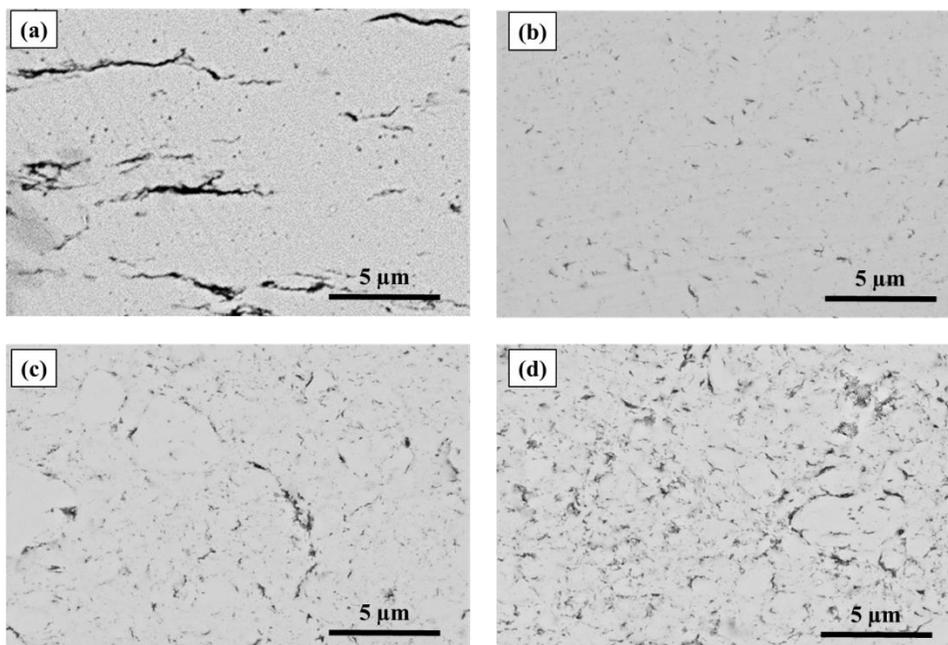
Los espectros Raman de los compuestos sinterizados con GNP se muestran en la Figura 6.2b. El elevado valor de  $A_D/A_G$  en el compuesto con 10 %vol. de GNP es

similar al obtenido en el capítulo 4 para el mismo tipo de compuesto. En cuanto a los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de GNP, las ratios  $A_D/A_G$  obtenidas también son similares a las del compuesto con 10 %vol. de GNP. Esto confirma que, independientemente del contenido de GNP incorporado, la aplicación del molino planetario de bolas en seco promueve la reducción del tamaño lateral y la exfoliación de las GNP [124]. A partir de ahora, estas GNP exfoliadas se nombrarán como e-GNP.

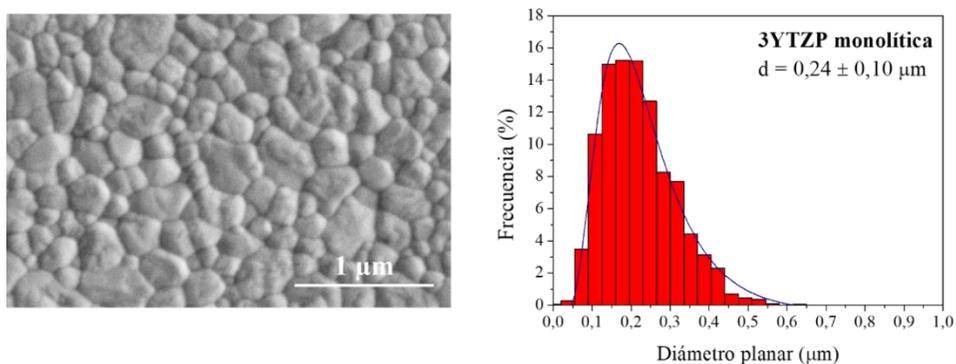
La Figura 6.3 muestra la distribución de la fase de grafeno (fase oscura) en la matriz cerámica (fase clara) examinada mediante BSE-SEM en las secciones transversales de los compuestos. Todos ellos presentan distribuciones homogéneas similares a las que se habían encontrado en las muestras estudiadas en los capítulos anteriores. La mayor diferencia entre el compuesto con rGO y los compuestos con e-GNP radica en el tamaño y la distribución del GBN. Mientras que la fase de rGO aparece en forma de láminas alargadas con su plano principal alineado perpendicularmente al eje de compresión del SPS (Figura 6.3a), las e-GNP presentan un menor tamaño lateral y están orientadas aleatoriamente por toda la matriz cerámica (Figura 6.3b-d). El fuerte efecto del molino planetario de bolas sobre el tamaño de las GNP observado en el capítulo 4 en los compuestos con un 10 %vol. de nanoplaquetas, se observa en este caso también para los compuestos con menor contenido de fase de grafeno (Figura 6.3b y c, correspondientes a los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de e-GNP, respectivamente).

En las Figura 6.4 y Figura 6.5 se muestran las superficies pulidas y reveladas térmicamente de la circona monolítica y los compuestos sinterizados. Las imágenes se presentan junto a los histogramas de distribución de tamaño de grano y los valores de tamaño medio de grano (y su desviación estándar) obtenidos a partir del ajuste log-normal. Mientras que el compuesto con un 2,5 %vol. de rGO presenta un tamaño de grano medio igual al de la circona monolítica, en los compuestos con e-GNP se observa un leve refinamiento del grano con tamaños de grano medios de  $\sim 0,18 \mu\text{m}$ . Los resultados obtenidos fueron similares a lo largo de las diferentes regiones de las muestras indicando la homogeneidad de las mismas y son similares a los valores encontrados para el mismo tipo de muestras preparadas en los capítulos anteriores. El factor de forma de los granos cerámicos es también similar entre todos los compuestos ( $F \sim 0,72-0,75$ ).

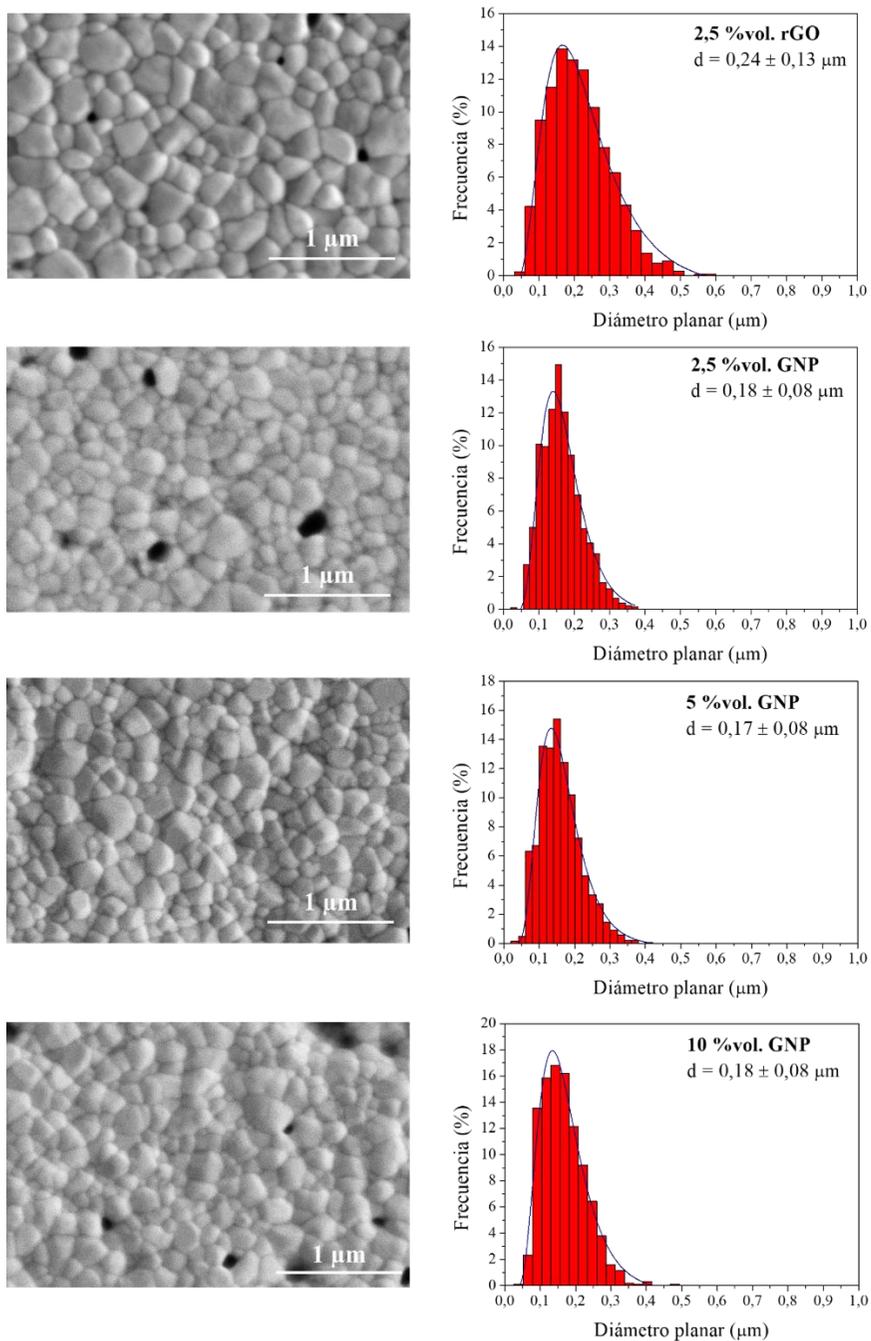
En base a todos los resultados recogidos en este apartado, se puede confirmar la reproducibilidad de las muestras con dimensiones superiores.



**Figura 6.3.** Micrografías BSE-SEM de las secciones transversales de los compuestos sinterizados con (a) 2,5 %vol. de rGO, (b) 2,5 %vol., (c) 5 %vol. y (d) 10 %vol. de e-GNP.



**Figura 6.4.** Imagen SEM de la superficie pulida y revelada y distribución de tamaño de grano de la 3YTZP monolítica. Se incluye el tamaño de grano medio (d) con su desviación estándar.



**Figura 6.5.** Imágenes SEM de las superficies pulidas y reveladas y distribuciones de tamaños de grano de los compuestos sinterizados. Se incluye para cada compuesto el tamaño de grano medio ( $d$ ) con su desviación estándar.

## **6.4 Análisis de la curva R de los compuestos**

El término curva R hace referencia a la evolución del factor de intensidad de tensiones ( $K_{IR}$ ) con el crecimiento de una grieta ( $\Delta a$ ). Por ello, se conoce también como curva  $K_{IR}$ - $\Delta a$  y representa la resistencia de un material a la propagación lenta de fisuras. Los materiales frágiles ideales se caracterizan por presentar una curva R “plana” ya que su resistencia frente al crecimiento de una fisura es independiente de la longitud de la misma. Sin embargo, en algunos materiales cerámicos la resistencia a la propagación de fisuras puede aumentar a medida que aumenta la profundidad de la grieta debido a la presencia de mecanismos de refuerzo.

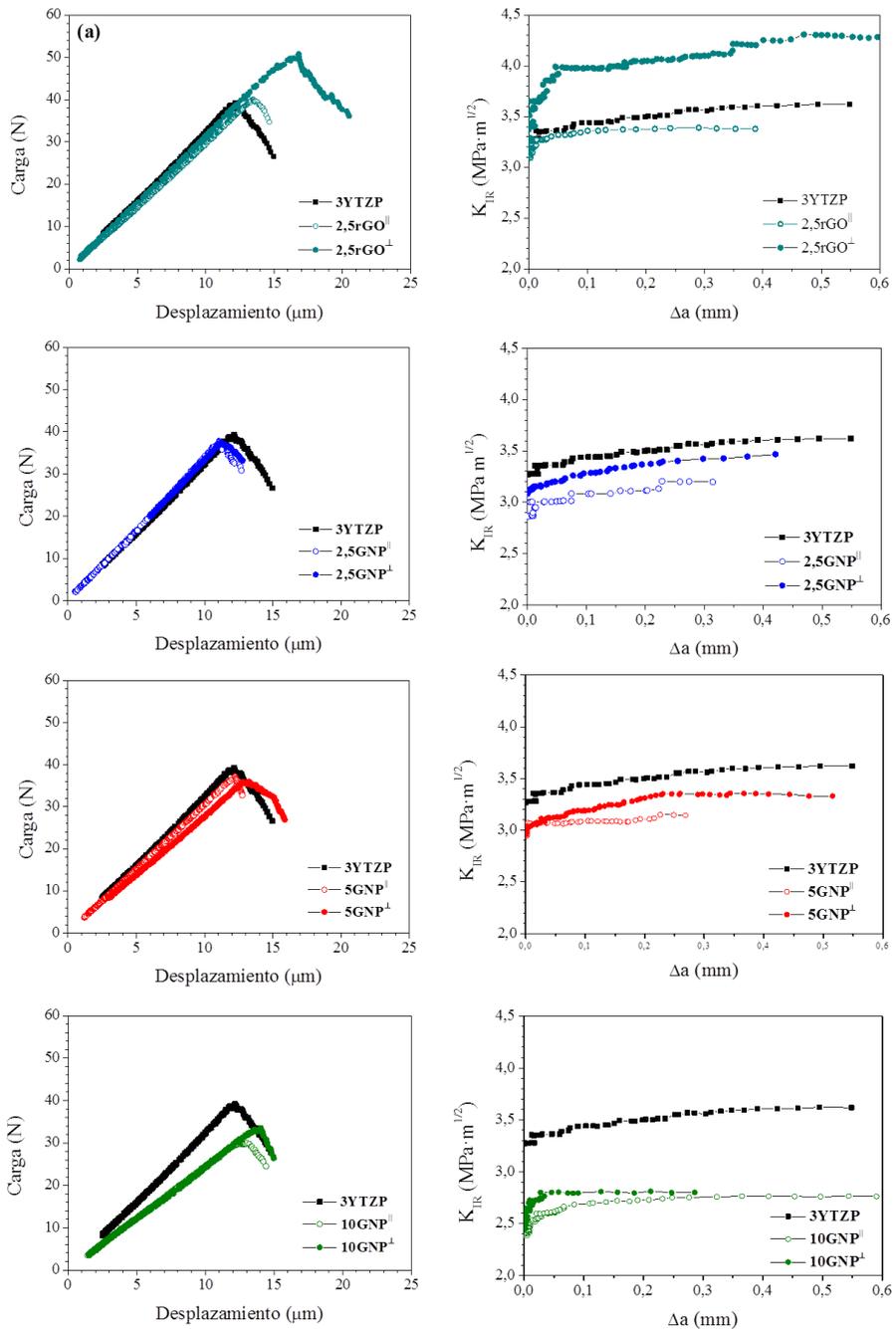
En este trabajo, la curva R de los compuestos estudiados se ha determinado a partir de los datos de carga-desplazamiento obtenidos mediante ensayos de flexión en tres puntos con probetas prefisuradas con geometría de entalla en “V” (SEVNB). La preparación de las probetas y el desarrollo de los ensayos mecánicos se describen en el apartado 2.4.3. El análisis del comportamiento frente a la propagación de fisuras de los compuestos se ha llevado a cabo a partir de la evaluación de las curvas R construidas mediante el método indirecto de la complianza (método I descrito en la sección 2.4.3). Este método contempla los cambios que se producen en la complianza, definida como la inversa de la pendiente de las curvas carga-desplazamiento, para estimar teóricamente la evolución de la longitud de la fisura durante el desarrollo del ensayo mecánico. Este método se propone como el más adecuado para la determinación de las curvas R de los compuestos estudiados ya que no requiere de la monitorización en tiempo real de la longitud de la grieta.

### ***6.4.1 Efecto de la incorporación del GBN en la curva R de los compuestos***

La Figura 6.6 muestra los datos de carga-desplazamiento adquiridos a partir de los ensayos de flexión en tres puntos junto a las curvas R construidas a partir de los mismos según el método indirecto de la complianza. La curva R de la 3YTZP monolítica se ha incluido en todas las gráficas de la Figura 6.6 para facilitar su comparación con la curva R de los compuestos y evaluar el efecto de la incorporación de los GBN en la resistencia frente a la propagación de las fisuras de

los materiales. Para la 3YTZP monolítica, el factor de intensidad de tensiones aumenta levemente de  $\sim 3,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  hasta un máximo de  $\sim 3,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Este aumento se produce de manera muy progresiva a medida que se propaga la fisura por lo que se dice que la 3YTZP monolítica presenta una curva R con un comportamiento “suave”. El valor de  $K_{\text{IR}}$  máximo ( $K_{\text{IR,max}}$ ) es similar al obtenido por Eichler *et al.* [151] para compuestos de 3YTZP con un tamaño de grano similar al de la circona del presente trabajo. Dado que es bien sabido que el tamaño de grano influye en la tenacidad a la fractura y en la forma de la curva R de los materiales YTZP [152,153], estos autores atribuyeron el valor de  $K_{\text{IR,max}}$  obtenido al pequeño tamaño de grano de la cerámica.

La incorporación de un 2,5 %vol. de rGO modifica notablemente el comportamiento frente a la propagación lenta de fisuras de la 3YTZP (Figura 6.6a). Además, se observa un fuerte comportamiento anisótropo debido a la orientación preferencial de las láminas de rGO en la matriz cerámica (Figura 6.3a). Cuando el ensayo de flexión se realiza en la orientación perpendicular, es decir, cuando el plano de propagación de la grieta es perpendicular al plano principal *ab* de las láminas de rGO, se observa que el factor de intensidad de tensiones  $K_{\text{IR}}$  aumenta de  $\sim 3,2 \text{ MPa m}^{1/2}$ , valor similar al de la 3YTZP monolítica, hasta  $\sim 4,3 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Es decir, la resistencia del material al crecimiento de la grieta en esta orientación aumenta notablemente. Además, mientras que el leve aumento de  $K_{\text{IR}}$  en la circona monolítica se producía de forma suave a medida que aumentaba la grieta, para esta orientación del compuesto con 2,5 %vol. de rGO, el aumento se produce de manera abrupta para longitudes de grieta cortas. Esto indica que los mecanismos de refuerzo presentes en el material actúan notablemente desde el inicio de la propagación de la fisura. En cambio, para el compuesto ensayado en orientación paralela, es decir, cuando los bordes de las láminas de rGO se encuentran perpendiculares al frente de propagación de la grieta, la curva R es similar a la de la 3YTZP monolítica (aumenta de 3,1 a 3,4  $\text{MPa m}^{1/2}$ ).



**Figura 6.6.** Curvas carga-desplazamiento y curvas R obtenidas por el método de la complianza para la 3YTZP monolítica y los compuestos con (a) 2,5 %vol. de rGO, (b) 2,5 %vol., (c) 5 %vol. y (d) 10 %vol. de e-GNP.

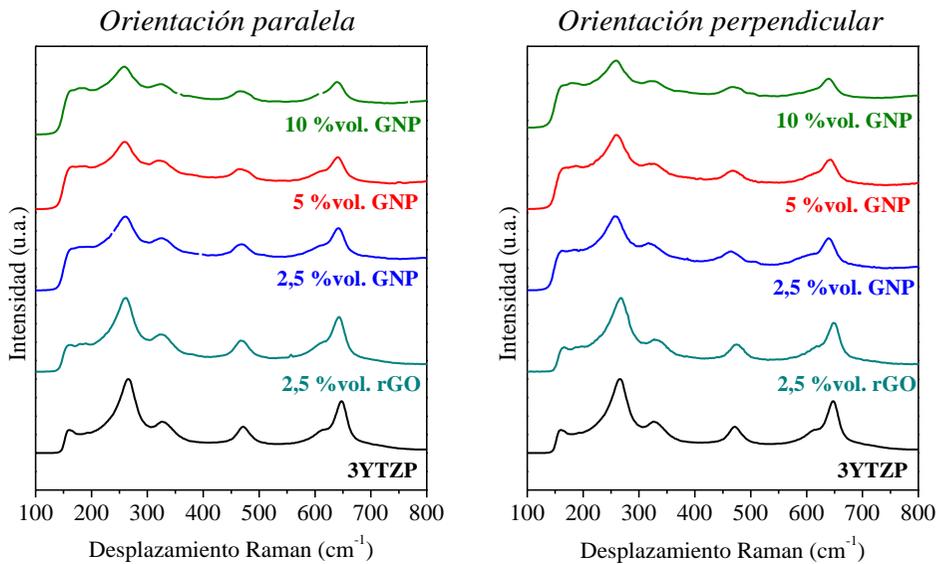
Cuando se incorporan e-GNP, la curva R de los compuestos es considerablemente diferente a la del compuesto con rGO. Para un 2,5 y un 5 %vol. de e-GNP, los valores de  $K_{IR}$  son ligeramente inferiores a los de la circona monolítica. Aunque las observaciones de la microestructura no mostraron ninguna orientación preferencial de las nanoplaquetas, existe una leve diferencia entre la curva R de las muestras ensayadas en la configuración paralela y en la perpendicular, lo que revela la existencia de una leve anisotropía en el comportamiento frente a la propagación lenta de fisuras. En la orientación perpendicular presenta una evolución de  $K_{IR}$  con  $\Delta a$  suave (de  $\sim 2,9$  a  $3,4 \text{ MPa m}^{1/2}$ ), similar a la de la 3YTZP y el compuesto con 2,5 %vol. de rGO ensayado en la configuración paralela. En la orientación paralela, el estado estacionario de  $K_{IR}$  se alcanza a  $\sim 3,1 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Esto indica que no existen mecanismos de refuerzo considerables en los compuestos con 2,5 y 5 %vol. de e-GNP.

Para un 10 %vol. de e-GNP, se observa una notable disminución de la resistencia al crecimiento de la grieta en comparación con la de los compuestos con 2,5 y 5 %vol. y la circona monolítica. En este caso, no se detecta anisotropía, ya que el valor máximo del factor de intensidad de tensiones es  $\sim 2,8 \text{ MPa m}^{1/2}$  para ambas configuraciones. Sin embargo, a diferencia del “suave” comportamiento frente a la fractura de la circona monolítica y los compuestos con menor contenido de e-GNP, la curva R del compuesto con 10 %vol. de e-GNP aumenta abruptamente al inicio del crecimiento de la grieta. Esto indica que, a pesar de que la resistencia de este compuesto es menor que la de la circona monolítica y la del resto de compuestos con e-GNP, parecen existir algunos mecanismos de refuerzo que provocan que la resistencia frente al crecimiento de la fisura de este material aumente de forma rápida cuando la grieta comienza a propagarse.

Para evaluar adecuadamente cuál es la influencia que ejerce la fase de grafeno en el comportamiento de la curva R de los compuestos, se deben tener en cuenta principalmente tres factores. El primero es el efecto de la transformación de fase en la punta de la grieta, el segundo es el efecto del tamaño de grano y el tercero es la interacción directa del GBN con el camino de propagación de la fisura.

### 6.4.2 Transformación inducida por tensiones e influencia del tamaño de grano en la curva R

Los espectros Raman de las fases tetragonal y monoclinica de la circona son considerablemente diferentes entre sí [154], por lo que la espectroscopía Raman es una técnica muy adecuada para evaluar la existencia de transformación de fase en las superficies de fractura de las probetas ensayadas. La Figura 6.7 muestra los espectros Raman adquiridos en las superficies de fractura de la 3YTZP monolítica y de los compuestos tras la realización de los ensayos mecánicos, en el rango 100-800  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 6.7.** Espectros Raman adquiridos en las superficies de fractura de las probetas ensayadas.

En todas las muestras se observan las seis bandas características de la circona tetragonal [154,155] a 160, 266, 327, 470, 612 y 647  $\text{cm}^{-1}$ . La ausencia de los dos picos principales de la circona monoclinica a 178 y 189  $\text{cm}^{-1}$  indica que no se produce transformación de fase durante la propagación de la fisura. La falta de este

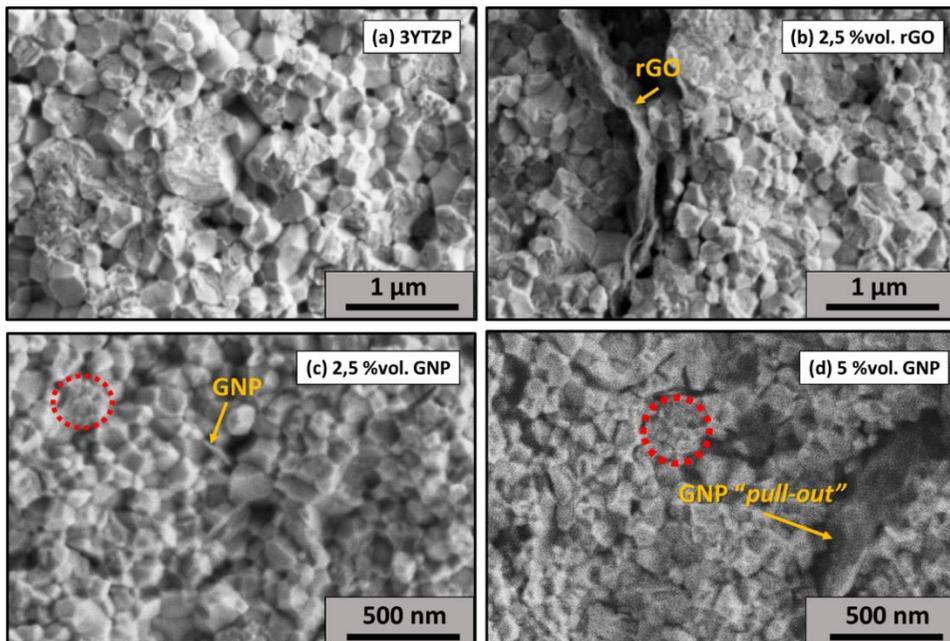
mecanismo de refuerzo puede estar relacionada con el pequeño tamaño de grano de los materiales, dado que los granos tetragonales de mayor tamaño poseen una mayor tendencia a la transformación a monoclinica que los granos pequeños [152,156]. Para granos de menor tamaño, los poros de tamaño micrométrico o las inclusiones de GBN, que podrían estar actuando como defectos microestructurales producidos durante el procesado de los compuestos, controlan el comportamiento frente a la fractura del material, pues el tamaño de los granos cerámicos es más pequeño que estos defectos.

Por tanto, se puede concluir que la resistencia frente a la propagación de fisuras de los compuestos de este trabajo se atribuye principalmente a las inclusiones de GBN.

### **6.4.3 Inspección de los mecanismos de fractura**

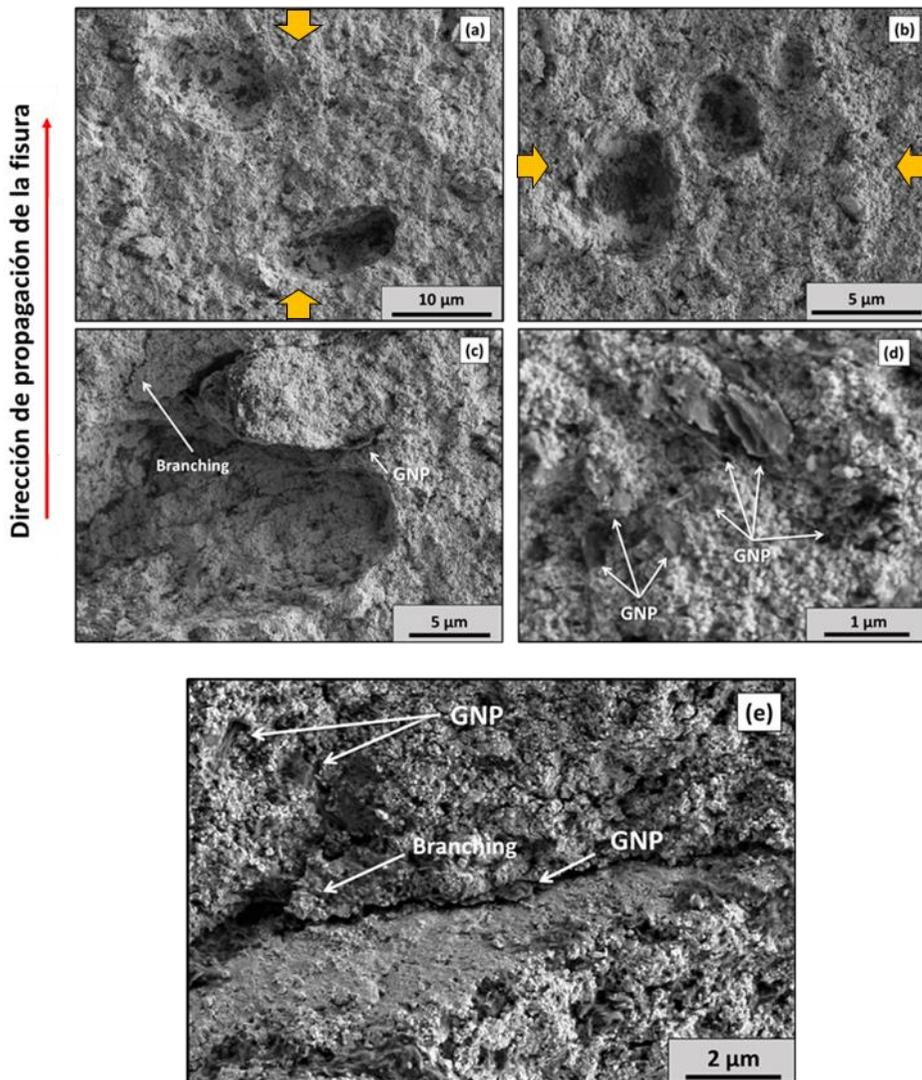
La Figura 6.8 muestra las superficies de fractura de las probetas ensayadas. Se observa una combinación de fractura inter- y transgranular (marcada con círculos en rojo en las Figura 6.8c y d) en todos los compuestos. Sin embargo, en los compuestos con e-GNP, el modo de fractura es principalmente intergranular. Esto puede ser una de las causas principales de los bajos valores de  $K_{IR}$  obtenidos en estos compuestos, ya que los bordes de grano son regiones mecánicamente más débiles por donde la grieta puede propagarse con mayor facilidad [157]. A partir de estas imágenes es posible observar también el refinamiento de grano inducido por la incorporación de las e-GNP (Figura 6.8c-d).

El tamaño de las e-GNP es considerablemente inferior que el del rGO por lo que no suponen un notable refuerzo para la matriz cerámica. Las superficies de fractura de los compuestos con e-GNP se muestran en las Figura 6.9 y Figura 6.10 (vista general de las superficies). De acuerdo con las imágenes BSE-SEM de la Figura 6.3, es posible distinguir la geometría más plana y el menor tamaño de las e-GNP en comparación con las láminas de rGO (Figura 6.9d).

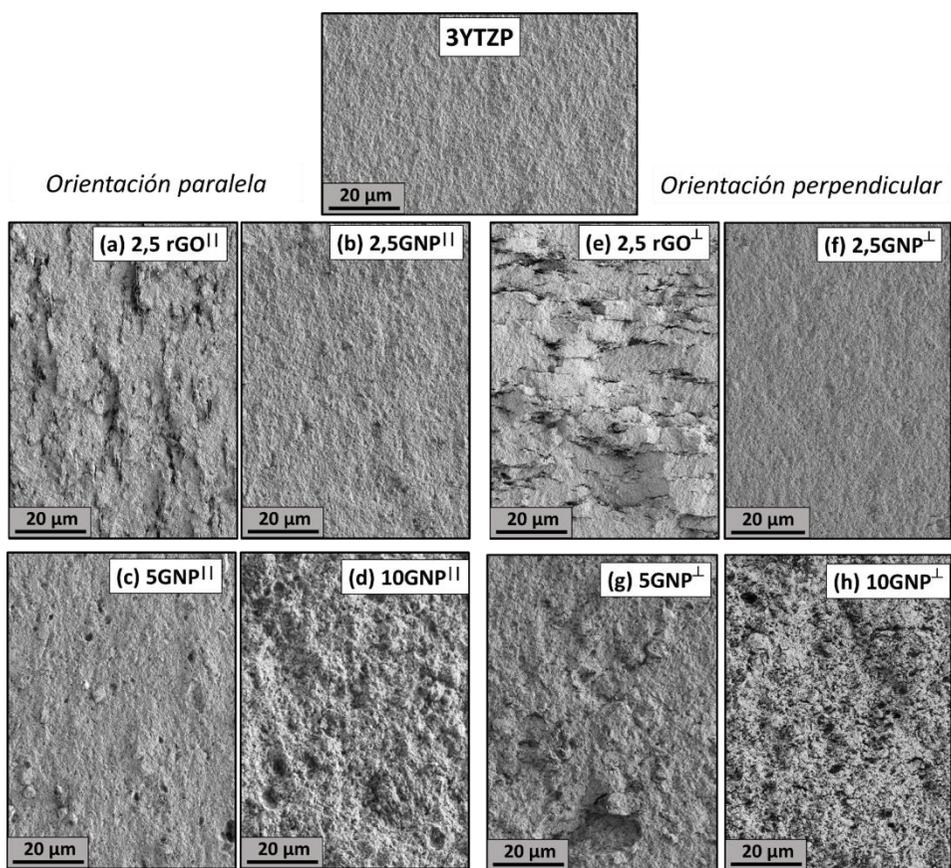


**Figura 6.8.** Imágenes SEM mostrando ejemplos de los modos de fractura de la matriz de 3YTZP observados en la superficie de fractura de las muestras ensayadas.

Para el compuesto con un 2,5 %vol. de e-GNP, en las dos direcciones de ensayo, la rugosidad de la superficie de fractura es similar a la de la circona (Figura 6.10). Por tanto, aunque la curva R obtenida es similar a la de la 3YTZP, los valores de  $K_{IR}$  levemente inferiores se pueden atribuir al pequeño tamaño de las e-GNP, que estarían actuando como defectos favoreciendo la propagación de la fisura. Al aumentar el contenido de e-GNP, existe una mayor cantidad de nanoestructuras actuando como defectos y, por tanto, se esperaría observar un detrimento de la resistencia a la fractura. Sin embargo, el compuesto con 5 %vol. de e-GNP presenta una curva R similar a la de aquel con 2,5 %vol. de e-GNP, en ambas orientaciones (Figura 6.6b y c). La evaluación de las superficies de fractura del compuesto con 5 %vol. de e-GNP muestra ciertos rasgos que podrían estar actuando como mecanismos de refuerzo: a lo largo de toda la superficie de fractura de los compuestos se observan varios cráteres o huecos con forma esférica que indican un camino más favorable energéticamente para la propagación de la grieta (Figura 6.9a-c y Figura 6.10). Una inspección más minuciosa de estas superficies revela que las e-GNP están ancladas fuertemente a los granos cerámicos (Figura 6.8d y Figura 6.9d), induciendo a la fisura a buscar un camino de menor energía y desviarse. Por tanto, estos caminos con forma esférica por los que se propaga la grieta parecen ser más favorables como mecanismos de disipación de energía. Hasta donde se conoce, esta es la primera vez que se observan estos caminos de deflexión de fisuras en compuestos de matriz cerámica. Sin embargo, los resultados están de acuerdo con otros autores [62,158] que han señalado que las GNP ofrecen una mayor resistencia a ser extraídas de la matriz cerámica (*pull-outs*) y contribuyen a la disipación de energía al crear un camino de propagación de fisura más tortuoso. En este compuesto también se observan otros mecanismos de refuerzo como la ramificación de la fisura (*crack branching*) (Figura 6.9c) y algunos *pull-outs* (Figura 6.9d).

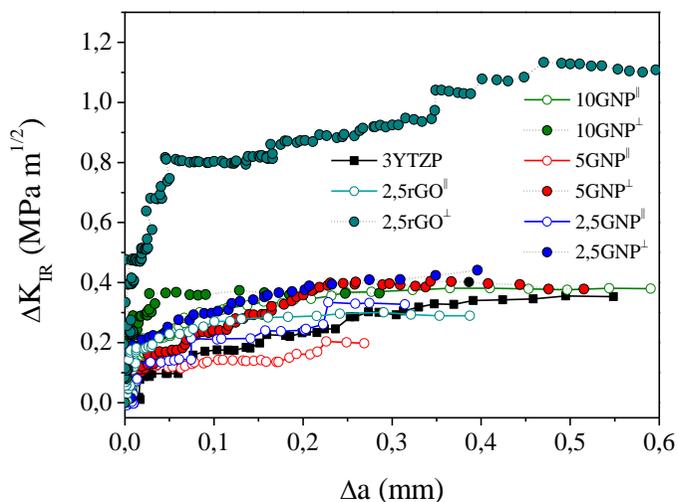


**Figura 6.9.** Cráteres encontrados en las superficies de fractura del compuesto con 5 %vol. de e-GNP ensayado en las configuraciones (a) perpendicular y (b) paralela. (Las flechas amarillas indican el eje de compresión del SPS). Mecanismos de refuerzo encontrados en las superficies de fractura del compuesto con 5 %vol. de e-GNP: (c) deflexión y ramificación de la grieta y (d) pull-outs de GNP. (e) Mecanismos de refuerzo encontrados en las superficies de fractura del compuesto con 10 %vol. de e-GNP.

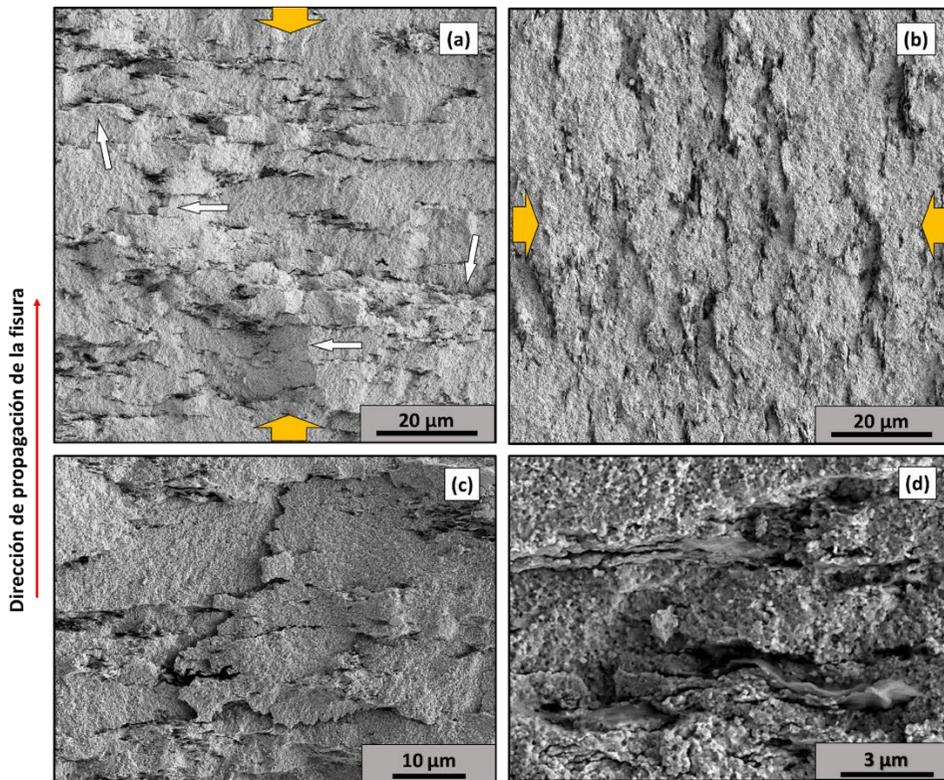


**Figura 6.10.** Vista general de las superficies de fractura de las probetas de 3YTZP monolítica y de los compuestos ensayadas en las orientaciones (a-d) paralela y (e-h) perpendicular.

Para el compuesto con 10 %vol. de e-GNP, la existencia de huecos esféricos aumenta considerablemente dando lugar a una superficie de fractura muy rugosa (Figura 6.10). Especialmente en el compuesto ensayado en orientación perpendicular se pueden observar además algunos mecanismos de refuerzo como la desviación de la grieta (Figura 6.9e). Sin embargo, los valores de  $K_{IR}$  obtenidos son considerablemente inferiores en estos compuestos. Esto revela que el efecto de estos mecanismos de disipación de energía es contrarrestado por la presencia de un mayor contenido de agregados de e-GNP que favorecen la propagación de la fisura [62]. El balance entre estos dos efectos explicaría la abrupta evolución de curva R con bajos valores de  $K_{IR}$  para este compuesto (Figura 6.6d). La Figura 6.11 muestra el incremento del factor de intensidad de tensiones  $K_{IR}$  respecto del valor inicial,  $K_{I0}$ , para el que la grieta comienza a propagarse ( $\Delta K_{IR} = K_{IR} - K_{I0}$ ). Se observa cómo el efecto de la incorporación de un 10 %vol. de e-GNP sobre  $\Delta K_{IR}$  es similar al del resto de compuestos con GNP.



**Figura 6.11.** Incremento de  $K_{IR}$  con la extensión de la fisura para cada compuesto ensayado.



**Figura 6.12.** Superficies de fractura de los compuestos con 2,5 %vol. de rGO ensayados en las orientaciones (a) perpendicular y (b) paralela. (Las flechas en amarillo indican eje de compresión del SPS). Mecanismos de refuerzo encontrados: (c) ramificación de la fisura, (d) pull-outs de rGO y regiones donde la fisura se ha desviado.

La observación de las probetas fracturadas del compuesto con rGO revela que las láminas de rGO interactúan con la propagación de la fisura aportando distintos mecanismos de refuerzo en el material cuando éste se ensaya en la orientación perpendicular. La Figura 6.12a muestra la superficie de fractura del compuesto con 2,5 %vol. de rGO ensayado perpendicularmente. Se percibe claramente la orientación preferencial de las láminas de rGO, con su plano principal perpendicular al eje de compresión del SPS. En este compuesto es posible observar, además, diferentes mecanismos de refuerzo como *pull-outs* de rGO (Figura 6.12d), deflexión del camino de la fisura (indicado con flechas en la Figura 6.12a) y regiones donde la fisura se ha ramificado (*crack branching* en Figura 6.12c). La existencia de estos

mecanismos explica la “fuerte” curva R obtenida en este compuesto (aumento abrupto al inicio del crecimiento de la grieta). En la orientación paralela, en cambio, los bordes de las nanoestructuras de rGO se encuentran de cara al frente de grieta, por lo que existe una menor área efectiva de material que interseca con la grieta desviando significativamente menos la fisura que en la orientación perpendicular [68].

#### ***6.4.4 Validez del método indirecto de la complianza para la determinación de la curva R de los compuestos***

Uno de los inconvenientes que puede presentar el método indirecto de la complianza es la imprecisión en el cálculo de la longitud de la fisura en compuestos que presenten un considerable aumento de la resistencia frente a la propagación lenta de fisuras. Esto se debe a que este método no tiene en cuenta los cambios en la complianza debidos a la posible existencia de tensiones de punteo en las superficies de la fisura. Es necesario, por tanto, comprobar que el método indirecto de la complianza ha sido adecuado para la obtención de curvas R que reflejen correctamente el comportamiento frente a la fractura de los compuestos.

Para confirmar la validez del método indirecto de la complianza, en primer lugar, se ha construido de nuevo la curva R del compuesto con el mejor comportamiento frente a la fractura mediante el método óptico (método 2 descrito en la sección 2.4.3 del capítulo 2). Este método consiste en la medida de la longitud de la grieta a partir de la observación directa de la misma con microscopía óptica. En este caso, se ha sometido a la probeta a sucesivos ciclos de carga y descarga y se ha medido directamente la longitud de la fisura tras cada ciclo. La curva R se ha obtenido a partir de esta y del  $K_{IR}$  calculado para cada ciclo de carga y descarga. En segundo lugar, a partir de cada secuencia carga-descarga se ha calculado la complianza para cada longitud de grieta ( $a$ ), y se ha establecido una relación lineal ( $C(a)$ ) que refleja la evolución de la complianza con la longitud de la grieta. Esta relación se ha empleado para recalcular la longitud de la grieta que se había estimado durante el primer tipo de ensayo por el método indirecto de la complianza y corregir la curva R que se había obtenido entonces. A partir de los datos de carga-desplazamiento del primer ensayo, se ha obtenido la complianza para cada carga y mediante la relación lineal  $C(a)$  se ha despejado el valor de “ $a$ ”.

Como se ha observado, la incorporación de un 2,5 %vol. de rGO modifica claramente el comportamiento frente a la fractura de la circona en la configuración perpendicular debido a los mecanismos de refuerzo producidos por el rGO. Por tanto, se trata de la muestra más susceptible a estar afectada por la existencia de tensiones de puenteo entre las superficies de la fisura que hagan que la longitud de la grieta que se ha determinado por el método indirecto de la complianza pueda haber sido subestimada [159]. Cualquier desviación respecto del comportamiento real del compuesto será detectada más fácilmente en este compuesto, por lo que se postula como el más indicado para comprobar la validez del método indirecto de la complianza para la determinación de las curvas R de los compuestos.

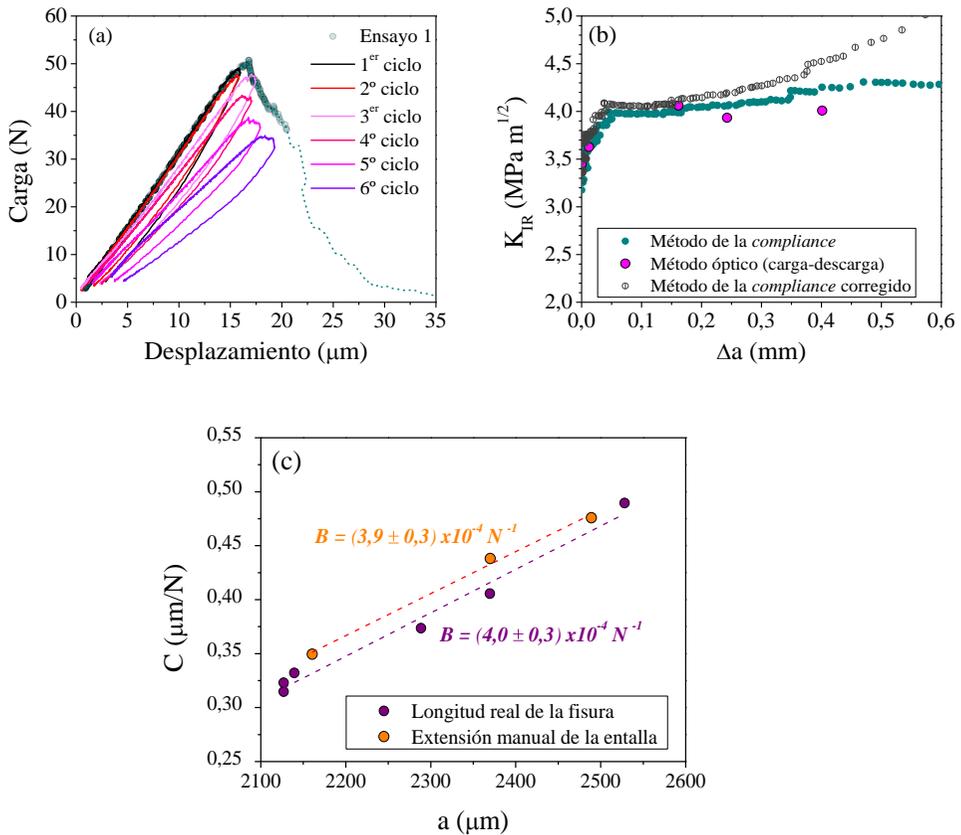
Los datos de carga-desplazamiento obtenidos tras los sucesivos ciclos de carga y descarga se muestran en la Figura 6.13a. A partir de estos y de la medida directa por microscopía óptica de la longitud de la fisura tras cada ciclo, se ha construido la curva R que se representa en la Figura 6.13b con círculos en púrpura. La relación lineal de la complianza en función de la longitud de la fisura real ( $C(a)$ ) se muestra en la Figura 6.13c y los parámetros (pendiente y ordenada en el origen) obtenidos mediante el ajuste lineal se recogen en la Tabla 6.2. Tanto la curva corregida considerando la relación  $C(a)$  (círculos en gris), como la curva obtenida originalmente por el método indirecto de la complianza (círculos sólidos en verde) se han incluido en la Figura 6.13b para su comparación con la curva obtenida por el método óptico.

En la Figura 6.13b se observa claramente la similitud entre las curvas R obtenidas por los diferentes métodos. En la curva R obtenida por el método óptico, el factor de intensidad de tensiones inicial,  $K_{I0}$ , es decir, aquel para el cual la fisura comienza a propagarse, es  $\sim 3,4 \text{ MPa m}^{1/2}$  y aumenta hasta un valor estacionario de  $K_{IR,max} \sim 4,0 \text{ MPa m}^{1/2}$ . En la curva R corregida, este valor máximo se alcanza a  $\sim 4,2 \text{ MPa m}^{1/2}$ . Estos valores no difieren significativamente del  $K_{IR,max}$  obtenido en la aproximación inicial del método de la complianza ( $\sim 4,3 \text{ MPa m}^{1/2}$ ), por lo que es posible concluir que el método de la complianza es una herramienta sencilla y rápida para construir de forma precisa curvas R en este tipo de compuestos.

Esto se debe a que el efecto reforzante de la fase de rGO es bastante moderado, como se puede comprobar a partir del ensayo realizado en el tercer set de

muestras. En este caso, para simular el comportamiento ideal del material cerámico en el que no actúen mecanismos de refuerzo, se evaluó la complianza del compuesto para diferentes extensiones de la entalla en la probeta (Figura 6.13c). Los parámetros obtenidos a partir del ajuste lineal de C con la longitud de la entalla se recogen en la

Tabla 6.2. Como se puede observar, la evolución de la complianza con la longitud de la fisura medida ópticamente y con la longitud de la entalla sigue una pendiente similar, lo cual confirma la idea de que los mecanismos de refuerzo existentes son muy leves.



**Figura 6.13.** (a) Curvas carga-desplazamiento de cada ciclo de carga-descarga realizado. (b) Curvas R obtenidas por el método óptico y por el método de la complianza realizado.

y la curva  $R$  corregida. (c) Evolución de la complianza con la longitud real de la fisura y la extensión manual de la entalla.

**Tabla 6.2.** Datos correspondientes al ajuste lineal de la evolución de la complianza con la longitud de la fisura real y de la entalla

Método de determinación de la longitud de la fisura	Parámetros del ajuste lineal		
	$B \times 10^{-4} \text{ (N}^{-1}\text{)}$	$D \text{ (}\mu\text{m/N)}$	$R^2$
Óptico	$4,0 \pm 0,3$	$-0,58 \pm 0,08$	0,98
Extensión manual de la entalla	$3,9 \pm 0,3$	$-0,49 \pm 0,06$	0,990

## 6.5 Conclusiones

La caracterización microestructural de los materiales estudiados en este capítulo ha permitido concluir que las técnicas de homogeneización y sinterización empleadas para la fabricación de los materiales de los capítulos 4 y 5 de esta tesis doctoral son escalables a muestras con mayores dimensiones.

La evaluación mediante espectroscopía Raman de las superficies de fractura de las probetas ensayadas ha mostrado la falta de transformación t-m inducida por tensiones al propagarse la grieta, lo cual ha permitido concluir que la resistencia de los compuestos frente al crecimiento de la fisura está controlada principalmente por la interacción de la fisura con los GBN.

La incorporación de e-GNP en los compuestos no aporta un refuerzo significativo a la matriz de 3YTZP como consecuencia de sus pequeñas dimensiones. Para contenidos del 5 y 10 % vol. de e-GNP, la creación de cráteres esféricos por los que se desvía la fisura contribuye a la disipación de energía al crear un camino más tortuoso. Sin embargo, para el 10 % vol. de e-GNP, este mecanismo de refuerzo se contrarresta con la existencia de más e-GNP que favorecen la propagación de la fisura.

La incorporación de un 2,5 %vol. de rGO al compuesto permite obtener un material con un mejor comportamiento frente a la fractura que la 3YTZP monolítica cuando el frente de grieta avanza perpendicularmente al plano principal de las láminas de rGO. El aumento del 20 % del factor de intensidad de tensiones  $K_{IR}$  máximo respecto del de la circona monolítica se debe principalmente a la generación por parte del rGO de mecanismos de disipación de energía como la desviación y ramificación de la fisura y *pull-outs* del rGO.

Por último, la comparación directa de la curva R del compuesto con un 2,5 %vol. de rGO determinada a partir del cálculo de la longitud de la fisura por el método indirecto de la complianza y el método óptico ha demostrado que el primero supone una herramienta simple, rápida y precisa para la determinación de la curva R de compuestos de 3YTZP con GBN.



# CONCLUSIONES FINALES

---

El estudio de materiales compuestos de circona estabilizada con 3 %mol de itria con una segunda fase de nanomateriales basados en grafeno (nanoplaquetas de grafeno y óxido de grafeno reducido) desarrollado en esta Tesis Doctoral ha puesto de manifiesto que:

- ❖ El adecuado control de las técnicas de procesamiento de polvos y sinterización permite la obtención de compuestos altamente densificados con una distribución homogénea de la fase de grafeno en la matriz cerámica y conductividades eléctricas optimizadas.
- ❖ La técnica de sinterización en horno convencional sin presión con las condiciones adecuadas ha producido compuestos con nanoplaquetas de grafeno con un alto nivel de densificación, baja anisotropía y con conductividades eléctricas similares a las de compuestos preparados por técnicas de sinterización más complejas asistidas por presión.
- ❖ Es posible diseñar a medida compuestos con nanoplaquetas de grafeno que presenten microestructuras, y por ende propiedades, isotropas o anisotropas mediante la selección de una rutina de procesamiento de polvos que implique la aplicación de una mayor o menor energía. Las rutinas que implican el uso de molienda en medio seco (más energéticas) consiguen una distribución homogénea de nanoplaquetas exfoliadas sin ningún alineamiento preferencial, dando lugar a conductividades eléctricas similares en cualquier dirección del material y mayores que las de compuestos preparados con otras rutinas de procesamiento menos energéticas.
- ❖ La exfoliación y la reducción de tamaño provocadas en las nanoplaquetas de grafeno al utilizar molienda planetaria de alta energía en seco durante el

procesado del polvo maximizan la conductividad eléctrica del compuesto sinterizado en SPS, gracias a la excelente distribución de las nanoplaquetas por toda la matriz cerámica.

- ❖ La sinterización en SPS ha permitido la reducción *in-situ* del óxido de grafeno, produciendo compuestos con óxido de grafeno reducido con una fuerte anisotropía microestructural y eléctrica.
- ❖ La incorporación de óxido de grafeno reducido, mediante una ruta de homogeneización que involucra la molienda de alta energía en húmedo, mejora el comportamiento eléctrico de los compuestos en comparación con la incorporación de las nanoplaquetas de grafeno, disminuyendo el límite de percolación eléctrica por debajo del 2,5 %vol. y promoviendo una mayor conductividad que en los compuestos con los mismos contenidos de nanoplaquetas.
- ❖ La incorporación de nanoplaquetas de grafeno exfoliadas no aporta un refuerzo significativo a la matriz de circona como consecuencia de sus pequeñas dimensiones. Sin embargo, la incorporación de un 2,5 %vol. de óxido de grafeno reducido resulta en una mayor resistencia a la propagación lenta de fisuras que la de la circona monolítica cuando el frente de grieta avanza perpendicularmente al plano principal de las nanoláminas. Esta mejora se debe a la generación por parte del óxido de grafeno reducido de mecanismos de disipación de energía como los *pull-outs* de las nanoestructuras o la desviación y ramificación de la fisura.

# GENERAL CONCLUSIONS

---

The study of ceramic composites of tetragonal zirconia polycrystals stabilized with 3 mol% of  $Y_2O_3$  with graphene-based nanostructures as a second phase (graphene nanoplatelets and graphene oxide) accomplished during this Thesis has proven that:

- ❖ The proper control of powder processing and sintering techniques allows the obtaining of highly densified composites with a homogeneous distribution of the graphene phase throughout the ceramic matrix and optimized electrical properties.
- ❖ Composites with graphene nanoplatelets have been obtained by pressureless sintering resulting in highly dense materials with low anisotropy and similar electrical properties to composites prepared by more complex pressure assisted sintering techniques.
- ❖ It is possible to tailor composites incorporating graphene nanoplatelets that present either isotropic or anisotropic microstructures and properties by the selection of a powder processing routine that applies a higher or lower energy. The routines that implies the use of planetary ball milling in dry conditions (more energetic) achieve a high exfoliation degree of the nanoplatelets, resulting in higher electrical conductivity values in any direction of the material than the composites prepared through the other powder processing routines.
- ❖ The exfoliation and size reduction of graphene nanoplatelets caused by high energy planetary ball milling in dry conditions during powder processing

## *GENERAL CONCLUSIONS*

---

maximize the electrical conductivity in the SPSed composites due to the excellent nanoplatelets distribution throughout the ceramic matrix.

- ❖ SPS sintering has achieved the in-situ reduction of graphene oxide, producing highly microstructural and electrically anisotropic composites with reduced graphene oxide.
- ❖ The incorporation of reduced graphene oxide, using a homogenization routine that involves high energy milling in ethanol, enhances the electrical behavior of the composites when compared to the incorporation of graphene nanoplatelets, reducing the electrical percolation threshold below 2.5 vol% and obtaining higher electrical conductivities than in composites with the same content of nanoplatelets.
- ❖ The incorporation of exfoliated graphene nanoplatelets does not significantly reinforce the zirconia matrix as a consequence of their small dimensions. However, the introduction of a 2.5 vol% of reduced graphene oxide results in a material with higher resistance to slow crack growth than monolithic zirconia when the crack front moves perpendicularly towards the nanosheets main plane. This improvement is caused by the energy dissipating mechanisms that reduced graphene oxide promotes, as the nanostructure pull-outs or deviation and ramification of the crack.

# LÍNEAS DE CONTINUACIÓN

---

El estudio realizado en esta Tesis podría continuarse abordando los siguientes aspectos:

Dado que la mejor combinación de propiedades eléctricas y mecánicas se ha conseguido para el compuesto con 2,5 %vol. de óxido de grafeno reducido - tiene una red percolada de fase de grafeno al presentar conductividad eléctrica y además, aumenta la resistencia a la propagación lenta de fisuras en comparación con la circona monolítica- sería interesante abordar el estudio de las intercaras entre la matriz y la fase de grafeno mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. De esta manera se podría profundizar en la comprensión de la relación entre ambas fases y esclarecer su influencia en los fenómenos de transferencia de carga y en los mecanismos de refuerzo que controlan el comportamiento frente a la fractura de estos materiales.

Dado que solo se ha estudiado la resistencia a la propagación lenta de fisuras en el compuesto con un 2,5 %vol. de óxido de grafeno reducido, sería interesante estudiar la influencia de la incorporación de otros contenidos en el comportamiento frente a la fractura de los compuestos. De esta manera se podría evaluar si la incorporación de una mayor cantidad de este nanomaterial resulta en la obtención de materiales con una mayor conductividad eléctrica y una resistencia a la fractura mejorada.

Los nanomateriales basados en grafeno se caracterizan por ser lubricantes sólidos, por lo que el estudio de las propiedades tribológicas y de desgaste de los compuestos con óxido de grafeno reducido sería otro campo interesante a explorar de cara a su posible aplicación en los campos aeroespacial y de automoción.



# LISTA DE PUBLICACIONES

---

La siguiente lista incluye las publicaciones directamente relacionadas con el trabajo presentado en esta tesis.

The following list includes the publications directly related to the work contained in this thesis.

1. **C. López-Pernía**, C. Muñoz-Ferreiro, C. González-Orellana, A. Morales-Rodríguez, Á. Gallardo-López, R. Poyato. *Optimizing the homogenization technique for graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites: Influence on the microstructure and the electrical conductivity*. J. Alloys Compd. 767 (2018) 994–1002.
2. Á. Gallardo-López, **C. López-Pernía**, C. Muñoz-Ferreiro, C. González-Orellana, A. Morales-Rodríguez, R. Poyato. *Spark plasma sintered zirconia ceramic composites with graphene-based nanostructures*. Ceramics. 1 (2018) 153–164.
3. C. Muñoz-Ferreiro, A. Morales-Rodríguez, T.C. Rojas, E. Jiménez-Piqué, **C. López-Pernía**, R. Poyato, A. Gallardo-López. *Microstructure, interfaces and properties of 3YTZP ceramic composites with 10 and 20 vol% different graphene-based nanostructures as fillers*. J. Alloys Compd. 777 (2019) 213–224.
4. **C. López-Pernía**, Á. Gallardo-López, A. Morales-Rodríguez, R. Poyato. *Graphene nanoplatelets for electrically conductive 3YTZP composites densified by pressureless sintering*. J. Eur. Ceram. Soc. 39 (2019) 4435–4439.

5. **Á. Gallardo-López, J. Castillo-Seoane, C. Muñoz-Ferreiro, C. López-Pernía, A. Morales-Rodríguez, R. Poyato.** *Flexure strength and fracture propagation in zirconia Ceramic Composites with Exfoliated Graphene Nanoplatelets*, *Ceramics*. 3 (2020) 78–91.
6. **Á. Gallardo-López, C. Muñoz-Ferreiro, C. López-Pernía, E. Jiménez-Piqué, F. Gutiérrez-Mora, A. Morales-Rodríguez, R. Poyato.** *Critical Influence of the Processing Route on the Mechanical Properties of Zirconia Composites with Graphene Nanoplatelets*. *Materials*. 14 (2021) 108.
7. **C. López-Pernía, A. Morales-Rodríguez, Á. Gallardo-López, R. Poyato.** *Enhancing the electrical conductivity of in-situ reduced graphene oxide-zirconia composites through the control of the processing routine*. *Ceram. Int.* 47 (2021) 9382-9391.
8. **C. Muñoz-Ferreiro, C. López-Pernía, Á. Gallardo-López, R. Poyato.** *Unravelling the optimization of few-layer graphene crystallinity and electrical conductivity in ceramic composites by Raman spectroscopy*. *J. Eur. Ceram. Soc* (2021) Aceptado para su publicación.
9. **A. Morales-Rodríguez, C. González-Orellana, A. Pérez-García, C. López-Pernía, C. Muñoz-Ferreiro, R. Poyato, Á. Gallardo-López.** *Ageing-resistant zirconia/graphene-based nanostructures composites for use as biomaterials*. *Biomaterials* (2021). Enviado.
10. **C. López-Pernía, H. Reveron, J. Chevalier, A. Morales-Rodríguez, R. Poyato, Á. Gallardo-López.** *Reliability of the indirect compliance method for R-curve evaluation of graphene/3YTZP composites*. En preparación.

# REFERENCIAS

---

- [1] J. Chevalier, L. Gremillard, Zirconia as a Biomaterial, in: *Compr. Biomater.*, Elsevier, 2011: pp. 95–108. doi:10.1016/B978-0-08-055294-1.00017-9.
- [2] K. Biotteau-Deheuvelds, L. Zych, L. Gremillard, J. Chevalier, Effects of Ca-, Mg- and Si-doping on microstructures of alumina–zirconia composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2711–2721. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.011.
- [3] A. Łabuz, R. Lach, M. Rączka, B. Wójtowicz, W. Pyda, M. Raczka, B. Wójtowicz, W. Pyda, Processing and characterization of Ca-TZP nanoceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3943–3947. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.06.022.
- [4] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, Ceramic steel?, *Nature.* 258 (1975) 703–704. doi:10.1038/258703a0.
- [5] E.P. Butler, Transformation-toughened zirconia ceramics, *Mater. Sci. Technol.* (United Kingdom). 1 (1985) 417–432. doi:10.1179/mst.1985.1.6.417.
- [6] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191.
- [7] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109–162. doi:10.1103/RevModPhys.81.109.
- [8] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* (80-. ). 306 (2004) 666–669. doi:10.1126/science.1102896.
- [9] K.M.F. Shahil, A.A. Balandin, Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials, *Solid State Commun.* 152 (2012) 1331–1340. doi:10.1016/j.ssc.2012.04.034.
- [10] X. Wang, H. Dai, Etching and narrowing of graphene from the edges, *Nat. Chem.* 2 (2010) 661–665. doi:10.1038/nchem.719.
- [11] K. Markandan, J.K. Chin, M.T.T. Tan, Recent progress in graphene based ceramic composites: a review, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 84–106. doi:10.1557/jmr.2016.390.

- [12] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal, Graphene based materials: Past, present and future, *Prog. Mater. Sci.* 56 (2011) 1178–1271. doi:10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.
- [13] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science* (80-. ). 321 (2008) 385–388. doi:10.1126/science.1157996.
- [14] I. Ovid'ko, Mechanical Properties of Graphene, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 34 (2013) 1–11. [http://194.226.210.10/e-journals/RAMS/no\\_13413/01\\_13413\\_ovidko.pdf](http://194.226.210.10/e-journals/RAMS/no_13413/01_13413_ovidko.pdf).
- [15] M. Buzaglo, I.P. Bar, M. Varenik, L. Shunak, S. Pevzner, O. Regev, Graphite-to-Graphene: Total Conversion, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–5. doi:10.1002/adma.201603528.
- [16] I.Y. Jeon, S.Y. Bae, J.M. Seo, J.B. Baek, Scalable Production of Edge-Functionalized Graphene Nanoplatelets via Mechanochemical Ball-Milling, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 6961–6975. doi:10.1002/adfm.201502214.
- [17] C.Y. Su, A.Y. Lu, Y. Xu, F.R. Chen, A.N. Khlobystov, L.J. Li, High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation, *ACS Nano.* 5 (2011) 2332–2339. doi:10.1021/nn200025p.
- [18] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition, *Nano Lett.* 9 (2009) 30–35. doi:10.1021/nl801827v.
- [19] H.K. Yu, K. Balasubramanian, K. Kim, J. Lee, M. Maiti, C. Ropers, J. Krieg, K. Kern, A.M. Wodtke, Chemical vapor deposition of graphene on a “peeled-Off” epitaxial Cu (111) foil: A simple approach to improved properties, 8 (2014) 8636–8643. doi:10.1021/nn503476j.
- [20] C. Mattevi, H. Kim, M. Chhowalla, A review of chemical vapour deposition of graphene on copper, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3324. doi:10.1039/c0jm02126a.
- [21] C. Berger, Z. Song, T. Li, X. Li, A.Y. Ogbazghi, R. Feng, Z. Dai, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. de Heer, Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 19912–19916. doi:10.1021/jp040650f.
- [22] Y.I. Zhang, L. Zhang, C. Zhou, Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 2329–2339. doi:10.1021/ar300203n.
- [23] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, Large-Area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science* (80-. ). 324 (2009) 1312–1314. doi:10.1126/science.1171245.
- [24] A. Bianco, H.-M. Cheng, T. Enoki, Y. Gogotsi, R.H. Hurt, N. Koratkar, T.

- Kyotani, M. Monthieux, C.R. Park, J.M.D. Tascon, J. Zhang, All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials, *Carbon N. Y.* 65 (2013) 1–6. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.038.
- [25] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [26] P. Wick, A.E. Louw-Gaume, M. Kucki, H.F. Krug, K. Kostarelos, B. Fadeel, K.A. Dawson, A. Salvati, E. Vázquez, L. Ballerini, M. Tretiach, F. Benfenati, E. Flahaut, L. Gauthier, M. Prato, A. Bianco, Classification framework for graphene-based materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 7714–7718. doi:10.1002/anie.201403335.
- [27] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240. doi:10.1039/B917103G.
- [28] H.C. Schniepp, J.L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonson, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Seville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 8535–8539. doi:10.1021/jp060936f.
- [29] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565. doi:10.1016/j.carbon.2007.02.034.
- [30] R.S. Sundaram, C. Gómez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, Electrochemical modification of graphene, *Adv. Mater.* 20 (2008) 3050–3053. doi:10.1002/adma.200800198.
- [31] E. Jimenez-Cervantes, J. López-Barroso, A.L. Martínez-Hernández, C. Velasco-Santos, Graphene- based materials functionalization with natural polymeric biomolecules, in: *Recent Adv. Graphene Res., InTech*, 2016. doi:10.5772/64001.
- [32] P. Miranzo, M. Belmonte, M.I. Osendi, From bulk to cellular structures: A review on ceramic/graphene filler composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3649–3672. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.016.
- [33] V. Dhand, K.Y. Rhee, H.J. Kim, D.H. Jung, H. Ju Kim, D. Ho Jung, A comprehensive review of graphene nanocomposites : Research status and trends, *J. Nanomater.* 2013 (2017) 1–14. doi:10.1155/2013/763953, 10.1155/2013/763953.
- [34] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhý, M.J. Reece, Graphene reinforced alumina nano-composites, *Carbon N. Y.* 64 (2013) 359–369. doi:10.1016/j.carbon.2013.07.086.
- [35] I. Ahmad, B. Yazdani, Y. Zhu, Recent Advances on Carbon Nanotubes and Graphene Reinforced Ceramics Nanocomposites, *Nanomaterials.* 5 (2015) 90–114. doi:10.3390/nano5010090.

- [36] C. Ramirez, F.M. Figueiredo, P. Miranzo, P. Poza, M.I. Osendi, M. Isabel Osendi, Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity, *Carbon* N. Y. 50 (2012) 3607–3615. doi:10.1016/j.carbon.2012.03.031.
- [37] B. Román-Manso, E. Domingues, F.M. Figueiredo, M. Belmonte, P. Miranzo, Enhanced electrical conductivity of silicon carbide ceramics by addition of graphene nanoplatelets, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2723–2731. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.044.
- [38] P. Hvizdoš, J. Dusza, C. Balázs, Tribological properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-graphene nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 2359–2364. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.03.035.
- [39] O. Tapasztó, L. Tapasztó, H. Lemmel, V. Puchy, J. Dusza, C. Balázs, K. Balázs, High orientation degree of graphene nanoplatelets in silicon nitride composites prepared by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1002–1006. doi:10.1016/j.ceramint.2015.09.009.
- [40] A. Gallardo-López, I. Márquez-Abril, A. Morales-Rodríguez, A. Muñoz, R. Poyato, Dense graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites: Processing, hardness and electrical conductivity, *Ceram. Int.* 43 (2017) 11743–11752. doi:10.1016/j.ceramint.2017.06.007.
- [41] M. Micháľková, M. Kašiarová, P. Tatarko, J. Dusza, P. Šajgalík, Effect of homogenization treatment on the fracture behaviour of silicon nitride/graphene nanoplatelets composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3291–3299. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.03.023.
- [42] A. Nieto, L. Huang, Y.H. Han, J.M. Schoenung, Sintering behavior of spark plasma sintered alumina with graphene nanoplatelet reinforcement, *Ceram. Int.* 41 (2015) 5926–5936. doi:10.1016/j.ceramint.2015.01.027.
- [43] D.-T. Vu, Y.-H. Han, F. Chen, D. Jin, J.M. Schoenung, D.-Y. Lee, Graphene Nano-Platelets Reinforced ZrO<sub>2</sub> Consolidated by Spark Plasma Sintering, *Sci. Adv. Mater.* 8 (2016) 312–317. doi:10.1166/sam.2016.2485.
- [44] S.-M.M. Kwon, S.-J.J. Lee, I.-J.J. Shon, Enhanced properties of nanostructured ZrO<sub>2</sub>-graphene composites rapidly sintered via high-frequency induction heating, *Ceram. Int.* 41 (2014) 835–842. doi:10.1016/j.ceramint.2014.08.042.
- [45] P. Klimczyk, L. Jaworska, P. Putyra, Z. Pędzich, J. Laszkiewicz-Łukasik, Effect of Milling Parameters on Microstructure and Selected Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – Graphene Composites, *Key Eng. Mater.* 655 (2015) 17–21. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.655.17.
- [46] Y. Yang, B. Li, C. Zhang, S. Wang, K. Liu, B. Yang, Fabrication and properties of graphene reinforced silicon nitride composite materials, *Mater. Sci. Eng. A.* 644 (2015) 90–95. doi:10.1016/j.msea.2015.07.062.

- [47] P. Kun, O. Tapasztó, F. Wéber, C. Balázs, Determination of structural and mechanical properties of multilayer graphene added silicon nitride-based composites, *Ceram. Int.* 38 (2012) 211–216. doi:10.1016/j.ceramint.2011.06.051.
- [48] J. Li, H. Liao, L. Hermansson, Sintering of partially-stabilized zirconia and partially-stabilized zirconia-hydroxyapatite composites by hot isostatic pressing and pressureless sintering, *Biomaterials.* 17 (1996) 1787–1790. doi:10.1016/0142-9612(95)00356-8.
- [49] M. Maros B., A.K. Németh, Z. Károly, E. Bódis, Z. Maros, O. Tapasztó, K. Balázs, Tribological characterisation of silicon nitride/multilayer graphene nanocomposites produced by HIP and SPS technology, *Tribol. Int.* 93 (2015) 269–281. doi:10.1016/j.triboint.2015.08.041.
- [50] O. Hanzel, R. Sedlák, J. Sedláček, V. Bizovská, R. Bystrický, V. Girman, A. Kovalčíková, J. Dúza, P. Šajgalík, Anisotropy of functional properties of SiC composites with GNPs, GO and in-situ formed graphene, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3731–3739. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.060.
- [51] J.-H. Shin, S.-H. Hong, Fabrication and properties of reduced graphene oxide reinforced yttria-stabilized zirconia composite ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1297–1302. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.034.
- [52] C. Muñoz-Ferreiro, A. Morales-Rodríguez, T.C. Rojas, E. Jiménez-Piqué, C. López-Pernía, R. Poyato, A. Gallardo-López, Microstructure, interfaces and properties of 3YTZP ceramic composites with 10 and 20 vol% different graphene-based nanostructures as fillers, *J. Alloys Compd.* 777 (2019) 213–224. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.336.
- [53] Á. Gallardo-López, C. López-Pernía, C. Muñoz-Ferreiro, C. González-Orellana, A. Morales-Rodríguez, R. Poyato, Spark Plasma Sintered Zirconia Ceramic Composites with Graphene-Based Nanostructures, *Ceramics.* 1 (2018) 153–164. doi:10.3390/ceramics1010014.
- [54] Q. Li, Y.Y.Y. Zhang, H. Gong, H. Sun, W. Li, L. Ma, Y.Y.Y. Zhang, Enhanced Fracture Toughness of Pressureless-sintered SiC Ceramics by Addition of Graphene, *J. Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 633–638. doi:10.1016/j.jmst.2016.01.009.
- [55] K. Markandan, J.K. Chin, M.T.T. Tan, Enhancing Electroconductivity of Yttria-Stabilised Zirconia Ceramic Using Graphene Platelets, *Key Eng. Mater.* 690 (2016) 1–5. doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.690.1.
- [56] S. Ramesh, M.M. Khan, H.C. Alexander Chee, Y.H. Wong, P. Ganesan, M.G. Kutty, U. Sutharsini, W.J.K. Chew, A. Niakan, Sintering behaviour and properties of graphene oxide-doped Y-TZP ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 17620–17625. doi:10.1016/j.ceramint.2016.08.077.
- [57] J. Zhu, H.M. Wong, K.W.K. Yeung, S.C. Tjong, Spark Plasma Sintered Hydroxyapatite/Graphite Nanosheet and Hydroxyapatite/Multiwalled Carbon

- Nanotube Composites: Mechanical and in Vitro Cellular Properties, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 336–341. doi:10.1002/adem.201000300.
- [58] K. Wang, Y. Wang, Z. Fan, J. Yan, T. Wei, Preparation of graphene nanosheet/alumina composites by spark plasma sintering, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 315–318. doi:10.1016/j.materresbull.2010.11.005.
- [59] A. Centeno, V.G. Rocha, B. Alonso, A. Fernández, C.F. Gutierrez-Gonzalez, R. Torrecillas, A. Zurutuza, Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3201–3210. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.007.
- [60] L.S. Walker, V.R. Marotto, M.A. Rafiee, N. Koratkar, E.L. Corral, Toughening in Graphene Ceramic Composites, *ACS Nano.* 5 (2011) 3182–3190. doi:10.1021/nn200319d.
- [61] J. Dusza, J. Morgiel, A. Duszová, L. Kvetková, M. Nosko, P. Kun, C. Balázs, Microstructure and fracture toughness of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + graphene platelet composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3389–3397. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2012.04.022.
- [62] I. Ahmad, M. Islam, H.S. Abdo, T. Subhani, K.A. Khalil, A.A. Almajid, B. Yazdani, Y. Zhu, Toughening mechanisms and mechanical properties of graphene nanosheet-reinforced alumina, *Mater. Des.* 88 (2015) 1234–1243. doi:10.1016/j.matdes.2015.09.125.
- [63] X. Wang, N.P. Padture, H. Tanaka, Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites, *Nat. Mater.* 3 (2004) 539–544. doi:10.1038/nmat1161.
- [64] G.D. Quinn, Fracture Toughness of Ceramics by the Vickers Indentation Crack Length Method: A Critical Review, in: *Mech. Prop. Perform. Eng. Ceram. II Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 2008: pp. 45–62. doi:10.1002/9780470291313.ch5.
- [65] N. Obradović, F. Kern, Properties of 3Y-TZP zirconia ceramics with graphene addition obtained by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 44 (2018) 16931–16936. doi:10.1016/j.ceramint.2018.06.133.
- [66] F. Chen, D. Jin, K. Tyeb, B. Wang, Y.H. Han, S. Kim, J.M. Schoenung, Q. Shen, L. Zhang, Field assisted sintering of graphene reinforced zirconia ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6113–6116. doi:10.1016/j.ceramint.2014.12.147.
- [67] J. Su, Y. Chen, Q. Huang, Graphene nanosheet-induced toughening of yttria-stabilized zirconia, *Appl. Phys. A.* 123 (2017) 10. doi:10.1007/s00339-016-0613-7.
- [68] A. Gómez-Gómez, C. Ramírez, J. Llorente, A. Garcia, P. Moreno, H. Reveron, J. Chevalier, M.I. Osendi, M. Belmonte, P. Miranzo, Improved crack resistance and thermal conductivity of cubic zirconia containing graphene nanoplatelets, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 1557–1565. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.016.

- [69] O.T. Picot, V.G. Rocha, C. Ferraro, N. Ni, E. D'Elia, S. Meille, J. Chevalier, T. Saunders, T. Peijs, M.J. Reece, E. Saiz, Using graphene networks to build bioinspired self-monitoring ceramics, *Nat. Commun.* 8 (2017) 14425. doi:10.1038/ncomms14425.
- [70] O. Malek, J. González-Julián, J. Vleugels, W. Vanderauwera, B. Lauwers, M. Belmonte, Carbon nanofillers for machining insulating ceramics, *Mater. Today*. 14 (2011) 496–501. doi:10.1016/S1369-7021(11)70214-0.
- [71] Y. Fan, L. Wang, J. Li, J. Li, S. Sun, F. Chen, L. Chen, W. Jiang, Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites, *Carbon N. Y.* 48 (2010) 1743–1749. doi:10.1016/j.carbon.2010.01.017.
- [72] Y. Fan, M. Estili, G. Igarashi, W. Jiang, A. Kawasaki, The effect of homogeneously dispersed few-layer graphene on microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 443–451. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.035.
- [73] C. Ramirez, F.M. Figueiredo, P. Miranzo, P. Poza, M.I. Osendi, M. Isabel Osendi, Graphene nanoplatelet/silicon nitride composites with high electrical conductivity, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3607–3615. doi:10.1016/j.carbon.2012.03.031.
- [74] K. Matsubara, K. Sugihara, T. Tsuzuku, Electrical resistance in the c direction of graphite, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 969–974. doi:10.1103/PhysRevB.41.969.
- [75] S. Baskut, A. Cinar, S. Turan, Directional properties and microstructures of spark plasma sintered aluminum nitride containing graphene platelets, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3759–3772. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.03.032.
- [76] R. Poyato, J. Osuna, A. Morales-Rodríguez, Gallardo-López, Á. Gallardo-López, Electrical conduction mechanisms in graphene nanoplatelet/yttria tetragonal zirconia composites, *Ceram. Int.* 44 (2018) 14610–14616. doi:10.1016/j.ceramint.2018.05.082.
- [77] H. Mio, J. Kano, F. Saito, K. Kaneko, Effects of rotational direction and rotation-to-revolution speed ratio in planetary ball milling, *Mater. Sci. Eng. A.* 332 (2002) 75–80. doi:10.1016/S0921-5093(01)01718-X.
- [78] M. Broseghini, L. Gelisio, M. D'Incau, C.L. Azanza Ricardo, N.M. Pugno, P. Scardi, Modeling of the planetary ball-milling process: The case study of ceramic powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 2205–2212. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.032.
- [79] S.Y. Lu, Q.J. Mao, Z. Peng, X.D. Li, J.H. Yan, Simulation of ball motion and energy transfer in a planetary ball mill, *Chinese Phys. B.* 21 (2012). doi:10.1088/1674-1056/21/7/078201.
- [80] M. Yi, Z. Shen, A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 11700–11715.

- doi:10.1039/C5TA00252D.
- [81] R. Mondragón, J.E. Juliá, A. Barba, J.C. Jarque, Preparación y caracterización de nanofluidos: Influencia de variables sobre su estabilidad, estado de aglomeración y propiedades físicas, *Boletín La Soc. Española Cerámica y Vidr.* 53 (2014) 101–110. doi:10.3989/cyv.142014.
- [82] B. Konkena, S. Vasudevan, Understanding Aqueous Dispersibility of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide through  $pK_a$  Measurements, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 867–872. doi:10.1021/jz300236w.
- [83] Y. Liu, L. Gao, J. Sun, Effect of acrylic copolymer adsorption on the colloidal stability of a 3Y-TZP suspension, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 863–871. doi:10.1016/S0955-2219(01)00407-1.
- [84] D.M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E.J. Lavernia, A.K. Mukherjee, The absence of plasma in “spark plasma sintering,” *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 033305. doi:10.1063/1.2963701.
- [85] M. Prakasam, F. Balima, S. Cygan, P. Klimczyk, L. Jaworska, A. Largeteau, Ultrahigh pressure SPS (HP-SPS) as new syntheses and exploration tool in materials science, in: *Spark Plasma Sinter. Curr. Status, New Dev. Challenges*, Elsevier, 2019: pp. 201–218. doi:10.1016/B978-0-12-817744-0.00009-X.
- [86] O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: Mechanisms, materials, and technology developments, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 830–849. doi:10.1002/adem.201300409.
- [87] A.C. Ferrari, D.M. Basko, Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene, *Nat. Nanotechnol.* 8 (2013) 235–246. doi:10.1038/nnano.2013.46.
- [88] L.G. Cançado, A. Jorio, E.H.M. Ferreira, F. Stavale, C. a. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman Spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011) 3190–3196. doi:10.1021/nl201432g.
- [89] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 (2009) 51–87. doi:10.1016/j.physrep.2009.02.003.
- [90] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, C. Stampfer, A. Jungen, C. Hierold, L. Wirtz, Raman imaging of graphene, *Solid State Commun.* 143 (2007) 44–46. doi:10.1016/j.ssc.2007.01.050.
- [91] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130. doi:10.1063/1.1674108.

- [92] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006) 187401. doi:10.1103/PhysRevLett.97.187401.
- [93] R. Rozada, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Towards full repair of defects in reduced graphene oxide films by two-step graphitization, *Nano Res.* 6 (2013) 216–233. doi:10.1007/s12274-013-0298-6.
- [94] I. Childres, L.A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y.P. Chen, Raman spectroscopy of graphene and related materials, in: *New Dev. Phot. Mater. Res.*, 2013: pp. 1–20. doi:10.1.1.708.1042.
- [95] S. Claramunt, A. Varea, D. López-Díaz, M.M. Velázquez, A. Cornet, A. Cirera, The importance of interbands on the interpretation of the raman spectrum of graphene oxide, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 10123–10129. doi:10.1021/acs.jpcc.5b01590.
- [96] D. López-Díaz, M. López Holgado, J.L. García-Fierro, M.M. Velázquez, Evolution of the Raman Spectrum with the Chemical Composition of Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 20489–20497. doi:10.1021/acs.jpcc.7b06236.
- [97] S. Vollebregt, R. Ishihara, F.D. Tichelaar, Y. Hou, C.I.M. Beenakker, Influence of the growth temperature on the first and second-order Raman band ratios and widths of carbon nanotubes and fibers, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3542–3554. doi:10.1016/j.carbon.2012.03.026.
- [98] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 8th Editio, John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [99] C. Specimens, G. Frits, F.C. Whiteware, S. Modulus, S. Resonance, ASTM E1876: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration, *ASTM Int.* i (2012) 1–16. [http://forlab.pt/wp-content/uploads/2015/08/E1876\\_mvuj8965.pdf](http://forlab.pt/wp-content/uploads/2015/08/E1876_mvuj8965.pdf).
- [100] D. Munz, T. Fett, *Ceramics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1999. doi:10.1007/978-3-642-58407-7.
- [101] L. Torres, Y., Casas, B., Casellas, D., Anglada, M. y Llanes, “Comportamiento de curva-R de fisuras pequeñas: Modelización e implementación en el análisis de la fractura de los carburos cementados WC-Co”, *An. Mecánica La Fract.* 19 (2002) 239–44.
- [102] S. Fünfschilling, T. Fett, R. Oberacker, M.J. Hoffmann, H. Özcoban, H. Jelitto, G.A. Schneider, J.J. Kruzic, R Curves from Compliance and Optical Crack-Length Measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 2814–2821. doi:10.1111/j.1551-2916.2010.03758.x.
- [103] A. International, ASTM C1421-10, Standard Test Methods for DEtermination of

- Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature, ASTM International, West Conshohocken, 2010. doi:10.1520/C1421-10.
- [104] M.E. Ebrahimi, J. Chevalier, G. Fantozzi, R-curve evaluation and bridging stress determination in alumina by compliance analysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 943–949. doi:10.1016/S0955-2219(02)00230-3.
- [105] M. Trunec, Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics, *Ceram. - Silikaty.* 52 (2008) 165–171. doi:10.1016/0956-7151(94)00253-E.
- [106] Q. Li, Y. Zhang, H. Gong, H. Sun, T. Li, X. Guo, S. Ai, Effects of graphene on the thermal conductivity of pressureless-sintered SiC ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 13547–13552. doi:10.1016/j.ceramint.2015.07.149.
- [107] B. Nayebi, N. Parvin, J. Aghazadeh Mohandesi, M. Shahedi Asl, Effect of Zr and C co-addition on the characteristics of ZrB<sub>2</sub>-based ceramics: Role of spark plasma sintering temperature, *Ceram. Int.* 46 (2020) 24975–24985. doi:10.1016/j.ceramint.2020.06.283.
- [108] N. Moskała, W. Pyda, Thermal stability of tungsten carbide in 7 mol.% calcia-zirconia solid solution matrix heat treated in argon, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3845–3851. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.12.012.
- [109] O. Malek, B. Lauwers, Y. Perez, P. De Baets, J. Vleugels, Processing of ultrafine ZrO<sub>2</sub> toughened WC composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3371–3378. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2009.07.013.
- [110] L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, N.L. Speziali, A. Jorio, M.A. Pimenta, Measuring the degree of stacking order in graphite by Raman spectroscopy, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 272–275. doi:10.1016/j.carbon.2007.11.015.
- [111] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P.C. Eklund, Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films, *Nano Lett.* 6 (2006) 2667–2673. doi:10.1021/nl061420a.
- [112] R. Poyato, J. Macías-Delgado, A. García-Valenzuela, R.L. González-Romero, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Electrical properties of reduced 3YTZP ceramics consolidated by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 42 (2016) 6713–6719. doi:10.1016/j.ceramint.2016.01.040.
- [113] C. Ramírez, S.M. Vega-Díaz, A. Morelos-Gómez, F.M. Figueiredo, M. Terrones, M.I. Osendi, M. Belmonte, P. Miranzo, Synthesis of conducting graphene/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composites by spark plasma sintering, *Carbon N. Y.* 57 (2013) 425–432. doi:10.1016/j.carbon.2013.02.015.
- [114] M.T. Borrell, Nuevos materiales ultrafuncionales cerámica/nanofibras de carbono, 2010.
- [115] V. Skákalová, D.S. Lee, T. Beringer, A.B. Kaiser, A. Srivastava, H.J. Park, S.

- Roth, Variations of electronic transport in graphene of different origins, *Phys. Status Solidi*. 8 (2011) 3191–3194. doi:10.1002/pssc.201100183.
- [116] A.B. Kaiser, C. Gómez-Navarro, R.S. Sundaram, M. Burghard, K. Kern, Electrical Conduction Mechanism in Chemically Derived Graphene Monolayers, *Nano Lett.* 9 (2009) 1787–1792. doi:10.1021/nl803698b.
- [117] A.B. Kaiser, V. Skákalová, V. Skákalová, Electronic conduction in polymers, carbon nanotubes and graphene, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3786. doi:10.1039/c0cs00103a.
- [118] L. Edman, B. Sundqvist, E. McRae, E. Litvin-Staszewska, Electrical resistivity of single-crystal graphite under pressure: An anisotropic three-dimensional semimetal, *Phys. Rev. B*. 57 (1998) 6227–6230. doi:10.1103/PhysRevB.57.6227.
- [119] V. Pantin, J. Avila, M.A.A. Valbuena, P. Esquinazi, M.E.E. Dávila, M.C.C. Asensio, Electronic properties of high oriented pyrolytic graphite: Recent discoveries, *J. Phys. Chem. Solids*. 67 (2006) 546–551. doi:10.1016/j.jpcs.2005.10.169.
- [120] K. Thiyagarajan, A. Ananth, B. Saravanakumar, Y.S. Mok, S.-J.J. Kim, Defect-induced metallic-to-semiconducting transition in multilayer graphene, *RSC Adv.* 5 (2015) 16821–16827. doi:10.1039/C4RA13703E.
- [121] J. Luo, R. Stevens, Porosity-dependence of elastic moduli and hardness of 3Y-TZP ceramics, *Ceram. Int.* 25 (1999) 281–286. doi:10.1016/S0272-8842(98)00037-6.
- [122] D. Ragurajan, M. Golieskardi, M. Satgunam, M.E. Hoque, A.M.H. Ng, M.J. Ghazali, A.K. Ariffin, Advanced 3Y-TZP bioceramic doped with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MnO<sub>2</sub> particles potentially for biomedical applications: study on mechanical and degradation properties, *J. Mater. Res. Technol.* 7 (2018) 432–442. doi:10.1016/j.jmrt.2017.05.015.
- [123] H. Seiner, P. Sedlák, M. Koller, M. Landa, C. Ramírez, M.I. Osendi, M. Belmonte, Anisotropic elastic moduli and internal friction of graphene nanoplatelets/silicon nitride composites, *Compos. Sci. Technol.* 75 (2013) 93–97. doi:10.1016/j.compscitech.2012.12.003.
- [124] Á. Gallardo-López, J. Castillo-Seoane, C. Muñoz-Ferreiro, C. López-Pernía, A. Morales-Rodríguez, R. Poyato, Flexure Strength and Fracture Propagation in Zirconia Ceramic Composites with Exfoliated Graphene Nanoplatelets, *Ceramics*. 3 (2020) 78–91. doi:10.3390/ceramics3010009.
- [125] E.A. Dean, J.A. López, Empirical dependence of elastic moduli on porosity for ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (1983) 366–370. doi:10.1111/j.1151-2916.1983.tb10051.x.
- [126] W. Pabst, E. Gregorová, Young's modulus of isotropic porous materials with spheroidal pores, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3195–3207.

- doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.009.
- [127] T. Cygan, J. Wozniak, M. Kostecki, M. Petrus, A. Jastrzębska, W. Ziemkowska, A. Olszyna, Mechanical properties of graphene oxide reinforced alumina matrix composites, *Ceram. Int.* 43 (2017) 6180–6186. doi:10.1016/j.ceramint.2017.02.015.
- [128] C. Casiraghi, Raman Spectroscopy of Graphene Edges, (2009).
- [129] J. Liu, H. Guo, Y. Su, L. Wang, L. Wei, G. Yang, Y. Yang, K. Jiang, Spark plasma sintering of graphene platelet reinforced zirconia composites with improved mechanical performance, *Mater. Sci. Eng. A.* 688 (2017) 70–75. doi:10.1016/j.msea.2017.01.107.
- [130] S. Li, Z. Xie, Y. Zhang, Y. Zhou, Enhanced toughness of zirconia ceramics with graphene platelets consolidated by spark plasma sintering, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 14 (2017) 1062–1068. doi:10.1111/ijac.12742.
- [131] S. Rani, M. Kumar, S. Sharma, D. Kumar, Role of graphene in structural transformation of zirconium oxide, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 71 (2014) 470–476. doi:10.1007/s10971-014-3401-x.
- [132] B. Yazdani, Y. Xia, I. Ahmad, Y. Zhu, Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 179–186. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.08.043.
- [133] Y. Zhang, C. Pan, Measurements of mechanical properties and number of layers of graphene from nano-indentation, *Diam. Relat. Mater.* 24 (2012) 1–5. doi:10.1016/j.diamond.2012.01.033.
- [134] H. Seiner, C. Ramirez, M. Koller, P. Sedlák, M. Landa, P. Miranzo, M. Belmonte, M.I. Osendi, Elastic properties of silicon nitride ceramics reinforced with graphene nanofillers, *Mater. Des.* 87 (2015) 675–680. doi:10.1016/j.matdes.2015.08.044.
- [135] A. Nieto, D. Lahiri, A. Agarwal, Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 4068–4077. doi:10.1016/j.carbon.2012.04.054.
- [136] C. Rudolf, B. Boesl, A. Agarwal, In situ indentation behavior of bulk multi-layer graphene flakes with respect to orientation, *Carbon N. Y.* 94 (2015) 872–878. doi:10.1016/j.carbon.2015.07.070.
- [137] Z. Zeng, Y. Liu, W. Chen, X. Li, Q. Zheng, K. Li, R. Guo, Fabrication and properties of in situ reduced graphene oxide-toughened zirconia composite ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 101 (2018) 3498–3507. doi:10.1111/jace.15483.
- [138] H. Xia, X. Zhang, Z. Shi, C. Zhao, Y. Li, J. Wang, G. Qiao, Mechanical and thermal properties of reduced graphene oxide reinforced aluminum nitride ceramic composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 639 (2015) 29–36.

- doi:10.1016/j.msea.2015.04.091.
- [139] X. Díez-Betriu, S. Álvarez-García, C. Botas, P. Álvarez, J. Sánchez-Marcos, C. Prieto, R. Menéndez, A. De Andrés, Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films, *J. Mater. Chem. C*. 1 (2013) 6905–6912. doi:10.1039/c3tc31124d.
- [140] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *61* (2000) 95–107.
- [141] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy, *Nano Lett.* 12 (2012) 3925–3930. doi:10.1021/nl300901a.
- [142] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton, Probing the thermal deoxygenation of graphene oxide using high-resolution in situ X-ray-based spectroscopies, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 17009–17019. doi:10.1021/jp203741y.
- [143] F.M. Casallas Caicedo, E. Vera López, A. Agarwal, V. Drozd, A. Durygin, A. Franco Hernandez, C. Wang, Synthesis of graphene oxide from graphite by ball milling, *Diam. Relat. Mater.* 109 (2020) 108064. doi:10.1016/j.diamond.2020.108064.
- [144] M. Sahoo, R.P. Antony, T. Mathews, S. Dash, A.K. Tyagi, Raman studies of chemically and thermally reduced graphene oxide, in: *AIP Conf. Proc.* 1512, 2013: pp. 1262–1263. doi:10.1063/1.4791511.
- [145] E.H. Martins Ferreira, M.V.O.O. Moutinho, F. Stavale, M.M. Lucchese, R.B. Capaz, C.A. Achete, A. Jorio, Evolution of the Raman spectra from single-, few-, and many-layer graphene with increasing disorder, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 82 (2010) 125429. doi:10.1103/PhysRevB.82.125429.
- [146] H. Porwal, S. Grasso, M.J. Reece, Review of graphene–ceramic matrix composites, *Adv. Appl. Ceram.* 112 (2013) 443–454. doi:10.1179/174367613X13764308970581.
- [147] C. Gómez-Navarro, M. Burghard, K. Kern, Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets, *Nano Lett.* 8 (2008) 2045–2049. doi:10.1021/nl801384y.
- [148] C. Ramirez, L. Garzón, P. Miranzo, M.I. Osendi, C. Ocal, Electrical conductivity maps in graphene nanoplatelet/silicon nitride composites using conducting scanning force microscopy, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 3873–3880. doi:10.1016/j.carbon.2011.05.025.
- [149] N.W. Solís, P. Peretyagin, R. Torrecillas, A. Fernández, J.L. Menéndez, C. Mallada, L.A. Díaz, J.S. Moya, Electrically conductor black zirconia ceramic by SPS using graphene oxide, *J. Electroceramics.* 38 (2017) 119–124. doi:10.1007/s10832-017-0076-z.

- [150] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 8535–8539. doi:10.1021/jp060936f.
- [151] J. Eichler, J. Rödel, U. Eisele, M. Hoffman, Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Submicrometer 3Y-TZP: Fracture Strength and Hydrothermal Degradation, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2830–2836. doi:10.1111/j.1551-2916.2007.01643.x.
- [152] J. Wang, M. Rainforth, R. Stevens, The Grain Size Dependence of the Mechanical Properties in TZP Ceramics, in: *Zirconia'88*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1989: pp. 337–366. doi:10.1007/978-94-009-1139-0\_31.
- [153] J. Eichler, M. Hoffman, U. Eisele, J. Rödel, R-curve behaviour of 2Y-TZP with submicron grain size, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 3575–3582. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2005.11.012.
- [154] C.M. Phillippi, K.S. MAZDIYASNI, Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs, *J. Am. Ceram. Soc.* 54 (1971) 254–258. doi:10.1111/j.1151-2916.1971.tb12283.x.
- [155] M. Li, Z. Feng, P. Ying, Q. Xin, C. Li, Phase transformation in the surface region of zirconia and doped zirconia detected by UV Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 5326–5332. doi:10.1039/b310284j.
- [156] D. Casellas, J. Alcalá, L. Llanes, M. Anglada, Fracture variability and R-curve behavior in yttria-stabilized zirconia ceramics, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 3011–3025. doi:10.1023/A:1017923008382.
- [157] I.A. Ovid'ko, Micromechanics of fracturing in nanoceramics, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 373 (2015) 20140129. doi:10.1098/rsta.2014.0129.
- [158] D.-T. Vu, Y.-H. Han, F. Chen, D. Jin, J.M. Schoenung, D.-Y. Lee, Graphene Nano-Platelets Reinforced ZrO<sub>2</sub> Consolidated by Spark Plasma Sintering, *Sci. Adv. Mater.* 8 (2016) 312–317. doi:10.1166/sam.2016.2485.
- [159] T. Fett, Determination of bridging stresses and R-curves from load-displacement curves, *Eng. Fract. Mech.* 52 (1995) 803–810. doi:10.1016/0013-7944(95)00053-X.

# Anexo 1

---

En este anexo se incluyen los parámetros obtenidos a partir de la deconvolución de las bandas presentes en los espectros Raman de los polvos y de los compuestos sinterizados estudiados en el capítulo 5. La nomenclatura empleada para designar las muestras en cada tabla hace referencia al contenido de GO o de rGO así como a la técnica de procesado de polvos utilizada. De esta manera, la fórmula “xGO\_C” hace referencia a los polvos preparados por el método coloidal y “xGO\_M” a aquellos preparados con molienda. La “x” indica el porcentaje en volumen nominal de GO introducido en los polvos. Para los compuestos sinterizados, se emplea una nomenclatura similar, pero añadiendo la letra “r” para indicar el carácter reducido del GO tras la sinterización.

**Tabla A1.** Posiciones de las bandas D\*, D, D'', G, D' y 2D del polvo de GO de partida y de los polvos preparados por ambas rutinas de homogeneización.

Muestra	D*(cm <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>-1</sup> )	D'' (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	D' (cm <sup>-1</sup> )	2D(cm <sup>-1</sup> )
GO de partida	1150 ± 40	1360 ± 40	1535 ± 11	1588 ± 3	1615 ± 4	2657 ± 11
1GO_C	1140 ± 40	1354,7 ± 0,8	1540 ± 4	1587 ± 4	1616 ± 3	2649 ± 18
2,5GO_C	1143 ± 24	1355 ± 3	1539 ± 4	1587,8 ± 1,5	1614,7 ± 1,0	2629 ± 14
5GO_C	1179 ± 18	1350 ± 4	1539 ± 3	1587 ± 3	1614 ± 3	2661 ± 8
10GO_C	1154 ± 7	1352,2 ± 0,8	1538,44 ± 0,21	1587,2 ± 0,5	1614,2 ± 0,5	2657 ± 7
1GO_M	1158 ± 23	1350 ± 4	1533,9 ± 0,9	1586,1 ± 0,9	1612,8 ± 1,9	2634 ± 4
2,5GO_M	1120 ± 9	1355 ± 4	1534 ± 8	1589 ± 4	1616 ± 3	2616 ± 18
5GO_M	1150 ± 40	1349 ± 6	1534 ± 9	1586 ± 2	1612 ± 4	2621 ± 22
10GO_M	1118 ± 6	1356 ± 4	1526 ± 4	1587 ± 3	1614 ± 4	2595 ± 16

**Tabla A2.** Anchura de las bandas D, G y 2D del polvo de GO de partida y de los polvos preparados por ambas rutinas de homogeneización.

Muestra	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	2D (cm <sup>-1</sup> )	Muestra	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	2D (cm <sup>-1</sup> )
GO de partida	186 ± 15	73 ± 13	440 ± 80				
1GO_C	196 ± 20	70 ± 8	413 ± 13	1GO_M	184 ± 8	66 ± 3	417 ± 14
2,5GO_C	182 ± 5	70 ± 7	450 ± 60	2,5GO_M	189 ± 9	73 ± 5	390 ± 50
5GO_C	176 ± 8	58 ± 7	450 ± 80	5GO_M	186 ± 12	70 ± 12	410 ± 70
10GO_C	183,47 ± 0,15	66,3 ± 1,0	430 ± 50	10GO_M	187 ± 5	80 ± 9	440 ± 60

**Tabla A3.** Ratios de intensidad de las bandas D\*, D, D'', D', 2D y D+D' respecto a la banda G obtenidas para el polvo de GO de partida y los polvos preparados por ambas rutinas de homogeneización.

Muestra	$A_{D^*}/A_G$	$A_D/A_G$	$A_{D''}/A_G$	$A_{D'}/A_G$	$A_{2D}/A_G$	$A_{D+D'}/A_G$
GO de partida	0,15 ± 0,08	3,9 ± 0,6	0,67 ± 0,18	0,46 ± 0,14	0,52 ± 0,09	0,81 ± 0,15
1GO_C	0,047 ± 0,010	3,8 ± 0,7	0,65 ± 0,15	0,36 ± 0,12	0,51 ± 0,07	0,94 ± 0,02
2,5GO_C	0,064 ± 0,024	4,3 ± 0,7	0,70 ± 0,14	0,56 ± 0,16	0,6 ± 0,3	0,81 ± 0,18
5GO_C	0,13 ± 0,04	4,62 ± 0,21	0,76 ± 0,07	0,62 ± 0,13	0,65 ± 0,18	0,9 ± 0,3
10GO_C	0,055 ± 0,013	3,94 ± 0,17	0,64 ± 0,06	0,40 ± 0,03	0,62 ± 0,08	0,87 ± 0,03
1GO_M	0,09 ± 0,05	3,6 ± 0,3	0,58 ± 0,06	0,39 ± 0,11	0,57 ± 0,07	0,92 ± 0,16
2,5GO_M	0,07 ± 0,05	3,5 ± 0,5	0,49 ± 0,15	0,41 ± 0,13	0,49 ± 0,14	0,88 ± 0,14
5GO_M	0,11 ± 0,08	3,5 ± 0,7	0,56 ± 0,21	0,37 ± 0,14	0,49 ± 0,20	0,9 ± 0,3
10GO_M	0,06 ± 0,03	3,3 ± 0,5	0,43 ± 0,22	0,43 ± 0,10	0,51 ± 0,23	0,79 ± 0,06

**Tabla A4.** Posiciones de las bandas D\*, D, D'', G, D' y 2D de los compuestos sinterizados.

Muestra	D* (cm <sup>-1</sup> )	D (cm <sup>-1</sup> )	D'' (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	D' (cm <sup>-1</sup> )	2D (cm <sup>-1</sup> )
1GO_C	1150 ± 30	1355 ± 3	1490 ± 30	1589 ± 4	1622 ± 6	2696 ± 8
2,5GO_C	1128 ± 3	1351,2 ± 1,3	1490 ± 6	1585,2 ± 0,8	1619,1 ± 0,9	2693,4 ± 2,3
5GO_C	1134 ± 23	1354,0 ± 1,9	1487 ± 40	1588,1 ± 1,7	1620,5 ± 2,2	2697 ± 3
10GO_C	1120 ± 30	1352 ± 3	1490 ± 30	1584,9 ± 1,0	1616,6 ± 1,7	2690 ± 3
1GO_M	1110 ± 13	1354,0 ± 1,0	1459 ± 20	1588,1 ± 1,9	1622,1 ± 2,0	2700,3 ± 2,1
2,5GO_M	1133 ± 25	1349 ± 3	1515 ± 23	1586 ± 2	1619 ± 3	2694 ± 3
5GO_M	1130 ± 5	1353,2 ± 0,6	1464 ± 7	1586,5 ± 0,9	1622,7 ± 1,1	2696,1 ± 1,6
10GO_M	1131,2 ± 1,8	1353 ± 1,1	1501 ± 26	1587,2 ± 1,2	1622,1 ± 0,8	2697 ± 6

**Tabla A5.** Anchura de las bandas D, G y 2D de los compuestos sinterizados.

Muestra	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	2D (cm <sup>-1</sup> )	Muestra	D (cm <sup>-1</sup> )	G (cm <sup>-1</sup> )	2D (cm <sup>-1</sup> )
1GO_C	63 ± 5	52 ± 5	154 ± 12	1GO_M	59 ± 5	54 ± 4	133 ± 6
2,5GO_C	61,8 ± 1,1	52,5 ± 1,6	149 ± 8	2,5GO_M	61 ± 5	54 ± 4	145 ± 7
5GO_C	66 ± 7	55 ± 6	158 ± 5	5GO_M	55,3 ± 1,4	50 ± 3	130 ± 10
10GO_C	68 ± 8	51 ± 4	161 ± 17	10GO_M	60 ± 3	52 ± 4	141 ± 7

**Tabla A6.** Ratios de intensidad de las bandas  $D^*$ ,  $D$ ,  $D''$ ,  $D'$ ,  $2D$  y  $D+D'$  respecto a la banda  $G$  obtenidas en los compuestos sinterizados.

Muestra	$A_{D^*}/A_G$	$A_D/A_G$	$A_{D''}/A_G$	$A_{D'}/A_G$	$A_{2D}/A_G$	$A_{D+D'}/A_G$
<b>1GO_C</b>	0,10 $\pm 0,08$	1,3 $\pm 0,5$	0,11 $\pm 0,10$	0,16 $\pm 0,19$	0,63 $\pm 0,21$	0,25 $\pm 0,08$
<b>2,5GO_C</b>	0,095 $\pm 0,008$	1,23 $\pm 0,06$	0,082 $\pm 0,008$	0,14 $\pm 0,04$	0,65 $\pm 0,03$	0,224 $\pm 0,012$
<b>5GO_C</b>	0,08 $\pm 0,03$	1,41 $\pm 0,21$	0,14 $\pm 0,08$	0,19 $\pm 0,07$	0,71 $\pm 0,17$	0,30 $\pm 0,04$
<b>10GO_C</b>	0,08 $\pm 0,05$	1,2 $\pm 0,4$	0,11 $\pm 0,05$	0,21 $\pm 0,13$	0,7 $\pm 0,3$	0,28 $\pm 0,15$
<b>1GO_M</b>	0,059 $\pm 0,018$	1,14 $\pm 0,15$	0,044 $\pm 0,023$	0,12 $\pm 0,04$	0,84 $\pm 0,16$	0,223 $\pm 0,022$
<b>2,5GO_M</b>	0,09 $\pm$ 0,05	1,6 $\pm 0,4$	0,09 $\pm 0,06$	0,18 $\pm 0,09$	0,85 $\pm 0,15$	0,34 $\pm 0,10$
<b>5GO_M</b>	0,06 $\pm$ 0,03	0,98 $\pm 0,06$	0,019 $\pm 0,008$	0,077 $\pm 0,019$	0,86 $\pm 0,09$	0,20 $\pm 0,04$
<b>10GO_M</b>	0,07 $\pm$ 0,03	1,11 $\pm 0,12$	0,049 $\pm 0,017$	0,11 $\pm 0,03$	0,91 $\pm 0,07$	0,26 $\pm 0,03$