



Universidad de Sevilla

Facultad de Física

Departamento de Física de la Materia Condensada

Procesado, fabricación, caracterización
microestructural y mecánica de composites de
alúmina y de composites de zircona reforzados con
óxido de grafeno y con nanofibras de carbono.

Memoria presentada por el Licenciado en Física y con el Máster
en Ciencia y Tecnología de Nuevos Materiales
Rafael Cano Crespo para optar al Grado de Doctor en Ciencia y
Tecnología de Nuevos Materiales con Mención Internacional.

Directores: Dr. Arturo Domínguez Rodríguez

Dr. Diego Gómez García

En Sevilla, en el mes de junio del año 2018.

A mi madre, a mi padre y a mi hermana,

sois todo mi mundo.

“Si he logrado ver más lejos, ha sido porque he subido a hombros de gigantes”

Sir Isaac Newton (4-1-1643/31-3-1727) citando a Bernardo de Chartres (s.XI/1130).

“Nunca consideres el estudio como una obligación, sino como la oportunidad para penetrar en el bello y maravilloso mundo del saber”

Prof. Dr. Albert Einstein (14-3-1879/18-4-1955).

“El peor enemigo del conocimiento no es la ignorancia, es la ilusión del conocimiento”

Prof. Dr. Stephen William Hawking (8-1-1942/14-3-2018).

Agradecimientos

Han sido cuatro años aproximadamente de trabajo constante para llegar a este momento, se me pasan muchas emociones y pensamientos por la cabeza bastante entrañables y emotivos. Desde que entré en primero de carrera supe que algún día quería llegar a ser doctor y ahora escribiendo estas palabras sé que estoy ya más cerquita de mi tan ansiado sueño. Hay muchas personas a las que le debo en mayor o menor medida haber llegado hasta aquí y para ellas van estas palabras, porque como dice un dicho ‘de bien nacido es ser agradecido’. Y a algunas de ellas no les he prestado la suficiente atención estos meses porque he estado muy liado con la escritura de la tesis.

He tenido muchos profesores a lo largo de mi vida pero los que me han marcado más sin lugar a dudas han sido mis dos directores de tesis.

A mis dos directores tesis, por dirigir este trabajo. Sin vosotros no habría sido posible. He tenido la suerte de tener un auténtico par de padres científicos de lujo. Ha sido un placer y un gran honor haber trabajado con vosotros y espero poder seguir haciéndolo en el futuro en colaboraciones o lo que sea, esté donde esté. Contáis con un compañero y amigo. Nunca os olvidaré y os estaré eternamente agradecido.

Al Prof. Dr. Arturo Domínguez Rodríguez. ¿Qué decir de ti? Mucho...Gracias por acogerme en tu equipo de investigación con las personas de tu confianza para desarrollar este trabajo. Por enseñarme a ser riguroso y perfeccionista en la labor investigadora. Por todas tus enseñanzas. Por achucharme de vez en cuando para seguir trabajando duro. Por corregir esta memoria de tesis. Eres para mí un ejemplo a seguir en el ámbito universitario como investigador y docente...espero parecerme un día por lo menos a tu sombra científica/docente. Te pareces a mi padre muchas veces gastando las bromas en serio y eso es algo bastante curioso. Me río mucho contigo en tu despacho con tus ocurrencias y lo sabes. Creo que ésta es la última y es un gran honor para mí, sabiendo todos los que me preceden y tu gran labor desarrollada en estos años. Deseo que te vaya muy bien en tu nueva etapa dentro de unos meses o un año cuando cuelgues la bata y la tiza. Gracias por proporcionarme alas científicas para llegar donde me proponga.

Al Prof. Dr. Diego Gómez García. También tengo mucho que decir de ti. Gracias por enseñarme a ser riguroso, por tus enseñanzas. Por animarme de vez en cuando para continuar mi labor investigadora. Por tu paciencia. Por corregir esta memoria de tesis. También eres un ejemplo para mí como investigador y docente en el ámbito universitario. Me río contigo muchas veces y lo sabes. Te va a ir muy bien y te está yendo muy bien en esta nueva etapa en la que has tomado más responsabilidad en el equipo de investigación. Gracias también por proporcionarme alas científicas para llegar donde me proponga.

Al Prof. Dr. Francisco Luis Cumbreña Hernández, te estaré siempre agradecido por aquella oportunidad que me brindaste. Por tus enseñanzas en el tratamiento de datos sobre el tamaño de grano y factor de forma. Por animarme en los momentos de bajón. He pasado y paso contigo muy buenos ratos. Gracias por aceptar formar parte del Tribunal de mi tesis. Cuentas con un compañero y amigo.

A la Dra. Bibi Malmal Moshtaghioun (‘Mali’) por tus enseñanzas en el cacharreo de laboratorio desde que empecé mi Trabajo Fin de Máster. Por tu enorme paciencia y no

negarme nunca tu ayuda cuando había algún problema con alguna máquina o para cualquier dudilla. Por acompañarme al principio al microscopio electrónico de barrido. Te considero mi madre científica. Será un honor para mí que formes parte del Tribunal de mi tesis y te lo agradezco. Me ha encantado trabajar contigo y espero poder seguir haciéndolo en el futuro. Cuentas con un compañero y amigo.

Al Dr. Rodrigo Moreno Botella por haber colaborado en gran medida en el procesado de los polvos empleados en este estudio. Hemos echado los dos risas y muy buenos ratos en diversos congresos científicos (Sevilla, Cuenca, Budapest...). Me gustaría seguir trabajando o colaborando contigo en el futuro. Gracias por aceptar formar parte del Tribunal de mi tesis.

Al Prof. Dr. Miguel Lagos Infante por tu buen recibimiento y buena acogida durante mi estancia breve en Chile y nuestras charlas allí. Los últimos días que pasé en tu casa en Santiago de Chile con tu familia fueron inolvidables para mí. Un placer haber trabajado contigo y espero seguir haciéndolo en el futuro.

Al Prof. Dr. César Retamal Bravo por tu acogida en Curicó durante mi estancia breve en Chile. Por tu trato más que amable y cordial. Hemos pasado muy buenos momentos fuera y dentro del campus de Los Niches. Me ha encantado trabajar contigo y espero poder seguir haciéndolo en un futuro.

Al Prof. Dr. Felipe Gutiérrez Mora, por tu ayuda/colaboración en el estudio tribológico de los composites de alúmina.

Al Dr. Miguel Castillo Rodríguez por tus enseñanzas en el laboratorio, por estar ahí y acompañarme en los buenos y malos momentos con las máquinas. Me acuerdo mucho de ti. Estoy seguro de que te está yendo muy bien en Madrid. Nos vemos, amigo.

Al Dr. Eugenio Zapata Solvas, por tus sabios consejos y tu compañía en el laboratorio. También me acuerdo de ti y sé que te está yendo muy bien en Londres.

A Yoshihiro Tamura, por los buenos ratos que hemos echado en los laboratorios.

A las incorporaciones recientes al equipo de investigación entre las que se encuentran el Dr. Prof. Luis María Esquivias Fedriani, el Dr. Prof. Víctor Morales Flórez, el doctorando Pedro Rivero Antúnez y el doctorando José Manuel Morgado Chávez. Estoy encantado de trabajar y colaborar con vosotros y espero poder seguir haciéndolo en el futuro.

Al tribunal suplente de mi tesis que habéis aceptado formar parte del mismo por si surgiera un problema de última hora.

A Marisalu y María José, por vuestra paciencia en las gestiones administrativas en cuanto a facturas, gastos de estancia, gastos de viajes a congresos, distribución de la docencia... hacéis una gran labor en el departamento.

A José Francisco Hidalgo Ramírez, por tu trato siempre amable y con una sonrisa a la hora de plantearte algún que otro problema con alguna máquina y proveerme de nitrógeno líquido para esas fluencias. Nunca olvidaré las charlas que hemos tenido y tenemos sobre nuestro tema preferido, el ciclismo. Me has ayudado mucho, incluso aquella vez cuando pinché al ir a la facultad. Me acuerdo de las cosas. Y tus bromas de: 'Aquí está el que lo ha hecho' jeje. Me alegro que saliera bien aquella operación hace unos meses para recargar la pila. Cuentas con un compañero y amigo para lo que quieras.

A José Luis del taller por pasarme alguna que otra herramienta para trabajar en el laboratorio del sótano y por el aceite.

A Pablo Fernández Martín, al que todos llaman 'Pablo El Reprógrafo'. Me has animado mucho en los momentos bajos. Hemos pasado muy buenos momentos en la Feria de la Ciencia, en el Salón del Estudiante y en otros eventos científicos. Nunca te olvidaré. Espero que te vaya muy bien en esta nueva etapa de tu vida que estás próximo a comenzar, que te lo mereces después de muchos años. Yo espero seguir viéndote. Gracias por estar ahí y por hacer amena muchas veces mi estancia en la facultad. Sabes que cuentas con un compañero y amigo, Pablo.

A todos los de conserjería; Rosa, Adela, Juan, Miguel, Fernando... por las charlas que tenemos muchas veces y por vuestra ayuda para poder entrar yo solo con mi tarjeta en la facultad algún que otro finde para las fluencias.

Ahora por supuesto viene mi querida familia:

A mi madre, Rosa Crespo Oliva. Por ser el pilar de mi casa, por darme consuelo en los malos momentos durante la carrera y en la tesis. Valoro mucho tu labor en el hogar después de haber estado tres meses viviendo solo. Y parece que fue ayer cuando justo antes de entrar en primero de carrera te dije: 'Quiero que esté mi nombre en la facultad'. Y tú me dijiste: 'Vamos con un rotulador y lo ponemos en la pared'. Ya está mi nombre en casi todos lados porque como bien sabes desde primero quería ser doctor y ya estoy muy cerquita de conseguir ese sueño. Gracias por todo. No hay magnitud física para describir lo que te quiero. No habrá mujer a la que quiera tanto como tú.

A mi padre, Rafael Cano Silva. Otro pilar de mi casa. Me animas muchas veces. Y tu labor en el hogar es también destacable en cuanto a los papeles y eso y los problemas que pueden surgir. Eres para mí un ejemplo a seguir, con todas las oposiciones que tienes aprobadas, tus dos carreras, tu máster y tu reciente doctorado en derecho con sobresaliente cum laude. Te lo mereces y lo sabes. Gracias por todo. Me has enseñado desde pequeñito el valor del esfuerzo, del trabajo diario, la autodisciplina y que lo importante no es caerse sino saber levantarse. No hay magnitud física para describir lo que te quiero.

A mi hermana, Almudena Cano Crespo. Eres la alegría de la casa, sigue así. Has acabado una carrera de psicología con muy buen expediente y tú máster casi ya lo tienes. Me animas mucho y estás ahí también siempre para escucharme. Eres la segunda mujer a la que más quiero. Sé que lucharás por lo que quieras y conseguirás lo que te propongas. Gracias por todo. No hay magnitud física para describir lo que te quiero.

A mi abuelo, Francisco Crespo Ramos. Creo que no comprenderás mucho de este trabajo pero estás ahí siempre. Tenemos mucho en común en cuanto a carácter y eso. Los tres meses que estuve en Chile también te eché de menos. Y ha habido algún que otro sábado por la mañana que no te habré podido ver por mis experimentos.

A mi primo, Raúl Hidalgo Crespo. Sé que en los últimos meses no has pasado por un buen momento pero aquí me tienes, y lo sabes. Gracias por acordarte de mí de vez en cuando, cuando estaba al otro lado del charco. El detective privado ha dado sus frutos.

Al resto de mi familia (Rafi, Paqui, Antolín...) que en mayor o menor medida os acordáis de mí y valoráis lo que hago aunque sea difícil de comprender y sea bastante especializado.

Y no pueden faltar mis amigos de siempre:

A mi gran amigo Polvillo. Nos conocemos desde que tenía yo seis añitos. Has pasado por un momento duro pero me alegro mucho de que ya estés recuperado. Espero verte más ahora que ya estás bien. ¡Cómo pasa el tiempo! Parece que fue ayer cuando me dijiste aquello de: ‘Hazme un alfavor’...y ya soy casi doctor. Te tengo mucho cariño y aprecio. Cuentas con un amigo para siempre, y lo sabes.

A mi gran amigo Íñigo Montero de Espinosa Candau, por estar ahí siempre animándome en la carrera cuando tenía algún revés. Por ser un amigo incondicional, que sabe escuchar cuando tengo algún problema sea del tipo que sea. Te has interesado por mi trabajo cada vez que publicaba y publico un artículo y sé que te alegras mucho. Te echo de menos algunas veces en Sevilla y cada vez que vienes desde Madrid es una alegría ir a verte a Santa Justa. Y ya nos conocemos desde hace más de diez años. Sé que me tienes en alta estima por lo que hago y como soy, yo también valoro mucho tu forma de ser y lo que haces en tu trabajo. Espero que lo celebremos cuando la acabe, aquí en Sevilla o algún finde en Madrid. Cuentas con un amigo para siempre, y lo sabes. A nuestros amigos Emilio, Herme, Alfonso, Largo, Ignacio Zamora, Carlos Beca, Sonia, Cristina, Rafa, Coral, Jaime...

A mi gran amigo Rafael Marín Rodríguez, llamado en la facultad cariñosamente ‘Rafa Tierno’, me acuerdo mucho de ti. Últimamente andamos muy perdidos pero sé que tú estás también luchando por tu sueño de ser profesor. Me animaste mucho en la carrera y hemos pasado muy buenos ratos. Cada vez que quieras quedar intentaré hacer un hueco en mi apretada agenda. Nos vemos, amigo mío.

A mis amigos y/o compañeros de la carrera y de la facultad: María Gil Conde, Laura Sánchez Menguiano, Kike (Juan Enrique Vázquez Lozano), Miguel Ruíz García (‘Miguel Remo’), Carmen Libertad Candón González (‘Carmen la Enamorada’), Mohamed, Ester Ramos Carmona, Miguel López Escribano (‘Miguel Despistao’), Pedro José Galera de la Flor (‘Pedro il matemático’), Mauricio Rodríguez Ramos (‘Mauri’), Abraham, Laurita, Martita, Jesús el matemático, Vergara, Luis Toscano, Carlos Toscano, José (‘Impóstor’), Álvaro Delgado, Alex Overkill, Javi Super C, Curro, Ramón, Angelito, Pedro Hernández, Ganformina, Carlos Dem, Migue Tan, Elena Ceballos, Vicente Buzón, Ventura, Mariluz, Lay, Andrea, Joseca, Darío, Chema, Bezout, Portillo, Pablo Grúas, Vicky, Mouly, Berto, Chaquetas, Elena Arjona, Juanpe, Angulo...me acuerdo también de vosotros y en mayor o menor medida habéis estado ahí. No puede faltar el Aula de Kultura de la Facultad de Física en este párrafo.

A mi gran amigo Isidro, que aunque ya no estás aquí me acuerdo mucho de ti. Hemos pasado muy buenos ratos y eso no nos lo quitará nadie. También te interesabas por mi trabajo y lo valoro. Te conocía bien, y sabiendo tus intenciones de imprimir la tesis de mi padre seguro que un año y pico más tarde te habría gustado imprimir la mía. Hasta siempre, amigo.

Maty, Yasmina y Antonio, os interesáis por mí, sobre todo cuando estaba en Chile y eso lo valoro. Nos seguiremos viendo en el futuro.

Por supuesto también me quiero acordar de las personitas que casi siempre están en mi casa y me hacen mucha compañía en los buenos y malos momentos: Pablito, Ana, Lolo, Bizcocha, Petite, Porti, Pelu...

Tengo que reconocer también el apoyo por parte del Instituto de Ciencia de Materiales de la Cartuja por haber podido adquirir allí los espectros Raman, y más concretamente

al Dr. Miguel Ángel Avilés Escaño que siempre me ha atendido y me ha ayudado muy amablemente.

Gracias también a Google Académico, a todas las máquinas que he utilizado para mi trabajo experimental, a la paciencia, a la curiosidad y al amor que tengo por la ciencia.

Puede que se me haya pasado mencionar a alguien y se merezca, a mi juicio, unas líneas por aquí. Espero que no me lo tenga en cuenta.

Deseo agradecer la concesión del contrato predoctoral del cual soy beneficiario a cargo del Proyecto de Excelencia (P12-FQM-1079) de la Consejería de Economía y Conocimiento de la Junta de Andalucía.

Índice

Capítulo 1. Introducción

Capítulo 2. Revisión bibliográfica y fundamento teórico

2.1. Alúmina

2.1.1. Estructura cristalina y diagrama de fase

2.1.2. Propiedades físicas

2.1.2.1. Densidad

2.1.2.2. Dureza

2.1.2.3. Tenacidad a la fractura

2.1.2.4. Módulo de Young y módulo de flexibilidad

2.1.2.5. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

2.1.2.6. Otras propiedades

2.1.3. Aplicaciones

2.1.4. Métodos de sinterización de la alúmina

2.1.4.1. Sinterización sin presión

2.1.4.2. Prensado en caliente

2.1.4.3. Prensado isostático en caliente

2.1.4.4. Sinterización por microondas

2.1.4.5. Sinterización por Chispa de Plasma (SPS)

2.2. Zircona

2.2.1. Estructura cristalina y diagrama de fase

2.2.2. Propiedades físicas

2.2.2.1. Densidad

2.2.2.2. Dureza

2.2.2.3. Tenacidad a la fractura

2.2.2.4. Módulo de Young y módulo de flexibilidad

2.2.2.5. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

2.2.2.6. Otras propiedades

2.2.3. Aplicaciones

2.2.4. Métodos de sinterización de la zircona

2.2.4.1. Sinterización sin presión

2.2.4.2. Prensado en caliente

- 2.2.4.3. Prensado isostático en caliente
- 2.2.4.4. Sinterización por microondas
- 2.2.4.5. Sinterización por Chispa de Plasma (SPS)

2.3. Nanotubos / Nanofibras de carbono

- 2.3.1. Estructura
- 2.3.2. Propiedades
- 2.3.3. Aplicaciones
- 2.3.4. Técnicas de dispersión y homogeneización en la matriz cerámica
 - 2.3.4.1. Dispersión de los nanotubos de carbono (CNTs) a través de la matriz cerámica
 - 2.3.4.2. Procesado convencional de los polvos de partida
 - 2.3.4.3. Procesado coloidal
 - 2.3.4.4. Procesado sol-gel
 - 2.3.4.5. Crecimiento *in situ* de los CNTs por CCVD
 - 2.3.4.6. Distribución anisotrópica de los CNTs

2.4. Grafeno

- 2.4.1. Estructura
- 2.4.2. Propiedades
- 2.4.3. Aplicaciones
- 2.4.4. Óxido de grafeno
- 2.4.5. Técnicas de dispersión y homogeneización en la matriz cerámica

2.5. Mecanismos de deformación por fluencia a altas temperaturas

- 2.5.1. Deslizamiento por bordes de grano (Grain Boundary Sliding/GBS)
- 2.5.2. Fluencia restauración (Recovery creep/Power-Law Creep/PL)
- 2.5.3. Fluencia difusional

Referencias del Capítulo 2

Capítulo 3. Procedimiento experimental

- 3.1. Materiales de partida
- 3.2. Procesado de los polvos de partida
- 3.3. Sinterización por chispa de plasma (SPS)
- 3.4. Caracterización de las muestras sinterizadas por chispa de plasma (SPS)
 - 3.4.1. Medida de la densidad
 - 3.4.2. Espectroscopía Raman
 - 3.4.3. Caracterización microestructural

3.5. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

3.5.1. Dureza Vickers

3.5.2. Tenacidad a la fractura basada en la dureza Vickers

3.5.3. Propiedades tribológicas

3.6. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

Referencias del Capítulo 3

Capítulo 4. Resultados experimentales y discusión para los composites de alúmina

4.1. Introducción

4.2. Composites de alúmina

4.2.1. Procesado / sinterización y caracterización microestructural

4.2.2. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

4.2.2.1. Antecedentes

4.2.2.2. Resultados obtenidos y discusión de los mismos

4.2.3. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

4.2.3.1. Antecedentes

4.2.3.2. Resultados obtenidos y discusión de los mismos

Referencias del Capítulo 4

Capítulo 5. Resultados experimentales y discusión para los composites de zircona

5.1. Introducción

5.2. Composites de zircona

5.2.1. Procesado / sinterización y caracterización microestructural

5.2.2. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

5.2.2.1. Antecedentes

5.2.2.2. Resultados obtenidos y discusión de los mismos

5.2.3. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

5.2.3.1. Antecedentes

5.2.3.2. Resultados obtenidos y discusión de los mismos

Referencias del Capítulo 5

Capítulo 6. Conclusiones

Capítulo 1. Introducción

Hoy en día todo está rodeado de materiales, desde los que componen el ordenador con el que se ha escrito esta memoria, pasando por la vajilla que utilizamos todos los días para comer y llegando hasta las naves aeroespaciales. Vivimos en un mundo rodeado de materiales, ya lo dijo una famosa cantante en los años ochenta: 'living in a material world'. Y este hecho empezó en la prehistoria: es significativo apreciar cómo muchos periodos de ésta tienen nombres como 'Edad de Piedra', 'Edad de los Metales', 'Edad del Cobre', 'Edad del Bronce', 'Edad del Hierro' que dan nombre a los materiales más empleados por el ser humano en cada época respectiva para su uso en herramientas en la mayoría de los casos. Ya en la prehistoria se encuentran los primeros objetos fabricados con cerámica como cuencos, vasos, etc...

Los materiales están en constante evolución, basta ver por ejemplo la evolución de los cuadros de bicicleta: empezaron con acero, después titanio y aluminio y ahora en la actualidad están siendo fabricados con fibra de carbono. Incluso una empresa ha fabricado un cuadro de grafeno que todavía no se comercializa. Se pretende mejorar las prestaciones del producto haciendo materiales más ligeros y con mejores propiedades mecánicas.

Los cerámicos han captado gran interés desde comienzos del siglo XX debido a diversos factores: son abundantes en la naturaleza, son químicamente muy estables (basta ver algunos utensilios ya mencionados hechos con materiales cerámicos en la prehistoria), son materiales estructurales excelentes que poseen una elevada dureza pero en cambio son muy frágiles a temperatura ambiente.

Un campo de investigación muy activo en la actualidad es el procesado, fabricación y mejora de las propiedades mecánicas de materiales cerámicos avanzados como son el caso del óxido de aluminio, alúmina (Al_2O_3) y del dióxido de zirconio, zircona (ZrO_2). Estos materiales serán el centro de atención de la presente Tesis Doctoral.

Se han fabricado estos cerámicos usando diversas técnicas con el objetivo de la mejora de las propiedades mecánicas finales. Tradicionalmente se han empleado técnicas como la presurización en caliente que requieren un elevado coste energético y el poco control de la microestructura final. En las últimas décadas la técnica de sinterización por chispa de plasma ha permitido fabricar este tipo de materiales en menores tiempos, menores temperaturas y con un control mayor de la microestructura final y por consiguiente de las propiedades mecánicas finales.

En los últimos años y con el objetivo ya citado de mejorar la microestructura (evitar el crecimiento de grano durante la sinterización, morfología y granulometría uniformes) se han sinterizado composites de estos cerámicos avanzados añadiéndole para ello fases secundarias. En este grupo de materiales empleados como fases secundarias caben destacar el SiC, los nanotubos de carbono, las nanofibras de carbono y más recientemente el grafeno, todo ello debido a la estructura y propiedades prometedoras que hacen estos nuevos materiales candidatos a formar parte de estos nuevos composites cerámicos.

El objetivo de la presente tesis doctoral ha sido el procesado, fabricación, caracterización microestructural y mecánica a bajas y altas temperaturas de cerámicos

basados en alúmina y por otro lado basados en zircona reforzados con óxido de grafeno y con nanofibras de carbono.

Se han fabricado los siguientes materiales cerámicos: alúmina pura (A), alúmina con óxido de grafeno (A-GO), alúmina con nanofibras de carbono (A-CNF), zircona pura (Z), zircona con óxido de grafeno (Z-GO) y zircona con nanofibras de carbono (Z-CNF). Para la fabricación de los mismos se ha empleado la técnica de sinterización por chispa de plasma (SPS) a una temperatura de 1300 °C y obteniendo en todos los casos materiales densos con microestructuras finales de tamaño de grano medio por debajo de 1 μm . El procesado de los polvos jugó un papel crucial con vistas a obtener policristales nanoestructurados.

Se han estudiado las propiedades mecánicas de las muestras a temperatura ambiente (dureza, tenacidad a la fractura, tribológicas) y las propiedades mecánicas a altas temperaturas mediante ensayos de fluencia (en atmósfera inerte y a temperaturas de 1200 °C y 1250 °C), en este caso se han comparado mediante gráficas dentro de un mismo grupo de composites el efecto durante la fluencia de las fases secundarias añadidas. Diversas técnicas experimentales fueron empleadas como microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman... tanto antes como después de los ensayos mecánicos con vistas a estudiar las posibles variaciones en la microestructura y en la composición de las muestras ensayadas.

En la última parte de la tesis se han ajustado los datos experimentales obtenidos en las fluencias a modelos teóricos ya utilizados en aleaciones metálicas. Los ajustes han sido óptimos en todos los casos.

Esta tesis doctoral está organizada de la siguiente manera: en el capítulo 2 se realiza una revisión bibliográfica de los materiales empleados en este estudio (propiedades, aplicaciones, ...) y se detallan los mecanismos de deformación a altas temperaturas. En el capítulo 3 se expone el procedimiento experimental y los parámetros utilizados. El capítulo 4 y 5 recogen los resultados experimentales obtenidos para los composites de alúmina y zircona, respectivamente, discutiéndolos y comparándolos con estudios previos, para ello en cada sección se realiza previamente una revisión bibliográfica. Finalmente en el capítulo 6 y último capítulo se sintetizan los aspectos más relevantes del presente estudio.

Capítulo 2. Revisión bibliográfica y fundamento teórico

2.1. La alúmina

La alúmina, óxido de aluminio (Al_2O_3) es el material que junto con la sílice (SiO_2) forma parte de los ingredientes más importantes de las arcillas y barnices, proporcionándoles resistencia y aumentando su temperatura de maduración. Forma parte del grupo de los materiales cerámicos refractarios ya que mantiene su resistencia y estructura a altas temperaturas, resiste los choques térmicos y posee un elevado punto de fusión. En 1887, Karl Bayer patentó el proceso de obtención de la alúmina (Al_2O_3) a partir de la bauxita. La producción de alúmina es muy importante ya que la industria del aluminio primario utiliza la alúmina fundamentalmente como materia prima básica para la producción del aluminio. Este material ha sido usado en la industria de materiales y tiene potenciales aplicaciones como recubrimiento de herramientas de corte, aislantes químicos y eléctricos, partes de desgaste y algunos recubrimientos. Todas estas aplicaciones son debidas a que posee excelentes propiedades: elevada dureza, químicamente inerte y baja conductividad térmica y eléctrica [1,2]. En las secciones 2.1.2. y 2.1.3. se expondrán de forma más pormenorizada las propiedades físicas y las aplicaciones, respectivamente.

2.1.1. Estructura cristalina y diagrama de fase

La alúmina posee diversas estructuras cristalinas o formas alotrópicas; tres de las más importantes son: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Todas las fases de la alúmina están involucradas en secuencias de transformación, las cuales tienen en común que acaban en la fase α a elevadas temperaturas. En la Fig. 2.1. se muestran algunas transiciones comunes entre fases. La transformación a la fase α es irreversible y típicamente se produce por encima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [3,4]. En este estudio se ha trabajado con $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

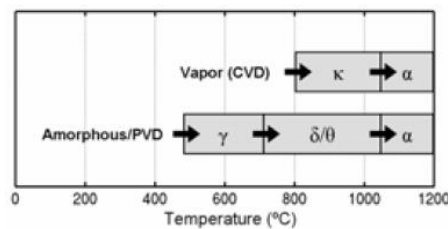


Fig. 2.1. Transiciones seleccionadas entre distintas fases cristalinas de alúmina [5].

La estructura α es termodinámicamente estable para todas las temperaturas por debajo del punto de fusión ($2051\text{ }^\circ\text{C}$) y las fases metaestables (las más importantes son la estructura γ y la estructura θ) suelen aparecer frecuentemente en el crecimiento de la alúmina. La forma α del óxido de aluminio es también conocida por corindón (el nombre proviene del mineral natural denominado corindón que consiste en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pura). Es transparente e incoloro y como monocristal se conoce como zafiro. Se suele emplear en ciencia de materiales, pero también está presente en gemas. La gema

denominada rubí es α -alúmina dopada con pequeñas cantidades de cromo, mientras que la piedra gema zafiro es en la actualidad α -alúmina dopada con hierro y titanio.

La fase α de la alúmina es altamente iónica con valencias calculadas de $+2.63 e$ y $-1.75 e$ para el aluminio y el oxígeno, respectivamente [6].

La estructura corindón está también formada por otros metales sesquióxidos (óxidos que contienen tres átomos de oxígeno y dos átomos de otro elemento como en el caso de Al_2O_3) como Cr_2O_3 , Ti_2O_3 y Fe_2O_3 [7]. La estructura cristalina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ posee el grupo espacial $R\bar{3}C$ y es romboédrica con dos fórmulas unidad (10 átomos) por celda unidad primitiva. Sin embargo, la representación más comúnmente usada es la representación hexagonal que contiene seis fórmulas [7]. El eje c de la celda hexagonal se encuentra en la dirección $[111]$ de la red romboédrica. La estructura corindón puede ser descrita como una subred de oxígeno hexagonal compacta (hcp), en la cual los átomos de aluminio, o iones, ocupan dos terceros partes de los huecos octaédricos, luego, tienen seis primeros vecinos. Hay por lo tanto una coordinación (octaédrica) para el aluminio y una para el oxígeno (con cuatro iones de aluminio rodeándolos). En la Fig. 2.2. se representa la estructura descrita en este párrafo.

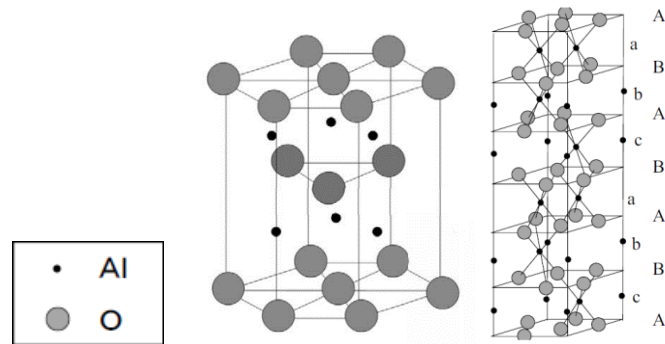


Fig. 2.2. A la izquierda, estructura hexagonal compacta con la totalidad de los huecos octaédricos ocupados. A la derecha, la celda unidad de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en la que sólo $2/3$ de los huecos octaédricos están ocupados por cationes de Al^{3+} [8].

En la Fig. 2.3. se representa el diagrama de fases del sistema Al-O [9] en el que se puede apreciar que para la estequiometría correspondiente para el sistema $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mantiene su integridad hasta la temperatura de fusión, $2051\text{ }^\circ\text{C}$ [10]. En este estudio se alcanzó como máximo la temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ y fue durante el proceso de sinterización, así que está garantizada la presencia de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en todo momento.

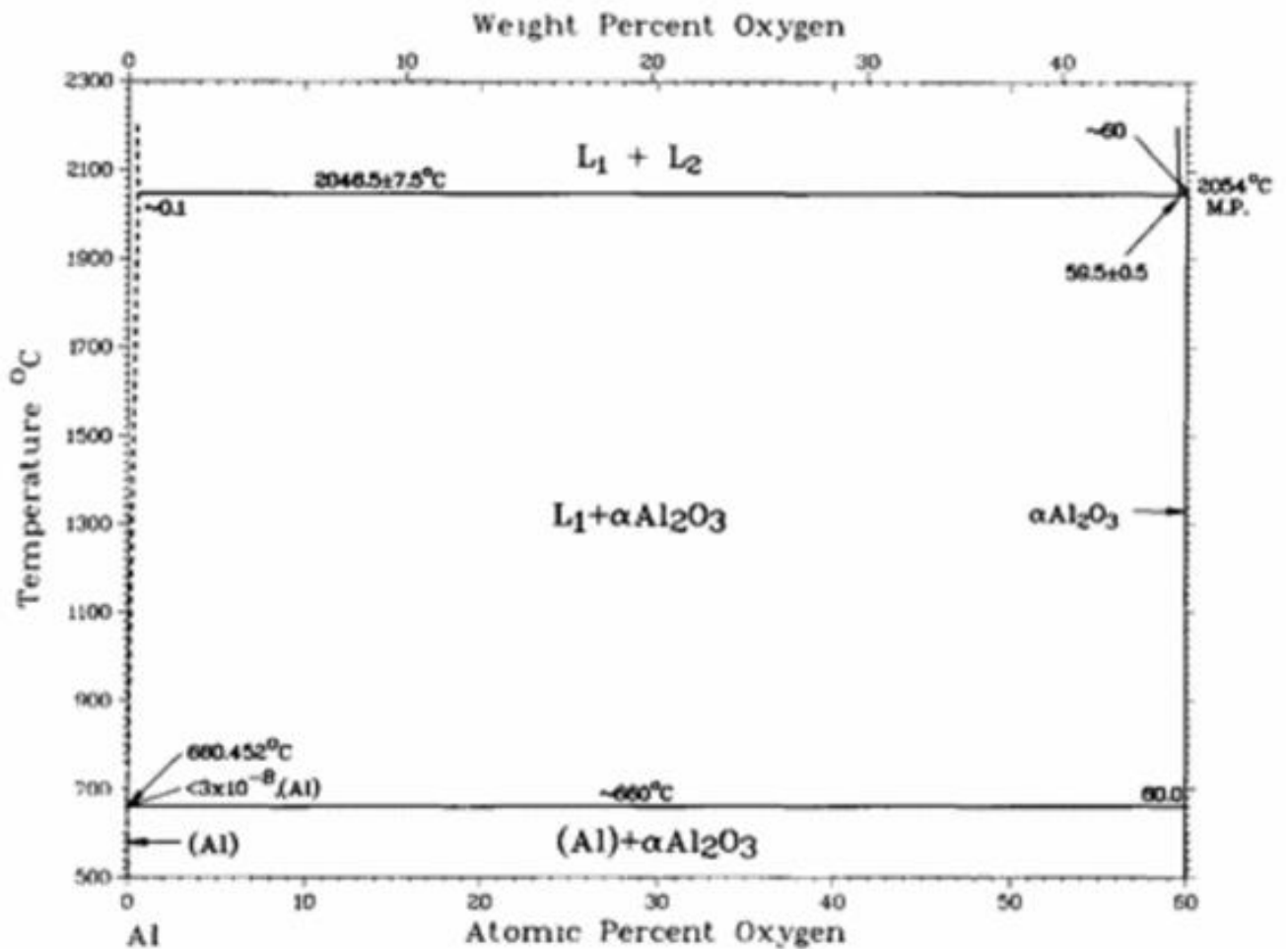


Fig. 2.3. Diagrama de fases del sistema Al-O [9].

Los parámetros reticulares para la fase de la alúmina descrita son: $a = 5.128 \text{ \AA}$, $\alpha = 55.33^\circ$. El volumen de la celda unidad primitiva es: $V = 42.6 \text{ \AA}^3$ [7].

2.1.2. Propiedades físicas

Las propiedades físicas y el comportamiento mecánico de la alúmina dependen fuertemente de la microestructura final (tamaño de grano, densidad, porosidad, impurezas, presencia de fases secundarias...) del material fabricado, que está altamente influenciado por las condiciones de fabricación: técnica (SPS o prensado caliente), temperatura de sinterización y presión, tiempo de estabilización en la temperatura de sinterización, uso de aditivos para sinterizar, del material de partida... Por lo tanto, los valores reportados por los diferentes investigadores son difícilmente comparables. En este trabajo se han fabricado los distintos composites a partir de los mismos materiales de partida (polvos) con vistas a eliminar este efecto, se ha fabricado el material puro (sin fases secundarias añadidas) y se han empleado las mismas condiciones de sinterización, todo ello para conseguir una comparación más fidedigna. A continuación se exponen algunas propiedades físicas de la fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.1.2.1. Densidad

La densidad teórica de la fase alfa de la alúmina (100 % densa) tiene un valor aproximadamente constante: algunos autores proporcionan el valor de 3980 kg/m^3 [10] y otros autores el valor de 3990 kg/m^3 [3]. Estas fluctuaciones en lo que a los valores se refieren, depende de las incertidumbres experimentales y de la temperatura empleada ya que la densidad varía con esta variable. El error relativo cometido al adoptar un valor u otro es menor a 0.3 %.

2.1.2.2. Dureza

Los valores de dureza de la fase alfa de la alúmina obtenidos dependen, como algunos autores destacan, del método de medida empleado. Las medidas actuales de dureza para la alúmina son muy dispersas ya que dependen de las condiciones de medida, los procesos de fabricación (parámetros de densificación, polvos de partida), la microestructura final...todo ello hace difícil realizar una comparativa entre los diversos autores.

Una característica importante de la α -alúmina es su elevada dureza. En el caso de la sinterización por presurización en caliente (Hot Pressing) se han reportado valores de 19.1 GPa [14], para la técnica de presurización isostática en caliente (Hot Isostatic Pressing) se han proporcionado valores de (21.3 ± 0.3) GPa [15]. Para la técnica de fabricación de alta frecuencia de inducción de calor (High-Frequency Induction Heat) se han obtenido valores de 17.2 GPa [16]. Para técnicas modernas como la sinterización en presencia de un campo eléctrico por chispa de plasma (SPS) se alcanzaron valores más altos de 22.9 GPa [13]. En el apartado 4.2.2.1. se hará un repaso de los valores de dureza obtenidos por algunos autores de composites de alúmina reforzados con grafeno y con nanotubos/nanofibras de carbono así como de los respectivos métodos de sinterización empleados.

2.1.2.3. Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura (K_{IC}) puede ser obtenida por ensayos de indentación y también por el método SEVNB (Single-Edge-V-Notched-Beam) [12].

Se han reportado valores de tenacidad a la fractura de la alúmina pura sinterizada por presurización en caliente (Hot Pressing) de $2.41 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [14]. En el caso de la presurización isostática en caliente (Hot Isostatic Pressing) se han obtenido valores de $3.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [15]. Para la técnica de fabricación de alta frecuencia de inducción de calor (High-Frequency Induction Heat) se han obtenido valores de $3.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [16]. Para técnicas más recientes como la sinterización en presencia de un campo eléctrico por chispa de plasma (SPS) se alcanzaron valores tan elevados como $5.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [17]. En el apartado 4.2.2.1. se hará un repaso de los valores de tenacidad a la fractura obtenidos por algunos autores de composites de alúmina reforzados con grafeno y con nanotubos/nanofibras de carbono así como de los respectivos métodos de sinterización empleados.

2.1.2.4. Módulo de Young y módulo de flexibilidad

El módulo de Young (E) y el módulo de flexibilidad dependen de los mismos factores que la dureza y la tenacidad a la fractura, ya mencionados en las secciones previas. A continuación se hace un repaso de algunos de los valores obtenidos por distintos autores.

En el caso del módulo de Young, Gitzen et al. [10] reportó un valor de 409 GPa. Oliver et al. [18] obtuvo un valor de 441 GPa. Valores comprendidos entre (380-405) GPa fueron conseguidos por Morrell et al. [19] para alúmina monolítica de densidad relativa mayor que 99.8 % y con una porosidad menor de un 1 %. Maensiri et al. [14] midió el módulo de Young de alúmina monolítica obtenida por presurización en caliente (hot pressing) y obtuvo un valor de 370 GPa. Ueda et al. [15] sinterizó sin presión y en aire alúmina monolítica y obtuvo un módulo de Young de 382 GPa. Porwal et al. [20] realizó la sinterización por SPS y midió un valor de 380 GPa.

Para el módulo de flexibilidad, De With et al. [21] obtuvo un valor de 300 MPa. Zhan et al. [22] midió un valor de 414 MPa en alúmina compactada por SPS. Fan et al. [24] midió 326 MPa en alúmina monolítica sinterizada por SPS. Ahmad et al. [25] obtuvo un valor de 356 MPa. Sarkar et al. [26] sinterizó alúmina sin aplicación de presión y reportó un valor de 222 MPa, uno de los más bajos encontrados debido a que se fabricó el material en ausencia de presión. Estili et al. [27] obtuvo 395 MPa. Ahmad et al. [2] obtuvo por otro lado 350 MPa. Liu et al. [28] sinterizó por SPS alúmina y obtuvo un valor de 400 MPa. Kim et al. [29] obtuvo un valor de 331 MPa. Yamamoto et al. [23] obtuvo un valor de 500 MPa en alúmina pura sinterizada por SPS, el más alto encontrado en este material.

2.1.2.5. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

La fluencia de la alúmina ha sido ampliamente estudiada a lo largo de las últimas décadas. El comportamiento a altas temperaturas de este material viene gobernado por su microestructura y en última instancia por los parámetros de sinterización / fabricación del mismo.

En el año 1977, Lessing et al. [30] estudió la fluencia de la alúmina monolítica. Reportó la existencia de difusión tanto del aluminio (Al) como del oxígeno (O) en los bordes de grano. El mecanismo de deformación obtenido fue fluencia difusional tipo Nabarro-Herring con velocidad de deformación limitada por la difusión del aluminio en la red cristalina. El tamaño de grano estaba comprendido entre (9 – 306) μm , las temperaturas empleadas fueron entre (1450 – 1550) $^{\circ}\text{C}$, la energía aparente de activación (Q) para un tamaño de grano de 18 μm resultó ser aproximadamente igual a 543 kJ/mol. El exponente de tamaño de grano (p) era igual a 1.80 y el exponente de tensión (n) entre 1.3 – 2.8. En este estudio al tener tamaño de granos tan elevados no puede haber deslizamiento por borde de grano (Grain Boundary Sliding / GBS).

Ha habido más estudios sobre la deformación a altas temperaturas de cerámicos de Al_2O_3 pura policristalina [31-33]. La investigación en la deformación a altas

temperaturas de la Al_2O_3 es llevada a cabo con diferentes objetivos, pero sorprendentemente hay cavitación en ambos casos [33]: (i) disminución de la resistencia en fluencia debido a la mejora de la formación superplástica y (ii) aumento de la resistencia en fluencia por la mejora de las propiedades mecánicas a altas temperaturas. Estos autores observaron que para granos más finos ($\sim 1 \mu\text{m}$) los granos eran capaces de deslizarse y el mecanismo de deformación era deslizamiento por frontera de grano (GBS). Por otro lado, Xue et al. [34] estudió el crecimiento de grano de la alúmina pura durante la fluencia a altas temperaturas y reportó un exponente de tensión (n) igual a 1.7 y una energía de activación aparente (Q) igual a 460 kJ/mol. En el apartado 4.2.3.1. se hará un repaso del comportamiento en fluencia obtenido por algunos autores de composites de alúmina reforzados con nanotubos/nanofibras de carbono así como de los respectivos métodos de sinterización empleados. En la sección 2.5. se detallan los diferentes mecanismos de deformación a altas temperaturas.

2.1.2.6. Otras propiedades

La alúmina posee una anchura de banda prohibida (band gap) de 8.8 eV [35], lo que significa que es un material aislante eléctrico. La alúmina posee un coeficiente de expansión térmica (α) de $9.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [36] o con un valor comprendido entre $(4.5 - 5.5) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [37]. La conductividad eléctrica de la α -alúmina tiene un valor comprendido entre $(10^{-10} - 10^{-12}) \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ [22,23]. Posee un calor específico comprendido entre $(0.750 - 0.785) \text{ J/g K}$ [37]. La alúmina posee una conductividad térmica de 27.3 W/mK [22].

2.1.3. Aplicaciones

Más del 90 % de la producción mundial de alúmina se emplea en la industria del aluminio para la fabricación del mismo. La α -alúmina (Al_2O_3) ha sido usada en la industria de materiales y tiene potenciales aplicaciones como herramientas de corte de alta velocidad, implantes dentales, aislantes químicos y eléctricos, partes resistentes al desgaste y recubrimientos. Estas aplicaciones se deben a sus excelentes propiedades ya estudiadas en las secciones anteriores [1,2].

La alúmina posee aplicaciones de alta temperatura por su estabilidad termodinámica. Se emplea como recubrimientos que poseen elevada resistencia a la abrasión y al desgaste [38] y se utiliza también como barrera en recubrimientos para evitar la difusión a elevadas temperaturas [39], todo ello para formar películas delgadas de α -alúmina. Los cerámicos basados en alúmina son también usados para hacer extrusión y boquillas de lijado y como partes de maquinaria (particularmente en la industria minera) donde las cualidades de alta resistencia al desgaste son críticas. También es usada para fabricar cuchillas para patines sobre hielo y algunas partes de fricción como partes resistentes al desgaste en sellos de máquinas de motores de pistón.

También ha sido empleada en aplicaciones militares debido a la alta resistencia de los golpes de los cerámicos de alúmina que la hacen útil como armadura blindada para protección de tanques y helicópteros así como para chaquetas a prueba de balas y en aeronáutica para la protección de partes hidráulicas.

En aplicaciones biomédicas la alúmina ha sido empleada también como sustancia inerte, a temperatura ambiente, es insoluble en todos los reactivos químicos comunes. Las características que posee de alta resistencia al desgaste y de poder ser pulida con alto acabado superficial la hacen útil como biomaterial. Por ejemplo, la alúmina es usada para reemplazamiento artificiales de articulaciones; alúmina porosa es usada como ‘espaciador de huesos’ y para implantes dentales. La alúmina es empleada para implantes cocleares (audífonos para personas con problemas auditivos). En el campo general de los instrumentos médicos, los cerámicos son también usados para manufacturar tubos médicos y otros productos médicos.

Se emplea como cerámico químico, filtros basados en cerámicos de alúmina son químicamente inertes y pueden ser manufacturados con porosidad fina. Debido a la alta resistencia al ataque de un rango amplio de productos químicos, este material también es usado para almacenamiento químico y transporte de productos corrosivos.

Como esmalte se emplea en el recubrimiento en la superficie de los aislantes y otros materiales cerámicos como azulejos. La alúmina contribuye a la adhesión del metal o los cerámicos, a la opacidad y la resistencia a la corrosión y al esmaltado del proceso. El esmaltado se emplea también para fabricar elementos decorativos.

Otro uso importante de la alúmina es en la manufacturación de refractarios. Los refractarios se requieren para resistir compresión, erosión, fluencia, choque térmico, ataque químico, disolución vítrea y pérdidas por calor a elevadas temperaturas. Estas necesidades han propiciado el uso de grandes cantidades de alúmina como constituyente en refractarios. Como resultado, un cuarto de la producción total de la alúmina (menos que la usada en la producción de aluminio) se destina a la producción de refractarios.

La alúmina es usada en recubrimientos de óxido de titanio ya que es un pigmento importante de pinturas, papeles y plásticos que inhiben sus propiedades catalíticas. Es también usada en tratamientos de agua y para la manufactura de papel.

Como catalizador puede ser usada en soportes o principios activos, otros, como productos sólidos de desilicación (zeolita) son compuestos de aluminio. Alúminas hidratadas o calcinadas son usadas como rellenos en varios campos de aplicación como soldadura (es usada como flujo de soldadura) forros de freno y retardante de fuego. La alúmina y la sílice son los principales componentes de cristales. La alúmina pura, producida en el proceso de Bayer, contiene algunas impurezas y es usada en la producción de cristales especiales.

En el campo de la electrónica forma parte de dispositivos aislantes debido al gran ancho de banda prohibida, ya mencionado, que posee [35] y por su excelente propiedad de resistencia al choque térmico. Para aplicaciones de muy alta frecuencias (UHF), se usa alúmina densa con elevado grado de pureza, fabricada a temperaturas por encima de 1600 °C. Como ejemplos de aplicaciones se encuentran los cables de transmisión en tubos de televisión o de satélite o en los generadores de microondas para calentamiento, o en láseres potentes. La alúmina se emplea habitualmente en la industria electrónica como componentes pasivos como interconexiones, resistencias, condensadores y es especialmente empleada en aplicaciones como sustrato de circuitos híbridos, interconexiones de multi-capas en circuitos, materiales para condensadores tipo II, y resonadores de hiper-frecuencia (teléfonos móviles). En óptica también se utiliza porque es completamente transparente y estable a alta temperatura.

2.1.4. Métodos de sinterización de la alúmina

A pesar de sus múltiples ventajas, las aplicaciones de la α -Al₂O₃ poseen un gran inconveniente: las extremas dificultades en la densificación y su baja tenacidad a la fractura. La consolidación de la α -Al₂O₃ es complicada debido a su alto punto de fusión, bajo coeficiente de difusión y alta presión de vapor. Se requieren muy elevadas temperaturas para llevar a cabo la densificación debido a la presencia de enlaces fuertemente iónicos en la α -Al₂O₃.

La densificación de la fase alfa de la alúmina sin deterioro de sus propiedades mecánicas especialmente su alta dureza, es un gran objetivo. Muchos investigadores han trabajado en el procesado de la α -Al₂O₃ y han propuesto que la densificación puede ser mejorada usando una técnica adecuada de sinterización con la presencia de presión. La selección del método de consolidación está generalmente marcada por el uso final del producto y por las propiedades requeridas. Las recientes y avanzadas técnicas de sinterización, como sinterización por microondas (MWS), sinterización por chispa de plasma (SPS), etc...ayudan a obtener productos con densidades finales sin engrosamiento microestructural.

Estas técnicas en el presente están limitadas exclusivamente a escalas de laboratorio. En los apartados siguientes se muestra una revisión del trabajo hecho por los investigadores en la sinterización de la alúmina. En la sección 4.2.2.1. y 4.2.3.1. se hace un repaso de las técnicas de sinterización y de los valores de dureza y tenacidad para composites de alúmina-nanofibras/nanotubos de carbono y de alúmina-óxido de grafeno. En esta sección nos limitamos a exponer los resultados para la alúmina pura.

2.1.4.1. Sinterización sin presión

La sinterización en ausencia de presión es un proceso simple y económico para producir compactos densos. Esta operación se lleva a cabo en dos pasos: en el primer paso una pieza compacta suficientemente robusta (cuerpo verde) es preparada por compactación uniaxial de un pistón. En un segundo paso este cuerpo verde es sinterizado a una temperatura elegida bajo atmósfera controlada.

Xue et al. [34] sinterizó alúmina en ausencia de presión. En este caso se aplicó previamente 1 MPa de presión, obteniendo un cuerpo verde. Posteriormente, se sinterizó a (1250-1300) °C en aire durante 4 horas, obteniendo un tamaño de grano aproximadamente igual a 0.5 μ m y una densidad relativa de un 98 %. Zhang et al. [40] también sinterizó alúmina empleando la misma técnica. En todos los casos se obtienen muestras relativamente densas pero con un engrosamiento en la microestructura final. El transporte de masa en la superficie, que se activa a temperaturas por debajo de las cuales la densificación puede actuar, es responsable del proceso de aumento del tamaño de grano. A temperaturas más elevadas, la difusión en fase vapor de la alúmina es el proceso más importante que favorece el mecanismo de aumento del tamaño de grano. El calentamiento rápido favorece que se obtengan densidades elevadas con microestructura fina, así los compactos pueden ser calentados a temperaturas donde la densificación puede tener lugar antes de que la microestructura se engrose. Se concluye que la densificación de la alúmina con densidades tan elevadas como ~ 98 % respecto de la densidad teórica a temperaturas de ~ 1200 °C es posible con esta técnica, pero teniendo en cuenta que las microestructuras finales no son muy finas ya que el tamaño de grano final es ~ 1 μ m.

2.1.4.2. Prensado en caliente

En la sinterización sin presión la velocidad de densificación es muy baja. Aunque se pueden conseguir densidades relativas altas, es difícil evitar el crecimiento de grano. La adición de una segunda fase puede sólo retardar pero no evitar completamente el crecimiento de grano. En la consolidación/sinterización con presión asistida generalmente se calienta un polvo compactado, con la aplicación simultánea de presión. Los polvos compactados son normalmente calentados externamente y la presión es aplicada con una prensa hidráulica. El prensado en caliente (Hot Pressing / HP) es el método más común para fabricar piezas densas de Al_2O_3 . Sin aditivos de sinterización la Al_2O_3 puede ser completamente densificada por prensado en caliente a temperaturas tan elevadas como $1650\text{ }^\circ\text{C}$ con una presión aplicada de $\geq 40\text{ MPa}$ [41]. La densificación durante el proceso de prensado en caliente es resultado de tres mecanismos sucesivos:

1. Reordenamiento de partículas, donde tanto la porosidad total y abierta disminuyen y la porosidad cerrada permanece constante (rango de temperatura: $(1350 - 1500)\text{ }^\circ\text{C}$)
2. Fluencia plástica, lo que lleva al cierre de la porosidad abierta sin afectar significativamente a los poros cerrados (rango de temperatura: $(1500 - 1650)\text{ }^\circ\text{C}$)
3. Difusión en volumen y eliminación de porosidad al final del prensado en caliente (rango de temperatura: $(1650 - 1750)\text{ }^\circ\text{C}$) [41].

La densidad, porosidad y la microestructura de la Al_2O_3 prensada en caliente dependen de los parámetros utilizados, como la temperatura, presión, tiempo, rampas de subida y bajada, etc. Lessing et al. [30] sinterizó por prensado en caliente alúmina empleando temperaturas entre $(1400 - 1650)\text{ }^\circ\text{C}$. Para una temperatura de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ se reportaron tamaños de granos comprendidos entre $(3 - 5)\text{ }\mu\text{m}$ y una densidad relativa de 98.5% . Maensiri et al. [14] empleó 10 MPa de presión, una temperatura de $1450\text{ }^\circ\text{C}$ y obtuvieron una densidad relativa de $(98.73 \pm 0.25)\%$ y un tamaño de grano de $(1.66 \pm 0.72)\text{ }\mu\text{m}$. Ahmad et al. [2] fabricó alúmina usando 40 MPa de presión, una temperatura de $1600\text{ }^\circ\text{C}$, empleando un tiempo de 60 minutos para todo el proceso y con una rampa de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Yadzani et al. [41] empleó condiciones similares a Ahmad et al. [2] con la diferencia de que utilizó $1650\text{ }^\circ\text{C}$ como temperatura, acreditando un valor de la densidad relativa comprendido entre $(98 - 99)\%$. Otros autores [42,43] emplearon también parámetros similares obteniendo resultados semejantes.

En resumen, compactos con densidades más altas que en la sinterización sin presión son obtenidos mediante la técnica de prensado en caliente a partir de polvos de alúmina. Las ventajas añadidas de los compactos obtenidos a partir de prensado en caliente son: una estructura granular más fina, muy baja porosidad y por consiguiente mejores propiedades mecánicas. Para las aplicaciones industriales, donde la alúmina pura es esencial, el prensado en caliente es el método elegido para producir muestras y piezas densas y compactas [41].

2.1.4.3. Prensado isostático en caliente

El prensado isostático en caliente (Hot Isostatic Pressing / HIP), originalmente conocido como unión debido a la presión de gas, utiliza la combinación de temperatura elevada y de alta presión para formar/densificar materiales en bruto o componentes desarrollados. La aplicación de presión es llevada cabo dentro de un recipiente a presión. Normalmente se emplea un gas inerte como medio transmisor de la presión con

o sin la encapsulación en un vaso de parte del mismo. Un horno calentado por resistencia convencional dentro del recipiente es la fuente de temperatura. Las piezas se cargan en el recipiente y se produce la presurización generalmente simultáneamente con el calentamiento. La alta presión provee de una fuerza conductora para el transporte de materia durante la sinterización que permite la densificación a temperaturas considerablemente más bajas en comparación con la sinterización convencional. Además de esto, la alta presión induce el reordenamiento de partículas y altas tensiones en los puntos de contacto de partículas particularmente durante las etapas iniciales del proceso. Las presiones empleadas en este método se encuentran entre (100 – 300) MPa, en comparación con (30 – 50) MPa en el prensado en caliente uniaxial, y la aplicación de presión en el modo isostático es generalmente más eficiente que en el modo uniaxial [44].

Ueda et al. [15] sinterizó alúmina por prensado isostático en caliente empleando una temperatura de 1300 °C, una presión de 180 MPa, en un tiempo de 2 horas. Obtuvo un valor de densidad relativa de 99.6 %, un tamaño de grano medio de (1.23 ± 0.05) μm , un valor de dureza de (21.3 ± 0.3) GPa y una tenacidad a la fractura de (3.5 ± 0.1) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

2.1.4.4. Sinterización por microondas

La sinterización por microondas tiene la ventaja de aplicar un calentamiento rápido y uniforme ya que las fuentes de energía son volumétricas y el calor se genera dentro de la muestra en lugar de ser conducido hasta dentro de la muestra desde una fuente de calor externa. Una mejor densificación y microestructura más fina, no permitidas en los hornos convencionales son posibles a través de los sistemas de microondas. El tamaño y la forma de la muestra, la distribución de la energía de microondas dentro de la cavidad, y tanto los campos eléctrico y magnético de la radiación electromagnética son cruciales para el calentamiento y la sinterización. Esta técnica se ha empleado de forma exitosa con el fin de consolidar cerámicos para la industria (Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4), tanto puros como en la forma de composites, y ha proporcionado elevadas densidades, debido al rápido calentamiento con esta técnica [45,46]. Sin embargo, la mezcla de microestructura fina y gruesa en el cerámico final consolidado por sinterización de microondas ha hecho que sea poco viable, pero esta técnica tiene un gran potencia para la densificación de cerámicos reforzados con nanotubos de carbono dado que el aumento del tamaño de grano no es muy importante en este tipo de composites [47,48]. El estado del arte en la sinterización de la alúmina por microondas es escaso. Se puede esperar más investigación en el uso del calentamiento por microondas cuando estén disponibles en el mercado unidades con tamaños mayores y con potencias de calentamiento más elevadas.

2.1.4.5. Sinterización por Chispa de Plasma (SPS)

Las técnicas convencionales de consolidación asistidas por presión, como el prensado en caliente, prensado isostático en caliente, etc., requieren largos tiempos y altas temperaturas con el fin de producir compactos altamente densos. La sinterización por Chispa de Plasma (Spark Plasma Sintering / SPS) se basó en la idea de usar el plasma de una descarga eléctrica en una máquina para sinterizar metales y cerámicos a principios de la década de 1960 por Inoue et al. [49]. Se esperaba que la sinterización asistida por plasma pudiera ayudar a fabricar materiales avanzados. El equipo de SPS fue patentado en EEUU [50,51].

Esta técnica es similar a la tradicional de prensado en caliente, pero en este caso la muestra es calentada por una intensidad de corriente elevada, un pulso de bajo voltaje de corriente continua (DC) fluye directamente a través de la muestra (si ésta es conductora eléctrica) y a través de los moldes y pistones, fabricados comúnmente con grafito. Esto hace posible que pueda haber velocidades de calentamiento más elevadas (por encima de 1000 °C/min) en comparación con las proporcionadas por los sistemas tradicionales de prensado en caliente. Además de existir calentamiento por efecto Joule, las altas intensidades de corriente han también mostrado producir una modificación significativa en la reactividad de muchos sistemas de estado-sólido. Se ha sugerido que por la presencia de pulsos cortos se producen descargas de plasma mejorando las primeras etapas de la sinterización, aunque todavía no se ha proporcionado evidencia directa de estas descargas [52].

En la Fig. 2.4. se muestra un esquema del equipo SPS. El equipo consiste en un dispositivo mecánico capaz de aplicar presión de forma uniaxial y en componentes eléctricos para aplicar el pulso y la corriente estable. Los polvos sueltos son cargados directamente en una unidad consistente en un molde y dos pistones. Se suelen emplear comúnmente pistones y moldes de grafito. Este hecho limita los niveles de presión a valores bajos, generalmente del orden de 100 MPa. El confinamiento de grafito proporciona una atmósfera reductora para la sinterización. Las máquinas están equipadas con cámaras de vacío o con atmósfera controlada. El proceso de consolidación consiste en dos pasos: (1) una activación inicial a través de la aplicación de un pulso de voltaje, y (2) el consiguiente calentamiento y densificación por el uso de una corriente continua (DC). Estas etapas deben ser aplicadas secuencialmente o simultáneamente. Un pulso de descarga típica se consigue por la aplicación de un bajo voltaje (aproximadamente 10 V) y entre (600-1000) A de corriente. En las máquinas de SPS un rectificador de corriente alterna (AC) es empleado para garantizar un pulso en corriente continua (DC). La corriente resultante es una onda cuadrada con pulsos de encendido y apagado iguales. La duración de cada pulso puede variar entre 1 y 300 ms. En la segunda etapa, cuando ocurre normalmente la sinterización, la corriente es continua (DC) o casi-DC con un valor que depende del tipo de polvo. Los polvos conductores son principalmente calentados por efecto Joule. El pulso de corriente debe ser aplicado antes o durante el ciclo de calentamiento por efecto Joule. Para polvos no conductores el calentamiento ocurre a través de la transferencia de calor a través del molde y los pistones. En este caso los moldes y los pistones son calentados como resultado de su propia resistencia por efecto Joule. Las mediciones de temperatura son realizadas usando pirómetros o termopares. El último es insertado en un agujero horizontal del molde a una distancia aproximada de (1-2) mm de los polvos depositados. A lo largo de todo el proceso, se aplica una presión uniaxial. La presión debe ser constante o modificada en la segunda etapa. Algunas veces el nivel de presión es bajo (aproximadamente (10-15) MPa) y entonces se aumenta durante la segunda etapa. El tiempo de sinterización depende de la naturaleza del polvo. Para determinar el tiempo de sinterización los equipos SPS están provistos de un gauge lineal que monitoriza la contracción del polvo y la velocidad de contracción durante la densificación. La contracción decrece continuamente mientras que la velocidad de contracción tiene un máximo y entonces decrece prácticamente a cero. Se considera completa la densificación cuando la velocidad de contracción alcanza un valor nulo. La operación completa, desde la carga de los polvos en el molde y en los pistones hasta la extracción de la muestra ya sinterizada, puede ser llevada a cabo en menos de 1 hora.

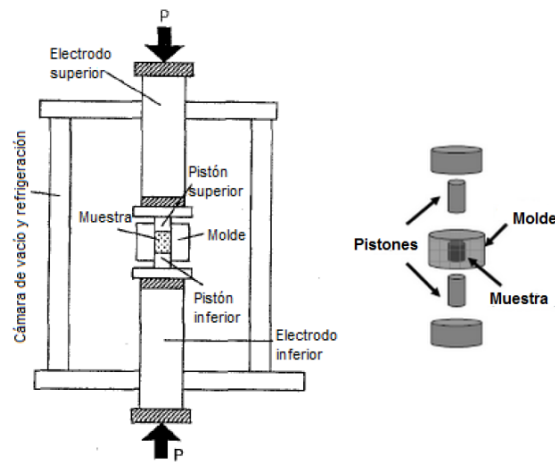


Fig. 2.4. Esquema del proceso SPS [53].

En general, los resultados de SPS indican una densificación más rápida con tamaños de granos más finos al mismo tiempo que revelan una buena unión metalúrgica grano-a-grano. Esto último puede ser explicado en parte por la capacidad de eliminar los óxidos y las impurezas de las superficies de las partículas. En general los óxidos restantes en las partículas de polvo son conocidos por causar dificultades en la consolidación. La sinterización a elevadas temperaturas en vacío o en atmósferas reductoras usualmente proporciona buenas uniones entre partículas debido a la descomposición del óxido. En SPS los polvos conductores, la eliminación del óxido y la consiguiente buena unión entre partículas pueden atribuir el fenómeno de una elevada resistencia al choque térmico y eléctrico de películas aislantes. En cualquier densificación por SPS la densificación empieza con un cuerpo de elevada porosidad. La aplicación inicial de presión hace que se produzca formación de cuello. La formación de cuello es debido a la amplificación geométrica de la presión en los puntos de contacto entre partículas, pero a medida que el cuello crece la presión local en el mismo se reduce sustancialmente. En esta etapa el pulso de corriente es aplicado y el canal que sigue la corriente es en el metal o en los polvos cerámicos conductores. El objetivo es conseguir un canal de corriente uniforme en lugar de canales locales que puedan concentrar toda la corriente de paso. Usualmente, la aplicación del pulso 1-2 asegura un canal de corriente uniforme, particularmente para polvos con elevada resistencia. Seguidamente, la corriente es obligada a elegir el canal de menor resistencia, esto es, a través de los puntos de contacto para completar el canal de corriente a través de los polvos. Aunque para polvos no conductores, hay puntos de vistas contradictorios sobre la presencia de plasma o de otro tipo de efecto de superficie debido a la activación del campo eléctrico, aunque no hay una verificación experimental para polvos conductores que garanticen este fenómeno [53,54].

En los últimos años, ha habido numerosos intentos de fabricar Al_2O_3 monolítica totalmente densa empleando la técnica SPS o técnicas similares [56-61]. Ueda et al. [55] fabricó alúmina empleando sinterización por plasma activado, empleando temperaturas entre (1300 – 1525) °C, en un tiempo de 80 s, con una presión de (40 – 50) MPa, con una rampa de calentamiento de 300 °C/min y reportando un tamaño de grano < 1 μm y densidades relativas de ~ 100 %. Shen et al. [17] llegó a la conclusión de que los datos experimentales obtenidos muestran claramente que el proceso SPS mejora la densificación al igual que evita en gran medida el crecimiento de grano. Por consiguiente, la Al_2O_3 puede ser completamente densificada a más baja temperatura

(1150 °C), en un menor tiempo (minutos), que en los procesos de sinterización convencionales. Se sugirió que la densificación se mejora en la parte inicial del ciclo de sinterización por un proceso de descarga local en las proximidades de los contactos entre las partículas, y que tanto la difusión en la frontera de grano como la migración en la frontera de grano son mejoradas por el campo eléctrico originado por el pulso de corriente usado para calentar la muestra. Se encontró que tanto la difusión como la migración que promueven el crecimiento de grano son fuertemente dependientes con la temperatura, implicando que es posible retener la estructura fina original granular en los cuerpos totalmente densos evitando emplear temperaturas muy elevadas durante la sinterización. Se encontraron valores de dureza en el rango de (21 – 22) GPa y un valor de tenacidad a la fractura de $(3.5 \pm 0.5) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. El estudio microestructural reveló tamaños de granos submicrométricos. Kim et al. [62] sinterizó también alúmina monolítica empleando una temperatura de 1150 °C y acreditando un tamaño de grano de 0.27 μm y un valor de porosidad de 0.03 %. Chakravarty et al. [63] sinterizó alúmina a la misma temperatura, empleando 5 minutos, reportando una densidad relativa de 99.2 %, un tamaño de grano de 1.2 μm , así como un aumento en los valores de dureza y tenacidad a la fractura.

2.2. La zircona

La zircona o dióxido de zirconio (ZrO_2) es un óxido cristalino blanco de zirconio. En su forma más natural, con una estructura cristalina monoclinica, es el mineral baddeleyita. Una zircona dopada estabilizada de estructura cúbica, denominada zircona cúbica, se encuentra raramente en la naturaleza como minerales de tazheranite (Zr, Ti, CaO_2), pero se sintetiza en varios colores para su uso como una gema. La zircona cúbica (o circonita), es el diamante de imitación más conocido. Forma parte del grupo de los materiales cerámicos refractarios ya que mantiene su resistencia y estructura a altas temperaturas, resiste los choques térmicos y posee un elevado punto de fusión. El elemento zirconio fue descubierto en 1789 por el químico alemán Martín Heinrich Klaproth y aislado como metal por el químico sueco Jöns Jakob Berzelius en 1824. A finales de la década de los sesenta se inició su estudio como biomaterial. Sus propiedades fueron ideales para la preparación de cabezas esféricas de prótesis de cadera. Debido a su elevado punto de fusión y a su baja dilatación térmica, el dióxido de zirconio también se utiliza para envolver los elementos del combustible nuclear. En 1975 el físico británico Ron Garvie et al. publicó el artículo ‘¿Acero Cerámico?’ en la revista Nature [64], su investigación acerca de la posibilidad de estabilizar la estructura tetragonal del dióxido de zirconio añadiendo aproximadamente un 5.5 % de óxido de itrio / itria (Y_2O_3) ayudó a este material a alcanzar valores mecánicos excepcionales y una elevada estabilidad biológica. La resistencia a la flexión, la tenacidad a la fractura y el módulo de Young alcanzaron valores similares al acero y por ese motivo se denominó acero cerámico. Este material ha sido usado en odontología para la realización de copias para coronas de cerámica. La zircona está considerada como uno de los mejores productos cerámicos presentes en el mercado para las reconstrucciones dentales, a partir de los años 90, es cada vez más empleada en el campo de la odontotécnica. Se calcula que se realizan entre 15000 y 20000 estructuras de zircona cada día en el mundo. Numerosos análisis han confirmado que un puente de zircona realizado correctamente, es suficientemente sólido aún después de 50 años. Existen

estudios que demuestran que la zircona no produce ningún tipo de alergia al contacto con los tejidos blandos en el ser humano. La zircona estabilizada con ytria (3Y-TZP) o sus composites basados en ella son materiales interesantes que poseen diversas aplicaciones como pilas de combustible de óxido sólido, sensores de oxígeno y membranas cerámicas, debido a su alta estabilidad a elevadas temperaturas, alto campo de ruptura eléctrico y una banda de energía prohibida ancha [65]. Estas aplicaciones se deben a sus excelentes propiedades: biocompatibilidad, elevada tenacidad a la fractura, y bajas tasas de desgaste [66]. En las secciones 2.2.2. y 2.2.3. se expondrán de forma más pormenorizada las propiedades físicas y las aplicaciones, respectivamente.

2.2.1. Estructura cristalina y diagrama de fase

La zircona u óxido de zirconio (ZrO_2) posee tres formas alotrópicas o fases cristalinas distintas denominadas: monoclinica ($m-ZrO_2$), cúbica ($c-ZrO_2$) y tetragonal ($t-ZrO_2$). A temperatura ambiente y presión nula la zircona es monoclinica, a 1170 °C hay una transición de fase a tetragonal, y a 2370 °C hay otra transición de fase a cúbica y ésta última se mantiene hasta llegar a la temperatura de fusión de 2706 °C [68]. Los dopantes como Y_2O_3 , CaO y MgO son conocidos desde hace cuatro décadas por estabilizar la fase cúbica y tetragonal a temperatura ambiente [69]. Los dopantes introducen impurezas de tipo sustitucionales en los huecos del zirconio y en las vacantes de oxígeno. A elevadas temperaturas y altas concentraciones, las vacantes son móviles [70]. La zircona policristalina tetragonal estabilizada con itria (TZP) contiene aproximadamente (2-3) % mol de Y_2O_3 , está completamente constituida por granos tetragonales con tamaños del orden de centenas de nanómetros. La fracción de fase tetragonal retenida a temperatura ambiente depende del tamaño de los granos, del contenido en itria, del grado de restricción ejercido por ellos en la matriz cerámica. Las propiedades mecánicas de los cerámicos de TZP dependen de todos estos parámetros [72]. Es importante considerar la naturaleza metaestable de los granos tetragonales de zircona. Existe un tamaño de grano crítico, vinculado a la concentración de itria, por encima de este tamaño de grano ocurre de forma espontánea la transformación de fase de tetragonal a monoclinica, mientras que la transformación está inhibida para tamaños de grano finos [73]. La Fig. 2.5. refleja la estructura cristalina de la zircona en función de la temperatura y del contenido en itria.

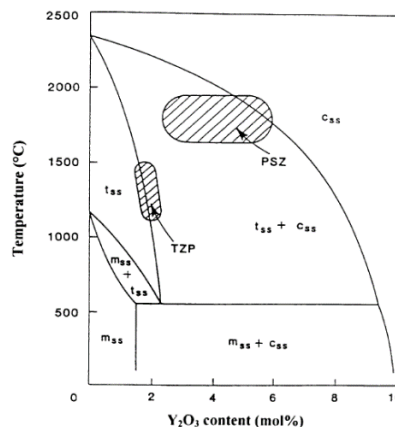


Fig. 2.5. Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 . La composición y las temperaturas de procesado de la zircona comercial estabilizada con itria se indica con la región sombreada y con una flecha “TZP” [71].

La fase cúbica de la zircona tiene la misma estructura que la fluorita (CaF_2), en la cual los átomos de Zr están centrados en las caras de la estructura cúbica y los átomos de oxígeno ocupan los huecos tetraédricos asociados con la red fcc. La estructura de la zircona tetragonal puede ser entendida como una distorsión de la estructura cúbica obtenida por el desplazamiento alternando pares de oxígeno hacia arriba y hacia abajo una cantidad Δz a lo largo de la dirección z , como se muestra en la Fig. 2.6. La celda unidad contiene dos fórmulas de ZrO_2 , es decir, seis átomos en lugar de tres y es acompañado de un desplazamiento tetragonal. La estructura queda definida por los dos parámetros reticulares a y c y por el coeficiente adimensional $d_z = \Delta z / c$. La fase cúbica de la zircona puede ser considerada un caso especial de la estructura tetragonal con $d_z = 0$ y $c/a = 1$ (si la celda primitiva es usada como fase tetragonal, $c/a = \sqrt{2}$). En la presente tesis doctoral se ha trabajado con la fase tetragonal de la misma. El grupo espacial de la fase tetragonal es $P4_2/nmc$ y como ya se ha comentado es estable entre (1170-2370) K. El número de coordinación para el Zr es 8 y para cada átomo de O es 4 [67]. En la Fig. 2.6. se puede apreciar la estructura cristalina descrita en este párrafo.

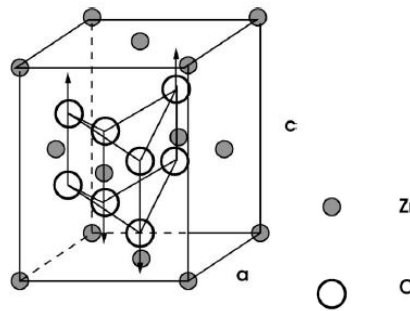


Fig. 2.6. Fase tetragonal del ZrO_2 . Las flechas indican la distorsión de los pares de oxígeno relativa a la estructura cúbica [67].

Los parámetros reticulares para la fase de la zircona descrita son: $a = 5.030 \text{ \AA}$, $c = 5.100 \text{ \AA}$, $d_z = 0.02 c$ [67]. El volumen por fórmula unidad es: $V = 32.3 \text{ \AA}^3$ [67].

2.2.2. Propiedades físicas

Las propiedades físicas y el comportamiento mecánico de la zircona dependen fuertemente de la microestructura final (tamaño de grano, densidad, porosidad, impurezas, presencia de fases secundarias...) del material fabricado, que está altamente influenciado por las condiciones de fabricación: técnica (SPS o prensado caliente), temperatura de sinterización y presión, tiempo de estabilización en la temperatura de sinterización, uso de ayudas para sinterizar, del material de partida... Por lo tanto los valores reportados por los diferentes investigadores son difícilmente comparables. En este trabajo se han fabricado los distintos composites a partir de los mismos materiales de partida (polvos) con vistas a eliminar este efecto, se ha fabricado el material puro (sin fases secundarias añadidas) y se han empleado las mismas condiciones de sinterización todo ello para conseguir una comparación más fidedigna. A continuación se exponen algunas propiedades físicas de la fase t- ZrO_2 estabilizada con itria (Y_2O_3).

2.2.2.1. Densidad

La densidad teórica de la fase tetragonal de la zircona (100 % densa) tiene un valor aproximadamente constante, algunos autores proporcionan el valor de 6100 kg/m^3 [74,75], otros autores el valor de 6080 kg/m^3 [76]. Hay autores que dicen que el valor está comprendido en el rango de $(6040-6090) \text{ kg/m}^3$ [77] y otros en el rango $(6050-6080) \text{ kg/m}^3$ [78]. Estas fluctuaciones en lo que a los valores se refieren, depende de las incertidumbres experimentales y de la temperatura empleada ya que la densidad varía con esta variable. El error relativo cometido al adoptar un valor u otro es menor a 1 %.

2.2.2.2. Dureza

Una característica importante de la t-zircona es su elevada dureza. En el caso de la sinterización por presurización en caliente (Hot Pressing) se han reportado valores entre (9-15) GPa [79], (12-14) GPa [80], (13-14) GPa [81]. Para la técnica de presurización isostática en frío (Cold Isostatic Pressing) se han proporcionado valores de 12.620 GPa [77]. Para la técnica de fabricación por microondas (Microwave Sintering) se han obtenido valores comprendidos entre (11-12) GPa [82], (8-9) GPa [83], (14-15) GPa [84], (13-15) GPa [81]. Para técnicas modernas como la tecnología de sinterización por campo asistido (FAST) se han reportado valores de (10.95-11.36) GPa [85]. Para técnicas más recientes como la sinterización en presencia de un campo eléctrico por chispa de plasma (SPS) se alcanzaron valores más altos de (13.0 ± 0.5) GPa [86], (12.7 ± 0.4) GPa [87], (13.9 ± 0.5) GPa [88], (13.7 ± 0.2) GPa [89], (13.4 ± 0.2) GPa [89]. En el apartado 5.2.2.1. se hará un repaso de los valores de dureza obtenidos por algunos autores de composites de zircona reforzados con grafeno y con nanotubos/nanofibras de carbono así como de los respectivos métodos de sinterización empleados.

2.2.2.3. Tenacidad a la fractura

Se han reportado valores de tenacidad a la fractura de la zircona tetragonal sinterizada por presurización en caliente (Hot Pressing) de $(3.0-8.0) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [79], $(3.0-5.0) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [80], $(5.0-6.5) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [81], $(6.2 \pm 0.1) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [90]. En el caso de la presurización isostática en frío (Cold Isostatic Pressing) se han obtenido valores de $7.94 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [77]. Para la técnica de fabricación de microondas (Microwave Sintering) se han obtenido valores de $4.8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [82], $8.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [83], $4.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [84], $(4.0-7.0) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [81]. Para técnicas modernas como la tecnología de sinterización por campo asistido (FAST) se han reportado valores de $(8.9-9.5) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [85]. Para técnicas más recientes como la sinterización en presencia de un campo eléctrico por chispa de plasma (SPS) se alcanzaron valores tan elevados como $(6.1 \pm 0.9) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [86], $(4.3 \pm 0.3) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [87], $(3.2 \pm 0.1) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ [89]. En el apartado 5.2.2.1. se hará un repaso de los valores de tenacidad a la fractura obtenidos por algunos autores de composites de zircona reforzados con grafeno y con nanotubos/nanofibras de carbono así como de los respectivos métodos de sinterización empleados.

2.2.2.4. Módulo de Young y módulo de flexibilidad

En el caso del módulo de Young, Presenda et al. [78] reportó un valor de (229 ± 12) GPa de zircona tetragonal fabricada por microondas (Microwave Sintering) y (222 ± 13) GPa sinterizada por Prensado en Caliente (Hot Pressing). Piconi et al. [91] reportó un valor de 210 GPa.

Para el módulo de flexibilidad, Swab et al. [92] reportó un valor de 800 MPa. Lankford et al. [93] reportó un valor de 1000 MPa.

2.2.2.5. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

La fluencia de la zircona tetragonal estabilizada con itria (Y-TZP) ha sido ampliamente estudiada a lo largo de las últimas décadas. El comportamiento a altas temperaturas de este material viene gobernado por su microestructura y en última instancia por los parámetros de sinterización / fabricación del mismo.

En el año 1992, A. Bravo-León et al. [94] estudió la fluencia de zircona policristalina tetragonal estabilizada con itria (Y-TZP) con un tamaño de grano comprendido entre $(1.8-6.3)$ μm , a unas temperaturas de $(1350-1450)$ $^{\circ}\text{C}$, en aire, con unas velocidades de deformación de $(1 \cdot 10^{-5}-2 \cdot 10^{-4})$ s^{-1} , a unas tensiones entre $(5-90)$ MPa. Estos autores obtuvieron para bajas tensiones y velocidades de deformación bajas que el mecanismo de deformación era deslizamiento por borde de grano (Grain Boundary Sliding / GBS) controlado por difusión catiónica en volumen con una energía de activación $Q = 560$ kJ/mol, para altas tensiones y velocidades de deformación más elevadas dedujeron que había cavitación intergranular sin deformación plástica de los granos. A. Domínguez-Rodríguez et al. [95,96] estableció como mecanismo de deformación deslizamiento por borde de grano (Grain Boundary Sliding / GBS) acomodado por difusión catiónica a través de la red. A. Bravo-León et al. [97] estudió la fluencia de zircona tetragonal con un tamaño de grano inicial de 0.81 μm , obtuvo un exponente de tensión $n = 1.7$ y una energía de activación $Q = 470$ kJ/mol, y para $n = 2.4$ una energía de activación $Q = (580 \pm 30)$ kJ/mol. En este trabajo se estudió la evolución de los parámetros de fluencia con la microestructura, que pueden ser obviados si la curva estacionaria e isoterma de tensión frente a deformación es extrapolada a $\varepsilon = 0$, es decir, a la microestructura inicial. A. Bravo-León et al. [98] estudió la fluencia de este material en un rango de temperaturas de $(1300-1450)$ $^{\circ}\text{C}$, para tamaños de granos inferiores a 1 μm y tensiones inferiores a 10 MPa, encontraron una extensa cavitación interna y un cambio del exponente de tensión, debido a una inhibición gradual del deslizamiento por frontera de grano (GBS) para acomodar la deformación macroscópica decreciendo la tensión, existiendo una tensión umbral para este mecanismo. A. Domínguez-Rodríguez et al. [99] analizó en detalle la existencia de una tensión crítica para la activación del mecanismo de deformación de deslizamiento por frontera de grano en la zircona tetragonal, esta tensión crítica o umbral puede ser debida a la actividad de dislocaciones o a la segregación del itrio en los bordes de grano. Este estudio concluyó que la actividad de las dislocaciones es un artefacto creado en la preparación de las muestras y que la tensión crítica depende única y exclusivamente de la segregación del itrio en los bordes de grano que depende de la temperatura y con la

inversa del tamaño de grano ($\sigma_0 \propto \frac{1}{d}$). Lorenzo-Martín et al. [100] estudió la fluencia de (Y-TZP) con tamaño de grano nanométrico (~ 50 nm) a unas temperaturas de (1150-1200) °C, obtuvo un exponente de tensión $n = 2.0 \pm 0.4$ y una energía de activación $Q = (680 \pm 20)$ kJ/mol, para los tamaños de grano nanométricos el valor de $Q = 700$ kJ/mol y para los tamaños de grano submicrométricos un valor de $Q = 550$ kJ/mol. En este segundo caso se encontró como mecanismo de acomodación difusión en volumen del Zr y de los cationes de Y, no fue el caso de los granos nanométricos. Gómez-García et al. [101] estudió la dependencia de la tensión crítica para la fluencia de zircona dopada con itria (Y-TZP) con la temperatura y el tamaño de grano, para ello empleó un modelo que tiene en cuenta la fase vítrea en los bordes de grano que explica en buena medida los valores de tensión umbral observados experimentalmente en nanocristales de Y-TZP. Empleó temperaturas de (1300-1416) °C, un tamaño de grano $d = (0.3-0.8)$ μm y tensiones de (2-9) MPa. Para los policristales de Y-TZP y con un tamaño de grano $d = 80$ nm observó que la tensión umbral aumentaba hasta 11 MPa y para tamaños de grano inferiores a 50 nm la tensión umbral era inferior a 1 MPa. El modelo empleado tiene en cuenta la segregación del itrio que crea un campo eléctrico y que haya interacción electrostática en los bordes de grano. García-Gañán et al. [74] estudió la fluencia para tamaños de grano iniciales $d = (0.1-1)$ μm a temperaturas de (1280-1500) °C. Se observó un crecimiento de grano controlado por la segregación de itrio en la frontera de éstos, lo cual es importante en la difusión catiónica. El mecanismo de deformación obtenido fue deslizamiento por frontera de grano (GBS), se observó por lo tanto una invarianza en la microestructura y que si la tensión (σ) aumentaba también lo hacía el exponente de tensión (n), en cualquier caso $n < 2$ siempre. Lorenzo-Martín et al. [102] estudió la fluencia de Y-TZP nanocristalina con un tamaño de grano $d \sim 50$ nm a una temperatura de 1150 °C. Obtuvo un exponente de tensión $n = 2.0 \pm 0.4$ y una energía de activación $Q = (680 \pm 20)$ kJ/mol. El mecanismo de deformación fue deslizamiento por borde de grano (GBS). Para los tamaños de grano nanométricos no se observó tensión umbral, pero sí para los tamaños de grano submicrométricos. Para los tamaños de grano nanométricos la energía de activación fue mayor que en el caso de los submicrométricos. Lankford et al. [93] estudió la fluencia a unas temperaturas comprendidas entre (23-800) °C, con un tamaño de grano $d = (0.5-2)$ μm tanto para monocristales como para policristales y en estos últimos encontró que el mecanismo de deformación era deslizamiento por frontera de grano (GBS) y cavitación a 800 °C. Gutiérrez-Mora et al. [103] sinterizó por presurización isostática en caliente (HIP) muestras policristalinas de zircona nanocristalina (nc-YTZP) con tamaños de grano iniciales $d \sim 120$ nm, acreditando un tamaño de grano final después de la fluencia de $d = (120-310)$ nm, empleando unas temperaturas de (1150-1300) °C para la fluencia y unas tensiones de $\sigma = (5-400)$ MPa. A 1150 °C y para tensiones de (15-400) MPa se obtuvieron velocidades de deformación de $(2 \cdot 10^{-7} - 9 \cdot 10^{-5})$ s^{-1} , un exponente de tensión $n = 2.0 \pm 0.3$, una energía de activación $Q = (630 \pm 40)$ kJ/mol y un exponente de tamaño de grano $p = 1.5 \pm 0.3$. Cabe destacar que el mecanismo de deformación fue deslizamiento por borde de grano (GBS) sin tensión umbral y con ausencia de fase vítrea en los bordes de grano. Domínguez-Rodríguez et al. [104] ha estudiado la influencia de la tensión umbral en la energía de activación (Q) y en el exponente de tensión (n) medidos en fluencia para granos finos de policristales de Y-TZP a bajas

tensiones y a temperaturas intermedias. Se encontró que tanto la energía de activación como el exponente de tensión aumentaban si la tensión disminuía, lo cual era consistente con la existencia de una tensión umbral. Se halló también la expresión matemática de la tensión umbral (σ_0) con el tamaño de grano (d) y la temperatura. Zapata-Solvas et al. [105] estudió la fluencia de zircona tetragonal estabilizada con itria a 4 % molar, a una temperatura de 1350 °C, a unas velocidades de deformación de $(5 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-4}) \text{ s}^{-1}$, obtuvo las variaciones del exponente de tensión, de la energía de activación y de la velocidad de deformación con el tamaño de grano. Nó et al. [106] estudió la fluencia de zircona tetragonal nanocristalina sinterizada por prensado en caliente (HP), empleó una temperatura de 1350 °C en los ensayos de fluencia y reportó una movilidad en los defectos de la estructura cristalina. Jiménez-Melendo et al. [107] llegó a la conclusión de que el mecanismo de deslizamiento por frontera de grano (GBS) con tensión umbral puede predecir la respuesta mecánica (valores de n , p y Q) y cambios microestructurales en los rangos de tensión, tamaños de grano y temperaturas empleados. Los parámetros de fluencia (n , p y Q) evolucionan con la tensión aplicada, la temperatura, el tamaño de grano y la velocidad de deformación. Se obtuvo que $n > 3.5$, $Q > 650 \text{ kJ/mol}$ y $p \sim 0$ para YTZP de muy alta pureza a muy bajas tensiones. La segregación del itrio en los bordes de grano es el responsable de una tensión umbral en GBS. Gutiérrez-Mora et al. [108] estudió la fluencia de YTZP con un tamaño de grano inicial de 120 nm, a unas tensiones de (5-200) MPa, empleando temperaturas de (1150-1250) °C. Obtuvo $n = 2$ y $Q = 630 \text{ kJ/mol}$ y que el mecanismo de deformación fue deslizamiento por frontera de grano (GBS) acomodado por el movimiento de dislocaciones en los bordes de grano controlado por la difusión catiónica en volumen. Jiménez-Melendo et al. [109] estudió la fluencia de YTZP, halló dos regiones. En la región 2 obtuvo $n = 2$, para bajas tensiones n aumentaba y se pasaba a la región 1. Se encontró segregación del itrio en los bordes de grano, lo cual era compatible con la presencia de (σ_0) con deslizamiento por bordes de grano (GBS). En la región 2 se obtuvo $Q = 460 \text{ kJ/mol}$. Jiménez-Melendo et al. [110] estudió la variación del exponente de tensión con la tensión y observó que era similar al observado en metales superplásticos. Se determinó que los parámetros de fluencia dependían de la tensión, la temperatura y del tamaño de grano. Se hallaron tres regiones para la fluencia de YTZP. La región 2 está caracterizada por $n = 2$, $p = 2$ y $Q \sim 470 \text{ kJ/mol}$, el valor del exponente de tensión es independiente de la temperatura y del tamaño de grano, en esta región las velocidades de deformación normalizadas son parecidas a los metales cuando el mecanismo de deformación es difusión a través de la red cristalina. Para tensiones menores el sistema pasa a la región 1, en la cual $n \gg$, esta región no puede ser caracterizada por parámetros de fluencia verdaderos. Finalmente para tensiones aún más bajas se pasa a la región 0.

En el apartado 5.2.3.1. se hará un repaso del comportamiento en fluencia obtenido por algunos autores de composites de zircona reforzados con nanotubos/nanofibras de carbono así como de los respectivos métodos de sinterización empleados. En la sección 2.5 se detallarán los diferentes mecanismos de deformación a altas temperaturas.

2.2.2.6. Otras propiedades

La zircona tetragonal estabilizada con itria (YTZP) posee una resistencia a la tracción de (900-1200) MPa [91], una resistencia a la compresión de 2000 MPa [91], un módulo de cizalladura de (78 ± 7) GPa [111]. Este material tolera también ensayos de fatiga (tensiones cíclicas), para una tensión de 28 kN resiste $50 \cdot 10^9$ ciclos mientras que para una tensión superior de 90 kN el número de ciclos se reducen a 15 [112]. Si se le realizan tratamientos superficiales y para largos períodos de tiempo expuestos a la humedad hay un detrimento en sus propiedades, se produce un envejecimiento del material [113]. Posee una anchura de banda prohibida (band gap) de ~ 4 eV [114], lo que significa que es un material aislante eléctrico. La zircona tetragonal posee un coeficiente de expansión térmica (α) de $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [91]. La resistencia eléctrica de la t-zircona tiene un valor de $1.0 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{m}$ [115]. La zircona tetragonal posee una conductividad térmica de 2 W/mK [91]. La energía de activación de la difusión del oxígeno en volumen es ~ 0.8 eV [116].

2.2.3. Aplicaciones

El primer artículo concerniente a la aplicación biomédica de la zircona fue publicado en 1969 por Helmer y Driskell [121], mientras que el primer artículo concerniente al uso de la zircona para manufacturar cabezas de bolas para Reemplazamientos Totales de Cadera (THR), que es la principal aplicación en la actualidad de este biomaterial, fue publicado por Christel et al. [122]. En las primeras fases de desarrollo, se testearon soluciones sólidas (ZrO_2 , MgO, $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$) para aplicaciones biomédicas. Pero en los años que siguieron después las investigaciones se focalizaron en los cerámicos de zircona-itra, la biocompatibilidad de la zircona ha sido estudiada in vivo y no se encontraron respuestas adversas después de la inserción de muestras de ZrO_2 dentro del hueso o del músculo. En los últimos años se han empleado materiales cerámicos caracterizados por microestructuras con grano fino conocidos como policristales de zircona tetragonal (TZP). Antes de esto, la experimentación in vitro ha mostrado la ausencia de mutaciones y buena viabilidad de este material [117]. Más de 300000 cabezas de bola de TZP han sido implantadas [123], y sólo se han reportado dos fallos [124].

Núcleos de zircona para piezas fijas dentales (FPD) en dientes posteriores e inferiores y en implantes están disponibles. La evaluación clínica de las estructuras de refuerzo y de los implantes deben ser desarrollados y probados antes de su uso. La opacidad de la zircona es muy útil en diversas situaciones clínicas, por ejemplo. La radiopacidad puede ayudar para la evaluación durante controles radiográficos. La resistencia al desgaste de los materiales con el objetivo de reemplazar elementos estructurales en el cuerpo humano es crítica para optimizar una larga duración de los mismos. Particularmente, un estudio del comportamiento tribológico es muy importante para usos ortopédicos y ortodontales, ya que son muy comunes las interacciones entre superficies y la fricción. El desarrollo bajo condiciones de desgaste de cerámicos de zircona policristalina estabilizada con itria (Y-TZP) hacen que estos materiales sean una alternativa interesante como biocerámicos estructurales. Incluso aunque para aplicaciones ortopédicas todos los materiales a base de zircona han sido completamente abandonados después de los fallos catastróficos a principios de la década de 2000, la

restauración dental ha adoptado los cerámicos basados en zircona para aplicaciones en prótesis e implantes debido a sus propiedades de biocompatibilidad, físicas, estéticas y mecánicas [118,119]. Los dientes están sometidos a contacto y fricción entre superficies debido a la molienda durante el proceso de masticación y, en algunos casos, debido a trastornos bucales como el bruxismo. Hay una necesidad de investigar la resistencia al desgaste de partes resistentes de materiales de Y-TZP que son requeridos para desempeñar la función de piezas dentales [78].

La zircona también se emplea como pigmento para cerámicos [91]. Bajas cantidades de zircona han sido empleadas como abrasivos en cerámicos refractarios resistentes al desgaste para la manufacturación de partes en atmósferas agresivas, como en pistones de extrusión, válvulas para motores de combustión. Las sierras de zircona se emplean para cortar kevlar y cintas magnéticas. La alta conductividad iónica a altas temperaturas hace que los cerámicos basados en zircona sean aptos como electrolitos sólidos en pilas de combustible y en sensores de oxígeno [120].

2.2.4. Métodos de sinterización de la zircona

A pesar de sus múltiples ventajas, las aplicaciones de la t-ZrO₂ poseen un gran inconveniente: las extremas dificultades en la densificación y su baja tenacidad a la fractura. La consolidación de la t-ZrO₂ es complicada debida a su alto punto de fusión, bajo coeficiente de difusión y alta presión de vapor. Se requieren muy elevadas temperaturas para llevar a cabo la densificación debido a la presencia de enlaces fuertemente iónicos en la t-ZrO₂.

La densificación de la fase tetragonal de la zircona sin deterioro de sus propiedades mecánicas especialmente su alta dureza, es un gran objetivo. Muchos investigadores han trabajado en el procesado de la t-ZrO₂ y han propuesto que la densificación puede ser mejorada usando una técnica adecuada de sinterización con la presencia de presión. La selección del método de consolidación está generalmente marcada por el uso final de producto y por las propiedades requeridas.

Estas técnicas en el presente están limitadas exclusivamente a escalas de laboratorio. En los apartados siguientes se muestra una revisión del trabajo hecho por los investigadores en la sinterización de la zircona tetragonal. En la sección 5.2.2.1 se hace un repaso de las técnicas de sinterización y de los valores de dureza y tenacidad para composites de zircona-nanofibras/nanotubos de carbono y de zircona-óxido de grafeno. En esta sección nos limitamos a exponer los resultados para la zircona tetragonal estabilizada con itria pura.

2.2.4.1. Sinterización sin presión

En la sección 2.1.4.1. se expusieron los fundamentos de la sinterización en ausencia de presión. Presentamos los resultados obtenidos para la t-ZrO₂.

Trunec [77] sinterizó zircona en ausencia de presión. En este caso se aplicaron previamente presiones comprendidas entre (300-1000) MPa, obteniendo un cuerpo verde. Posteriormente, se sinterizó a (1100-1650) °C en aire durante (0-50) horas. En

este estudio se obtuvieron muestras densas, pero a 1650 °C la densidad final de los compactos bajaba cuando el tiempo de sinterización aumentaba debido a la existencia de un cambio de fase de tetragonal a monoclinica que hacía que la densidad teórica bajara. El tamaño de grano crítico para que tuviera lugar esta transformación de fase se encontró comprendido entre (1.8-2.15) μm . Para las condiciones de 1400 °C y con un tiempo de 2 h se obtuvo un tamaño de grano de 0.19 μm y para 1650 °C y con un tiempo de 50 h se obtuvo un tamaño de grano de 2.15 μm . Cabe destacar que para una temperatura de 1100 °C y un tiempo de 4 h se obtuvo una densidad relativa de $\sim 99.5\%$.

En todos los casos se obtienen muestras relativamente densas pero con un engrosamiento en la microestructura final. El transporte de masa en la superficie, que se activa a temperaturas por debajo de las cuales la densificación puede actuar, es responsable del proceso de aumento del tamaño de grano. A temperaturas más elevadas, la difusión en fase vapor de la zircona es el proceso más importante que favorece el mecanismo de aumento del tamaño de grano. El calentamiento rápido favorece que se obtengan densidades elevadas con microestructuras finas, así los compactos pueden ser calentados a temperaturas donde la densificación puede tener lugar antes de que la microestructura se engrose. Se concluye que la densificación de la zircona con densidades tan elevadas como $\sim 99.5\%$ respecto de la densidad teórica a temperaturas de ~ 1100 °C es posible con esta técnica, pero teniendo en cuenta que las microestructuras finales no son muy finas ya que el tamaño de grano final es ~ 1 μm .

2.2.4.2. Prensado en caliente

En la sección 2.1.4.2. se expusieron los fundamentos y los procesos que tienen lugar durante la sinterización mediante prensado en caliente. El prensado en caliente (Hot Pressing / HP) es el método más común para fabricar piezas densas de t-ZrO₂. Sin aditivos de sinterización la t-ZrO₂ puede ser completamente densificada por prensado en caliente a temperaturas tan elevadas como 1650 °C con una presión aplicada de ≥ 200 MPa [125]. La densidad, porosidad y la microestructura de la t-ZrO₂ prensada en caliente dependen de los parámetros utilizados, como la temperatura, presión, tiempo, rampas de subida y bajada, etc. Presentamos los resultados obtenidos para la t-ZrO₂.

Pajares et al. [125] sinterizó por prensado en caliente y en aire zircona tetragonal empleando una temperatura de 1650 °C, durante 2 h y con una presión de 200 MPa. Zapata-Solvas et al. [105] empleó una temperatura de 1550 °C durante 2 h. Duszová et al. [126] empleó una temperatura de 1300 °C y 40 MPa de presión en una atmósfera de argón.

2.2.4.3. Prensado isostático en caliente

En la sección 2.1.4.3. se expusieron los fundamentos y los procesos que tienen lugar durante la sinterización mediante prensado isostático en caliente (Hot Isostatic Pressing / HIP). Presentamos los resultados obtenidos para la t-ZrO₂.

Gutiérrez-Mora et al. [103] sinterizó zircona policristalina por prensado isostático en caliente y obtuvo un tamaño de grano medio de 120 nm. Gutiérrez-Mora et al. [108] con un tiempo de 4 h, una temperatura de 1350 °C y una presión de 150 MPa en argón sinterizó zircona policristalina con tamaños de grano comprendidos entre (0.3-1) μm .

2.2.4.4. Sinterización por microondas

En la sección 2.1.4.4. se expusieron los fundamentos y los procesos que tienen lugar durante la sinterización por microondas. Presentamos los resultados obtenidos para la t-ZrO₂.

Presenda et al. [78] fabricó zircona tetragonal por microondas con una rampa de subida de 100 °C/min, una temperatura de 1200 °C, un tiempo de estabilización de 10 min y un tiempo total de 30 min, todo ello en aire. Este mismo autor también empleó prensado en caliente para comparar, usando una rampa de subida de 10 °C/min, una temperatura de 1400 °C, un tiempo de 2 h de estabilización y un tiempo total de 380 min, todo ello en aire. Concluyó que para el método de sinterización por microondas se obtuvo una mejor densificación y por lo tanto unos valores más elevados de dureza y tenacidad a la fractura. Presenda et al. [81] realizó otro estudio similar. Sinterizó este material por la técnica de microondas empleando temperaturas comprendidas entre (1200-1300) °C, una rampa de subida de 100 °C/min, una frecuencia de 2.45 GHz y un tiempo de estabilización de 10 min, obteniendo un tamaño de grano < 250 nm. También empleó prensado en caliente, usando para ello temperaturas comprendidas entre (1300-1400) °C, con un tiempo de estabilización de 2 h y con una rampa de subida de 10 °C/min. Se concluyó que gracias a la sinterización por microondas había una mejora de los valores de dureza y tenacidad a la fractura, en menos tiempo y con menor consumo energético respecto a la sinterización convencional.

El estado del arte en la sinterización de la zircona por microondas es escaso. Se puede esperar más investigación en el uso del calentamiento por microondas cuando estén disponibles en el mercado unidades con tamaños mayores y con potencias de calentamiento más elevadas.

2.2.4.5. Sinterización por Chispa de Plasma (SPS)

En la sección 2.1.4.5. se expusieron los fundamentos y los procesos que tienen lugar durante la sinterización por Chispa de Plasma (Spark Plasma Sintering / SPS). Presentamos los resultados obtenidos para la t-ZrO₂.

En los últimos años, ha habido numerosos intentos de fabricar ZrO₂ tetragonal policristalina estabilizada con Y₂O₃ totalmente densa empleando la técnica SPS o técnicas similares [86,87,89,90,111,127,128]. Anselmi-Tamburini et al. [127] fabricó zircona empleando sinterización por chispa de plasma, empleando una temperatura de 1200 °C y encontrando para esta temperatura el máximo de densidad relativa en los compactos finales. Obtuvo un tamaño de grano de ~ 100 nm. Empleó unas rampas de subida de (50-300) °C/min, un tiempo de sinterización total entre (5-16) min y un tiempo de estabilización de 5 min. Poyato et al. [86] sinterizó por SPS Y-TZP empleando para ello una presión de 75 MPa, una temperatura de 1250 °C, 5 min como tiempo de estabilización a la máxima temperatura, una rampa de subida de 300 °C/min y una rampa de bajada de 50 °C/min. Obtuvo una densidad relativa de 100 % y unos tamaños de grano entre (0.26 ± 0.11) μm y (0.76 ± 0.06) μm. Dusza et al. [90] empleó para la sinterización atmósfera de argón, una temperatura de 1300 °C, 30 min en total y una presión de 41 MPa. Castillo-Rodríguez et al. [128] sinterizó por SPS 3YTZP, empleando una temperatura de 1250 °C, una rampa de subida de 300 °C/min, 5 min de tiempo de estabilización a la máxima temperatura, 50 °C/min de rampa de bajada y 75 MPa de presión. Obtuvo una densidad relativa de (99.5 ± 0.5) %, un tamaño de grano $d = (0.27 \pm 0.10) \mu\text{m}$ y un factor de forma $F = 0.72 \pm 0.07$. Poyato et al. [87] empleó 1250 °C, 5 min de tiempo de estabilización a la máxima temperatura, una rampa de subida de 300 °C/min, una rampa de bajada de 50 °C/min. En este caso se obtuvo una densidad relativa de 100 %, un tamaño de grano $d = (215 \pm 85) \text{ nm}$ y un factor de forma $F = 0.75$

± 0.08 . Mazaheri et al. [111] empleó 50 °C/min como rampa de subida, 2 min de tiempo de estabilización a la máxima temperatura, una presión de 50 MPa y una temperatura de 1250 °C. Obtuvo una densidad relativa de 99.3 % y un tamaño de grano $d = 145$ nm. Rincón et al. [89] empleó temperaturas entre (1400-1500) °C, una presión de 80 MPa, una rampa de subida de 100 °C/min y 1 min de tiempo de estabilización a la máxima temperatura. Obtuvo una densidad relativa de (99.9 ± 0.1) %.

En resumen, con la técnica de sinterización por chispa de plasma (SPS) se han reportado para la zircona tetragonal microestructuras más finas y con una morfología granular más uniforme respecto a los otros métodos de sinterización, todo ello hace que las propiedades mecánicas finales sean mejores.

2.3. Nanotubos / Nanofibras de carbono

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbono por Iijima [129] en 1991, este tipo de material formado por carbono ha ido adquiriendo gran relevancia tecnológica debido a la gran cantidad de posibles aplicaciones industriales y de alta tecnología que pueden ser desarrolladas mediante su utilización. En el área particular del almacenamiento de energía, los nanotubos y nanofibras de carbono están siendo utilizados en el desarrollo de supercondensadores, de baterías de ion de litio y de pilas de combustible. Las nanofibras de carbono (una de las fases secundarias empleadas en este estudio de tesis) pueden ser definidas como filamentos lineales con enlaces sp^2 y con diámetros de aproximadamente 100 nm caracterizadas por poseer una gran flexibilidad y una alta razón de aspecto (longitud / diámetro) alrededor de 100 [130].

2.3.1. Estructura

Las nanofibras de carbono tienen un tamaño del orden de cientos de nm. Son diferentes de los nanotubos de carbono y de las fibras de carbono [129,131-134]. En la Fig. 2.7. aparecen representados los distintos materiales de carbono: nanotubos de carbono, nanofibras de carbono y fibras de carbono. Se puede distinguir que se diferencian en las dimensiones y en las estructuras. La geometría de las nanofibras de carbono es diferente de los nanotubos de carbono concéntricos que contienen un núcleo hueco completo, porque pueden ser visualizadas como un apilado regular cónico truncado o capas planas a lo largo de la longitud del filamento [141-144].

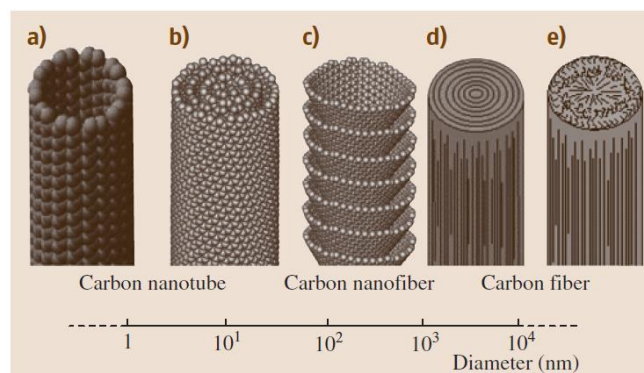


Fig. 2.7. Distintos materiales de carbono: a) y b) nanotubos de carbono de pared simple y múltiple, respectivamente, c) nanofibras de carbono, d) y e) fibras de carbono [130].

Las nanofibras de carbono pueden ser crecidas u obtenidas haciendo pasar la materia prima de carbono sobre partículas de metal de tamaño nanométrico a elevadas

temperaturas [131,135-140], técnica muy similar a la utilizada para fabricar nanotubos de carbono. Alternativamente, las nanofibras de carbono podrían ser fabricadas por la combinación correcta de electro-spinning de polímeros orgánicos y por el tratamiento térmico en atmósfera inerte. La técnica de electro-spinning ha sido considerada una de las técnicas más avanzadas para la formación de fibras a partir de una disolución de polímeros usando fuerzas electrostáticas [145-148]. El espectro Raman de los nanotubos/nanofibras de carbono será expuesto y explicado en la sección 3.5.2.

2.3.2. Propiedades

Este material tiene propiedades muy prometedoras. Una resistencia a la tracción de 2.7 GPa, un módulo de Young de 230 GPa, una resistividad eléctrica de $1 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$ [149,150]. Poseen un diámetro entre (30-300) nm, una longitud de $> 30 \mu m$ y un área específica entre (120-200) m^2/g [160]. Las nanofibras de carbono poseen una densidad de $2.10 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ [159].

2.3.3. Aplicaciones

Debido a todas las propiedades mencionadas las nanofibras de carbono tienen diversas aplicaciones como materiales en electrodos en baterías de litio de ion secundario, materiales en electrodos para supercondensadores, y materiales de soporte para nanopartículas metálicas [151]. Otra aplicación es como refuerzo en los tejidos óseos [130]. Está previsto que las nanofibras de carbono sean materiales clave en las ciencias verdes y en la tecnología a través de colaboraciones muy cercanas con las fibras de carbono y con los nanotubos de carbono. Son materiales útiles como soporte para catálisis [152], como fibras reforzantes en composites poliméricos [153], fibras híbridas en plásticos reforzados con fibras de carbono [154-156] y como generadores de fotocorriente en células fotoquímicas [157,158].

Un aspecto importante a destacar es que la capacidad mundial de producción de nanofibras de carbono es superior en varios órdenes de magnitud a la capacidad de producción de nanotubos de carbono tal y como se ilustra en la Fig. 2.8.

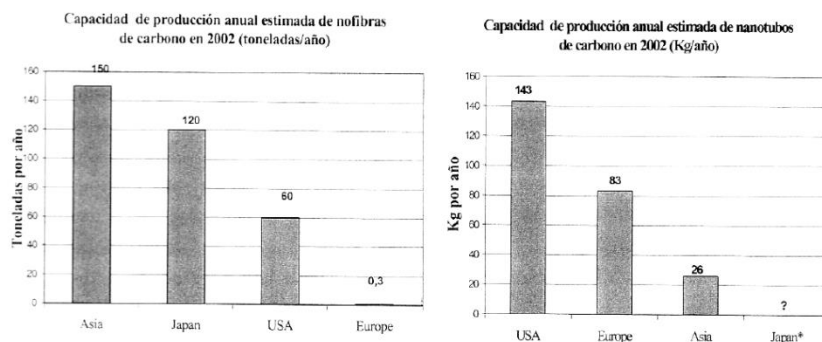


Fig. 2.8. Capacidad de producción anual estimada de nanofibras y nanotubos de carbono [160].

Este hecho es incluso más relevante si se considera el precio de venta del material. Para el caso de las nanofibras de carbono es reportado un precio final de 55 dólares por kilogramo [161], siendo el objetivo de trabajo conseguir precios inferiores a 5 dólares por kilogramo. Sin embargo, en el caso de los nanotubos de carbono los precios reportados son muy superiores, del orden de 50 dólares por gramo [162].

2.3.4. Técnicas de dispersión y homogeneización en la matriz cerámica

El procesado es el paso más cambiante con el fin de conseguir unas mejores propiedades en los cerámicos reforzados con nanofibras / nanotubos de carbono. En una situación ideal, se obtendría un composite completamente denso con una dispersión de las nanofibras / nanotubos de carbono a través de la matriz cerámica impidiendo cualquier daño o aglomeración durante el procesado, con el objetivo de controlar el desarrollo de los composites cerámicos reforzados con estas fases secundarias.

2.3.4.1. Dispersión de los nanotubos de carbono (CNTs) a través de la matriz cerámica

Los nanotubos de carbono (CNTs) tienden a formar aglomerados en cuerdas o paquetes paralelos debido a las fuerzas de Van der Waals como consecuencia de su alta superficie específica y su alta razón de aspecto, lo cual es fuertemente indeseable. Por lo tanto, una distribución de CNTs uniforme y homogénea, en la cual los individuales CNTs estén bien separados los unos de los otros y uniformemente distribuidos a través de la matriz cerámica, es un reto para la comunidad científica [163]. La alta concentración de CNT conduce a una aglomeración adicional ya que el contacto entre los CNT es más probable, así como la escasez de matriz cerámica impiden parcialmente una buena humectación con alta superficie de CNT, limitando por lo tanto las potenciales mejoras de las propiedades físicas en alto contenido de la fase reforzante. Diferentes aproximaciones han sido llevadas a cabo para llegar a un equilibrio entre la dispersión de los CNTs a través de la matriz cerámica con el procesado convencional que implica el uso de ultrasonidos o de molienda de bolas basado en aplicar fuerzas de cizalladura para evitar aglomerados de CNTs, procesado coloidal en el cual dispersantes, surfactantes o tratamiento ácido son utilizados empleando la modificación de la superficie con el objetivo de incrementar la estabilidad de la suspensión o mejorar la interacción entre los CNTs y la matriz cerámica, el procesado sol-gel atrapa los CNTs en una red gel, en la cual los CNTs son directamente crecidos en la superficie de los granos de la matriz cerámica por CCVD (Combustión Química por Deposición en fase Vapor) ya que las impurezas metálicas en la superficie actúan como catalizadores. El objetivo final es conseguir un control sobre la dispersión de los CNTs a través de la matriz cerámica después de la densificación lo cual es clave para la ingeniería de los composites cerámicos reforzados con CNTs con el fin de conseguir una gran variedad de propiedades mecánicas mejoradas [223].

2.3.4.2. Procesado convencional de los polvos de partida

El procesado convencional de los polvos es el método más común aplicado en la dispersión de las partículas de la fase secundaria en los composites cerámicos y fue considerado la primera aproximación para dispersar CNTs a través de la matriz cerámica. La mezcla de los CNTs de partida con las partículas del cerámico en una disolución, seguido de la aplicación de ultrasonidos y/o molienda de bolas están usualmente implicados en el procesado de polvos convencional. La molienda de bolas

puede dañar los CNTs, produciendo un acortamiento de los CNTs que puede llevar a una menor eficiencia en su poder como fase reforzante y en un efecto no deseado en las propiedades físicas de los composites cerámicos reforzados con CNTs. Finalmente la mezcla es secada, aplastada y tamizada antes del paso de densificación. Este método ha generado con éxito una dispersión homogénea de la fase secundaria en los composites cerámicos, en la cual se usan tamaños similares para las distintas fases. El procesado convencional ha sido aplicado en un rango amplio de matrices cerámicas como Al_2O_3 [164,165], mullita [166] y Si_3N_4 [167,168] entre otros con una discrepancia sobre la homogeneidad de los CNTs en la matriz de los composites cerámicos (CMCs).

2.3.4.3. Procesado coloidal

Una íntima dispersión entre los CNTs y la matriz cerámica es requerida para producir composites con una microestructura homogénea y propiedades controlables. Las suspensiones coloidales son generalmente usadas para cubrir con una capa de CNTs las partículas del cerámico a través del ajuste de la química superficial, estabilizando las suspensiones así como también bajando la repulsión entre los CNTs para prevenir la aglomeración y facilitar la dispersión homogénea de los CNTs a través de los granos de la matriz cerámica. El método de recubrimiento más común es la heterocoagulación de nanopartículas que ocurre cuando dos suspensiones estabilizadas son mezcladas. La carga opuesta entre los CNTs y las partículas cerámicas es la fuerza conductora que promueve el proceso de recubrimiento en la suspensión final.

El ajuste de la química superficial de los CNTs requiere de su funcionalización ya que los CNTs comerciales sintetizados tienen una carga mínima y consecuentemente una peor dispersión en cualquier tipo de medio. Además, los CNTs comerciales suelen tener agregadas y contener impurezas como carbono amorfo o partículas de metales provenientes de la catalisis por CCVD. El tratamiento ácido previo a cualquier intento de dispersión de los CNTs en una disolución que contiene polvos cerámicos, es frecuentemente usado para purificar y mejorar la dispersión de los CNTs en un disolvente adecuado. El tratamiento ácido de los CNTs generalmente incluye los ultrasonidos en una mezcla concentrada de ácido sulfúrico y ácido nítrico, lo cual hace que haya una purificación y acortamiento de los CNTs, funcionalizando los CNTs a través de la adsorción de grupos cargados negativamente (grupos que contienen ácido carboxílico y oxígeno) y consecuentemente cambiando los CNTs de ser hidrofóbicos a hidrofílicos [169-172]. Poyato et al. [173] ilustró como el tratamiento ácido de los CNTs mejora su estabilidad coloidal en soluciones acuosas con alto pH como 12, destruyendo las partículas metálicas con un diámetro pequeño y promoviendo la estabilidad en una suspensión coloidal acuosa de CNTs tratados con ácido y partículas de Al_2O_3 a elevado pH.

Generalmente, surfactantes orgánicos o dispersantes son usados para modificar las propiedades superficiales de tanto los granos cerámicos como de los CNTs; manojos de CNTs son comúnmente dispersados en disoluciones usando dispersantes y ultrasonidos. Surfactantes aniónicos pueden cambiar la carga superficial efectiva de negativa a positiva mientras que los surfactantes catiónicos pueden producir el efecto contrario. Los surfactantes aniónicos comunes son el dodecil sulfato de sodio (SDS)

[174-176] y ácido poliacrílico [177,178] mientras que los surfactantes catiónicos comunes son polietilenglicol (PEG) [176] y polietileno amina (PEI) [175,177,178]. Sin embargo, el uso de surfactantes puede introducir impurezas indeseables en los composites durante la eliminación de los surfactantes lo cual implica un paso de oxidación por calcinación.

Fan et al. [176] investigó el proceso de heterocoagulación después del tratamiento ácido de CNTs para implantar CNTs a través de los granos de la matriz de Al_2O_3 . Con este propósito, los granos de Al_2O_3 fueron dispersados en una disolución de PEG (polietilenglicol 2000), en la cual la Al_2O_3 es electropositiva, y los CNTs fueron dispersados en SDS (dodecilo sulfato de sodio) en un pH de 9.0. Cuando las disoluciones electronegativas de CNTs y las electropositivas de Al_2O_3 fueron mezcladas, los CNTs fueron recubiertos con partículas de Al_2O_3 debido a la atracción electrostática, la cual resulta en la incorporación de los CNTs en los granos de la matriz cerámica después de la sinterización. Aunque esta aproximación es común para producir partículas cerámicas recubiertas con CNTs, la dispersión de los manojos de CNTs con el fin de obtener una distribución uniforme a través de las fronteras de los granos cerámicos en el composite cerámico reforzado con CNTs. Procesos de heterocoagulación similares han sido usados en una variedad de matrices cristalinas, como Al_2O_3 [23,174,177,179,180], ZrO_2 [181] y Si_3N_4 [182].

En contraste a la heterocoagulación, el procesado coloidal en medio acuoso de los CNTs en Al_2O_3 a un pH de 12.0 implica una repulsión electrostática entre los CNTs individuales tratados con ácido, los granos individuales de Al_2O_3 y entre los grupos de granos de Al_2O_3 debido a la carga superficial negativa de ambos, de los CNTs tratados con ácido y de los granos de Al_2O_3 [173]. Como consecuencia, una buena dispersión, con una suspensión con estabilización de la carga electrostática es obtenida, mientras que los manojos de CNTs están distribuidos de forma uniforme y homogénea a través de los bordes de grano de Al_2O_3 mientras que la estructura se mantiene después de la sinterización [183].

Inam et al. [184] aproximó el problema de la dispersión de los CNTs en la matriz de los composites cerámicos comparando el efecto de diferentes disolventes como etanol y dimetilformamida durante el procesado coloidal. El tamaño de los aglomerados tanto de las partículas de Al_2O_3 y de los CNTs en disoluciones coloidales fue monitorizado mostrando una mejora de la dispersión de Al_2O_3 y de los CNTs en dimetilformamida, con siete veces diferencia de los tamaños de los aglomerados de CNTs comparado con disoluciones de etanol (~180 nm usando dimetilformida y ~1250 nm usando etanol). Un proceso largo y meticuloso de secado, que implica la aplicación de calor en una plancha y un ciclo de calentamiento en vacío (100 °C) con una trampa fría, molienda y tamizado, fue llevado a cabo para completar la eliminación del dispersante, impidiendo la presencia de impurezas indeseables después de la sinterización. El etanol es uno de los disolventes más empleados para dispersar CNTs en las matrices de composites cerámicos [11,14,164,185-191]. Sin embargo, elevados valores de la componente dispersiva (δ_d) del parámetro de solubilidad de Hildebrand (δ_c) el cual proporciona una estimación numérica del grado de interacción entre los agentes de la disolución, hace que haya una distribución más homogénea y menos aglomerados libres de CNTs [192], haciendo que la dimetilformida ($\delta_d = 17.4 \text{ MPa}^{1/2}$),

sea más apropiada que el etanol ($\delta_d = 15.8 \text{ MPa}^{1/2}$), que el agua destilada ($\delta_d = 15.6 \text{ MPa}^{1/2}$), que la acetona ($\delta_d = 15.5 \text{ MPa}^{1/2}$) o el metanol ($\delta_d = 15.1 \text{ MPa}^{1/2}$) para dispersar CNTs.

Se han descrito una variedad de procesados coloidales. Sin embargo hay una ausencia de información cuantitativa para comparar la precisión de dispersión de cada rutina, en términos de tamaños de aglomerado en la disolución para proporcionar una evaluación cuantitativa de la homogeneidad de la dispersión. En resumen, el procesado coloidal es más eficiente para dispersar CNTs y romper los aglomerados. Además, el procesado coloidal es más eficiente para producir una distribución homogénea de los CNTs a través de la matriz cerámica después de la sinterización en comparación con el procesado convencional de los polvos.

2.3.4.4. Procesado sol-gel

Los métodos de procesado sol-gel proporcionan una alternativa más atractiva para generar una dispersión más homogénea y mejor distribuida de los CNTs a través de la matriz cerámica. El sol-gel implica la producción de un sol que contiene partículas cerámicas, donde los CNTs están mezclados y atrapados en la red del gel. El paso final es la calcinación del gel secado mezclado con los CNTs. La gran mayoría de intentos se han llevado a cabo en matrices cerámicas de fase vítrea de SiO_2 [193,194] o aluminoborosilicato [195,196], mientras que pocos estudios en matrices cerámicas policristalinas están disponibles [197]. Sin embargo el procesado sol-gel ha mostrado ser un proceso efectivo para crear una dispersión íntima de los CNTs en las matrices cerámicas. Además, algunas cuestiones concernientes a la rotura de los aglomerados de CNTs durante el procesado sol-gel hacen que existan aglomerados, más pequeños que los aglomerados observados en el procesado convencional de los polvos después de la sinterización [197].

Alternativamente, el procesado sol-gel es una técnica muy empleada para cubrir los CNTs de una capa delgada de Al_2O_3 [198], TiO_2 [199] y SiO_2 [200] para sintetizar composites con buena dispersión discreta de fibras o CNTs funcionalizados con el fin de manipular la adhesión/unión entre los CNTs-fibras de composites y la matriz cerámica.

2.3.4.5. Crecimiento *in situ* de los CNTs por CCVD

CCVD es un proceso versátil en el cual moléculas de fase gaseosa (mezcla de $\text{CH}_4:\text{H}_2$) son descompuestas por especies reactivas, dirigiendo el crecimiento de una película sobre el sustrato [201]. El proceso de CCVD requiere de temperaturas más bajas que la técnica de descarga en arco y es uno de los métodos disponibles para la producción en masa de CNTs con baja densidad de defectos [202]. Los CNTs crecidos en CCVD son promovidos por nanopartículas catalíticas de metales de transición producidos *in situ* a altas temperaturas (reducción de óxido en una solución sólida), que permite obtener nanopartículas no más grandes que unos pocos nm y resulta en la síntesis de CNTs, el tamaño y distribución del catalizador de nanopartículas es crítico para controlar el diámetro y la ubicación de los CNTs crecidos [203]. Las nanopartículas catalíticas de metales de transición promueven el crecimiento de CNTs

sobre una variedad de sustratos cerámicos o membranas incluyendo Al_2O_3 [204], Si_3N_4 [205], SiO_2 [206] y SiC [207]. Pigney et al. [208,209] ha sido el primero en reportar crecimiento *in situ* de CNTs sobre polvos cerámicos que contienen partículas catalíticas de metales de transición. Los catalizadores de metales de transición más empleados son el Fe, Co o aleaciones de Fe/Co en sustratos de Al_2O_3 , MgO o MgAl_2O_4 [43,210-216]. Con esta técnica se puede conseguir una dispersión altamente homogénea de CNTs a través de la matriz cerámica, tal y como muestra Peigney et al. [217] en MgO reforzado con CNTs. Sin embargo, el principal inconveniente del crecimiento *in situ* de los CNTs por CCVD en las partículas cerámicas es la baja densidad de los composites después de la sinterización (87-93) %, lo cual indica la baja capacidad de sinterización de los polvos finales [43], este efecto es particularmente intenso para elevados contenidos de CNTs tal y como muestra Peigney et al. [215] en un estudio sistemático de CNT- MgAl_2O_4 , en el cual la densidad relativa decrece desde el 93 % hasta un 73 % para contenidos de CNTs desde 7.7 vol.% hasta 16.7 vol.%. Además, cabe destacar que se pueden obtener densidades relativas más elevadas (> 98 %) para bajos contenidos de CNT (< 5.3 vol.%). Las redes de CNTs crecidas de forma homogénea en los polvos cerámicos bloquean parcialmente o inhiben los mecanismos de densificación debido a la libertad restringida de ser atacados por partículas cerámicas en el extremo inferior, independientemente de las elevadas temperaturas empleadas durante la sinterización como 1600 °C. La fabricación en un solo paso de matrices de composites cerámicos reforzados con CNTs por crecimiento *in situ* de CNTs ha sido desarrollado, a partir de que las temperaturas elevadas para la pirólisis permitan la densificación [218]. El rango de temperaturas para producir crecimiento de CNTs durante la pirólisis se encuentra entre 700 °C y 1300 °C [219]. Sin embargo, estas elevadas temperaturas no son suficientes para producir cerámicos completamente densos por sinterización sin presión en la gran mayoría de matrices cerámicas, pero por otro lado la fabricación en un solo paso de composites de matriz cerámica porosos reforzados con CNTs es una ruta nueva y prometedora para producir composites de matriz cerámica porosos reforzados con CNTs, con propiedades multifuncionales y un desarrollo superior de las propiedades mecánicas comparadas con cerámicos porosos monolíticos.

El crecimiento *in situ* de CNTs en partículas cerámicas por CCVD es una ruta de procesado interesante y rápida con redes bien distribuidas de CNTs. Sin embargo, hay algunas dificultades que necesitan ser tenidas en cuenta, como la baja sinteribilidad y la presencia no deseada de fase amorfa de carbono en los composites [43]. Como se ha mencionado previamente, la baja sinteribilidad podría ser beneficiosa en algunas aplicaciones que requieran materiales porosos.

2.3.4.6. Distribución anisotrópica de los CNTs

Todas las técnicas de dispersión descritas tienen un objetivo común, el desarrollo de composites de matriz cerámica reforzados con CNTs con una red perfectamente homogénea de CNTs distribuida a través de la matriz cerámica. Sin embargo, algunos dispositivos multifuncionales requieren un comportamiento anisotrópico, el cual puede ser satisfecho con una distribución anisotrópica de los CNTs a través de la matriz cerámica. Todas las distribuciones anisotrópicas de CNTs en

composites de matriz cerámica reportadas hasta la fecha, involucran un alineamiento de los CNTs usando ya sea un campo eléctrico [190], alta presión durante la sinterización [220], extrusión a elevadas temperaturas [212] o CCVD [221], la cual hace que haya propiedades multifuncionales y estructurales anisotrópicas.

Una aproximación nueva para producir tanto composites de SiC reforzados con CNTs como composites de SiC reforzados con nanofibras de carbono fue llevada a cabo por Gu et al. [222] usando infiltración química en fase vapor (CVI). Una red alineada de CNTs fue empleada con el fin de infiltrar partículas de SiC por CVI. Las partículas de SiC fueron depositadas a lo largo de los sustratos de CNTs por CVI, mientras que los CNTs son crecidos en los sustratos cerámicos dopados con nanopartículas catalíticas de metales de transición por CCVD. Controlando el tiempo de deposición, pueden ser fabricados composites reforzados de matriz cerámica recubiertos de CNTs o nanofibras de carbono. Se obtuvo una unión excepcional, mientras que se mantuvo cierta flexibilidad después del CVI. Además, los composites de SiC reforzados con CNTs/nanofibras tienen la capacidad de resistir ambientes oxidantes a temperaturas tan elevadas como 1600 °C, salvo por la formación de una capa de SiO₂ en la superficie superior pero preservando la integridad de los CNTs. La técnica de CCVD destaca por ser una nueva ruta prometedora y alternativa de producir nanofibras completamente compatible con las matrices cerámicas con el fin de reforzar de forma efectiva las matrices de composites cerámicos.

2.4. Grafeno

El grafeno es un material novedoso y muy prometedor descubierto en los últimos años. Está constituido por una lámina de carbono de un átomo de espesor formando una red hexagonal. El grafeno es un nuevo material nanométrico bidimensional, obtenido por primera vez a partir del grafito en 2004 por Andre Geim y Konstantin Novoselov [224-226], es una hoja cuasiplana con pequeñas ondulaciones, dando la apariencia de un panal de abejas, con un grosor de un átomo de carbono (0.1 nm). Debido a este descubrimiento dichos científicos fueron galardonados con el Premio Nobel de Física del año 2010.

Su producción ha estado, hasta hoy, restringida a nivel laboratorio, posee unas extraordinarias propiedades, tales como un efecto Hall cuántico anómalo, un comportamiento como semiconductor gap superficial y ausencia de localización electrónica, entre otras, las cuales vislumbran que será de gran utilidad en computación, electrónica y ecología entre otros muchos campos.

El grafeno es un material formado por capas, que comprende desde una hasta 10 capas superpuestas. Sus propiedades están en función de su dimensionalidad, tomando como base discriminadora la especificidad de sus propiedades, el grafeno puede ser clasificado en 3 tipos: monocapa, bicapa y multicapa (entre 3 y 10). Sin embargo, presentan un conjunto de propiedades comunes que permiten caracterizar los tres tipos como grafeno.

Este material es extraordinariamente conductor tanto eléctrico (sus electrones se mueven cien veces más rápido que en el silicio) como térmico, es muy transparente, resulta más resistente que el mismísimo diamante y doscientas veces más que el acero, muy flexible, tan denso, que ni siquiera el gas helio (el átomo más pequeño) lo puede atravesar, muy sensible a cualquier molécula que se deposite en su superficie y todo ello

en finísimas capas de un átomo de espesor (un millón de veces más fino que una hoja de papel).

A nivel cuántico, el grafeno presenta nuevas propiedades aún más interesantes que hacen que el electrón se comporte como una partícula sin masa (como los fotones y los fermiones), con una velocidad unas cuatrocientas veces menor que la de la luz pero mucho mayor que la de los electrones en los metales, y que permiten realizar en un pequeño trozo de grafeno muchos experimentos que hasta ahora solo se podían hacer en aceleradores de partículas como el CERN.

2.4.1. Estructura

El grafeno tiene una estructura o red tipo panal de abejas, es decir, es un plano formado por celdas hexagonales y en cada vértice se encuentra un átomo de carbono. Está compuesto por dos subredes equivalentes de átomos de carbono enlazados entre ellos con enlaces tipo σ , como se muestra en la Fig. 2.9. [227]

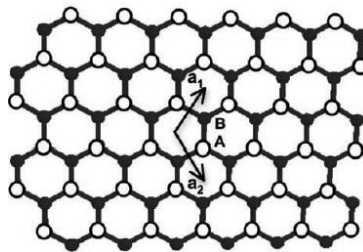


Fig. 2.9. Esquema de la estructura cristalina del grafeno [228].

Cada átomo de carbono en la red posee un orbital π que contribuye a la nube de electrones deslocalizados. El grafeno posee corrugaciones microscópicas (Fig. 2.10.) que tienen una dimensión lateral estimada de (8-10) nm y un desplazamiento en altura de 0.7 a 1 nm.

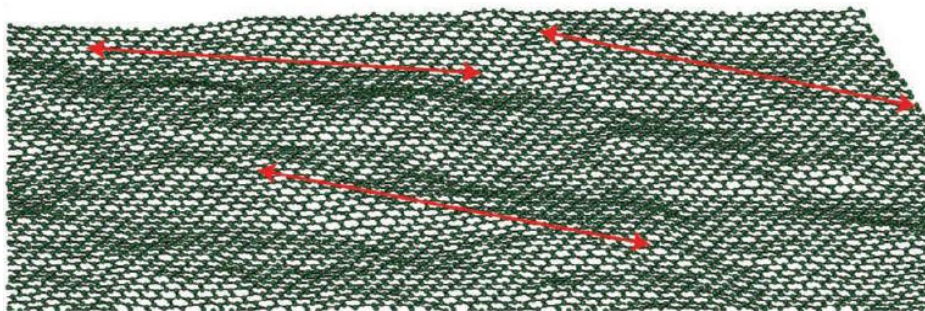


Fig. 2.10. “Grafeno ondulado” proveniente de simulación por Monte Carlo. Las flechas rojas tienen ~ 8 nm de largo [228].

A parte de las corrugaciones “intrínsecas”, el grafeno real en 3D puede tener otros “defectos”, incluidos defectos topológicos (como pentágonos, heptágonos, u otras combinaciones), vacantes, bordes/grietas, impurezas adsorbidas. Los experimentos han mostrado que entre los defectos en capas de grafeno se encuentran nanotubos de carbono (CNTs), al igual que defectos topológicos, vacantes, que pueden ser inducidos localmente por radiación electrónica y observados por TEM operando a 120 kV [229].

Las plaquetas de grafeno (GPLs) están formadas por varias capas de grafeno con un espesor de hasta 100 nm [230] las cuales se denominan nanoláminas de grafeno (GNS), multicapa de nanoláminas de grafeno (MGN) o nanoplaquetas de grafeno (GNPs).

Existen diversos métodos para la producción de grafeno. El primero de ellos es el “método de Scotch” consistente en la exfoliación mecánica directa de capas individuales de grafito manteniendo de forma íntegra su estructura y propiedades. Otro método es la reducción del óxido de grafeno (GO). El grafeno puede ser producido también por exfoliación micromecánica de grafito pirolítico altamente ordenado [224], crecimiento epitaxial [231-233] y por deposición química en fase vapor (CVD) [232,234,235]. Estos tres métodos pueden producir grafeno con una estructura relativamente perfecta y con excelentes propiedades. En comparación, el GO tiene dos características importantes: (1) puede ser producido usando grafito barato como material de partida por métodos químicos con alto rendimiento, y (2) es altamente hidrofílico y puede formar coloides acuosos estables que facilitan el montaje de estructuras macroscópicas por procesos de disolución simples y baratos, que son importantes para el uso a gran escala del grafeno.

El espectro Raman del grafeno será expuesto y explicado en la sección 3.5.2.

2.4.2. Propiedades

Este material tiene propiedades muy prometedoras. Posee una gran superficie específica ($2630 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), una elevada movilidad intrínseca electrónica ($2 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) [236,237], un alto módulo de Young ($\sim 1.0 \text{ TPa}$) [238], una resistencia a la fractura de 130 GPa [227], una conductividad térmica ($\sim 5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) [239], una alta transmitancia óptica ($\sim 97.7 \%$) [240,241]. El grafeno posee una densidad de $2.10 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ [41].

2.4.3. Aplicaciones

Debido a todas las propiedades mencionadas el grafeno tiene diversas aplicaciones. Gracias a su alta transmitancia óptica es apropiado para aplicaciones como electrodos conductores transparentes [240,241].

El grafeno modificado químicamente ha sido estudiado en el contexto de muchas aplicaciones, como nanocomposites poliméricos con grafeno, materiales para la energía, sensores, materiales como papeles, transistores de efecto de campo (FET) y aplicaciones biomédicas [226,242].

2.4.4. Óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) fue reportado por primera vez en 1840 por Schafhaeutl [243] y en 1859 por Brodie [244]. En la actualidad, el GO es preparado básicamente usando el método propuesto por Hummers y Offeman [245] en 1958, donde la oxidación del grafito a óxido de grafito se logra tratando el grafito con una mezcla libre

de agua de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato potásico. En los últimos años se han realizado ciertas modificaciones sobre el método de Hummers.

La estructura química del GO no está del todo clara, lo cual contribuye a la complejidad del GO debido a su parcial carácter amorfo. El modelo de Lerf y Klinowski [246,247] es el más aceptado. Dicho modelo es no estequiométrico, en el cual el plano de carbono está decorado con grupos funcionales hidroxilo y epoxi (1,2-éter). Los grupos carbonilo están también presentes, con más probabilidad para los ácidos carboxílicos a lo largo del borde de la hoja pero también con defectos orgánicos carbonilos dentro de la lámina. Una lámina ideal de grafeno consiste en enlaces trigonales sp^2 entre los átomos de carbono y es perfectamente plana [248] a parte de las ondulaciones microscópicas [249]. En cambio, el GO está compuesto por láminas de átomos de carbono con enlaces sp^3 , los cuales están desplazados ligeramente superior o inferiormente respecto al plano de grafeno [250]. En la Fig. 2.11. aparece un esquema de la estructura del óxido de grafeno (GO). En definitiva, el GO puede ser descrito como una distribución aleatoria de áreas oxidadas que contienen grupos funcionales con oxígeno, combinadas con otras zonas no oxidadas donde la mayoría de átomos de carbono preservan su hibridación sp^2 .

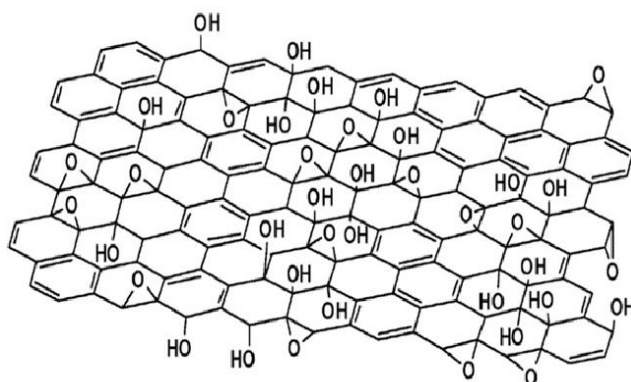


Fig. 2.11. Modelo de Lerf y Klinowski para el óxido de grafeno [246,247].

El óxido de grafeno es importante por el hecho ya mencionado anteriormente de que a partir de él se puede obtener mediante su reducción grafeno y el GO es altamente hidrofílico y puede formar coloides acuosos estables que facilitan la dispersión del GO en los polvos cerámicos y por la consiguiente reducción térmica durante la sinterización la dispersión del grafeno en la matriz cerámica. Este aspecto será desarrollado en la siguiente sección 2.4.5.

El espectro Raman del óxido de grafeno será expuesto y explicado en la sección 3.5.2.

2.4.5. Técnicas de dispersión y homogeneización en la matriz cerámica

Al ser un material muy parecido a los CNTs, las láminas de grafeno tienen mucha similitud con los CNTs en términos de dispersión y homogeneización en la matriz cerámica de nanocomposites. Para aplicaciones de nanocomposites para la ingeniería requieren una gran cantidad de volumen, unas pocas plaquetas o láminas de grafeno en capas, incluyendo el óxido de grafeno reducido (RGO), son mucho más

viable y económico que el grafeno de capa única. Por lo tanto, el término grafeno en este contexto se refiere a nanoplaquetas de grafeno (GNPs).

En las aplicaciones de composites, tanto la exfoliación mecánica como la reducción del GO se han llevado a cabo de forma exitosa [184,245,251-254]. En el método de división, el polvo comercial de grafito (Aldrich) ha sido sometido a una molienda intensa en un molino de bolas con la presencia de etanol durante 10 horas, entonces las GNPs producidas fueron mezcladas con el polvo cerámico [251]. El segundo método usa el proceso de Hummers con el fin de producir GO, entonces se usa el GO soluble en agua para combinarlo con los polvos cerámicos [245]. En general, tanto el método de molienda como el método de Hummers sufren de varios tamaños y espesores para el primero debido a la falta de control de la energía de molienda y al daño estructural de la superficie para este último debido a la oxidación [184], lo cual tiene efectos negativos en las propiedades finales de los composites cerámicos. Por lo tanto, un mejor control de la calidad de los GNPs es de fundamental importancia para el desarrollo de nanocomposites de elevada calidad.

Como se ha discutido anteriormente para los CNTs, el paso de combinar/mezclar es un proceso muy cambiante en la preparación de composites cerámicos reforzados con grafeno. Se evita cualquier deterioro y se reduce la aglomeración de los GNPs con el fin de conseguir elevadas propiedades mecánicas y físicas. En esencia, la dispersión de los GNPs es de hecho más sencilla que la de los CNTs, debido a que las dificultades existentes en la dispersión de los CNTs como su razón de aspecto o las interacciones de Van Der Waals las cuales causan empaquetamiento de los CNTs, están ausentes en los GNPs. Además, la elevada superficie específica y la geometría 2-D de los GNPs ofrecen mejor dispersabilidad en las matrices cerámicas. El conocimiento adquirido para los CNTs puede ser generalmente empleado como referencia para los composites cerámicos reforzados con GNPs [257].

El polvo mojado y mezclado es muy eficiente para dispersar CNTs en las matrices cerámicas [28,252-254], mientras que para los GNPs la elección de los disolventes es mucho más amplia que en el caso del procesado de los CNTs. Los alcoholes isopropílicos NMP, DMF han sido usados para combinar o mezclar los GNPs en los polvos de matrices cerámicas como Al_2O_3 , Si_3N_4 , y ZrO_2 . El inconveniente de esta técnica es el consumo energético, y que puede causar un deterioro en los GNPs reforzantes. El procesado coloidal es un proceso de dispersión modificado, la clave está en producir suspensiones a partir de los GNPs y las partículas de cerámica mediante el cambio de su química superficial que facilita la homogeneidad de la dispersión de los GNPs. Los surfactantes aniónicos o catiónicos son generalmente usados para alterar la carga superficial de los GNPs, a positiva o negativa respectivamente, seguidamente de agregarlos a una suspensión cerámica con las mismas cargas opuestas para formar una dispersión homogénea de GNP-cerámico. Este proceso de heterocoagulación es una ruta muy efectiva para obtener composites cerámicos bien dispersos [23,184]. Empezando con el GO, Wang et al. [255] usó las atracciones electrostáticas entre el GO y las partículas de Al_2O_3 para obtener una dispersión homogénea de GO en polvo de Al_2O_3 primero, seguido de la reducción del GO, y una mejora en la tenacidad a la fractura y en la conductividad de un 53 % y de 13 órdenes de magnitud, respectivamente. Walker et al. [256] empleó CTAB en suspensiones de GNPs y Si_3N_4 para la dispersión, y reportó con solo 1.5 vol% de adición de GNPs un 235 % de mejora en la tenacidad a la fractura.

2.5. Mecanismos de deformación por fluencia a altas temperaturas

La fluencia de los materiales está clásicamente asociada con una dependencia temporal de la plasticidad bajo una tensión fija a una temperatura elevada, usualmente

mayor que $0.5 T_f$, donde T_f es la temperatura de fusión. La plasticidad bajo estas condiciones está descrita en la Fig. 2.12. por una tensión constante (a) y por una velocidad de deformación constante (b). Hay que explicar algunas cuestiones de la Fig. 2.12. En primer lugar, cabe destacar que se distinguen tres regiones: Estado I, o fluencia primaria, el cual viene caracterizado por una velocidad de deformación

$$\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt \quad (2.1.)$$

variante con el incremento de la deformación plástica o con el tiempo. En la Fig. 2.12. (a) la velocidad de deformación durante la fluencia primaria decrece cuando la deformación crece. A menudo (en metales puros) la velocidad de deformación decrece o la tensión aumenta a un valor que es constante en un rango de deformación. Este fenómeno es denominado Estado II, fluencia secundaria, o fluencia estable-estacionaria (ss). Eventualmente, la cavitación y/o el agrietamiento aumentan la velocidad de deformación aparente o disminuyen la tensión en fluencia. Este régimen es denominado Estado III, o fluencia terciaria, y desemboca en la fractura [258].

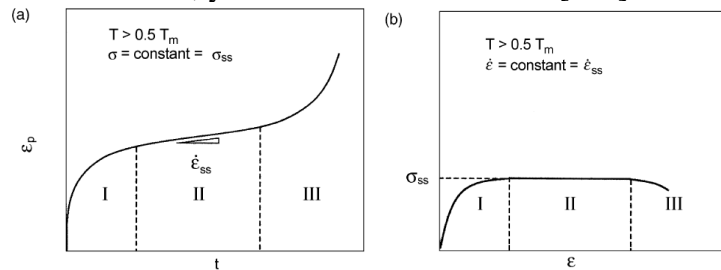


Fig. 2.12. Tensión constante real (a) y velocidad de deformación constante (b) en el comportamiento en fluencia [258].

La relación entre la tensión aplicada y la velocidad de deformación en la fluencia estable-estacionaria (ss) está descrita por la siguiente ecuación fenomenológica:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{Gb}{kT} \left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n D \quad (2.2.)$$

donde $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de deformación, A es una constante adimensional, G es el módulo de cizalladura, b es la magnitud del vector de Burgers, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, d es el tamaño de grano, p es el inverso del exponente de tamaño de grano, σ es la tensión, n es el exponente de tensión y D es el coeficiente propio dado por:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q_c}{RT}\right) \quad (2.3.)$$

donde D_0 es un factor preexponencial, que contiene un factor de frecuencia, Q_c es la energía de activación del mecanismo que controla la fluencia y R es la constante de los gases [259]. Como se muestra en la Fig. 2.13. para una temperatura dada, la variación en la velocidad de deformación en la fluencia estable-estacionaria (ss) con la tensión aplicada es usualmente descrita por el exponente de tensión estable-estacionario, n , definido por:

$$n = [\partial(\ln \dot{\epsilon}_{ss}) / \partial(\ln \sigma_{ss})]_T = \left(\ln \frac{\dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1}\right) / \left(\ln \frac{\sigma_{ss2}}{\sigma_{ss1}}\right) \quad (2.4.)$$

La energía de activación para la fluencia estable-estacionaria (ss), Q_c , se describe de forma simple (en el estado estacionario) por un cambio de la velocidad de deformación frente a la temperatura para una subestructura dada, a una “tensión” aplicada fija constante. La energía de activación para fluencia, Q_c , puede ser definida por

$$Q_c = -k[\partial(\ln\dot{\epsilon}_{ss})/\partial(1/T)]_{\sigma_{ss}} \approx -k \left(\frac{\ln \frac{\dot{\epsilon}_1}{\dot{\epsilon}_2}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \right) \quad (2.5.)$$

Hay tres mecanismos discretos que pueden ocurrir a nivel atómico durante la deformación por fluencia: deslizamiento por bordes de granos (Grain Boundary Sliding/GBS) por cambio en la forma de los granos, fluencia restauración (movimiento de dislocaciones) y fluencia difusional. Estos tres mecanismos se pueden producir de forma independiente o más de uno con alguna aproximación, o ser acomodados algunos por otros.

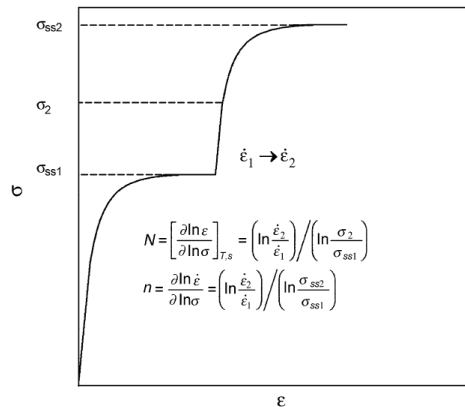


Fig. 2.13. Una descripción gráfica de la velocidad de deformación constante y del exponente de tensión n en el estado-estacionario (ss) [258].

2.5.1. Deslizamiento por bordes de granos (Grain Boundary Sliding / GBS)

El deslizamiento por bordes de granos (Grain Boundary Sliding / GBS) es considerado el mecanismo de deformación más común en fluencia superplástica. El mecanismo microscópico responsable de la deformación superplástica no está todavía entendido perfectamente. Una de las observaciones más espectaculares de la superplasticidad fue reportada por Pearson en 1934 en una aleación de Bi-Sn que fue sometida a una deformación cercana a un 2000 % [260]. Él entonces afirmó, por primera vez, que el deslizamiento por bordes de granos era el principal mecanismo de deformación responsable de la deformación superplástica [260]. Es esencial que estuviera el deslizamiento por bordes de grano (GBS) acompañado de un mecanismo de acomodación. De otra manera, la fractura prematura ocurrirá debido a la cavitación extensa, especialmente cerca de los puntos triples (donde confluyen tres granos). El mecanismo de acomodación puede incluir migración por el borde de grano, recristalización, fluencia difusional o fluencia restauración. Se piensa que el proceso de acomodación es de forma general el responsable de controlar la velocidad de deformación [258,261].

A lo largo de los años se han creado un gran número de modelos en los cuales los procesos de acomodación son la fluencia difusional o el movimiento de dislocaciones. El modelo mejor conocido para GBS acomodado por fluencia difusional, representado esquemáticamente en la Fig. 2.14, fue propuesto por Ashby y Verral [262]. Este modelo explica las observaciones experimentales suponiendo granos equiaxiales a lo largo de la deformación. Está basado en un mecanismo topológico para el GBS seguido por una acomodación por difusión atómica a lo largo de los bordes de grano. Este modelo predice una dependencia lineal de la tensión con la velocidad de

deformación ($n = 1$) y una tensión umbral para el GBS que depende de la energía interfacial de los bordes de grano. De acuerdo con este modelo:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = K(b/g)^2 D_{eff} (\sigma - \sigma_{THS}/E) \quad (2.6.)$$

donde $D_{eff} = 9D_{sd} [1+(3.3w/g)(D_{gb}/D_{sd})]$, K es una constante, σ_{THS} es la llamada tensión umbral y w es la anchura del borde de grano. La tensión umbral surge a partir del hecho de que hay un incremento del área del borde de grano durante el movimiento de granos cuando varios granos se mueven respecto de su posición inicial, esto se puede apreciar observando la Fig. 2.14 (a) y la Fig. 2.14 (b).

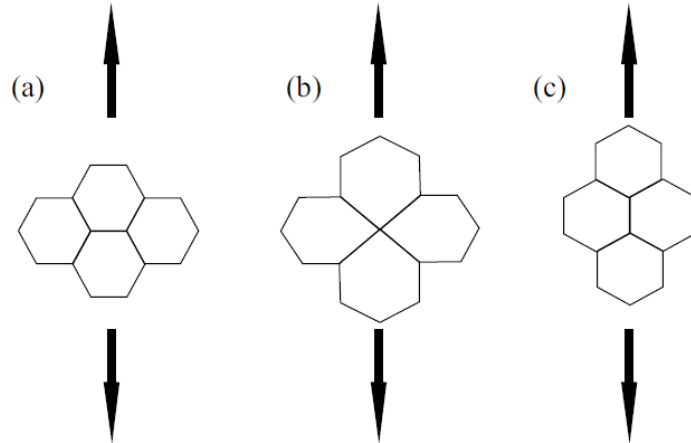


Fig. 2.14. Modelo de Ashby-Verral de GBS acomodado por fluencia difusional [262].

El reordenamiento propuesto por Ashby-Verral no puede ocurrir de forma pura por fluencia difusional, y los caminos de difusión son reportados por ser físicamente incorrectos. Por esta razón, los investigadores se centraron otra vez en el primer modelo para GBS que fue propuesto por Ball y Hutchison [263], en el cual el GBS es generalmente modelizado asumiendo que el deslizamiento está acomodado por el movimiento de dislocaciones extrínsecas a lo largo del borde de los granos. Los apilamientos de dislocaciones en los bordes de grano o en los puntos triples pueden producir concentraciones de tensión. Con el fin de evitar el crecimiento extenso de la cavitación, el GBS tiene que ser asistido por un mecanismo de acomodación (Fig. 2.15). Lo último debe asegurar un reordenamiento de los granos durante la deformación con el fin de conseguir una compatibilidad en la deformación y aliviar cualquier concentración de tensiones resultantes del GBS. La concentración de tensiones en los puntos triples es aliviada por la generación y el movimiento de dislocaciones dentro de los granos. Después, en un modelo mejorado por Gifkins [264], el proceso de acomodación también consiste en un movimiento de dislocaciones el cual solo ocurre en la región del “manto” de los granos, o sea en la región cerca del borde de grano (Fig. 2.16). De acuerdo a todos estos modelos de GBS el valor del exponente de tensión es $n = 2$ en una relación como:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = K(b/d)^p D (\sigma/E)^2 \quad (2.7.)$$

donde $p = 2$ ó 3 dependiendo de si las dislocaciones se mueven dentro o a lo largo de los bordes de grano, respectivamente. K es una constante, que varía de un modelo a otro, y el coeficiente de difusión, D , puede ser D_{sd} , o D_{gb} , dependiendo de si las dislocaciones

se mueven dentro o a lo largo de los bordes de grano para acomodar las concentraciones de tensión provenientes del GBS [258,264].

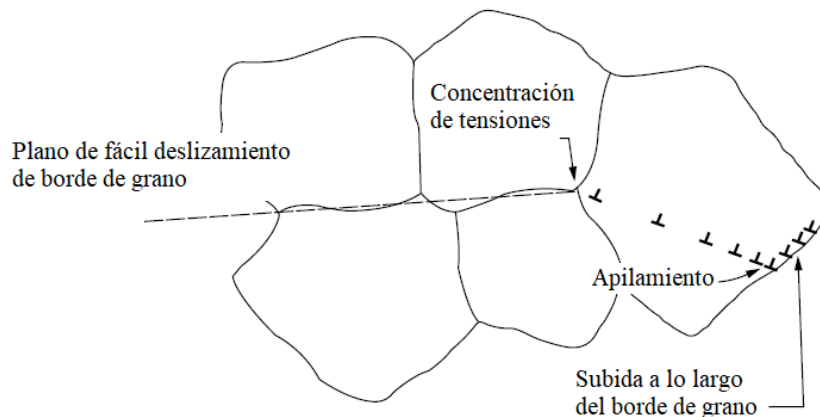


Fig. 2.15. Modelo de Ball-Hutchinson de GBS acomodado por movimiento de dislocaciones [263].

Art et al. [265] promovió el desarrollo de un modelo mejorado en el cual se admite que la migración de los granos está controlada por la movilidad eventual de dislocaciones espaciadas en los bordes de grano. La movilidad de estas dislocaciones está severamente limitada por el efecto de arrastre de solutos presentes en los bordes de grano. Asumiendo que la densidad de dislocaciones es proporcional a la tensión en fluencia, la ecuación de fluencia modificada proporciona dos nuevas características: el exponente de tensión decrece de $n = 2$ para bajas tensiones a $n = 1$ con el incremento de tensión mientras que el exponente de tamaño de grano aumenta de $p = 1$ hasta $p = 2$ [265]. Sin embargo, en casi todos los sistemas no metálicos, incluidos los cerámicos, la actividad de dislocaciones requiere la aplicación de tensiones muy elevadas, las cuales están muy por encima de las usadas experimentalmente. La ausencia de comprensión de la superplasticidad en cerámicos resultó en el desarrollo de un nuevo modelo por parte de Gómez-García et al. [266] que cuenta con que la superplasticidad ocurre con la ausencia de movimiento de dislocaciones. Está basado en el mecanismo de deslizamiento por bordes de grano (GBS) por movimiento puro de cizalla o tangencial bajo condiciones estacionarias, el cual está acomodado por difusión en la red o en el borde de grano. Un elemento clave de este modelo es el papel central de la curvatura de grano como fuerza conductora del deslizamiento de grano. Asumiendo que los bordes de grano están libres de dislocaciones, se describe un mecanismo de deslizamiento por borde de grano (GBS) acomodado por difusión, el cual puede explicar los valores de exponente de tensión, especialmente el valor $n = 2$, y es posible las dependencias con la tensión y la temperatura [266].

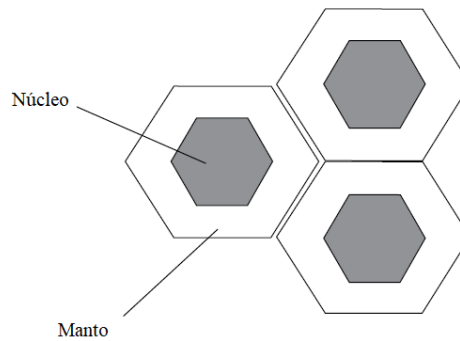


Fig. 2.16. Modelo de Gifkins “núcleo y manto” [264].

2.5.2. Fluencia restauración (Recovery Creep / Power-Law Creep / PL)

La fluencia restauración (Recovery Creep / Power-Law Creep / PL) está asociada con el movimiento de dislocaciones en la red granular durante la deformación, la cual engloba tanto la fluencia controlada por el movimiento de dislocaciones en un plano como la fluencia controlada por el movimiento de dislocaciones en distintos planos.

El salto de dislocaciones se refiere al proceso por el cual una dislocación salta con un movimiento no conservativo sobre obstáculos físicos. Es encontrado generalmente en metales puros o aleaciones de clase M (una vez más, hay un comportamiento similar para metales puros) en el cual la fluencia sigue el comportamiento típico representado en la Fig. 2.12. El Estado I, o fluencia primaria, ocurre cuando el material experimenta endurecimiento a través de cambios en la subestructura de dislocaciones. Eventualmente el Estado II, o fluencia secundaria, o fluencia estable-estacionaria (ss), es observado. En esta región, el endurecimiento está compensado por una recuperación dinámica (por ejemplo, por la aniquilación entre dislocaciones). Aquí, el movimiento de dislocaciones es soportado por un obstáculo en la punta de apilamiento. La tensión aplicada es menor que la necesaria para superar el obstáculo por deslizamiento de dislocaciones únicamente. Sin embargo, la dislocación puede realizar un movimiento de subida por procesos difusionales paralelos al plano de subida. El proceso de subida permite a la dislocación deslizarse en un nuevo plano hasta que encuentra otro obstáculo y el proceso se repite sucesivamente. Ya que el deslizamiento y la subida son procesos secuenciales, la fluencia por subida está determinada por la velocidad de subida que es menor que la velocidad de deslizamiento. La subestructura de dislocaciones se forma a partir de reacciones entre dislocaciones y es también consecuencia del proceso de recuperación dinámica. La consecuencia de esto es que la velocidad en la fluencia o la velocidad de deformación plástica es constante bajo tensión real (tensión, compresión o torsión). Como bien es sabido, ya que el Estado II o fluencia estable-estacionaria (ss) es importante, el comportamiento en fluencia de un material es usualmente descrito por las gráficas de fluencia estable-estacionaria (ss). El exponente de tensión n medido tiene usualmente un valor en torno a 5. En términos más generales, la ecuación de la velocidad de deformación en fluencia puede ser expresada por:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = KD_L(\sigma^n/G) \quad (2.8.)$$

donde D_L es el coeficiente de difusión en la red, G es el módulo de cizalladura. Aquí el exponente de tensión n no es precisamente 5 pero es constante en un rango de temperaturas, tensiones y velocidades de deformación, y cae dentro del rango observado de 4-7 en metales puros y en aleaciones de clase M (los cerámicos suelen tener exponentes menores que este rango). Este rango ha sido convenientemente denominado “quinta potencia”. Algunos se refieren a la Ley-Quinta-Potencia-Fluencia como “fluencia controlada por subida de dislocaciones” [258,267-269].

Cuando la temperatura decrece por debajo aproximadamente de $(0.5-0.6) T_f$ o a mayores tensiones, n crece de forma continua y Q_c generalmente decrece hasta que la Rotura de la Ley Potencial (PLB) sucede. Dentro de PLB, la fluencia está controlada por la subida de dislocaciones, pero Q_c corresponde a la energía de activación para la difusión por dislocaciones. La supersaturación de vacantes resultante de la deformación, asociada con el movimiento de dislocaciones con empujes, podría explicar este decrecimiento en los valores de Q con el decrecimiento de la temperatura (incrementando la tensión) y ser todavía consistente con el control de subida de dislocaciones. Los mecanismos de deslizamiento de dislocaciones pueden ser importantes y el mecanismo de control de velocidad para plasticidad en PLB es todavía especulativo. Pero la observación de subfronteras de granos muy bien definidas formadas a partir de reacciones entre dislocaciones (quizás como consecuencia del proceso de recuperación dinámica), sugiere que un salto sustancial de la dislocación ocurre al menos en PLB [258].

La fluencia controlada por deslizamiento se refiere al proceso de deslizamiento de dislocaciones en los planos de salto. Este mecanismo ocurre principalmente porque los átomos disueltos impiden el movimiento de dislocaciones. Algunos tipos de aleaciones son denominadas disoluciones sólidas Clase I. El mecanismo de deformación en deslizamiento viscoso de dislocaciones es debido al hecho de que las dislocaciones interactúan de muchas maneras con átomos disueltos, y su movimiento está impedido. Hay dos mecanismos competitivos en este rango de tensiones, subida de dislocaciones y deslizamiento de dislocaciones, y el deslizamiento es menor y por lo tanto el que controla. Weertman [270] ha sugerido una posible explicación de esta relación que sigue de forma natural esta ecuación:

$$\dot{\epsilon} = 1/2\bar{v} b\rho_m \quad (2.9.)$$

donde \bar{v} es la velocidad media de las dislocaciones y ρ_m es la densidad móvil de dislocaciones. Se ha sugerido teóricamente que \bar{v} es proporcional a σ para los solutos arrastrados por deslizamiento viscoso. Además, Friedel probó que $\sigma^2 \propto \rho_m$ lo cual proporciona que $\dot{\epsilon} \propto \sigma^3$ o el comportamiento de exponente 3 en la ecuación 2.9. Más precisamente, siguiendo el modelo original de Weertman [270], la Fluencia Viscosa por Deslizamiento queda descrita por la ecuación:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = KD_s(\sigma^3/G) \quad (2.10.)$$

donde D_s es el coeficiente de difusión de los átomos disueltos en la aleación. Los exponentes de tensión típicos medidos en las disoluciones sólidas Clase I están agrupados alrededor de 3, definiendo la llamada Ley de Exponente Tres para fluencia por deslizamiento viscoso.

A bajas temperaturas los átomos disueltos son inmóviles; así, su efecto es un incremento de la tensión en fluencia debido a los mejores valores de tensión requeridos por las dislocaciones para moverse a través de ellos. A temperaturas más elevadas, los átomos disueltos son móviles. Así, si la velocidad de las dislocaciones no es demasiado alta, los átomos disueltos se mueven junto con las dislocaciones en el borde, actuando como un “arrastre” en su movimiento. El arrastre de los solutos en la fluencia tiene lugar cuando los átomos disueltos y las dislocaciones se mueven de forma cooperativa. La velocidad de las dislocaciones aumenta cuando la tensión aplicada y, entonces el nivel de tensión llega a ser suficientemente alto, las dislocaciones se “separan” de la nube de átomos disueltos. Una vez que la dislocación es liberada, la tensión disminuye y por lo tanto la velocidad de las dislocaciones. La menor velocidad permite que los átomos disueltos se concentren y sobresaturen los núcleos de las dislocaciones, por lo tanto la tensión en fluencia aumenta rápidamente. Por lo tanto la tensión alcanza otra vez un valor suficientemente alto para inducir la separación, el proceso se repite sucesivamente y las curvas de fluencia con forma de diente de sierra pueden ser observadas en las gráficas de tensión-deformación. El fenómeno es denominado efecto Portevin-Le Chatelier. El efecto Portevin-Le Chatelier es encontrado solo en un rango limitado de velocidades de deformación. Por ejemplo, si la velocidad de deformación es suficientemente alta, la tensión en fluencia es siempre mayor que la tensión de separación y no se produce la fluencia con forma de dientes de sierra [258,267,270,271].

2.5.3. Fluencia difusional

La fluencia difusional en ausencia de actividad de dislocaciones tiene lugar a elevadas temperaturas ($T \sim T_f$) y a muy bajas tensiones en materiales con tamaño de granos muy finos debido al transporte de materia por difusión. Fue cualitativamente sugerido hace 50 años por Nabarro. Fue rigurosamente (cuantitativamente) propuesto y descrito por Herring. El transporte de masa de las vacantes a través de los granos desde un grano a otro fue descrito como sigue: Las vacantes en exceso son creadas en los bordes de grano perpendiculares al eje de tensión con la aplicación de tensión uniaxial. La concentración puede ser calculada usando:

$$c = c_v \left[\exp\left(\frac{\sigma\Omega}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.11.)$$

donde c_v es la concentración en el equilibrio de vacantes, Ω es el volumen atómico y la energía de activación por la formación de vacantes está alterada por $\pm\sigma\Omega$ en el que el signo \pm se refiere a las regiones compresivas o extensivas, respectivamente. Usualmente $(\sigma\Omega / kT) \gg 1$, y por lo tanto la ecuación 2.11. puede ser aproximada por:

$$c = c_v \left[\left(\frac{\sigma \Omega}{kT} \right) \right] \quad (2.12.)$$

El exceso de vacantes difunde desde el borde de los granos siendo normal a la dirección de tensión hacia ser paralelo a dicha dirección de tensión, como se ilustra en la Fig. 2.17. Los bordes de grano actúan como perfectas fuentes y sumideros de vacantes. Por lo tanto, los granos se alargan sin deslizamiento ni salto de dislocaciones. La concentración en exceso de vacantes por unidad de volumen es, entonces, $(c_v \sigma / kT)$. Si la dimensión lineal de los granos es “ d ”, el gradiente de concentración es $(c_v \sigma / kTd)$. El exceso de flujo de vacantes en el estado-estacionario (ss) puede ser expresado como $(c_v \sigma \Omega / kTd) D_v$, donde D_v es el coeficiente de difusión efectivo de vacantes. La velocidad de deformación resultante viene dada por:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = \frac{D_v \sigma \Omega}{kT d^2} \quad (2.13.)$$

Como se muestra en la Fig. 2.17 (b), los cambios en la forma de los granos suceden como resultado del transporte de materia por fluencia difusional. Es importante darse cuenta que este proceso no garantiza la integridad de los policristales a menos que los granos deslizantes adyacentes impidan la cavitación. Este es el mecanismo de Liftshitz para la acomodación de la fluencia difusional [258,267,272].

En 1963, Coble propuso un mecanismo de fluencia controlado por difusión en las fronteras de grano. Él sugirió que, a bajas temperaturas ($T < 0.7 T_f$), la contribución a la difusión en las fronteras de grano es mayor que la autodifusión a través de los granos.

Por lo tanto, la difusión de vacantes a lo largo de los bordes de grano controla la fluencia. El camino para la difusión a través de los bordes de granos es proporcional a δ/d , donde δ es el grosor efectivo del borde de grano para el transporte de masa. La velocidad de deformación sugerida por Coble es:

$$\dot{\epsilon}_{ss} = \frac{D_{gb} \sigma \Omega \pi \delta}{kT d^2 d} \quad (2.14.)$$

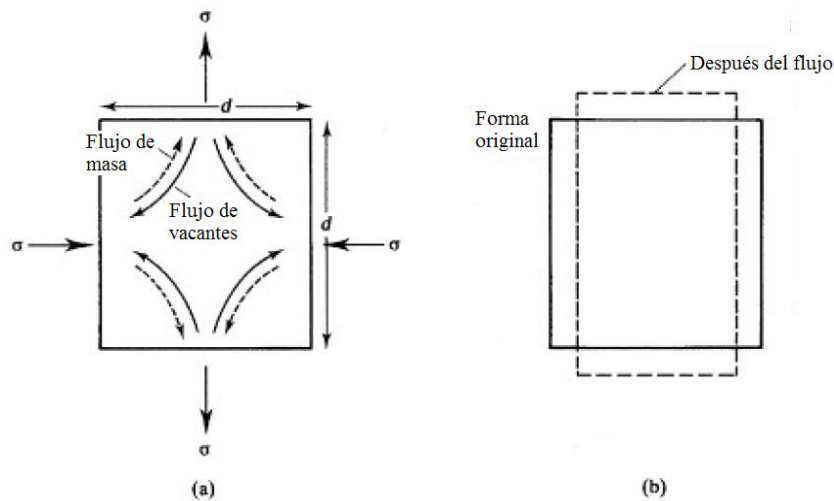


Fig. 2.17. Flujo difusional de Nabarro-Herring [267].

donde D_{gb} es el coeficiente de difusión a lo largo de los bordes de grano. Por lo tanto, al contrario que la dependencia d^{-2} exhibida por el modelo de Nabarro-Herring, una dependencia d^{-3} es más precisa en el modelo de Coble. Además, la energía de cavitación para la fluencia Nabarro-Herring es mayor que para la fluencia Coble [258,267,272].

Tanto en el modelo de Nabarro-Herring como en el modelo de Coble para fluencia, la velocidad de deformación tiene una dependencia lineal con la tensión. Normalmente estos dos mecanismos se activan de forma simultánea. Por lo tanto, la velocidad de deformación en fluencia difusional tiene la forma general dada por [267]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{A\Omega\sigma}{kTd^2} \left(\frac{\pi\delta}{d} D_{gb} + D_l \right) \quad (2.15.)$$

Para resumir, se han revisado de forma breve los principales modelos de fluencia de la literatura. Otros modelos han sido propuestos, pero casi todos ellos hacen uso de diferentes características de los diferentes modelos ya comentados o son una combinación de ellos.

Referencias del Capítulo 2

- [1] J. Liu, H. Yan, M.J. Reece, K. Jiang, Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 4185–4193.
- [2] I. Ahmad, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy, Y.Q. Zhu, Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 865–873.
- [3] I. Levin, D. Brandon, Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1995–2012.
- [4] W.H. Gitzen, Alumina as a ceramic material, *The Am. Ceram. Soc. Westerville* (1970) 17.
- [5] C. Ruberto, Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden (2001).
- [6] Y.N. Xu, W.Y. Ching, Self-consistent band structures, charge distributions, and optical-absorption spectra in MgO, α -Al₂O₃, and MgAl₂O₄, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 4461.
- [7] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2nd ed., Interscience, New York, 2 (1964) 6-8.
- [8] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, Structural properties and surface characteristics on aluminum oxide powders, *An. Rep. Ceram. Res. Lab., Nagoya Institute of Technology*, 9 (2009) 23-31.
- [9] H.A. Wriedt, The Al-O (Aluminum-Oxygen) system, *Bull. of Alloy Phase Diagrams*, 6 [6] (1985) 548-553.
- [10] W.H. Gitzen, Alumina as a ceramic material, *The Am. Ceram. Soc. Westerville* (1970) 31, 46, 64.
- [11] 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.
- [12] T. Nishida, Y. Hanaki, G. Pezzotti, Effect of Notch-Root Radius on the Fracture Toughness of a Fine-Grained Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 77 [6] (1994) 606-608.
- [13] K.E. Thomson, D. Jiang, W. Yao, R.O. Ritchie, A.K. Mukherjee, Characterization and mechanical testing of alumina-based nanocomposites reinforced with niobium and/or carbon nanotubes fabricated by spark plasma sintering, *Acta Mater.* 60 (2012) 622–632.
- [14] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, V. Amornkitbamrung, Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposites: Fabrication and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A* 447 (2007) 44–50.
- [15] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito, S. Taruta, Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan* 118 [9] (2010) 847-854.

- [16] I. Ahmad, M. Islam, N.H. Alharthi, H. Alawadhi, T. Subhani, K.S. Munir, S.I. Shah, F. Inam, Y. Zhu, Chemical and structural analyses of the graphene nanosheet/alumina ceramic interfacial region in rapidly consolidated ceramic nanocomposites, *J. Compos. Mater.* 0 [0] (2017) 1-12.
- [17] Z. Shen, M. Johnsson, Z. Zhao, M. Nygren, Spark Plasma Sintering of Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 [8] (2002) 1921-1927.
- [18] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J. Mater. Res.* 7 [6] (1992) 1564-1583.
- [19] R. Morrell, *Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics. Part 2. Data Reviews, Section I. High-alumina ceramics*, Her Majesty's Stationery Office, London, (1987) 255.
- [20] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhy, M.J. Reece, Graphene reinforced alumina nano-composites, *Carbon* 64 (2013) 359-369.
- [21] G. With, H.H.M. Wagemans, Ball-on-ring test revisited, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 [8] (1989) 1538-1541.
- [22] G.D. Zhan, A.K. Mukherjee, Carbon Nanotube Reinforced Alumina-Based Ceramics with Novel Mechanical, Electrical, and Thermal Properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 [2] (2004) 161-171.
- [23] G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura, A novel structure for carbon nanotube reinforced Al_2O_3 composites with improved mechanical properties, *Nanotechnol.* 19 [31] (2008) 315708.
- [24] Y. Fan, L. Wang, J. Li, S. Sun, F. Chen, L. Chen, W. Jiang, Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/ Al_2O_3 composites, *Carbon* 48 (2010) 743-749.
- [25] I. Ahmad, A. Kennedy, Y.Q. Zhu, Carbon nanotubes reinforced Al_2O_3 nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations, *J. Comput. Sci. Technol.* 70 (2010) 1199-1206.
- [26] S. Sarkar, P.K. Das, Microstructure and physic-mechanical properties of pressure-less sintered multi-walled carbon nanotubes/ Al_2O_3 nanocomposites, *Ceram. Int.* 38 (2012) 423-432.
- [27] M. Estili, A. Kawasaki, Y. Sakka, Highly concentrated 3D macrostructure of individual carbon nanotubes in a ceramic environment, *Adv. Mater.* 24 (2012) 4322-4326.
- [28] J. Liu, H. Yan, K. Jiang, Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6215-6221.
- [29] J.Y. Kim, J.H. Shin, H.J. Kim, U. Kim, J.H. Pee, W.S Cho, K.J. Kim, Synthesis and Characterization of Graphene-Alumina Nanocomposite, ECCM15, 15th European Conference on Composite Materials, Venice, Italy, 24-28 June 2012.
- [30] P. Lessing, R.S. Gordon, Creep of polycrystalline alumina, pure and doped with transition metal impurities, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 2291-2302.
- [31] R.M. Cannon, R.L. Coble, In *Deformation Ceramic Materials*, Plenum Press, New York, (1975) 61.
- [32] A.H. Chokshi, J.R. Porter, High-temperature mechanical-properties of single-phase alumina, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 705-710.

- [33] O.A. Ruano, J. Wadsworth, O.D. Sherby, Deformation of fine-grained alumina by grain boundary sliding accommodated by slip, *Acta. Mater.* 51 (2003) 3617-3634.
- [34] A.L. Xue, I.W. Chen, Deformation and Grain Growth of Low-Temperature-Sintered High-Purity Alumina, *J. Am Ceram. Soc.* 73 [11] (1990) 3518-3521.
- [35] R.H. French, Electronic Band Structure of Al_2O_3 , with Comparison to Alon and AlN, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 477.
- [36] F. Gutiérrez-Mora, K.C. Goretta, S. Majumdar, J.L. Routbort, M. Grimdisch, A. Domínguez-Rodríguez, Influence of internal stresses in superplastic joining of zirconia toughened alumina, *Acta. Mater.* 50 (2002) 3475-3486.
- [37] E. Dörre, H. Hübner, *Alumina, Processing, Properties, and Applications*, 1st ed, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, 1984.
- [38] J.M. Schneider, W.D. Sproul, A.A. Voevodin, A. Matthews, Crystalline alumina deposited at low temperatures by ionized magnetron sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A.* 15 [3] (1997) 1084-1088.
- [39] J. Müller, M. Schierling, E. Zimmermann, D. Neuschütz, Chemical vapor deposition of smooth $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ films on nickel base superalloys as diffusion barriers, *Surf. Coat. Technol.* 120 (1999) 16-21.
- [40] S.C. Zhang, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, E.J. Yadlowsky, Pressureless sintering of carbon nanotube- Al_2O_3 composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 1373-1380.
- [41] B. Yazdani, Y. Xia, I. Ahmad, Y. Zhu, Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 179–186.
- [42] J.W. An, D.H. You, D.S. Lim, Tribological properties of hot-pressed alumina-CNT composites, *Wear* 255 (2003) 677-681.
- [43] E. Flahaut, A. Peigney, C.H. Marliere, F. Chastel, A. Rousset, Carbon nanotube-metal-oxide nanocomposites: microstructure, electrical conductivity and mechanical properties, *Acta. Mater.* 48 (2000) 3803-3812.
- [44] T.L. Hans, Dense ceramic parts hot pressed to shape by HIP, *Mater. Sci. Res.* 17 (1984) 571-582.
- [45] J.D. Katz, R.D. Blake, Microwave sintering of multiple alumina and composite components, *J. Am. Ceram. Soc.* 70 (1991) 1304.
- [46] L.M. Sheppard, Firing technology heats up for the 90s, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1988) 1656.
- [47] A. De, I. Ahmad, E.D. Whitney, D.E. Clark, *Microwaves theory and applications*, Mater. Process. 21 (1991) 329-339.
- [48] S. Fujitsu, M. Ikegami, T. Hyashi, Sintering of partially stabilized zirconia by microwave heating using $\text{ZnO-MnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ plates in a domestic microwave oven, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2085-2087.
- [49] K. Inoue, Method and apparatus for controlling the porosity of electrically sintered body, Patent. US3317705, Japan, 1961.
- [50] M. Omori, Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Mat. Sci. Eng. A*, 287 (2000) 183-188.
- [51] K. Inoue, Electric discharge sintering, Patent. US3241956, Japan, 1963.

- [52] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munir, Fast low-temperature consolidation of bulk nanometric ceramic materials, *Scripta Mater.* 54 (2006) 823-828.
- [53] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763-777.
- [54] J.R. Groza, A. Zavaliangos, Sintering activation by external electrical field, *Mat. Sci. Eng. A* 287 (2000) 171-177.
- [55] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito, S. Taruta, Influence of CNF content on microstructure and fracture toughness of CNF/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan.* 122 [4] (2014) 292-299.
- [56] S. Mishra, S.H. Risbud, A.K. Mukherjee, Influence of Initial Crystal Structure and Electrical Pulsing on Densification of Nanocrystalline Alumina Powder, *J. Mater. Res.* 13 [1] (1998) 86-89.
- [57] S. Mishra, A.K. Mukherjee, Electric Pulse Assisted Rapid Consolidation of Ultrafine Grained Alumina Matrix Composites, *Mater. Sci. Eng. A.* A287 (2000) 178-182.
- [58] N. Tamari, I. Kondoh, T. Tanaka, M. Kawahara, M. Tokita, Y. Makino, S. Miyake, Effect of Spark Plasma Sintering on Densification, Mechanical Properties and Microstructure of Alumina Ceramics, *J. Jpn. Soc. Powder. Metall.* 46 [8] (1999) 816-819.
- [59] L. Gao, J.S. Hong, H. Miyamoto, S.D.D.L. Torre, Bending Strength and Microstructure of Al₂O₃ Ceramics Densified by Spark Plasma Sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 2149-2152.
- [60] S.W. Wang, L.D. Chen, T. Hirai, Densification of Al₂O₃ Powder Using Spark Plasma Sintering, *J. Mater. Res.* 15 [4] (2000) 982-987.
- [61] S.T. Oh, K.I. Tajima, M. Ando, T. Ohji, Strengthening of Porous Alumina by Pulse Electric Current Sintering and Nanocomposite Processing, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 [5] (2000) 1314-1316.
- [62] B.N. Kim, K. Hiraga, K. Morita, H. Yoshida, Spark plasma sintering of transparent alumina, *Scripta Mater.* 57 (2007) 607-610.
- [63] D. Chakravarty, S. Bysakh, K. Muraleedharan, T.N. Rao, R. Sundaresan, Spark Plasma Sintering of Magnesia-Doped Alumina with High Hardness and Fracture Toughness, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [1] (2008).
- [64] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe, Ceramic steel?, *Nature* 258 (1975) 703-704.
- [65] S.Y. Lee, H. Kim, P.C. McIntyre, K.C. Saraswat, J.S. Byun, Atomic layer deposition of ZrO₂ on W for metal-insulator-metal capacitor application, *Appl. Phys. Lett.* 823 (2003) 2874-2876.
- [66] S. Deville, L. Gremillard, J. Chevalier, G. Fantozzi, A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia, *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* 72 (2005) 239-245.
- [67] X. Zhao, D. Vanderbilt, Phonons and lattice dielectric properties of zirconia, *Phys. Rev. B.* 65 [7] (2002).
- [68] M. Yoshimura, Phase stability of zirconia, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 67 [12] (1988).
- [69] T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff, B.R. Rossing, Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 2421-2426.
- [70] E.V. Stefanovich, A.L. Shluger, C.R. Catlow, Theoretical study of the stabilization of cubic-phase ZrO₂ by impurities, *Phys. Rev.* B49. 11560 (1994).

- [71] H.G. Scott, Phase relationship in zirconia-yttria systems, *J. Mater. Sci.* 10 [9] (1975) 1527-1535.
- [72] F.F. Lange, Transformation toughening, Part 3, Experimental observations in the ZrO_2 - Y_2O_3 system, *J. Mater. Sci.* 17 (1982) 240.
- [73] G.S.A.M. Theunissen, J.S. Bouma, A.J.A. Winnbust, A.J. Burggraaf, Mechanical properties of ultra-fine grained zirconia ceramics, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 4429-4438.
- [74] C. García Gañán, E. Zapata Solvas, D. Gómez García, A. Domínguez Rodríguez, Crecimiento de grano y comportamiento mecánico a alta temperatura de circona itriada (YTZP 4 MOL %), *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 44 [5] (2005) 301-306.
- [75] A. Gallardo-López, A. Morales-Rodríguez, J. Vega-Padillo, R. Poyato, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Enhanced carbon nanotube dispersion in 3YTZP/SWNTs composites and its effect on room temperature mechanical and electrical properties, *J. Alloys. Compd.* 682 (2016) 70-79.
- [76] A. Morales-Rodríguez, A. Bravo-León, A. Domínguez-Rodríguez, M. Jiménez-Melendo, High-Temperature Plastic Behavior of TZP-Ni Cermets, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [2] (2008) 500-507.
- [77] M. Trunec, Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics, *Ceram. Silikáty.* 52 [3] (2008) 165-171.
- [78] A. Presenda, M. Dolores Salvador, J. Vleugels, R. Moreno, A. Borrell, Fretting fatigue wear behavior of Y-TZP dental ceramics processed by non-conventional microwave sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 1842-1852.
- [79] M. Guazzato, M. Albakry, M.V. Swain, J. Ironside, Mechanical properties of In-Ceram alumina and In-Ceram zirconia, *Int. J. Prosthodont.* 15 (2002) 339-346.
- [80] M. Inokoshi, F. Zhang, J. De Munck, S. Minakuchi, I. Naert, K. Vanmeensel, Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia, *Dent. Mater.* 30 (2014) 669-678.
- [81] A. Presenda, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, R. Moreno, A. Borrell, Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7125-7132.
- [82] J. Wilson, S.M. Kunz, Microwave sintering of partially stabilized zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 40-41.
- [83] D.D. Upadhyaya, A. Ghosh, G.K. Dey, R. Prasad, A.K. Suri, Microwave sintering of zirconia ceramics, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 4707-4710.
- [84] A. Borrell, M.D. Salvador, F. Peñaranda-Foix, J.M. Catala-Civera, Microwave sintering of zirconia materials: mechanical and microstructural properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 10 (2013) 313-320.
- [85] 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.
- [86] R. Poyato, A. Gallardo-López, F. Gutiérrez-Mora, A. Morales-Rodríguez, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Effect of high SWNT content on the room temperature mechanical properties of fully dense 3YTZP/SWNT composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1571-1579.
- [87] R. Poyato, J. Macías-Delgado, A. García-Valenzuela, A. Gallardo-López, A. Morales-Rodríguez, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Mechanical and electrical properties of low SWNT content 3YTZP composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2351-2359.
- [88] 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.

- [89] A. Rincón, R. Moreno, A.S.A. Chinelatto, C.F. Gutierrez, M.D. Salvador, A. Borrell, Effect of graphene and CNFs addition on the mechanical and electrical properties of dense alumina-toughened zirconia composites, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1105-1113.
- [90] J. Dusza, G. Blugan, J. Morgiel, J. Kuebler, F. Inam, T. Peijs, M.J. Reece, V. Puchy, Hot pressed and spark plasma sintered zirconia/carbon nanofiber composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3177-3184.
- [91] C. Piconi, G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomater.* 20 (1999) 1-25.
- [92] J.J Swab, Properties of yttria-tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP) materials after long-term exposure to elevated temperatures, U.S. Department of Energy, Assistant Secretary of Conservation and Renewable Energy, Office of Transportation Systems, Advanced Materials Development Program (1989).
- [93] J. Lankford, R.A. Page, L. Rabenberg, Deformation mechanisms in yttria-stabilized zirconia, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 4144-4156.
- [94] A. Bravo-León, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, Mechanical and microstructural aspects of the high temperature plastic deformation of yttria-stabilized zirconia polycrystals, *Acta. Metal. Mater.* 40 [10] (1992) 2717-2726.
- [95] A. Domínguez-Rodríguez, D. Gómez-García, F. Wakai, High temperature plasticity in yttria stabilised tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP), *Int. Mater. Rev.* 58 [7] (2013) 399-417.
- [96] M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, A. Bravo-León, Superplastic Flow of Fine-Grained Yttria-Stabilized Zirconia Polycrystals: Constitutive Equation and Deformation Mechanisms, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 [11] (1998) 2761-2776.
- [97] A. Bravo-León, J. Ye, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, Effect of microstructural evolution on the measured creep parameters of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, *Script. Metall. Mater.* 29 (1993) 1639-1643.
- [98] A. Bravo-León, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, High temperature plastic deformation at very low stresses of fine-grained Y_2O_3 -partially stabilized ZrO_2 , *Scr. Mater.* 35 [4] (1996) 551-555.
- [99] A. Domínguez-Rodríguez, D. Gómez-García, M. Castillo-Rodríguez, A critical assessment of the dislocation-driven model for superplasticity in yttria tetragonal zirconia polycrystals, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 571-575.
- [100] C. Lorenzo-Martín, D. Gómez-García, A. Gallardo-López, A. Domínguez-Rodríguez, R. Chaim, An explanation of the high temperature creep of yttria tetragonal zirconia nanocrystals, *Scr. Mater.* 50 (2004) 1151-1155.
- [101] D. Gómez-García, C. Lorenzo-Martín, A. Muñoz-Bernabé, A. Domínguez-Rodríguez, Correlation between yttrium segregation at the grain boundaries and the threshold stress for plasticity in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, *Philos. Mag.* 83 [1] (2003) 93-108.
- [102] C. Lorenzo, D. Gómez, A. Muñoz, A. Domínguez, R. Chaim, Creep of Nanocrystalline YTZP Ceramics and the Influence of the Glassy Phase, *Key. Eng. Mater.* 264 (2004) 797-800.
- [103] F. Gutiérrez-Mora, D. Gómez-García, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, Experimental Assessment of Plasticity of Nanocrystalline 1.7 mol% Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystals, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 [6] (2005) 1529-1535.

- [104] A. Domínguez-Rodríguez, A. Bravo-León, J.D. Ye, M. Jiménez-Melendo, Grain size and temperature dependence of the threshold stress for superplastic deformation in yttria-stabilized zirconia polycrystals, *Mater. Sci. Eng. A* 247 (1998) 97-101.
- [105] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, C. García-Gañán, A. Domínguez-Rodríguez, High temperature creep behaviour of 4 mol% yttria tetragonal zirconia polycrystals (4-YTZP) with grain sizes between 0.38 and 1.15 μm , *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3325-3329.
- [106] M.L. Nó, S. De Bernardi Martín, A. Domínguez-Rodríguez, J. San Juan, High Temperature Internal Friction in Fine Grain and Nano-Crystalline Zirconia, *Sol. Stat. Phenom.* 184 (2012) 271-276.
- [107] M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, High temperature mechanical characteristics of superplastic yttria-stabilized zirconia. An examination of the flow process, *Acta. Mater.* 48 (2000) 3201-3210.
- [108] F. Gutiérrez-Mora, A. Domínguez-Rodríguez, M. Jiménez-Melendo, Plasticity of nanocrystalline yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2615-2620.
- [109] M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, Like-metal superplasticity of fine-grained Y_2O_3 -stabilized zirconia ceramics, *Philos. Mag. A.* 79 [7] (1999) 1591-1608.
- [110] M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, M. Holgado-Salado, Superplastic characteristics of high purity yttria-stabilized zirconia polycrystals, *Int. J. Plast.* 17 (2001) 341-352.
- [111] M. Mazaheri, D. Mari, Z.R. Hesabi, R. Schaller, G. Fantozzi, Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical properties in a wide range of temperature, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 939-945.
- [112] B. Cales, Y. Stefani, Mechanical properties and surface analysis of retrieved zirconia femoral hip joint heads after an implantation time of two to three years, *J. Mater. Sci.-Mater. M.* 5 (1994) 376-380.
- [113] J.J. Swab, Low temperature degradation of Y-TZP materials, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 6706-6714.
- [114] B. Králik, E.K. Chang, S.G. Louie, Structural properties and quasiparticle band structure of zirconia, *Phys. Rev. B.* 57 [12] (1998).
- [115] A. Duszová, J. Dusza, K. Tomásek, G. Blugan, J. Kuebler, Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1023-1027.
- [116] R.L. González-Romero, J.J. Meléndez, D. Gómez-García, F.L. Cumbreira, A. Domínguez-Rodríguez, F. Wakai, Cation diffusion in yttria-zirconia by molecular Dynamic, *Solid. State. Ion.* 204 (2011) 1-6.
- [117] P. Francesco Manicone, P. Rossi Iommetti, L. Raffaelli, An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications, *Int. J. Dent. Oral. Health.* 35 (2007) 819-826.
- [118] M. Guazzato, M. Albakry, S.P. Ringer, M.V. Swain, Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics, *Dent. Mater.* 20 (2004) 449-456.
- [119] I. Denry, J.R. Kelly, State of the art of zirconia for dental applications, *Dent. Mater.* 24 (2008) 299-307.
- [120] W.J. Fleming, Physical Principles Governing Non-ideal Behavior of the Zirconia Oxygen Sensor, *J. Electrochem. Soc.* 124 [1] (1977).
- [121] J.D. Helmer, T.D. Driskell, Research on bioceramics, *Symp. On Use of Ceramics as Surgical Implants*, South Carolina (USA): Clemson University, 1969.

- [122] P. Christel, A. Meunier, J.M. Dorlot, Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopaedic surgery. *Bioceramics: material characteristics versus in vivo behavior*, Ann. NY. Acad. Sci. (1988) 234-256.
- [123] J. Chevalier, J.M. Drouin, B. Cales, Low temperature ageing behavior of zirconia hip joint heads, *Bioceramics* 10, Amsterdam, Elsevier (1977) 135-137.
- [124] C.D. Hummer, R.H. Rothman, W.J. Hozack, Catastrophic failure of modular zirconia ceramic femoral head components after total hip arthroplasty, *J. Arthr.* 10 [6] (1995) 848-850.
- [125] A. Pajares, F. Guiberteau, F.L. Cumbreira, R.W. Steinbrech, A. Domínguez-Rodríguez, Analysis of kidney-shaped indentation cracks in 4Y-PSZ, *Acta. Mater.* 44 [11] (1996) 4387-4394.
- [126] A. Duszová, J. Dusza, K. Tomášek, J. Morgiel, G. Blugand, J. Kuebler, Zirconia/carbon nanofiber composite, *Scr. Mater.* 58 (2008) 520-523.
- [127] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munira, A. Tacca, F. Maglia, G. Spinolo, Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies, *J. Mater. Res.* 19 [11] (2004) 3255-3262.
- [128] M. Castillo-Rodríguez, A. Muñoz, A. Morales-Rodríguez, R. Poyato, A. Gallardo-López, A. Domínguez-Rodríguez, Influence of the Processing Route on the Carbon Nanotubes Dispersion and Creep Resistance of 3YTZP/SWCNTs Nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 [2] (2015) 645-653.
- [129] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature.* 354 (1991) 56-58.
- [130] Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, M.S. Dresselhaus, Carbon Nanofibers, Springer Handbook of Springer Handbook of Nanomaterials, (2011), Chapter 7.
- [131] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, *J. Cryst. Growth.* 32 (1976) 335-349.
- [132] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, New York, Academic, (1996).
- [133] R. Saito, G. Dresselhaus, D.S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, London, Imperial College Press, (1998).
- [134] T.W. Ebbesen, Carbon Nanotubes: Preparation and Properties, London, CRC, (1997).
- [135] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain, H.A. Goldberg, Graphite Fiber and Filaments, Berlin, Springer, Berlin Heidelberg, (1988).
- [136] R.T.K. Baker, Catalytic growth of carbon filaments, *Carbon.* 27 (1989) 315-323.
- [137] G.G. Tibbetts, Why are carbon filaments tubular?, *J. Cryst. Growth.* 66 (1984) 632-637.
- [138] M. Endo, Grow carbon fibers in the vapor phase, *Chem. Technol.* 18 (1988) 568-576.
- [139] N.M. Rodríguez, A review of catalytically grown carbon nanofibers, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 3233-3250.
- [140] G.G. Tibbetts, Vapor-grown carbon fibers: Status and prospects, *Carbon.* 27 (1989) 745-747.
- [141] N.M. Rodriguez, A. Chambers, R.T.K. Baker, Catalytic engineering of carbon nanostructures, *Langmuir.* 11 (1995) 3862-3866.
- [142] M. Endo, Y.A. Kim, T. Fukai, T. Hayashi, K. Oshida, M. Terrones, T. Yanagisawa, S. Higaki, M.S. Dresselhaus, Structural characterization of cup-stacked type nanofibers with an entire hollow core, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1267-1269.
- [143] S.H. Yoon, S. Lim, Y. Song, Y. Ota, W.M. Qiao, A. Tanaka, I. Mochida, KOH activation of carbon nanofibers, *Carbon.* 42 (2004) 1723-1729.

- [144] S.H. Yoon, C.W. Park, H.J. Yang, Y. Korai, I. Mochida, R.T.K. Baker, N.M. Rodríguez, Novel carbon nanofibers of high graphitization as anodic materials for lithium ion secondary batteries, *Carbon*. 42 (2004) 21-32.
- [145] S. Ramakrishna, K. Fujihara, W.-E. Teo, T.-C. Lim, Z. Ma, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, Singapore, World Scientific, (2005).
- [146] D.H. Renecker, A.L. Yarine, H. Fong, S. Koombhongse, Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4531.
- [147] Y.M. Shin, M.M. Hohman, G.C. Martin, Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films, *Polymer*. 40 (1999) 7397-7407.
- [148] I.D. Norris, M.M. Shaker, F.K. Ko, A.G. MacDiarmid, Electrostatic fabrication of ultrafine conducting fibers: polyaniline/polyethylene oxide blends, *Synth. Met.* 114 (2000) 109-114.
- [149] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano. Lett.* 10 (2010) 751-758.
- [150] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matushita, K. Miyashita, M.S. Dresselhaus, Vapor grown carbon fibers (VGCFs): basic properties and battery application, *Carbon*. 39 (2001) 1287-1297.
- [151] R. Vajtai, *Springer Handbook of Nanomaterials*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (2013), part A, chapter 4, 115.
- [152] M. Endo, Y.A. Kim, M. Ezaka, K. Osada, T. Yanagisawa, T. Hayashi, M. Terrones, M.S. Dresselhaus, Selective and efficient impregnation of metal nanoparticles on cup-stacked-type nanofibers, *Nano. Lett.* 3 (2003) 723-726.
- [153] Y.K. Choi, Y. Gotoh, K.I. Sugimoto, S.M. Song, T. Yanagisawa, M. Endo, Processing and characterization of epoxy nanocomposites reinforced by cup-stacked carbon nanotubes, *Polymer*. 46 (2005) 11489-11498.
- [154] T. Yokozeiki, Y. Iwahori, S. Ishiwata, Matrix cracking behaviors in carbon fiber/epoxy laminates filled with cup-stacked carbon nanotubes (CSCNTs), *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 917-924.
- [155] T. Yokozeiki, Y. Iwahori, S. Ishiwata, K. Enomoto, Mechanical properties of CFRP laminates manufactured from unidirectional prepregs using CSCNT-dispersed epoxy, *Compos. A: Appl. Sci. Manuf.* 38 (2007) 2121-2130.
- [156] T. Yokozeiki, Y. Iwahori, M. Ishibashi, T. Yanagisawa, K. Imai, M. Arai, T. Takayashi, K. Enomoto, Fracture toughness improvement of CFRP laminates by dispersion of cup-stacked carbon nanotubes, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 2268-2273.
- [157] K. Saito, M. Ohtani, F. Fukuzumi, Electron-transfer reduction of cup-stacked carbon nanotubes affording cup-shaped carbons with controlled diameter and size, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 14216-14217.
- [158] T. Hasobe, H. Murata, P.V. Kamat, Photoelectrochemistry of stacked-cup carbon nanotube film: Tube-length dependence and charge transfer with excited porphyrin, *J. Phys. Chem. C*. 111 (2007) 16626-16634.
- [159] Y.A. Kim, T. Hayashi, M. Endo, Y. Kaburagi, T. Tsukada, J. Shan, K. Osato, S. Tsuruoka, Synthesis and structural characterization of thin multi-walled carbon nanotubes with a partially faceted cross section by a floating reactant method, *Carbon*. 43 (2005) 2243-2250.
- [160] C. Merino Sánchez, *Producción Industrial y Aplicaciones de Nanofibras de Carbono*, Grupo Antolín Ingeniería, S.A.

- [161] G.G. Tibbets, Carbon Filaments and Nanotubes: Common Origins, Different Applications?, Dordrecht, Ed. L.P. Biró, C.A. Bernardo, G.G. Tibbets, Ph. Lambin, NATO Science Series, Kluwer Academic Publishers, 372 (2001) 1-9.
- [162] S. Brauer, Emerging opportunities for carbon nanotubes, Ceramic Industry Online Exclusive, 2002.
- [163] H. Dai, Carbon nanotubes: opportunities and challenges, Surf. Sci. 500 (2002) 218-241.
- [164] G.D. Zhan, J.D. Kuntz, J. Wan, A.K. Mukherjee, Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites, Nat. Mater. 2 (2003) 38-42.
- [165] G.D. Zhan, J.D. Kuntz, J.E. Garay, A.K. Mukherjee, Electrical properties of nanoceramics reinforced with ropes of single-walled carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 1228-1230.
- [166] J. Wang, H.M. Kou, X.J. Liu, Y.B. Pan, J.K. Guo, Reinforcement of mullite matrix with multi-walled carbon nanotubes, Ceram. Int. 33 (2007) 719-722.
- [167] C. Balazsi, Z. Shen, Z. Konia, Z. Kasztovski, F. Weber, Z. Vertesy, Processing of carbon nanotube reinforced silicon nitride composites by spark plasma sintering, Compos. Sci. Technol. 65 (2005) 727-733.
- [168] C. Balazsi, K. Sedlackova, Z. Czigany, Structural characterization of Si₃N₄-carbon nanotubes interfaces by transmission electron microscopy, Compos. Sci. Technol. 68 (2008) 1596-1599.
- [169] J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, Fullerene pipes, Sci. 280 (1998) 1253-1256.
- [170] K. Esumi, M. Ishigami, A. Nakajima, K.S. Awada, H. Honda, Chemical treatment of carbon nanotubes, Carbon. 34 (1996) 279-281.
- [171] B. Kim, H. Park, W. Sigmund, Electrostatic interactions between shortened multiwalled carbon nanotubes and polyelectrolytes, Langmuir. 19 (2003) 2525-2527.
- [172] H. Hu, A. Yu, E. Kim, B. Zhao, M.E. Itkis, E. Bekyarova, Influence of the zeta potential on the dispersability and purification of single-walled carbon nanotubes, J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 11520-11524.
- [173] R. Poyato, A.L. Vasiliev, N.P. Padture, H. Tanaka, T. Nishimura, Aqueous colloidal processing of single-wall carbon nanotubes and their composites with ceramics, Nanotech. 17 (2006) 1770-1777.
- [174] J.P. Fan, D.Q. Zhao, M.S. Wu, Z.N. Xu, J. Song, Preparation and microstructure of multi-wall carbon nanotubes-toughened Al₂O₃ composite, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006) 750-753.
- [175] J. Sun, L. Gao, Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation, Carbon. 41 (2003) 1063-1068.
- [176] J.P. Fan, D.M. Zhuang, D.Q. Zhao, G. Zhang, M.S. Wu, Toughening and reinforcing alumina matrix composite with single-wall carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 121910.
- [177] J. Sun, L. Gao, W. Li, Colloidal processing of carbon nanotube/alumina composites, Chem. Mater. 14 (2002) 5169-5172.
- [178] J. Sun, L. Gao, W. Li, Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes, Ceram. Int. 31 (2005) 893-896.
- [179] M. Estili, A. Kawasaki, An approach to mass-producing individually alumina-decorated multi-walled carbon nanotubes with optimized and controlled compositions, Scr. Mater. 58 (2008) 906-909.
- [180] K. Balani, A. Agarwal, Wetting of carbon nanotubes by aluminum oxide, Nanotech. 19 (2008) 165701.

- [181] N. Garmendia, I. Santacruz, R. Moreno, I. Obieta, Slip casting of nanozirconia/MWCNT composites using a heterocoagulation process, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1939-1945.
- [182] C. Balazsi, B. Fenyi, N. Hegman, Z. Kover, F. Weber, Z. Vertesy, Development of CNT/Si₃N₄ composites with improved mechanical and electrical properties, *Compos. B.* 37 (2006) 418-424.
- [183] A.L. Vasiliev, R. Poyato, N.P. Padture, Single-wall carbon nanotubes at ceramic grain boundaries, *Scr. Mater.* 56 (2007) 461-463.
- [184] F. Inam, H. Yan, M.J. Reece, T. Peijs, Dimethylformamide: an effective dispersant for making ceramic-carbon nanotube composites, *Nanotech.* 19 (2008) 195710.
- [185] J. Tatami, T. Katashima, K. Komeya, T. Meguro, T. Wakihara, Electrically conductive CNT-dispersed silicon nitride ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2889-2893.
- [186] J.W. Ning, J.J. Zhang, Y.B. Pan, J.K. Guo, Fabrication and mechanical properties of SiO₂ matrix composites reinforced by carbon nanotube, *Mater. Sci. Eng. A.* 357 (2003) 392-396.
- [187] Q. Huang, L. Gao, Manufacture and electrical properties of multiwalled carbon nanotube / BaTiO₃ nanocomposite ceramics, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2536-2541.
- [188] F.M. Zhang, J. Sun, J. Shen, Effects of carbon nanotube incorporation on the grain growth and properties of WC/Co nanocomposites, *Mater. Sci. Forum.* 475 (2005) 989-992.
- [189] F. Ye, L. Liu, Y. Wang, Y. Zhou, B. Peng, Q. Meng, Preparation and mechanical properties of carbon nanotube reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic composites, *Scr. Mater.* 55 (2006) 911-914.
- [190] Y.F. Zhu, L. Shi, C. Zhang, X.Z. Yang, J. Liang, Preparation and properties of alumina composites modified by electric field-induced alignment of carbon nanotubes, *Appl. Phys. A.* 89 (2007) 761-767.
- [191] K.E. Thomson, D. Jiang, R.O. Ritchie, K. Mukherjee, A preservation study of carbon nanotubes in alumina-based nanocomposites via Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance, *Appl. Phys. A.* 89 (2007) 651-654.
- [192] H.T. Ham, Y.S. Choi, I.J. Chung, An explanation of dispersion states of single-walled carbon nanotubes in solvents and aqueous surfactant solutions using solubility parameters, *J. Colloid. Interface. Sci.* 286 (2005) 216-223.
- [193] Y. Zhang, Y.F. Shen, D.X. Han, Z.J. Wang, J.X. Song, L. Niu, Reinforcement of silica with single-walled carbon nanotubes through covalent functionalization, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 4592-4597.
- [194] L. Berguiga, J. Bellessa, F. Vocanson, E. Bernstein, J.C. Plenet, Carbon nanotube silica glass composites in thin films by the sol-gel technique, *Opt. Mater.* 28 (2006) 167-171.
- [195] B.T.T. Chu, G. Tobias, C.G. Salzman, B. Ballesteros, N. Grobert, R.I. Todd, M.L.H. Green, Fabrication of carbon-nanotube-reinforced glass-ceramics nanocomposites by ultrasonic in situ sol-gel processing, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 5344-5349.
- [196] G. Otieno, A.A. Koos, F. Dilon, A. Wallwork, N. Grobert, R.I. Todd, Processing and properties of aligned multi-walled carbon nanotube/aluminoborosilicate glass composite made by sol-gel processing, *Carbon.* 48 (2010) 2212-2217.
- [197] C.B. Mo, S.I. Cha, K.T. Kim, K.H. Lee, S.H. Hong, Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol-gel process, *Mater. Sci. Eng. A.* 395 (2004) 124-128.

- [198] K. Hernadi, E. Ljubovic, J.W. Seo, L. Forro, Synthesis of MWNT-based composite materials with inorganic coating, *Acta. Mater.* 51 (2003) 1447-1452.
- [199] J. Sun, M. Iwasa, L. Gao, Q.H. Zhang, Single-walled carbon nanotubes coated with titania nanoparticles, *Carbon.* 42 (2004) 895-899.
- [200] T. Seeger, P. Redlich, N. Grobert, M. Terrones, D.R.M. Walton, H.W. Kroto, M.R. Uhle, SiO(x)-coating of carbon nanotubes at room temperature, *Chem. Phys. Lett.* 339 (2001) 41-46.
- [201] L.C. Quin, CVD synthesis of carbon nanotubes, *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 457-459.
- [202] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, Low temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002) 229-234.
- [203] D. Hongjie, Carbon nanotubes: synthesis, integration and properties, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 1035-1044.
- [204] G. Che, B.B. Lakshmi, C.R. Martin, E.R. Fisher, Chemical vapor deposition based synthesis of carbon nanotubes and nanofibers using a template method, *Chem. Mater.* 10 (1998) 260-267.
- [205] I. Berlanga, R. Mas-Balleste, F. Zamora, J. González-Julian, M. Belmonte, Carbon nanotubes growth on silicon nitride substrates, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1479-1481.
- [206] V. López, L. Welte, M.A. Fernández, M. Moreno-Moreno, J. Gómez-Herrero, P.J. de Pablo, F. Zamora, Dependence of the single walled carbon nanotube length with growth temperature and catalyst density by chemical vapor deposition, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 9 (2009) 2830-2835.
- [207] Y. Morisada, Y. Miyamoto, Y. Takaura, K. Hirota, N. Tamari, Mechanical properties of SiC composites incorporating SiC-coated multi-walled carbon nanotubes, *Int. J. Ref. Met. Hard. Mater.* 25 (2007) 322-327.
- [208] A. Peigney, C. Laurent, O. Dumortier, A. Rousset, Carbon nanotubes Fe alumina nanocomposites. Part I: influence of the Fe content on the synthesis of powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1995-2004.
- [209] C. Laurent, A. Peigney, O. Dumortier, A. Rousset, Carbon nanotubes Fe alumina nanocomposites. Part II: Microstructure and mechanical properties of the hot-pressed composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 2005-2013.
- [210] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, A. Rousset, Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites, *Ceram. Int.* 26 (2000) 677-683.
- [211] S. Rul, F. Lefevre-schlick, E. Capria, C. Laurent, A. Peigney, Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites, *Acta. Mater.* 52 (2004) 1061-1067.
- [212] A. Peigney, E. Flahaut, C.H. Laurent, F. Chastel, A. Rousset, Aligned carbon nanotubes in ceramic-matrix nanocomposites prepared by high temperature extrusion, *Chem. Phys. Lett.* 352 (2002) 20-25.
- [213] A. Peigney, Composite materials: tougher ceramics with nanotubes, *Nat. Mater.* 2 (2003) 15-16.
- [214] E. Flahaut, A. Peigney, C. Laurent, A. Rousset, Synthesis of single-walled carbon nanotube-Co-MgO composite powders and extraction of the nanotubes, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 249-252.
- [215] A. Peigney, S. Rul, F. Lefevre-Schlick, C. Laurent, Densification during hot-pressing of carbon nanotube-metal-magnesium aluminate spinel nanocomposite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2183-2193.

- [216] Y. Celik, E. Suvaci, E. Flahaut, A. Weibel, A. Peigney, Application of homogeneously precipitated nanosized Fe-doped alumina powders to carbon nanotube growth, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 3732-3739.
- [217] A. Peigney, F. Legorreta García, C. Estournes, A. Weibel, C. Laurent, Toughening and hardening in double-walled carbon nanotube/nanostructured magnesia composites, *Carbon*. 48 (2010) 1952-1960.
- [218] H.B. Du, Y.L. Li, F.Q. Zhou, D. Su, F. Hou, One-step fabrication of ceramic and carbon nanotube (CNT) composites by in situ growth of CNTs, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 (2010) 1290-1296.
- [219] A.C. Dupuis, The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes: a review, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 929-961.
- [220] G.D. Zhan, J.D. Kuntz, H. Wang, C.M. Wang, A.K. Mukherjee, Anisotropic thermal properties of single-wall-carbon-nanotube-reinforced nanoceramics, *Philos. Mag. Lett.* 84 (2004) 419-423.
- [221] Z. Xia, L. Riester, W.A. Curtin, H. Li, B.W. Sheldon, J. Liang, B. Chang, J.M. Xu, Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites, *Acta. Mater.* 52 (2004) 931-944.
- [222] Z. Gu, Y. Yang, K. Li, X. Tao, G. Eres, J.Y. Howe, L. Zhang, X. Li, Z. Pan, Aligned carbon nanotube-reinforced silicon carbide composites produced by chemical vapor infiltration, *Carbon*. 49 (2011) 2475-2482.
- [223] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3001-3020.
- [224] 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, *Sci.* 306 (2004) 666-669.
- [225] A.K. Geim, Graphene: status and prospects, *Sci.* 324 (2009) 1530-1534.
- [226] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 [3] (2007) 183-191.
- [227] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, *Adv. Mater.* 20 (2010) 1-19.
- [228] A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson, Intrinsic ripples in graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 858-861.
- [229] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, S. Iijima, Direct evidence for atomic defects in graphene layers, *Nat.* 430 (2004) 870-873.
- [230] J.M. JánDusza, A. Duszová, L. Kvetková, M. Nosko, P. Kun, C. Balázs, Microstructure and fracture toughness of Si₃N₄+graphene platelet composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3389-3397.
- [231] C. Berger, Z. Song, X. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A.N. Marchenkov, E.H. Conrad, P.N. First, W.A. Heer, Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene, *Sci.* 312 (2006) 1191-1196.
- [232] J. Wintterlin, M.L. Bocquet, Graphene on metal surface, *Surf. Sci.* 603 (2009) 1841-1852.
- [233] T.A. Land, T. Michely, R.J. Behm, J.C. Hemminger, G. Comsa, STM investigation of single layer graphite structures produced on Pt (111) by hydrocarbon decomposition, *Surf. Sci.* 264 [3] (1992) 261-270.
- [234] M. Eizenberg, J.M. Blakely, Carbon monolayer phase condensation on Ni (111), *Surf. Sci.* 82 [1] (1979) 228-236.

- [235] K.S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S.Y. Lee, J.M. Kim, K.S. Kim, J.H. Ahn, P. Kim, J.Y. Choi, B.H. Hong, Largescale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes, *Nat.* 457 [7230] (2009) 706-710.
- [236] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer, Ultrahigh electron mobility in suspended graphene, *Solid. State. Commun.* 146 (2008) 351-355.
- [237] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jaszczak, A.K. Geim, Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 016602.
- [238] C. Lee, X.D. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Sci.* 321 (2008) 385-388.
- [239] A.A. Balandin, S. Ghosh, W.Z. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano. Lett.* 8 (2008) 902-907.
- [240] W. Cai, Y. Zhu, X. Li, R.D. Piner, R.S. Ruoff, Large area few-layer graphene/graphite films as transparent thin conducting electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 123115.
- [241] X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R.D. Piner, L. Colombo, R.S. Ruoff, Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes, *Nano. Lett.* 9 (2009) 4359-4363.
- [242] S. Park, R.S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nat. Nanotechnol.* 4 (2009) 217-224.
- [243] C. Schafhaeuti, On the combination of carbon with silicon and iron, and other metals, forming the different species of cast iron, steel, and malleable iron, *Phil. Mag.* 16 [104] (2009) 570-590.
- [244] B.C. Brodie, On the atomic weight of graphite, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 149 (1859) 249-259.
- [245] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *J. Am. Chem. Soc.* 80 [6] (1958) 1339.
- [246] A. Lerf, H. He, M. Forster, J. Klinowski, Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B.* 102 [23] (1998) 4477-4482.
- [247] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, *Chem. Phys. Lett.* 287 [1-2] (1998) 53-56.
- [248] C.H. Lui, L. Liu, K.F. Mak, G.W. Flynn, T.F. Heinz, Ultraflat graphene, *Nat.* 462 [7271] (2009) 339-341.
- [249] E. Stolyarova, K.T. Rim, S. Ryu, J. Maultzsch, P. Kim, L.E. Brus, T.F. Heinz, M.S. Hybertsen, G.W. Flynn, High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 104 [22] (2007) 9209-9212.
- [250] 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 [7] (2006) 8535-8539.
- [251] C. Knieke, A. Berger, M. Voigt, R.N.K. Taylor, J. Röhr, W. Peukert, Scalable production of graphene sheets by mechanical delamination, *Carbon.* 48 (2010) 3196-3204.
- [252] C. Balázs, F. Wéber, P. Arató, B. Fényi, N. Hegman, Z. Kónya, I. Kiricsi, Z. Vértésy, L.P. Biró, Development of CNT-silicon nitrides with improved mechanical and electrical properties, *Adv. Sci. Technol.* 45 (2006) 1723-1728.

- [253] B. Milsom, G. Viola, Z. Gao, F. Inam, T. Peijs, M.J. Reece, The effect of carbon nanotubes on the sintering behaviour of zirconia, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 4149-4156.
- [254] S. Guo, R. Sivakumar, H. Kitazawa, Y. Kagawa, Electrical properties of silica-based nanocomposites with multiwall carbon nanotubes, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1667-1670.
- [255] K. Wang, Y.F. Wang, Z.J. Fan, J. Yan, T. Wei, Preparation of composites by spark plasma sintering, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 315-318.
- [256] L.S. Walker, V.R. Marotto, M.A. Rafiee, N. Koratkar, E.L. Corral, Toughening in graphene ceramic composites, *A.C.S. Nano.* 5 (2011) 3182-3190.
- [257] I. Ahmad, B. Yazdani, Y. Zhu, Recent Advances on Carbon Nanotubes and Graphene Reinforced Ceramics Nanocomposites, *Nanomater.* 5 (2015) 90-114.
- [258] M.E. Kassner, *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys*, Oxford, UK, Elsevier (2009).
- [259] J.P. Poirier, *Creep of crystals*, Cambridge, Cambridge University Press (1985).
- [260] C.E. Pearson, The viscous properties of extruded eutectic alloys of lead-tin and bismuth-tin, *J. Inst. Metals.* 54 (1934) 111-124.
- [261] K.S. Arghavan, Superplasticity, *Bull. Mater. Sci.* 6 (1984) 689-698.
- [262] M.F. Ashby, R.A. Verrall, Diffusion-accommodated flow and superplasticity, *Acta Metall.* 21 (1973) 149-163.
- [263] A. Ball, M.M. Hutchinson, Superplasticity in the aluminum-zinc eutectoid, *Metal. Sci. J.* 3 (1969) 1-6.
- [264] R.C. Gifkins, Grain-boundary sliding and its accommodation creep and superplasticity, *Metall. Trans. A.* 7 (1976) 1225-1232.
- [265] E. Arzt, M.F. Ashby, R.A. Verrall, Interface controlled diffusional creep, *Acta Metall.* 31 (1983) 1977-1989.
- [266] D. Gómez-García, E. Zapata-Solvas, A. Domínguez-Rodríguez, L.P. Kubin, Diffusion-driven superplasticity in ceramics: Modeling and comparison with available data, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 214107.1-214107.8.
- [267] T.H. Courtney, *Mechanical Behavior of Materials*, U.S., Waveland Press Inc, (2005).
- [268] G.R. Love, Dislocation pipe diffusion, *Acta Metall.* 12 (1964) 731-737.
- [269] J. Weertman, Steady state creep through dislocation climb, *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 362-364.
- [270] J. Weertman, Steady-state creep of crystal, *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 1185-1189.
- [271] S.Y. Hu, J. Choi, Y.L. Li, L.Q. Chen, Dynamic drag of solute atmosphere on moving edge dislocations-Phase-field simulation, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 229-236.
- [272] P.M.A.S. Argon, *Mechanical properties of single-phase crystalline media: deformation in the presence of diffusion*, *Physical Metallurgy*, fourth edition, Elsevier Science 22 (1996) 1958-2007.

Capítulo 3. Procedimiento experimental

3.1. Materiales de partida

En la primera parte del presente estudio se ha empleado polvo comercial de α - Al_2O_3 (Celarox, Conclea HPA05, USA) con un tamaño medio de partícula de $0.35 \mu\text{m}$ y una superficie específica de $9.5 \text{ m}^2/\text{g}$. En la segunda parte de esta tesis se utilizó polvo comercial de zircona tetragonal estabilizado con 3 % mol con Y_2O_3 (TZ-3YSE, Tosoh, Japón) con un tamaño medio de partícula de 90 nm y una superficie específica de $6.7 \text{ m}^2/\text{g}$. En la tabla 3.1. se resumen algunas características de este polvo.

Tabla 3.1. Características principales del polvo comercial de ZrO_2 empleado.

ZrO_2	(> 99.9) wt.%
Y_2O_3	(5.15 ± 0.20) wt.%
Al_2O_3	(0.25 ± 0.10) wt.%
SiO_2	(≤ 0.02) wt.%
Fe_2O_3	(≤ 0.01) wt.%
Na_2O	(≤ 0.04) wt.%
Pérdidas por ignición ($1000 \text{ }^\circ\text{C}$)	(≤ 1.2) wt.%

Se emplearon como fases secundarias tanto para la alúmina como para la zircona, polvo de nanofibras de carbono (CNF) por un lado y por otro lado polvo de óxido de grafeno (GO). El óxido de grafeno (NanoInnova Technologies, Spain) tiene un espesor entre $(1-4) \mu\text{m}$, una longitud de $(0.7-1.2) \text{ nm}$ y una superficie específica de $103 \text{ m}^2/\text{g}$. Las nanofibras de carbono (GANF-Grupo Antolín, Burgos, España) poseen un diámetro entre $(20-80) \text{ nm}$, una longitud de más de $30 \mu\text{m}$ y una superficie específica de $(150-200) \text{ m}^2/\text{g}$.

Los espectros Raman del polvo de óxido de grafeno y del polvo de nanofibras de carbono empleados se exponen y se explican en las secciones 4.2.1. y 5.2.1.

Se sinterizaron, caracterizaron y se estudiaron las propiedades mecánicas de dos grupos de composites. El primer grupo estaba formado por los composites de alúmina: alúmina pura (A), alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF). El segundo grupo estaba formado por los composites de zircona: zircona pura (Z), zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF).

3.2. Procesado de los polvos de partida

Con el fin de obtener unas dispersiones homogéneas y uniformes sin las formaciones de aglomerados de las fases secundarias (óxido de grafeno y nanofibras de carbono) en las matrices de alúmina y de zircona, se empleó el procesado coloidal con condiciones optimizadas. El procedimiento ha sido similar al utilizado por A. Rincón et al. [1].

Las suspensiones fueron dispersadas usando como defloculante un polielectrolito a base de ácido poliacrílico, PAA (Duramax D-3005; Rohm & Haas, Dow Chemical, Midland, MI) con un contenido activo de materia de 35 % y un peso molecular de 2400.

Como ya se ha comentado, las suspensiones concentradas con y sin dispersoides de carbono fueron preparadas por procesado coloidal. En el caso de la suspensión de alúmina (A) cabe destacar que fue previamente dispersada y estudiada como referencia, ya que se ha probado que una precisa dispersión optimizada proporciona un material más homogéneo en términos de tamaño de partícula que los polvos comerciales [2]. Una vez hecho esto, se optimizó su comportamiento reológico, los parámetros de dispersión de las suspensiones con nanodispersoides de carbono, es decir, alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF) y alúmina-óxido de grafeno (A-GO). Los nanodispersoides de carbono fueron siempre añadidos en una concentración de 2 vol.% referido a los polvos en seco y, debido a su fuerte influencia en la reología, las mezclas fueron preparadas con bajas cargas sólidas (45 vol.% en el caso de la suspensión de A-CNF y 40 vol.% para la suspensión de A-GO).

La suspensión de alúmina (A) fue preparada con una carga sólida de 53 vol.%, añadiendo primero el defloculante con una concentración de 0.8 wt.% referido al polvo cerámico seco. El comportamiento reológico fue optimizado aplicando ultrasonidos en periodos consecutivos de 1 min usando una sonda de ultrasonidos (UP400S, Dr. Hielscher GmbH, Alemania) en el modo pulso (0.5 ciclos).

Para preparar la suspensión de A-CNF, las nanofibras de carbono fueron dispersadas con la adición de 1 wt.% (con respecto al peso del polvo seco de CNF) de Hypermer KD7 como defloculante y empleando 4 min de ultrasonidos en el modo pulso (0.5 ciclos), y la mezcla fue mantenida bajo agitación mecánica durante 15 min para permitir que el defloculante fuera adsorbido por las superficies de las partículas. Después, la cantidad relativa de PAA necesaria para dispersar los polvos cerámicos fue añadida (0.8 wt.% de PAA respecto a la alúmina), y después los polvos cerámicos fueron añadidos y la mezcla fue mantenida bajo agitación mecánica durante 30 min antes de la caracterización reológica.

La suspensión de A-GO fue preparada de forma similar, es decir, el óxido de grafeno fue dispersado antes de la adición del polvo cerámico porque, siendo la fase minoritaria, se distribuye más homogéneamente dentro del volumen de la suspensión. Para conseguir esto, la cantidad requerida de GO fue añadida al agua y dispersada aplicando ultrasonidos durante 2 min. Una vez dispersada la mezcla, el pH fue bastante ácido (pH ~ 4), así que una base fuerte (hidróxido de tetrametilamonio, TMAH, Aldrich-Chemie, Alemania), suministrada como una disolución acuosa de un 25 wt.%, fue añadida a la suspensión con el fin de obtener el valor deseado de pH (9.0 ± 0.1) ya que este valor ayuda a la dispersión de la matriz del polvo cerámico y tanto el polvo como el GO tienen cargas superficiales negativas. El polvo cerámico y el defloculante fueron añadidos después de la dispersión del GO de la misma manera que en la suspensión previa.

En el caso del procesado de los polvos con zircona tetragonal cabe destacar que previamente se estudió la estabilidad coloidal del polvo de zircona midiendo para ello el potencial zeta de suspensiones diluidas (10^{-1} g l^{-1}) preparadas en agua desionizada en función del contenido de defloculante, empleando una sal de amonio de ácido poliacrílico (PAA, Duramax D3005, Rohm & Haas, USA) como defloculante. Para la dispersión de las CNFs en agua se empleó un copolímero de ácido poliacrílico con polietilenglicol (Hypermer KD7, Uniquema, UK). El óxido de grafeno se dispersó bien en agua sin la necesidad de la adición de ningún defloculante [1].

Las medidas del potencial zeta fueron desarrolladas por velocimetría Doppler con láser (Zetasizer NanoZS, Malvern, UK). Una disolución de KCl con una concentración de 10^{-2} M fue empleada como electrolito inerte para mantener la fuerza iónica. Las suspensiones para las mediciones del potencial zeta fueron preparadas por agitación mecánica durante 20 minutos seguidos de 1 minuto de aplicación de ultrasonidos (Dr. Hielscher, UP400S, Alemania). El pH fue mantenido a (9-10), que es el pH natural de las suspensiones de zircona, mientras que en el caso de las CNFs el pH fue alcanzado por la adición de hidróxido de tetrametilamonio (TMAH, Aldrich-Chemie, Alemania), suministrada como una disolución acuosa de un 25 wt.%.

Las suspensiones concentradas de zircona con GO y con CNFs fueron preparadas empleando cargas sólidas de 35 vol.% usando contenidos óptimos de defloculante y diferentes tiempos de ultrasonidos. Las suspensiones fueron preparadas dispersando primero las CNFs o el GO en agua con 2 minutos de ultrasonidos. En un segundo paso, la zircona fue añadida y se aplicaron ultrasonidos durante diferentes tiempos con el fin de determinar el tiempo óptimo de aplicación de ultrasonidos.

El comportamiento reológico de todas las suspensiones fue determinado usando un reómetro rotacional (MARS, Termo Haake RS50; Karlsruhe, Alemania) operando bajo unas revoluciones controladas e incrementándolas de 0 a 1000 s^{-1} en 5 min, manteniéndolas a 1000 s^{-1} durante 1 min y bajándolas de 1000 a 0 en 5 min. Las medidas fueron ejecutadas a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando un cono doble y un sistema de placa de medida.

Cuando la dispersión de los polvos en la suspensión fue optimizada es cuando liofilizamos, de este modo conseguimos una distribución homogénea y sin aglomerados de los componentes, que al final tiene propiedades mejores que con otros métodos descritos de molienda (rompen las plaquetas de grafeno) y posterior secado (se forman aglomerados que permanecen en el material final y empobrecen los resultados).

Las suspensiones ya preparadas fueron liofilizadas en una cámara rotatoria usando como refrigerante nitrógeno líquido ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$). Las suspensiones liofilizadas fueron introducidas en una secadora de hielo (CRYODOS-50, Telstar, España) durante 24 horas. La temperatura del condensador fue de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, y las condiciones de la cámara de almacenamiento fueron $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0.050 mbar [1].

Al final de este proceso se obtuvieron tres tipos de polvos ya listos para la etapa de consolidación por SPS: 98 vol.% Al_2O_3 -2 vol.% GO, 98 vol.% Al_2O_3 -2 vol.% CNF, 100 vol.% Al_2O_3 . Denominados A-GO, A-CNF y A, respectivamente.

En el caso del polvo de zircona tetragonal estabilizada con itria al final se obtuvieron tres tipos de polvos ya listos para la etapa de consolidación por SPS: 98 vol.% ZrO_2 -2 vol.% GO, 98 vol.% ZrO_2 -2 vol.% CNF, 100 vol.% ZrO_2 . Denominados Z-GO, Z-CNF y Z, respectivamente.

La elección de este porcentaje para las fases secundarias añadidas no es caprichosa, tiene varias razones. Uno de los motivos viene dado porque según se ha visto en los antecedentes del tema (apartados 4.2.2.1., 4.2.3.1., 5.2.2.1. y 5.2.3.1.) para valores cercanos a este porcentaje se consiguen mejores propiedades mecánicas en los composites finales. Un simple cálculo muestra que la concentración crítica en volumen para cubrir todas las fronteras de granos con grafeno está dado por:

$$\left(1 + \frac{\rho d \sigma}{6}\right)^{-1} \quad (3.1.)$$

con ρ , σ , d siendo la densidad del grafeno, su superficie específica y el tamaño de grano medio de la alúmina respectivamente. Asumiendo que la densidad del grafeno es $2.10 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ [3], la superficie específica es $103 \text{ m}^2/\text{g}$ (apartado 3.1.) y $d \approx 500 \text{ nm}$ (ver el capítulo 4 referente a los resultados obtenidos para la alúmina), la proporción óptima para cubrir todas las fronteras de grano con grafeno sería aproximadamente 0.5 vol.% de grafeno frente a 99.5 vol.% de alúmina. Asumiendo una densidad similar para las nanofibras de carbono, se obtiene una proporción similar. Sin embargo, en el caso de las nanofibras, la razón de aspecto de las nanofibras y su topología alrededor de los granos no pueden permitir conseguir una superposición completa en las fronteras de grano. Con el propósito de fabricar un composite con óptimas propiedades mecánicas, se eligió una proporción cercana a la teórica: 2 vol.% de grafeno. En el caso de la zircona tenemos un valor similar para la proporción óptima tanto de grafeno como de nanofibras de carbono. Esto es consistente con lo logrado por Maensiri et al. [4], en este estudio se fabricaron por prensado en caliente composites de alúmina reforzados con nanofibras de carbono a $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ reportando un tamaño de grano medio de $\sim 1 \mu\text{m}$. La tenacidad a la fractura mejoró un $\sim 13 \%$ en el caso de 2.5 vol.% CNF- Al_2O_3 composites, aunque la dureza disminuyó ligeramente hasta 16.2 GPa (con respecto a la dureza de la alúmina pura igual a 19.1 GPa).

3.3. Sinterización por chispa de plasma (SPS)

Los diferentes tipos de polvos fueron consolidados por chispa de plasma (Spark Plasma Sintering / SPS) bajo vacío en un dispositivo SPS (Dr. Sinter Lab Inc., Modelo 515S, Kanagawa, Japón, pulso de corriente en DC, con alta intensidad, entre (0-1500) A y a 20 V). La unidad empleada consistió en una cámara para introducir la muestra con una prensa hidráulica, espaciadores de grafito, moldes y pistones de grafito (Fig. 3.1.), unidad de potencia, circuito refrigerado a base de agua, módulo de control, y una unidad con un ordenador para la adquisición de datos (Fig. 3.2.). Los datos adquiridos durante el proceso de sinterización por SPS incluyeron el tiempo, la temperatura, la corriente, el voltaje, el desplazamiento (medido con un dilatómetro) y la presión. Se emplearon moldes de grafito de 15 mm y 20 mm de diámetro para los composites de alúmina y los composites de zircona, respectivamente. Las muestras resultantes tuvieron los diámetros mencionados y un grosor de 3 mm aproximadamente. En todos los casos una vez vertido el polvo en los moldes de grafito, se introdujo un pistón en la parte superior y otro en la parte inferior y entre el molde y los pistones se colocó papel de grafito con el fin de facilitar la posterior extracción de la muestra y de asegurar el contacto eléctrico, mecánico y térmico en todo momento. Una vez realizada esta operación el conjunto fue rodeado con una camisa de grafito de 1 cm de espesor con el fin de evitar en la medida de lo posible las pérdidas de calor. Todos los polvos fueron sinterizados por chispa de plasma (spark plasma sintering) en un vacío dinámico entre (4 - 6) Pa, con una temperatura máxima de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ en todos los casos (medida por un pirómetro óptico enfocado en el molde desde $600 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta la temperatura final de sinterización), con un tiempo de estabilización a esta temperatura de 5 min, una rampa de calentamiento hasta la temperatura máxima de $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, una rampa de bajada de (50-100) $^\circ\text{C}/\text{min}$ y una presión uniaxial aplicada durante todo el proceso de 75 MPa. La temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ fue alcanzada por medio de un programa de precalentamiento. Las condiciones de

sinterización de todos los experimentos de SPS llevados a cabo por los distintos autores para los composites de alúmina se detallan en los apartados 4.2.2.1. y 4.2.3.1., y en el caso de la zircona en los apartados 5.2.2.1. y 5.2.3.1.

La potencia eléctrica aplicada es proporcionada por el SPS en pulsos rápidos, con 3.3 ms de duración. El voltaje aplicado en DC está en el rango de (0-10) V, mientras que la corriente puede ser tan elevada como 2000 A en el dispositivo SPS empleado. Los pulsos son proporcionados en grupos de hasta 99 pulsos consecutivos, seguidos de (1-9) pulsos ausentes. La secuencia representa el patrón de pulso. En el presente estudio se empleó en todos los casos un patrón de pulso de 12:2 (12 pulsos activos y 2 ausentes).

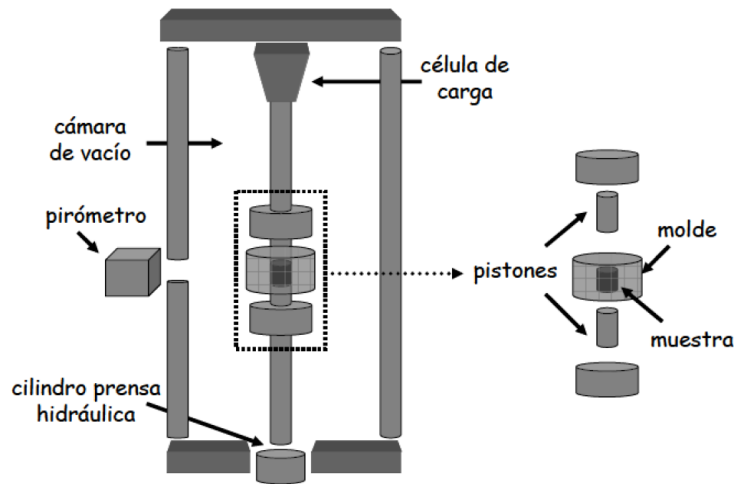


Fig. 3.1. Esquema de un dispositivo SPS.



Fig. 3.2. Máquina de sinterización por chispa de plasma (SPS).

3.4. Caracterización de las muestras sinterizadas por chispa de plasma (SPS)

3.4.1. Medida de la densidad

La densidad de las muestras sinterizadas fue medida por la técnica del desplazamiento de agua destilada (método de Arquímedes). Según el Principio de Arquímedes, un cuerpo sólido sumergido en un fluido experimenta una pérdida aparente de su propio peso equivalente al peso del fluido que ha desalojado. Esto hace posible determinar el valor desconocido. Con este propósito, cada una de las muestras fue primero pesada en seco y en aire, y entonces fue sumergida. Y a partir de las dos medidas de pesos (realizadas en gramos), se calculó la densidad ρ por medio de la ecuación 3.2.:

$$\rho = \frac{p_a}{p_s} \rho_0 \quad (3.2.)$$

donde ρ (g/cm^3) es la densidad de las muestras sinterizadas, ρ_0 es la densidad del agua destilada a la temperatura ambiente a la que se esté realizando la medida (viene recogida en tablas), p_a (g) es el peso en seco de las muestras (en aire) y p_s (g) es el peso sumergido en agua destilada. Una vez se ha realizado el cálculo de la densidad ρ se ha procedido a calcular en todos los casos la densidad relativa ρ_r (%) expresada según la ecuación 3.3.:

$$\rho_r(\%) = \frac{\rho}{\rho_{100\% \text{ densa}}} \cdot 100 \quad (3.3.)$$

donde ρ (g/cm^3) es la densidad de las muestras sinterizadas calculada anteriormente, $\rho_{100\% \text{ densa}}$ (g/cm^3) es la densidad de las muestras si fueran completamente densas, es decir, si tuvieran porosidad nula. Los valores de las densidades de los materiales con los que se han trabajado están recogidos en las secciones 2.1.2.1., 2.2.2.1., 2.3.2. y 2.4.2. para la alúmina, zircona, nanofibras de carbono y grafeno/óxido de grafeno, respectivamente. Para calcular la densidad teórica de los distintos composites se ha utilizado la conocida regla de las mezclas.

3.4.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en el estudio de la dispersión de la radiación electromagnética en un rango cercano al de la luz visible. Una pequeña fracción de esta luz interacciona con los fonones de la estructura cristalina de las moléculas de la superficie, provocando un aumento o pérdida en la energía de los fotones y causando por lo tanto transiciones energéticas. Analizando estas variaciones en la energía de la luz, podemos obtener información sobre la energía vibracional y rotacional de los modos vibracionales de los átomos de la estructura cristalina. A partir de la información de los modos vibracionales, podemos obtener información acerca de los enlaces que forman la red atómica. Con esta técnica se pueden determinar también cambios en los enlaces químicos de la composición individual. Al interactuar con la muestra la dispersión puede ser elástica o inelástica. En el primer caso tenemos que la frecuencia de la luz dispersada es igual a la de la luz incidente. Esto se conoce como dispersión Rayleigh y se debe a las impurezas estáticas de la muestra. Por otro lado, si las frecuencias difieren, tendremos dispersión inelástica o dispersión Raman. Las energías

en este tipo de estudios suelen estar en el orden del infrarrojo. Debido a esto, los fotones incidentes no tienen suficiente energía para provocar transiciones electrónicas. En cambio, los fotones se encargan de excitar los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas. Así, con la espectroscopía Raman obtendremos información sobre los modos y tipos de vibraciones, que serán característicos de cada material y nos permitirán identificarlo. La intensidad de la luz dispersada dependerá de diversos factores, entre ellos [5]:

- El tamaño de la partícula o molécula iluminada.
- La posición de observación ya que la intensidad dispersada dependerá del ángulo con respecto al haz incidente.
- La frecuencia de la luz incidente.
- La intensidad de la luz incidente.

Dentro de la dispersión Raman podemos encontrar dos tipos dependiendo del estado excitado inicial de la molécula:

1. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula. Después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente. El fotón se dispersa con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman-Stokes.
2. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón. Después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido menor al que tenía inicialmente. El fotón se dispersa con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

En la Fig. 3.3 se muestran las dispersiones Rayleigh y Raman, tanto Stokes como anti-Stokes, junto con otros tipos de interacción luz-materia [6].

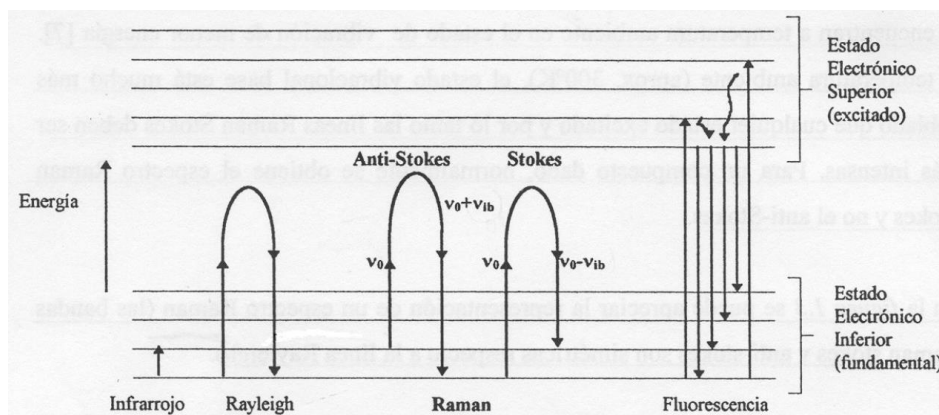


Fig. 3.3. Diagrama energético para diferentes interacciones entre luz y materia [6].

A temperatura ambiente, la ley de distribución de energías de Maxwell nos dice que la inmensa mayoría de las moléculas estarán en los estados vibracionales de menor energía. Este hecho es la causa de que la dispersión Raman-Stokes se produzca con más frecuencia y, por lo tanto, sea más intensa. También es importante destacar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia incidente, ν_0 , es independiente de esta última. De hecho, suele tomarse como abscisa usando la banda

Rayleigh como origen de coordenadas. El número de ondas que veremos en este eje obedecerá la expresión:

$$\nu = \frac{\nu - \nu_0}{c} \quad (3.4.)$$

A continuación se hará un breve repaso de las características estudiadas por diversos autores de los espectros Raman de los materiales con los que se ha trabajado y de materiales similares: α -Al₂O₃, t-ZrO₂, nanotubos/nanofibras de carbono, grafeno/óxido de grafeno, grafito/óxido de grafito, carbono amorfo, diamante.

El espectro Raman de la α -Al₂O₃ pura posee picos bien definidos y situados en las posiciones 378 cm⁻¹, 416 cm⁻¹, 429 cm⁻¹, 576 cm⁻¹, 644 cm⁻¹ y 750 cm⁻¹ [7]. En la Fig. 3.4. se pueden apreciar los picos mencionados.

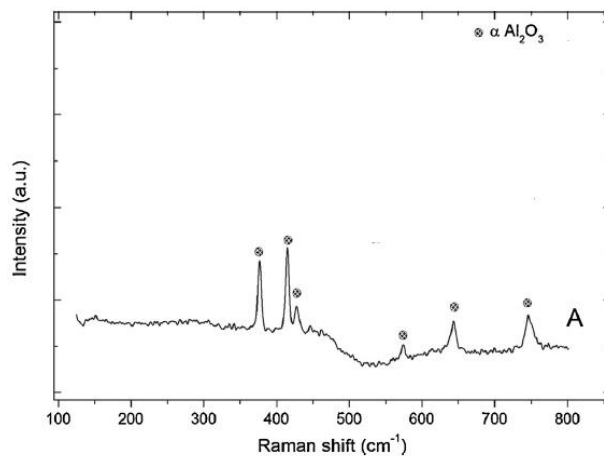


Fig. 3.4. Espectro Raman de la α -Al₂O₃ [8].

El espectro Raman de la t-ZrO₂ pura posee picos bien definidos y situados en las posiciones 149 cm⁻¹, 269 cm⁻¹, 319 cm⁻¹, 461 cm⁻¹, 602 cm⁻¹ y 648 cm⁻¹ [9]. En la Fig. 3.5. se pueden apreciar los picos mencionados.

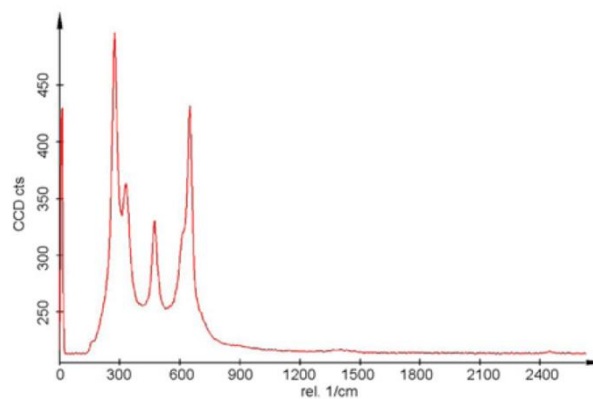


Fig. 3.5. Espectro Raman de la t-ZrO₂ [10].

Pasamos a exponer los espectros Raman de los materiales de carbono con los que se ha trabajado y de algunos similares para que sirva de comparación. La espectroscopía Raman ha sido empleada para caracterizar al grafeno y se han publicado diversos artículos de revisión discutiendo el espectro de fonones ópticos y el espectro

Raman del grafeno [11-14]. El espectro Raman del grafeno incluye el pico G localizado a $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ y el pico 2D localizado a $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$, causado por la vibración óptica en el plano y los fonones del borde de la zona de segundo orden, respectivamente. El pico D, localizado a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ debido a los fonones del borde de la zona de primer orden, está ausente en el grafeno libre de defectos, pero existe en el grafeno con defectos en la red. Se propuso que la técnica Raman podría ser empleada para distinguir la “calidad” del grafeno y para determinar el número de capas del grafeno n -capa (con n hasta 5) por la forma, anchura, y posición del pico 2D [15]. Como se muestra en la Fig. 3.6., hay un desplazamiento del pico 2D a números de ondas más elevados y se torna más ancho al incrementar el número de capas hasta llegar al grafito.

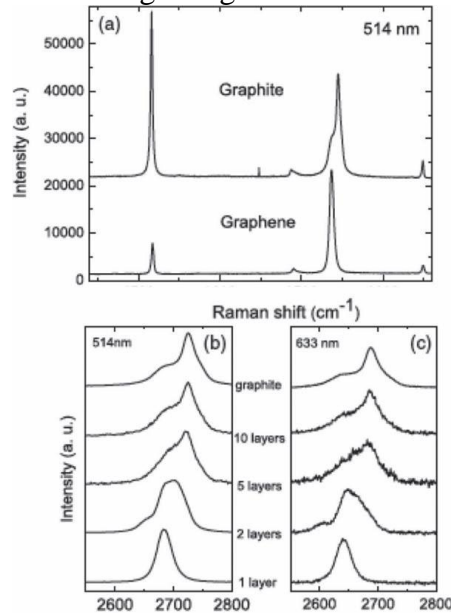


Fig. 3.6. (a) Comparación del espectro Raman obtenido a 514 nm del grafito y del grafeno. Están escalados para que tengan una altura similar los picos 2D a 2700 cm^{-1} , (b) Evolución del espectro a 514 nm con el número de capas, (c) Evolución del espectro Raman a 633 nm con el número de capas [15].

El desplazamiento y la división de los modos Raman puede ser usado para analizar la deformación mecánica en el grafeno. Por ejemplo, el espectro Raman del grafeno epitaxial crecido en SiC muestra un significativo “endurecimiento” de fonones (desplazamiento al azul de los picos G y 2D), principalmente debido a la deformación por compresión que ocurre cuando la muestra es enfriada después del crecimiento [16,17]. Se ha afirmado que los sustratos juegan un papel insignificante en el espectro Raman escindido micromecánicamente y transferido a ellos, indicando las interacciones débiles entre el grafeno transferido y los sustratos [18]. La frecuencia de los picos G y 2D puede ser también ligeramente modificada por dopaje de carga a través de cambios en los acoplamiento electrón-fonón [19,20]. Las señales del espectro Raman del grafeno epitaxial crecido en SiC, especialmente la anchura del pico 2D, han sido correlacionadas con la movilidad de los portadores de carga en el grafeno [21]. La relación de intensidad entre el pico D y G ha sido usada como una medida del desorden en el grafeno, como surgimiento de ondulaciones, bordes, impurezas cargadas, presencia de dominios en los bordes, y otros [11]. Para los bordes, la intensidad del pico D depende de la estructura del borde; es débil con un borde en forma de zigzag y es más alta con un borde con forma de silla de montar [22,23].

El espectro Raman del óxido de grafeno (GO) está caracterizado por la presencia del pico D en la posición $\sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ y por el pico G en la posición $\sim 1595 \text{ cm}^{-1}$ [14,25] tal y como aparece en la Fig. 3.7. En el caso del óxido de grafeno reducido

(RGO) se puede ver en la Fig. 3.11. c) que aparecen dos bandas más de menor intensidad a $\sim 2714 \text{ cm}^{-1}$ y $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$ que pueden ser asignadas como banda 2D y banda D+G, [14,25] respectivamente. Cuando el óxido de grafeno (GO) se reduce a óxido de grafeno reducido (RGO) pasa de tener dos bandas (D y G) a otra más, la 2D y también se produce un claro estrechamiento en estas bandas [26]. Durante este proceso de reducción también hay un incremento del valor final de I_D/I_G respecto al valor inicial del óxido de grafeno lo que también indica la eliminación de algunos grupos funcionales como carbonilos, carboxilos [27-29].

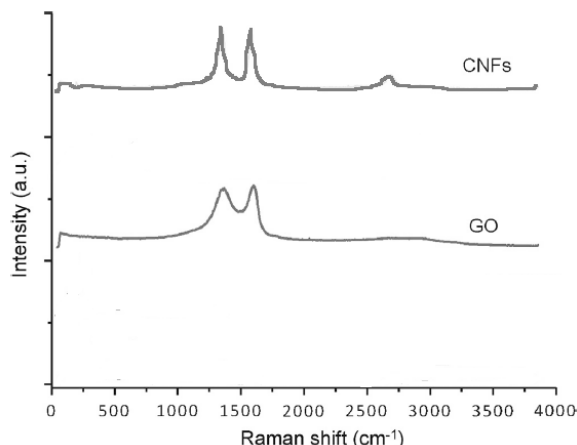


Fig. 3.7. Espectro Raman de las nanofibras de carbono (CNFs) y del óxido de grafeno (GO) [24].

En la Fig. 3.7. se muestra también el espectro Raman de las nanofibras de carbono (CNFs). Se puede apreciar el pico D a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ relacionado con los átomos del borde de las CNFs [30]. La banda G, común a todas las formas de carbono con hibridación sp^2 , aparece a $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$. La banda 2D aparece a $\sim 2690 \text{ cm}^{-1}$ [31]. A altas temperaturas (durante la sinterización por SPS) hay un incremento del cociente I_D/I_G y un incremento significativo en la intensidad de la banda 2D y un estrechamiento de todas las bandas como resultado de un incremento en la cristalinidad y la reducción de defectos [32]. Cabe mencionar que el espectro Raman de los CNTs es muy similar a la de las CNFs.

En la Fig. 3.8. se pueden comparar los espectros Raman obtenidos por diferentes autores del grafito, del grafeno y del óxido de grafeno [33].

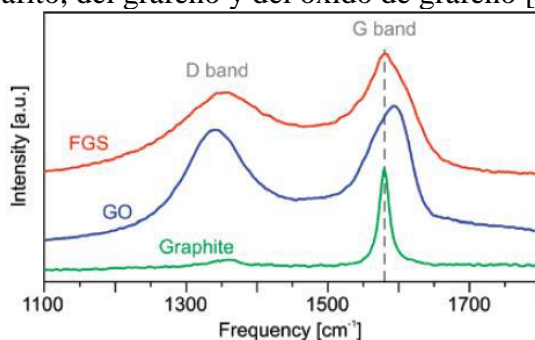


Fig. 3.8. Espectros Raman obtenidos durante el proceso de obtención de óxido de grafeno. De abajo a arriba: grafito, óxido de grafeno y monocapas de grafeno funcionalizadas [33].

Se ha estudiado que la relación de intensidades I_D/I_G podría estar relacionada con la relación del número de átomos de carbono con hibridación sp^3/sp^2 , siendo los átomos con hibridación sp^2 los formadores de materiales grafiticos, por lo que a mayor relación entre estas intensidades, habría una mayor concentración de óxido de grafeno reducido [34]. En la Fig. 3.9. se muestran la densidad de estados de los fonones de una

monocapa de grafeno, cuyos enlaces son mayoritariamente sp^2 , y del diamante, estructura en la que la mayoría de los enlaces son sp^3 . Se observa que la relación anteriormente descrita se cumple.

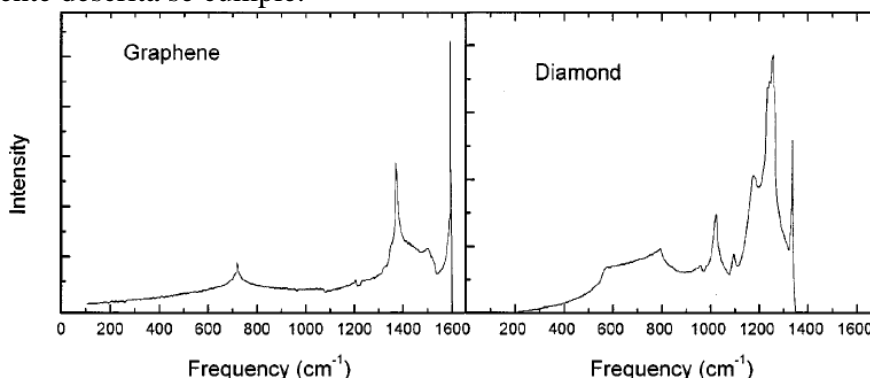


Fig. 3.9. Densidad de estados de fonones de una monocapa de grafeno y del diamante [34].

La trayectoria de amorfización del carbono que va del grafito al diamante (ta-C) consistente en tres estados, se representa en la Fig. 3.10. La primera transición va de del grafito al grafito nanocrystalino (nc-G), la segunda va de este último al carbono amorfo (a-C) y ya la última llega hasta el diamante (ta-C). Se puede observar que tanto la posición del pico G como el cociente I_D/I_G dependen de la estructura cristalina en cuestión ya que el porcentaje de átomos con hibridación sp^3 cambia [34].

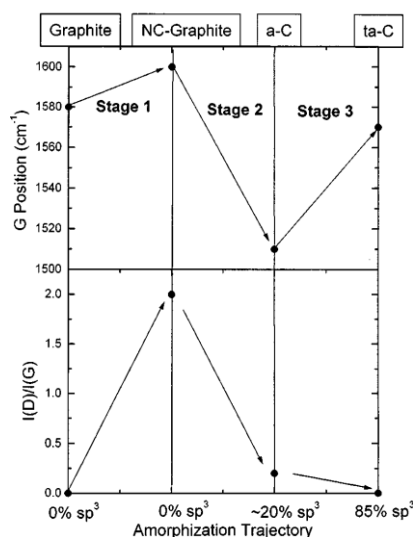


Fig. 3.10. Trayectoria de amorfización, en la que se muestra esquemáticamente la variación de la posición del pico G y del cociente I_D/I_G [34].

En la Fig. 3.11. a) se puede observar el espectro Raman del grafito prístino, en este espectro el pico G está situado a 1582 cm^{-1} y está relacionado con la vibración de los átomos de carbono con enlaces sp^2 . El pico D está ubicado a 1352 cm^{-1} y está asociado con las vibraciones de los átomos de carbono con enlaces colgantes en las terminaciones de los planos del grafito desordenado. El espectro Raman sugiere que la introducción de grupos funcionales que contienen oxígeno resulta en el cambio de hibridación de los átomos de carbono oxidados del plano sp^2 al tetraédrico sp^3 . La banda de segundo orden (2D) se puede observar alrededor de 2700 cm^{-1} . Después de la exfoliación, el modo D adquiere más intensidad y anchura debido al mayor nivel de desorden de las capas de grafeno y al incremento de los defectos durante el proceso de oxidación. La banda G desplazada a 1591 cm^{-1} es bien consistente con el resultado previo del GO exfoliado [36]. Además, en comparación con el grafito puro, el cociente

entre las intensidades (I_D/I_G) en las muestras de GO es claramente mayor, indicando la formación de carbono sp^3 por funcionalización. Este fenómeno puede ser también atribuido a la disminución significativa del tamaño de los dominios sp^2 en el plano debido a la oxidación y la exfoliación ultrasónica, y a la estructura cristalina gráfrica parcialmente desordenada de las nanohojas de grafeno. Después de la reducción con hidracina, en comparación con el grafito, la banda G del óxido de grafeno reducido (RGO) está ubicada en 1573 cm^{-1} y se ha incrementado el valor del cociente I_D/I_G tal y como se muestra en la Fig. 3.11. c). Los espectros Raman de la Fig. 3.11. concuerdan bien con los reportados por Stankovich et al. [36] indicando la exitosa oxidación y exfoliación del grafito.

Los espectros Raman de la Fig. 3.11. d) y de la Fig. 3.11. e) confirman que las hojas de grafeno están bien dispersas en la matriz cerámica y que los composites sinterizados (1.0 vol.% GO/RGO-alúmina) experimentan muy poco o ningún daño en el grafeno durante la molienda con bolas y durante el proceso de sinterización en atmósfera inerte. La posición de la banda 2D varía en el orden de grafito prístino (2727 cm^{-1}) > RGO/GO ($\sim 2680\text{ cm}^{-1}$), lo cual podría ser atribuido a que la posición de la banda 2D se desplaza hacia abajo cuando el número de capas decrece [15,37,38]. La banda 2D ($\sim 2680\text{ cm}^{-1}$) del composite de alúmina indica el adelgazamiento del grafeno multicapa a grafeno de varias capas (FLG). Cuando el GPL posee menos de 5 capas, la banda 2D puede ser distinguida a partir de la banda múltiple del grafito. La posición de la banda G ($\sim 1580\text{ cm}^{-1}$) también apoya el hecho de que varias capas de grafeno (< 5 capas) están dispersas en la matriz cerámica [33].

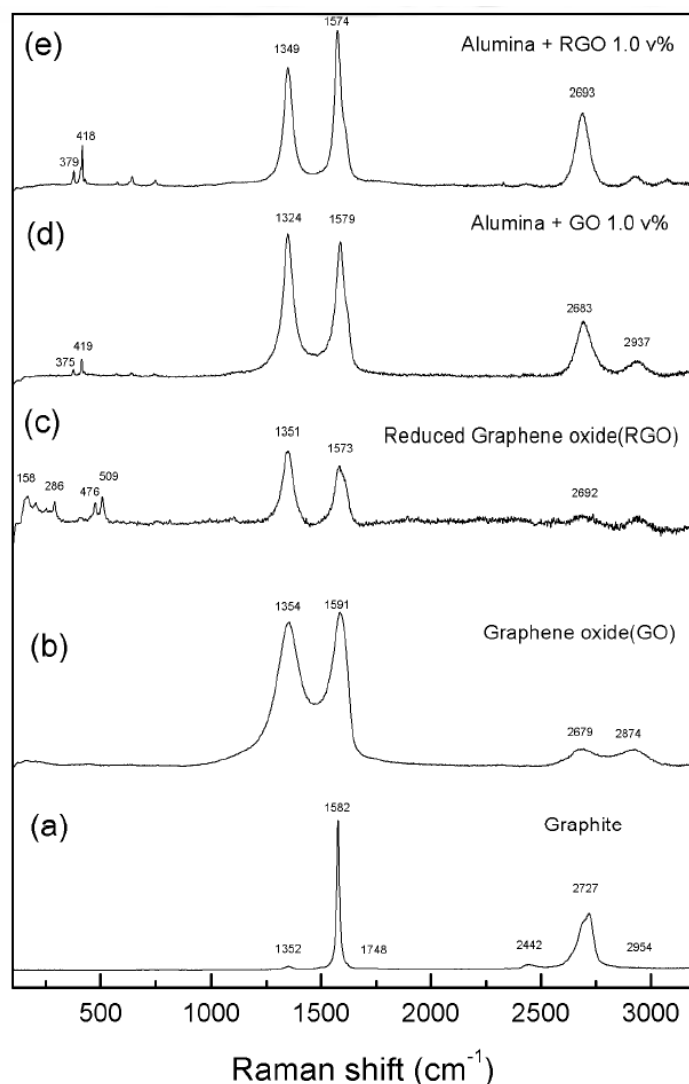


Fig. 3.11. Espectro Raman de: a) grafito puro, b) óxido de grafeno (GO), c) óxido de grafeno reducido (RGO), d) 1.0 vol.% grafeno-alúmina composite a partir de GO, e) 1.0 vol.% grafeno-alúmina composite a partir de RGO, respectivamente [35].

En este estudio se realizaron análisis con espectroscopía Raman con el fin de determinar la composición de las muestras y la integridad de las fases de carbono en las mismas. Se llevó a cabo por lo tanto, en los polvos de partida, después de la sinterización por SPS, después de los experimentos de fluencia a altas temperaturas y en las muestras ensayadas para estudiar su comportamiento tribológico. Se empleó un espectrómetro Raman (Horiba Jobin Yvon LabRam HR800) equipado con un microscopio dispersivo (Horiba Jobin Yvon LabRam, Horiba Ltd, Kioto, Japón). Los espectros Raman fueron grabados usando un láser verde de He-Ne de 20 mW (532.14 nm), sin filtro y con una rejilla de 600 g/mm y con el software de adquisición de datos Labsec 5.25.15 data acquisition. Se empleó el microscopio con un objetivo de 100x, con una rejilla de difracción de 600 líneas por mm y con un agujero de alfiler de 100 μm . Se realizaron las medidas en un rango de desplazamiento Raman de (200-3500) cm^{-1} . El espectrómetro Raman fue calibrado empleando para ello una oblea de silicio. Esta espectroscopía fue llevada a cabo gracias al Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (ICMSE-CSIC-US).

3.4.3. Caracterización microestructural

El análisis microestructural fue llevado a cabo en las muestras sinterizadas por SPS y después de los ensayos de fluencia a altas temperaturas con el fin de comparar el papel que pudieron jugar las fases secundarias añadidas durante el proceso de sinterización y para examinar los mecanismos de deformación a altas temperaturas y la influencia de dichas fases secundarias en los mismos.

Para ejecutar el citado análisis se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución de 30 kV (HR-SEM; Modelo Hitachi S5200, Hitachi High-Tecnologies Corporation, Tokio, Japón) en el modo de electrones secundarios. Con el fin de observar las superficies, las muestras fueron lijadas y pulidas siguiendo sucesivos pasos de pulido con pastas de diamante (9 μm , 3 μm , 1 μm). Para revelar las fronteras de granos fue necesario realizar un ataque térmico en atmósfera de argón a 1200 °C durante 15 minutos (con una rampa de subida y bajada de 5 °C/min) en el caso de la alúmina [39] y a 1150 °C durante 15 minutos (con una rampa de subida y bajada de 5 °C/min) en el caso de la zircona [40]. El tamaño de grano medio y el factor de forma medio fueron obtenidos midiendo 200 granos provenientes de diferentes imágenes de SEM y utilizando el software Image-J para el análisis de las mismas. El diámetro de grano fue definido como el diámetro planar equivalente que tendría un círculo con la misma área:

$$d = 2 \left(\frac{\text{área}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3.5.)$$

También se midió en todos los casos el factor de forma definido como:

$$f = \frac{4 \pi \text{área}}{(\text{perímetro})^2} \quad (3.6.)$$

3.5. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

3.5.1. Dureza Vickers

Como ya se comentó en el capítulo 2 (apartados 2.1.2.2. y 2.2.2.2.), los valores de dureza dependen en muchos casos del método de medida utilizado. Con el fin de una mejor comparación y homogeneización de los resultados obtenidos, se ha medido la dureza en todos los casos empleando el test de indentación Vickers. En el mundo de investigación de materiales la dureza Vickers (*H.V.*) se utiliza por lo general para la medida de la dureza, aunque también puede ser empleada para la medida de la tenacidad a la fractura. El método Vickers es un test de indentación estático. Consiste en la aplicación de una fuerza sobre la superficie de un material mediante una punta de diamante. Dicha punta tiene la forma de una pirámide de base cuadrada cuyas laderas opuestas forman un ángulo de 136 ° entre ellas. En la Fig. 3.12. se puede apreciar un diagrama del indentador descrito.

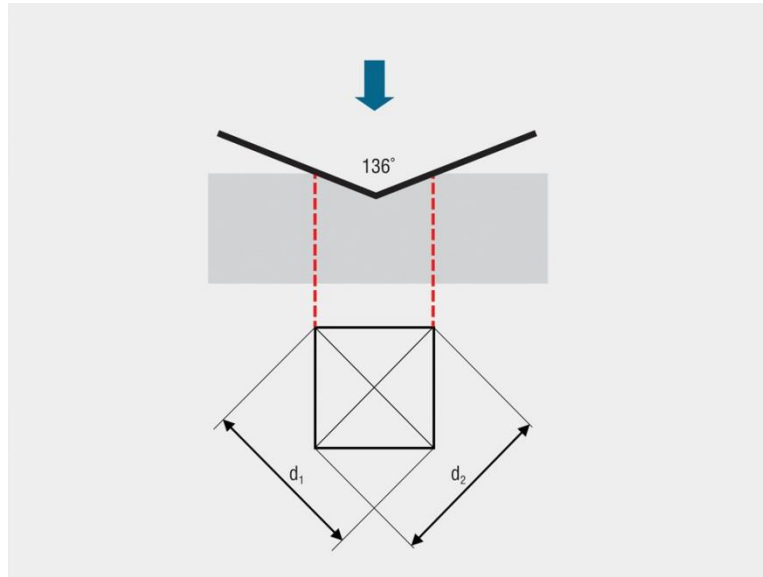


Fig. 3.12. Diagrama de indentación Vickers [41].

Se ha empleado un indentador Vickers (Buehler, modelo Micromet 5103) equipado con una pirámide de diamante Vickers. Se ha aplicado una carga de 49 N (5 kg de fuerza) durante un tiempo de 10 s en el caso de la alúmina pura y sus respectivos composites, y una carga de 98 N (10 kg de fuerza) durante un tiempo de 10 s en el caso de la zircona pura y sus respectivos composites (de acuerdo con el estándar ASTM E92-72). Las indentaciones se realizaron en muestras pulidas con un mínimo de 10 indentaciones por muestra y en diversas ubicaciones de las mismas con el fin de evitar que pudiera afectar una indentación a otra/s. Al retirar la punta se midieron las longitudes de las diagonales (d) del área de indentación con un microscopio óptico confocal (DCM-3D, Leica, Alemania), usando un dispositivo micrométrico y mediante la ecuación 3.7. se calcularon los valores de dureza.

$$H.V. = \frac{2P}{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2} \quad (3.7.)$$

donde P es la carga aplicada y d_1 y d_2 son las diagonales del área de indentación tal y como se muestra en la Fig. 3.12. Otra perspectiva del sistema obtenido por indentación Vickers viene dado en la Fig. 3.13., en este caso $d = 2a$.

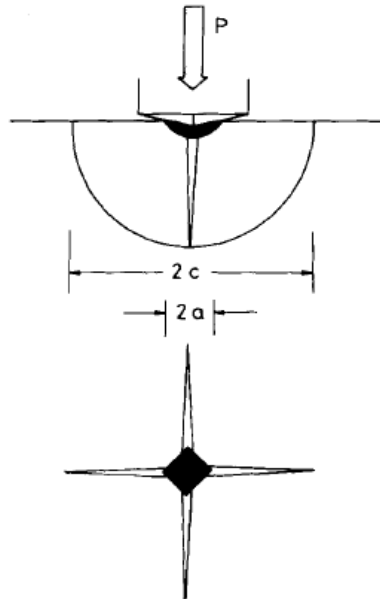


Fig. 3.13. Esquema del sistema de fractura producido por indentación Vickers, la carga en el pico P , mostrando las dimensiones características c y a de las fisuras tipo radial-median y la impresión de dureza, respectivamente [42].

3.5.2. Tenacidad a la fractura basada en la dureza Vickers

La tenacidad a la fractura de un material nos da una idea de la dificultad con la que se propagan las grietas por el mismo, es decir, cuanto más tenaz sea más difícilmente se propagaran las grietas por el mismo y viceversa. Un objetivo importante de la ciencia de materiales es mejorar la tenacidad a la fractura de los mismos con vistas a responder a las nuevas aplicaciones demandadas. Como ya se comentó en el capítulo 2 (apartados 2.1.2.3. y 2.2.2.3.), los valores de tenacidad a la fractura dependen en muchos casos del método de medida utilizado. Con el fin de una mejor comparación y homogeneización de los resultados obtenidos, se ha medido la tenacidad a la fractura basada en la dureza Vickers.

Las longitudes de las fisuras o grietas que se extienden a partir de las esquinas de las indentaciones Vickers son usadas como medida de la tenacidad a la fractura (K_{IC}). Esta idea fue propuesta por Lawn et al. [43] en la década de 1970 para estimar la tenacidad a la fractura de materiales cerámicos basada en la medida de las longitudes de las fisuras que se originan a partir de las indentaciones Vickers. Este método ha recibido recientemente mucha atención para efectuar medidas de la tenacidad a la fractura en diferentes materiales. Sin embargo, una medida precisa de la tenacidad a la fractura de materiales frágiles puede ser a veces una tarea desafiante. Por otro lado, crear prefisuras finas para la medida de la tenacidad en cerámicos duros puede ser difícil sin una rotura catastrófica de la muestra, mientras que los datos de tenacidad a la fractura que emplean muestras melladas pueden dar valores erróneamente elevados. Las pruebas basadas en la dureza Vickers pueden ser relativamente fáciles y rápidas de llevar a cabo, requieren un equipamiento poco especializado, y pueden permitir probar características microestructurales localizadas. En consecuencia, todas estas técnicas están encontrando un uso considerable para estudiar el comportamiento a la fractura de materiales duros y frágiles [43,44].

Numerosas relaciones empíricas de la tenacidad a la fractura están disponibles en la literatura dependiendo de la naturaleza de los sistemas de fisuras/grietas [45]. Se debe mencionar que la manera de calcular la tenacidad a la fractura está determinada por el patrón de grieta/fisura y hay dos opciones: tipo radial/median (fisuras half-penny) [43] o tipo fisuras Palmqvist [46,47]. Las fisuras tipo radial/median (half-penny) son observadas usualmente en materiales frágiles con plasticidad muy limitada y con baja tenacidad a la fractura como cerámicos y vidrios cuando la alta carga de la indentación hace que las fisuras se propaguen fácilmente a lo largo de la superficie y dentro del volumen de la muestra. En la Fig. 3.14. se pueden observar los dos sistemas de fisuras/grietas mencionados. Para fisuras tipo median/radial tenemos que $c/a \geq 2.5$ [43]. Anstis et al. [42] propuso un modelo para evaluar la tenacidad a la fractura en el caso de fisuras tipo radial/median originada por indentaciones, válido para $c > a$, para fisuras suficientemente bien definidas en el cual la tenacidad a la fractura puede ser calculada con la ecuación 3.8.

$$K_{IC} = 0.016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.8.)$$

donde K_{IC} es la tenacidad a la fractura, E es el módulo de Young, H es la dureza (determinada tal y como se describe en el apartado 3.5.1.), P es la carga aplicada y c es una de las dimensiones características que se muestran en la Fig. 3.14. El factor adimensional $(E/H)^{1/2}$ en la ecuación 3.8. tiene en cuenta los efectos de las tensiones residuales bajo la indentación para medir la dureza.

Otro sistema de fisuras/grietas, denominado tipo Palmqvist, sin embargo, ha sido encontrado para valores de $c/a \leq 2.5$ [46]. Tales fisuras empiezan solo al final de las diagonales de la indentación, tal y como se ilustra en la Fig. 3.14. En este modo, se crean cuatro fisuras independientes alargadas y semielípticas con una razón entre la longitud (l) y la mitad de la diagonal (a) de $0.25 < l/a < 2.5$ ($c/a = l/a + 1$) [46]. Laugier et al. [48] propuso un modelo para evaluar la tenacidad a la fractura en el caso de fisuras tipo Palmqvist:

$$K_{IC} = 0.015 \left(\frac{l}{a} \right)^{-1/2} \left(\frac{E}{H} \right)^{2/3} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.9.)$$

donde las variables que aparecen en la ecuación 3.9. tienen el mismo significado ya mencionado que en la ecuación 3.8.

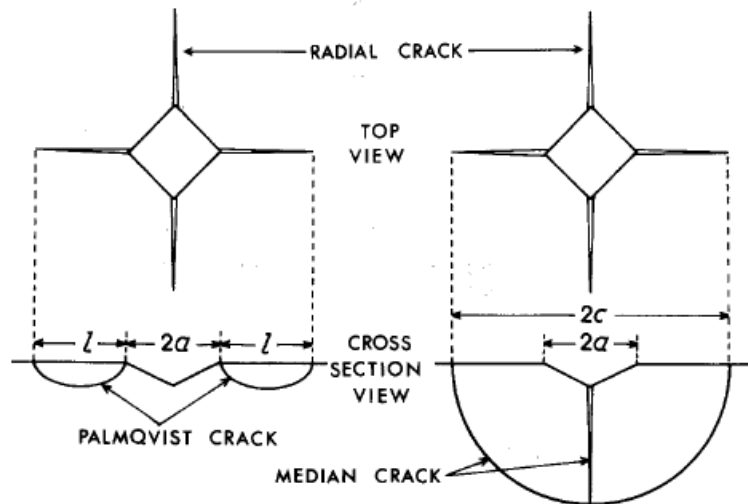


Fig. 3.14. Comparación de las geometrías entre las fisuras tipo Palmqvist y tipo median/radial alrededor de la indentación Vickers [46].

Cada tipo de sistema de fisuras/grietas proporciona diferentes valores de K_{IC} . Con el fin de identificar el sistema de fisuras/grietas y de forma adicional, las formas de las indentaciones, se requiere un proceso de pulido de las muestras. Con este objetivo, se midieron las longitudes de las fisuras (c) que se extendieron a partir de las esquinas de las indentaciones Vickers con un microscopio óptico confocal (DCM-3D, Leica, Alemania), usando un dispositivo micrométrico. Se empleó el mismo indentador Vickers con las mismas condiciones de ensayo especificadas en el apartado anterior (3.5.1.). Se analizó la forma de propagación de las fisuras en la microestructura de las muestras ensayadas, para ello se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido de Alta Resolución de 30 kV (HR-SEM; Modelo Hitachi S5200, Hitachi High-Tecnologies Corporation, Tokio, Japón) en el modo de electrones secundarios.

3.5.3. Propiedades tribológicas

Se estudiaron las propiedades tribológicas de las dos familias de composites mencionadas. Para ello, en todos los casos, previamente fue necesario un proceso de pulido con pasta de diamante hasta llegar al paño de $1 \mu\text{m}$. Se empleó un tribómetro de bolas en disco (Microtest, Madrid, España). Las pruebas de fricción y de desgaste se llevaron a cabo con una velocidad de deslizamiento de 0.1 m/s usando tensiones normales de 1, 2, 5 y 10 N en aire ((40-60) % de humedad relativa, a temperatura ambiente) con una bola de alúmina de 12.70 mm de diámetro usada como material abrasivo. Las pruebas estuvieron en marcha hasta que se alcanzó una distancia final de deslizamiento de 500 m. La fuerza de fricción fue transmitida a una célula de carga y grabada de forma continua durante todo el proceso. Cada grupo de condiciones experimentales se repitió al menos dos veces con el fin de asegurar la reproducibilidad de los ensayos realizados; los resultados de tasa de desgaste y coeficientes de fricción proporcionados en este estudio son los valores medios de los resultados obtenidos. El área de la sección transversal fue determinada empleando para ello un microscopio

óptico confocal (DCM-3D, Leica, Alemania) usando 12 perfiles diferentes de diferentes regiones de cada camino erosionado. La tasa de desgaste (m^3/Nm), que indica el volumen de material perdido por unidad de fuerza aplicada y por unidad de longitud, fue calculada usando la siguiente ecuación:

$$V = \frac{2\pi r S}{FL} \quad (3.10.)$$

donde r (m) es el radio del camino erosionado, S es el área de la sección transversal (m^2) determinada por microscopía óptica confocal, F es la fuerza normal (N) y L , la distancia de deslizamiento (m).

Se empleó también microscopía electrónica de barrido (SEM, 6460LV, JEOL, Japón) y microscopía electrónica de alta resolución (HRSEM, Teneo, FEI, USA) para efectuar el análisis fractográfico en los caminos erosionados.

3.6. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

El estudio de las propiedades mecánicas o de la deformación plástica de los cerámicos a altas temperaturas (a partir de $0.5T_f$, siendo T_f la temperatura de fusión del material) puede ser desarrollado gracias a dos tipos diferentes de ensayos de deformación. Uno de ellos es el ensayo de compresión a tensión constante, el cual es bien conocido como ensayo de fluencia y el otro es el ensayo de compresión a velocidad de deformación constante que da como resultado una curva típica de tensión-deformación. En ambos casos se puede determinar el comportamiento mecánico de cerámicos a altas temperaturas. Los datos son procesados con la ecuación de fluencia a altas temperaturas ya expuesta en el apartado 2.5. (ecuación 2.2.). Como se mencionó allí, en esta ecuación el exponente de tensión (n) y la energía de activación (Q) son los parámetros importantes que determinan los mecanismos de deformación por fluencia de materiales a elevadas temperaturas. De acuerdo con la ecuación 2.4., el exponente de tensión (n) puede ser fácilmente calculado mediante saltos de tensión/carga a temperatura constante en el caso de ensayos de compresión a carga constante, mientras que en las pruebas de compresión a velocidad de deformación constante es obtenido por cambio de la velocidad de deformación a temperatura constante. La energía de activación (ecuación 2.5.) puede ser calculada mediante cambios de temperatura mientras que la tensión o la velocidad de deformación se mantienen constantes en ensayos de compresión a carga constante o a velocidad de deformación constante, respectivamente.

En este estudio se llevaron a cabo ensayos de compresión a carga constante con el fin de evaluar los mecanismos de deformación a altas temperaturas en los composites ya mencionados de alúmina y de zircona. Todos los experimentos se realizaron en una máquina prototipo tal y como se muestra en la Fig. 3.15. Las muestras requeridas para este tipo de experimentos fueron pequeños paralelepípedos de dimensiones aproximadas 2.5 mm x 2.5 mm x 5.0 mm, para tal efecto fueron previamente cortados y rectificadas, que se localizaron entre dos pistones o cilindros de SiC rodeados de unas resistencias de wolframio para calentar en el centro de la cámara (Fig. 3.16. y Fig. 3.17), un conjunto de láminas de Mo-W reflejan la radiación emitida por las resistencias evitando el

calentamiento excesivo de las paredes de la cámara que están refrigeradas mediante flujo continuo de agua (Fig. 3.16. y Fig. 3.17). El pistón o cilindro superior de SiC es fijo mientras que el inferior es móvil. La tensión o la carga requerida en cada momento puede ser aplicada mediante un peso equivalente (multiplicando por un factor de 10 debido al sistema de poleas) aplicado en el plato y que hace mover el mencionado sistema de poleas y el pistón inferior que está en contacto con las pastillas y la muestra.

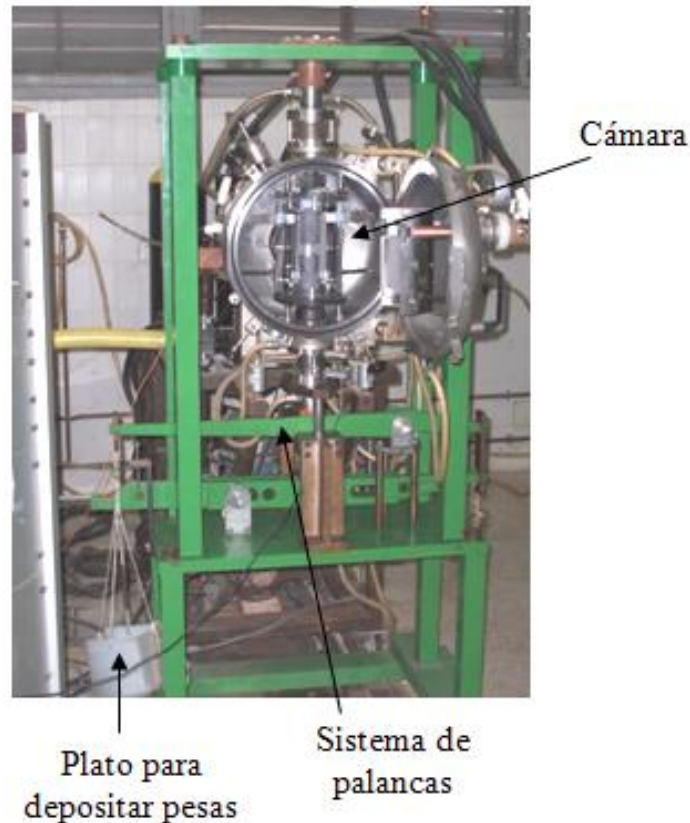


Fig. 3.15. Máquina prototipo de fluencia utilizada en este estudio.

Todos los ensayos se realizaron a temperaturas de 1200 °C y 1250 °C en atmósfera de argón para impedir la combustión del óxido de grafeno y de las nanofibras de carbono. Para la medición de la temperatura se utilizaron termopares de W-5 % Re / W-26 % Re, situados cerca de la muestra (Fig. 3.16. y Fig. 3.17.). El intervalo de temperatura escogido fue suficientemente alto para asegurar que se alcanzó una velocidad de deformación estacionaria pero no demasiado alto con el fin de evitar un crecimiento de grano catastrófico. Se aplicaron tensiones comprendidas entre (9-300) MPa en el caso de la alúmina pura y sus respectivos composites y entre (9-49) MPa en el caso de la zircona pura y sus respectivos composites. Se alcanzaron en todos los casos deformaciones del orden de $\sim 50\%$. Con el fin de minimizar la oxidación se ejecutaron diversos ciclos de vacío con una bomba rotatoria y una bomba difusora (10^{-6} Pa) seguidos de la introducción de argón a temperatura ambiente. Estos ciclos se repitieron a 350 °C con el fin de eliminar los productos de la posible desgasificación de los elementos de calentamiento ubicados dentro de la cámara. Una vez alcanzada la

temperatura de ensayo (1200 °C) y después de la estabilización térmica del sistema, se realizaron los cambios pertinentes de tensión o de temperatura y se alcanzó un estado estacionario caracterizado por una velocidad de deformación estacionaria para cada condición experimental. Con el fin de evitar posibles daños tales como incrustaciones y/o marcas en los pistones de SiC por parte de la muestra, ésta se colocó y se adhirió entre dos pastillas de SiC (Fig. 3.17 y Fig. 3.18). En este tipo de ensayos, se registraron los cambios de la longitud de la muestra frente al tiempo. Conociendo la longitud inicial de la muestra en cuestión, la deformación real puede ser calculada mediante:

$$\varepsilon(t) = \ln\left(\frac{l_0}{l(t)}\right) = \ln\left(\frac{l_0}{l_0 - \Delta l(t)}\right) \quad (3.11.)$$

Donde l_0 es la longitud inicial de la muestra, $l(t)$ es la longitud en función del tiempo y $\Delta l(t)$ es el cambio de la longitud con el tiempo. Entonces la velocidad de deformación será:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} \approx \frac{\Delta\varepsilon}{\Delta t} \quad (3.12.)$$

Por lo tanto, se puede trazar la típica curva de fluencia de velocidad de deformación frente a la deformación. Se puede calcular también la tensión real de la siguiente manera:

$$\sigma(t) = \frac{F}{S(t)} \quad (3.13.)$$

donde F es la fuerza/carga aplicada y $S(t)$ es la superficie de la muestra perpendicular a la tensión aplicada en cada momento. Considerando que el volumen de la muestra es constante:

$$S_0 l_0 = S(t) l(t) \quad (3.14.)$$

donde S_0 es la superficie inicial. De acuerdo con las ecuaciones 3.13. y 3.14, la tensión real puede ser obtenida:

$$\sigma(t) = \frac{F}{S_0 e^{\varepsilon(t)}} = \sigma_{ing} e^{-\varepsilon(t)} \quad (3.15.)$$

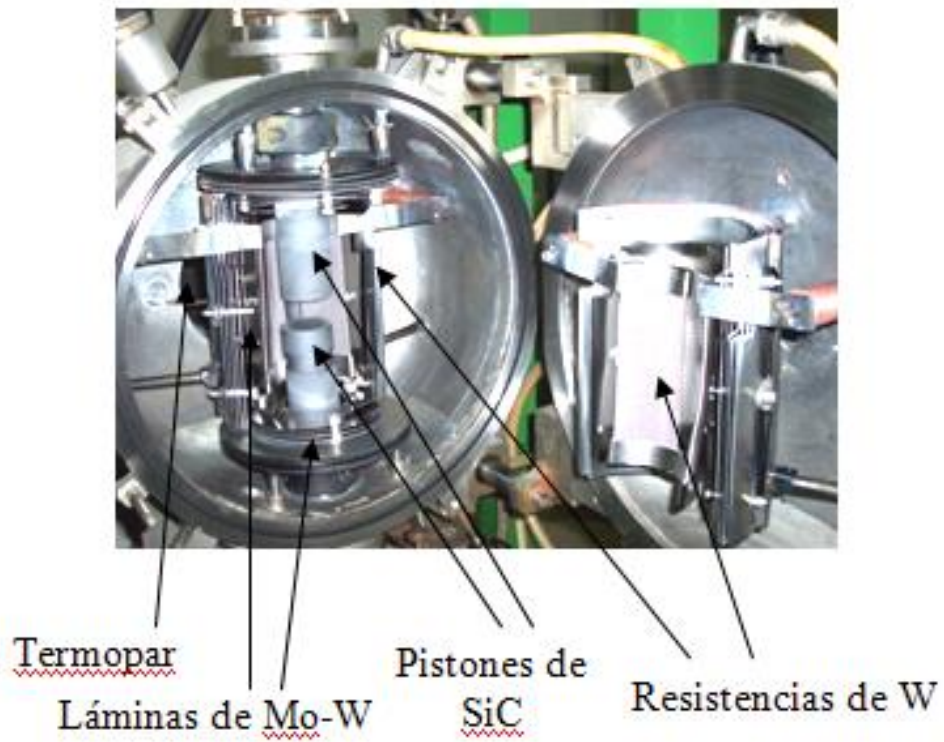


Fig. 3.16. Preparación experimental dentro de la cámara de calentamiento de la máquina de fluencia.

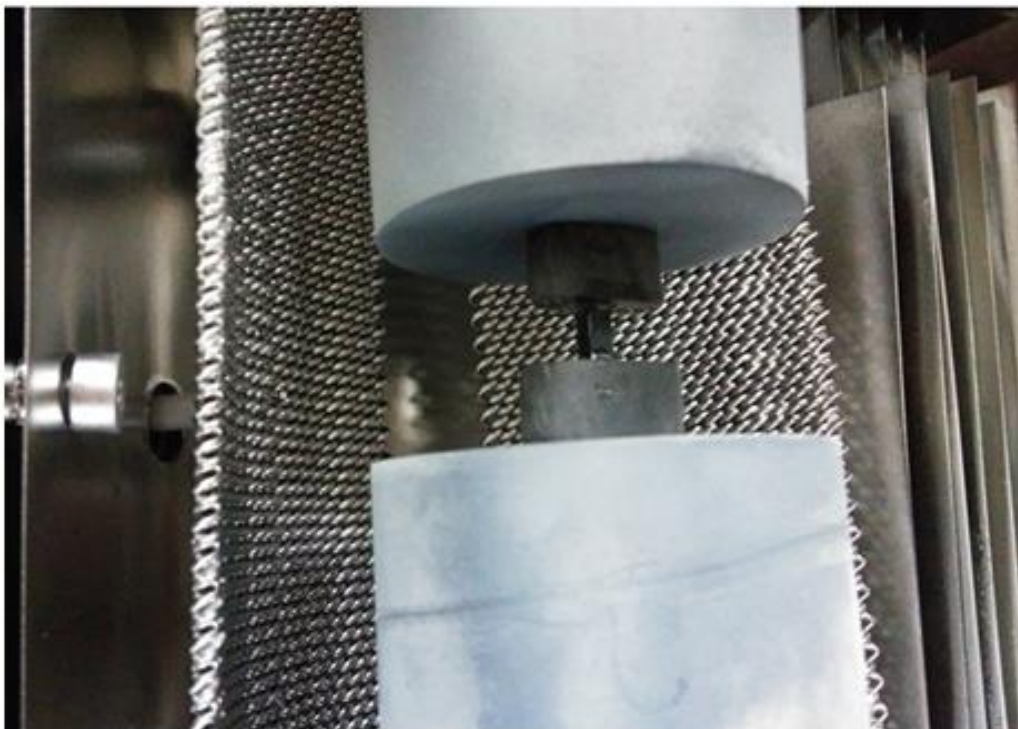


Fig. 3.17. Detalle de la disposición de la muestra entre las dos pastillas de SiC y los dos pistones dentro de la cámara.

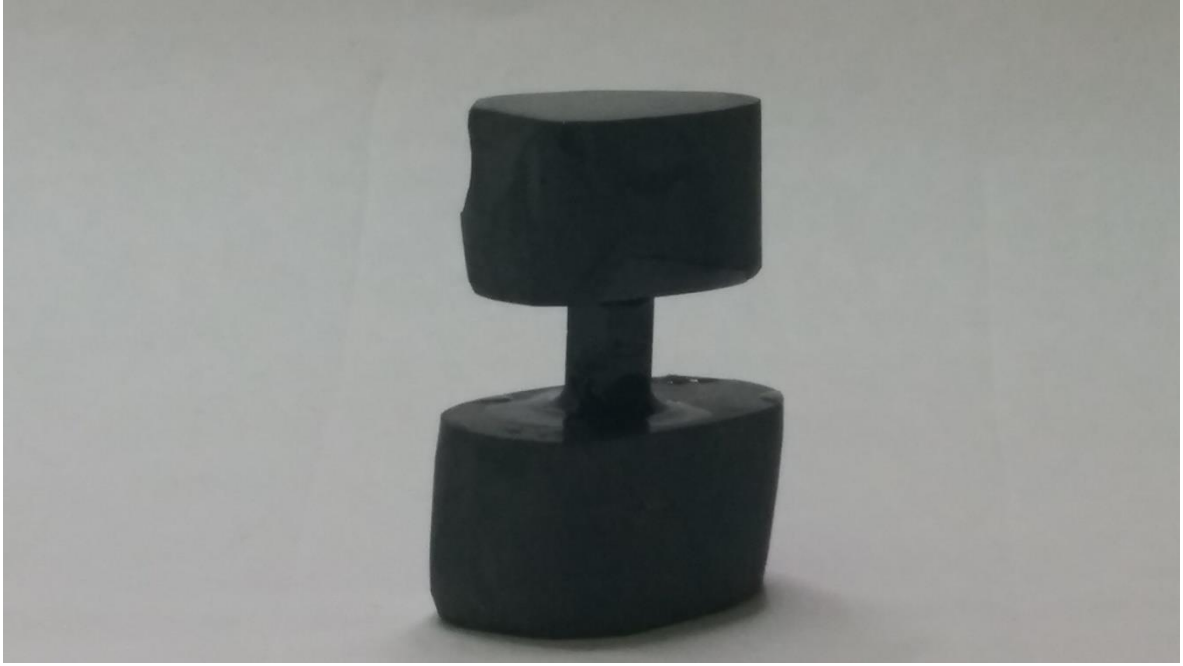


Fig. 3.18. Muestra preparada entre pastillas de SiC para ensayos de fluencia.

Referencias del Capítulo 3

- [1] A. Rincón, A.S.A. Chinelatto, R. Moreno, Tape casting of alumina/zirconia suspensions containing graphene oxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1819-1827.
- [2] A. Presenda, M.D. Salvador, F.L. Peñaranda-Foix, R. Moreno, A. Borrell, Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications, *Ceram. Int.* 4 (2015) 7125-7132.
- [3] B. Yazdani, Y. Xia, I. Ahmad, Y. Zhu, Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 179-186.
- [4] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, V. Amornkitbamrung, Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposites: fabrication and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 447 (2007) 44-50.
- [5] J.L. Pérez, R. Murillo, R. Gómez, Espectroscopías infrarroja y Raman, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [6] R. Rérez Pueyo, Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos, Capítulo 1 (2005), Tesis Doctoral, Barcelona.
- [7] M.R. Gallas, Y.C. Chu, G.J. Piermarini, Calibration of the Raman effect in α -Al₂O₃ ceramic for residual stress measurements, *J. Mater. Res.* 10 [11] (1995) 2817-2822.
- [8] A. Rincón, R. Moreno, A.S.A. Chinelatto, C.F. Gutiérrez, E. Rayón, M.D. Salvador, A. Borrell, Al₂O₃-3YTZP-Graphene multilayers produced by tape casting and spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 2427-2434.
- [9] P. Bouvier, G. Lucazeau, Raman spectra and vibrational analysis of nanometric tetragonal zirconia under high pressure, *J. Phys. Chem. Solids.* 61 (2000) 569-578.
- [10] J.C. Durand, B. Jacquot, H. Salehi, M. Fages, J. Margerit, F.J.G. Cuisinier, Confocal Raman microscopic analysis of the zirconia/feldspathic ceramic interface, *Dent. Mater.* 28 (2012) 661-671.
- [11] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid. State. Commun.* 143 [1-2] (2007) 47-57.
- [12] S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A.C. Ferrari, Optical phonons of graphene and nanotubes, *Eur. Phys. J. Special. Topics.* 148 [1] (2007) 159-170.
- [13] Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, Z. Shen, Raman spectroscopy and imaging of graphene, *Nano. Research.* 1 [4] (2008) 273-291.
- [14] L.M. Malard, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Phys. Rep.* 473 [5-6] (2009) 51-88.
- [15] 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 [18] (2006) 187401.
- [16] J. Rohrl, M. Hundhausen, K.V. Emtsev, T. Seyller, R. Graupner, L. Ley, Raman spectra of epitaxial graphene on SiC(0001), *Appl. Phys. Lett.* 92 [20] (2008) 201918.

- [17] Z.H. Ni, W. Chen, X.F. Fan, J.L. Kuo, T. Yu, A.T.S. Wee, Z.X. Shen, Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate, *Phys. Rev. B.* 77 (2008) 115416.
- [18] Y.Y. Wang, Z.H. Ni, T. Yu, Z.X. Shen, H.M. Wang, Y.H. Wu, W. Chen, A.T.S. Wee, Raman Studies of Monolayer Graphene: The Substrate Effect, *J. Phys. Chem. C.* 112 [29] (2008) 10637-10640.
- [19] J. Yan, Y.B. Zhang, P. Kim, A. Pinczuk, Electric Field Effect Tuning of Electron-Phonon Coupling in Graphene, *Phys. Rev. Lett.* 98 (2007) 166802.
- [20] S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi, K.S. Novoselov, A.K. Geim, A.C. Ferrari, F. Mauri, Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 198-201.
- [21] J.A. Robinson, M. Wetherington, J.L. Tedesco, P.M. Campbell, X. Weng, J. Stitt, M.A. Fanton, E. Frantz, D. Snyder, B.L. VanMil, G.G. Jernigan, R.L. Myers-Ward, C.R. Eddy, D.K. Gaskill, Correlating Raman spectral signatures with carrier mobility in epitaxial graphene: a guide to achieving high mobility on the wafer scale, *Nano. Lett.* 9 [8] (2009) 2873-2876.
- [22] C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Piscanec, C. Georgi, A. Fasoli, K.S. Novoselov, D.M. Basko, A.C. Ferrari, Raman Spectroscopy of Graphene Edges, *Nano. Lett.* 9 [4] (2009) 1433-1441.
- [23] Y.M. You, Z.H. Ni, T. Yu, Z.X. Shen, Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 93 [16] (2008) 163112.
- [24] A. Rincón, R. Moreno, A.S.A. Chinelatto, C.F. Gutiérrez, M.D. Salvador, A. Borrell, Effect of graphene and CNFs addition on the mechanical and electrical properties of dense alumina-toughened zirconia composites, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1105-1113.
- [25] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M.H. Ofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano. Lett.* 10 (2010) 751-758.
- [26] A. Centeno, V.G. Rocha, B. Alonso, A. Fernández, C.F. Gutiérrez-González, Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3201-3210.
- [27] H. Porwal, S. Grasso, M.K. Mani, M.J. Reece, In situ reduction of graphene oxide nanoplatelet during spark plasma sintering of a silica matrix composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3357-3364.
- [28] 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/Si₃N₄ composites by spark plasma sintering, *Carbon.* 57 (2013) 425-432.
- [29] D. Zhan, Z. Ni, W. Chen, L. Sun, Z. Luo, L. Lai, T. Yu, A.T.S. Wee, Z. Shen, Electronic structure of graphite oxide and thermally reduced graphite oxide, *Carbon.* 49 (2011) 1362-1366.
- [30] Y.H. Qin, H.H. Yan, X.S. Zhang, P. Li, C.A. Ma, Effect of carbon nanofibers microstructure on electrocatalytic activities of Pd electrocatalysts for ethanol oxidation in alkaline medium, *Int. J. Hydrog. Energy.* 35 (2010) 7667-7674.

- [31] P. Delhaes, M. Couzi, M. Trinquescoste, J. Dentzer, H. Hamidou, C. Vix-Guterl, A comparison between Raman spectroscopy and surface characterizations of multiwall carbon nanotubes, *Carbon*. 44 (2006) 3005-3013.
- [32] L. Melk, J.J.R. Rovira, M.L. Antti, M. Anglada, Coefficient of friction and wear resistance of zirconia-MWCNTs composites, *Ceram. Int.* 41 (2015) 459-468.
- [33] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'Homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nanolett.* 8 [1] (2008) 36-41.
- [34] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B. Condens. Matter.* 61 [20] (2000) 14095.
- [35] J.Y. Kim, J.H. Shin, H.J. Kim, U. Kim, J.H. Pee, W.S Cho, K.J. Kim, Synthesis and Characterization of Graphene-Alumina Nanocomposites, European Conference on composite Materials, (2012), Venice, Italy.
- [36] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon*. 45 (2007) 1558-1565.
- [37] I. Calizo, A.A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C.N. Lau, Temperature dependence of the Raman Spectra of graphene and graphene multilayers, *Nanolett.* 7 (2007) 2645-2649.
- [38] A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa, P.C. Eklund, Raman scattering from high-frequency phonons in supported n-graphene layer films, *Nanolett.* 6 (2006) 2667-2673.
- [39] A. Morales-Rodríguez, A. Gallardo-López, A. Fernández-Serrano, R. Poyato, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Improvement of Vickers hardness measurement on SWNT/Al₂O₃ composites consolidated by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3801-3809.
- [40] A. Gallardo-López, A. Morales-Rodríguez, J. Vega-Padillo, R. Poyato, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Enhanced carbon nanotube dispersion in 3YTZP/SWNTs composites and its effect on room temperature mechanical and electrical properties, *J. Alloys. Compd.* 682 (2016) 70-79.
- [41] <https://www.struers.com/es-ES/Knowledge/Hardness-testing#hardness-testing-how-to>
- [42] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 533-538.
- [43] B. Lawn, R. Wilshaw, Review Indentation fracture: principles and applications, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1049-1081.
- [44] R.O. Ritchie, J.J. Kruzic, D.K. Kim, K.J. Koester, Indentation techniques for evaluating the fracture toughness of biomaterials and hard tissues, *J. Mech. Behavior. Biomed. Mater.* 2 [4] (2009) 384-395.

- [45] C.B. Ponton, R.D. Rawlings, Vickers indentation fracture toughness test part 1 review of literature and formulation of standardized toughness equations, *Mater. Sci. Tech.* 5 (1989) 865-872.
- [46] K. Niihara, R. Morena, D.P.H. Hasselmann, Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low-crack-to-indent radii, *J. Mater. Sci. Lett.* 1 (1982) 13-16.
- [47] K. Niihara, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.* 2 (1983) 221-223.
- [48] M.T. Laugier, New formula for indentation toughness in ceramics, *J. Mater. Sci. Lett.* 6 (1987) 355-356.

Capítulo 4. Resultados experimentales y discusión para los composites de alúmina

4.1. Introducción

En este capítulo se expondrán los resultados experimentales obtenidos y se realizará una discusión de los mismos en el caso de la alúmina pura y sus respectivos composites. Se comparará el papel que juegan las fases reforzantes en la sinterización y en las propiedades mecánicas tanto a bajas como a altas temperaturas, para ello se comparará en todos los aspectos la alúmina pura con sus composites de alúmina-óxido de grafeno y alúmina-nanofibras de carbono. También se hará en cada sección, tanto a bajas como a altas temperaturas, si procede, un repaso de los resultados obtenidos por otros autores y se compararán los resultados del presente estudio con los de ellos. Se ha estudiado la sinterización de estos materiales, las propiedades mecánicas a bajas temperaturas (dureza, tenacidad a la fractura y tribología) y las propiedades mecánicas a altas temperaturas (fluencia a altas temperaturas).

4.2. Composites de alúmina

4.2.1. Procesado/sinterización y caracterización

Existen trabajos previos que han reportado la estabilidad coloidal de la alúmina [1], de las nanofibras de carbono (CNFs) [2], y del óxido de grafeno (GO) [3] a través de la variación del potencial zeta con el pH en función del contenido de defloculante. Se ha demostrado que el punto isoelectrico de la alúmina se produce en valores de pH de 9, y cuando fue añadido PAA, los potenciales zeta se tornaron más negativos y el punto isoelectrico se desplazó hacia valores ácidos (pH ~ 4). Las CNFs tienen una estabilidad coloidal relativamente baja con su punto isoelectrico situado a un pH ~ 3.5 y con bajos valores del potencial zeta. La adición de 1 wt.% (con respecto al peso en seco de las CNFs) de defloculante incrementa notablemente los potenciales zeta y permite la estabilización de las CNFs en un rango neutro de pH [2]. En este estudio, aunque se empleó otro defloculante (Hypermer KD7, Uniquema, Holanda) consistente en un polímero condensado tipo poliéster/poliamina que ha demostrado ser adecuado para la dispersión de nanotubos de carbono (CNTs) en suspensiones de SiC [4]. Finalmente, el potencial zeta del GO es siempre negativo y proporciona una suspensión estable a un pH = 9 (- 43 mV) luego no se requiere defloculante para esta estabilización.

Con el fin de optimizar el comportamiento reológico de las suspensiones se estudió el efecto del tiempo de aplicación de ultrasonidos mediante la aplicación consecutiva de tratamientos de 1 minuto y midiendo el comportamiento reológico después de éstos. Las curvas de flujo obtenidas para los tiempos de aplicación de ultrasonidos están representadas en la Fig. 4.1. Se puede observar que las suspensiones preparadas solo por agitación mecánica (antes de los ultrasonidos) presentan un ciclo tixotrópico ancho y un rendimiento bajo en tensión que indica que las partículas no están bien dispersas. Cuando son aplicados los ultrasonidos a la suspensión, el ciclo tixotrópico se vuelve más pequeño y la viscosidad decrece. De este modo, la dispersión óptima fue obtenida después de la aplicación de 4 minutos de ultrasonidos, cuando se consiguió un comportamiento cercano al newtoniano o se observó un comportamiento de cizalladura muy fino, permitiendo una viscosidad muy baja, y una tixotropía muy

pequeña, que es lo deseado en casi todas las operaciones de procesamiento de cerámicos. La aplicación de mayores tiempos de ultrasonidos no mejoró el comportamiento reológico para las suspensiones de alúmina y de alúmina con nanofibras de carbono (Fig. 4.1. (a) y (c), respectivamente), mientras que en la suspensión de alúmina con óxido de grafeno (Fig. 4.1. (b)), proporcionó una pérdida de estabilidad de la suspensión, incrementando tanto la viscosidad como la tixotropía. En este caso, los contenidos sólidos son significativamente bajos y también las viscosidades resultantes, así que son requeridos tiempos de aplicación de ultrasonidos menores para conseguir una buena dispersión. Llegados a este punto, estas suspensiones optimizadas fueron liofilizadas, secadas y ya estuvieron listas para la sinterización por SPS.

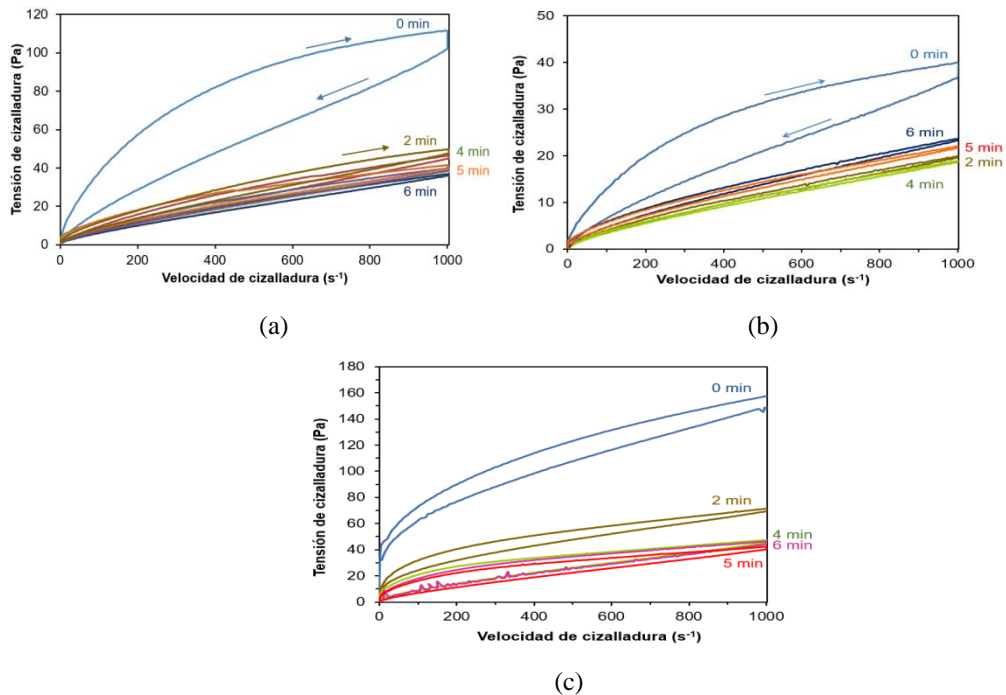


Fig. 4.1. Curvas de flujo de las suspensiones optimizadas de: (a) alúmina pura (A), (b) alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y (c) alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF).

En la tabla 4.1. se exponen las condiciones de sinterización empleadas para las muestras de alúmina pura (A), alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF). Los parámetros de sinterización han sido los mismos en todas las muestras con el fin de poder realizar una mejor comparación entre las mismas. Es importante destacar que en todos los casos la densidad relativa fue del orden de $\sim 99\%$, lo que indica una buena compactación independientemente de la fase secundaria añadida. Con estos valores de densidades relativas que aparecen en la tabla 4.1. se concluyó que todas las muestras fueron idóneas para ensayos mecánicos tanto a bajas como a altas temperaturas y la reproducibilidad de los mismos. En todos los casos apareció una capa fina de grafito entre las muestras sinterizadas y los pistones de grafito. Se escogieron estos parámetros de sinterización por ser muy similares a los utilizados por otros autores, como se expone en la sección 2.1.4.5.

Tabla 4.1. Parámetros de sinterización por SPS y densidad relativa para la alúmina pura y sus respectivos composites.

	Temperatura (°C)	Tiempo de estabilización (min)	Rampa de subida/bajada (°C/min)	Presión (MPa)	Densidad relativa (%)
A	1300	5	300 ↑, 50 ↓	75	99.0
A-GO	1300	5	300 ↑, 50 ↓	75	99.2
A-CNF	1300	5	300 ↑, 50 ↓	75	99.3

La microestructura de las muestras ya pulidas y térmicamente atacadas se muestra en la Fig. 4.2. Las zonas oscuras de las fotos de microscopía se originaron durante la preparación de las muestras (pulido y ataque) y están causadas por la extracción de partículas finas de alúmina, así como de las fases secundarias de óxido de grafeno y de nanofibras de carbono.

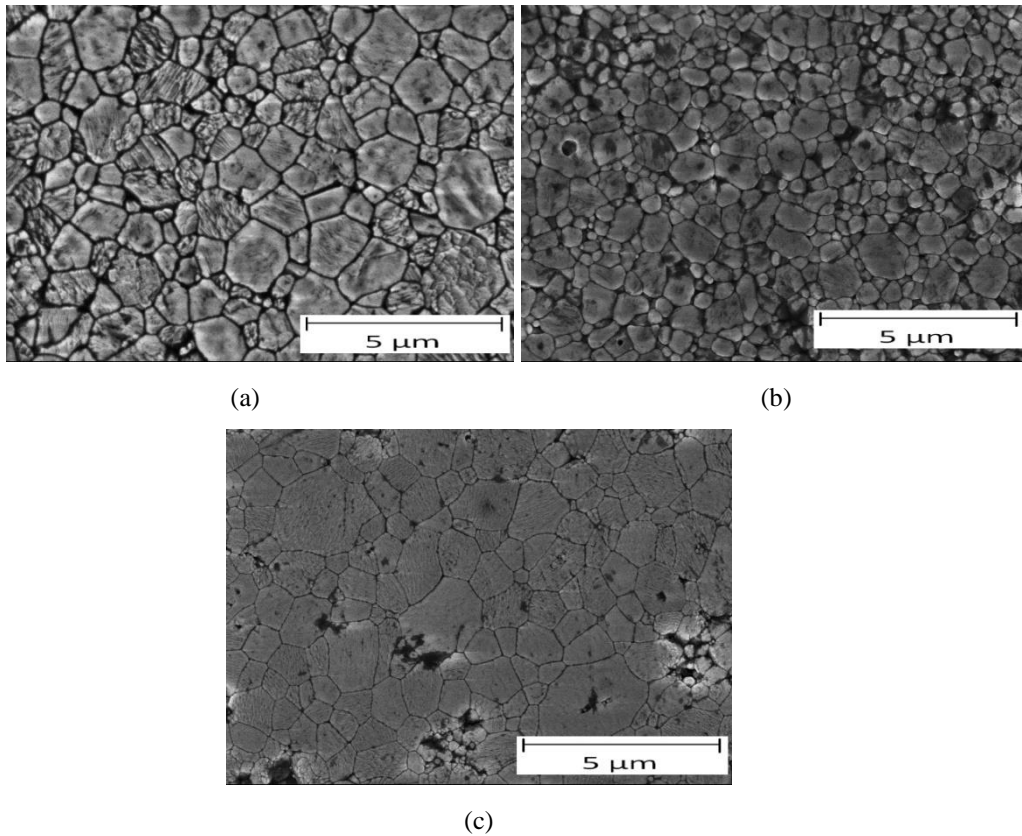


Fig. 4.2. Fotos SEM de las muestras sinterizadas por SPS, pulidas y atacadas de: (a) alúmina pura (A), (b) alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y (c) alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF).

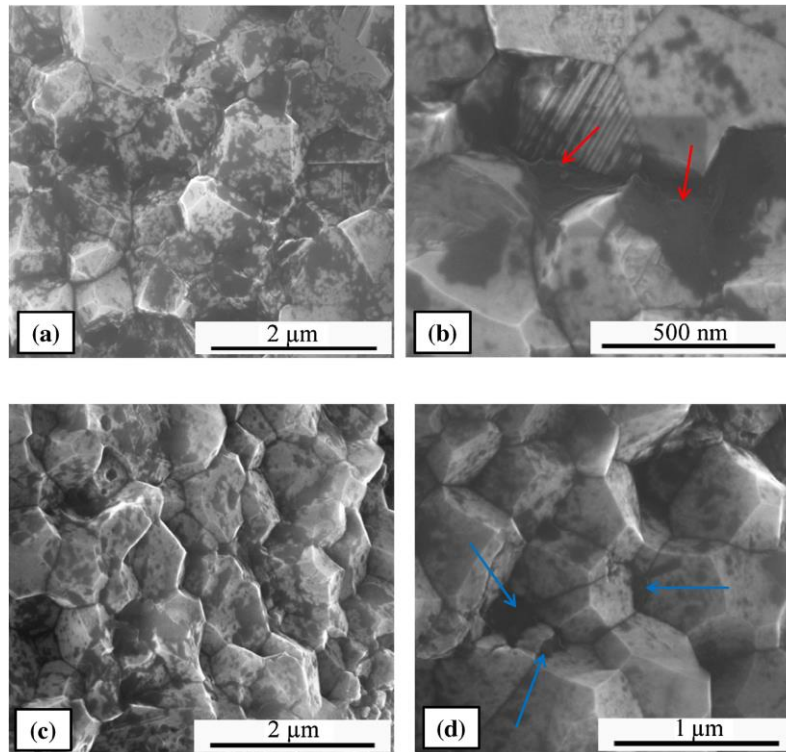


Fig. 4.3. Fotos SEM de superficies de fractura de: (a) y (b) A-GO, (c) y (d) A-CNF. La presencia de óxido de grafeno y de nanofibras de carbono está indicada con flechas rojas y azules, respectivamente.

En la tabla 4.2. se muestra el tamaño de grano medio, el tamaño de grano máximo y el factor de forma medio para todas las muestras sinterizadas. Las fotos SEM (Fig 4.2.) muestran una microestructura fina y regular formada por granos equiaxiados con tamaños de grano medio que varían aproximadamente entre $0.4 \mu\text{m}$, $0.6 \mu\text{m}$ y $0.7 \mu\text{m}$ para las muestras de A-GO, A y A-CNF, respectivamente. La muestra de A-GO poseyó un tamaño de grano medio menor que la muestra de A, como consecuencia de la inhibición del crecimiento de grano inducido por las láminas de grafeno durante la sinterización, mostrando que las láminas de GO estuvieron bien distribuidas en la matriz cerámica. Por el contrario, el tamaño de grano medio de la muestra de A-CNF fue similar al hallado en la muestra de A, dentro del error experimental. Este hecho pudo ser debido a la superficie específica menor de las nanofibras, las cuales fueron menos eficientes para cubrir todas las fronteras de grano. En todos los casos el factor de forma fue constante y aproximadamente igual a ~ 0.7 , luego la morfología de los granos durante la sinterización no se vio afectada por la presencia de las fases secundarias (Fig 4.2.). De acuerdo con estos resultados, se prepararon muestras completamente densas a partir de polvos iniciales con un tamaño medio de partícula de $0.35 \mu\text{m}$, a una temperatura relativamente baja de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ y siendo el tamaño de grano medio aproximadamente el doble que el tamaño de partícula inicial. En la Fig. 4.3. (a) y (b) se muestran las superficies de fractura del composite de A-GO mientras que en la Fig. 4.3. (c) y (d) se muestran las superficies de fractura del composite de A-CNF, observadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En ambos casos, la dispersión de las fases de carbono fue homogénea. La presencia de óxido de grafeno y de nanofibras de carbono está indicada por flechas rojas y azules, respectivamente.

Tabla 4.2. Resumen del tamaño de grano medio, tamaño de grano máximo y factor de forma medio para la alúmina pura y sus respectivos composites.

	Tamaño de grano medio (μm)	Tamaño de grano máximo (μm)	Factor de forma medio
A	0.6 ± 0.3	1.5	0.7 ± 0.1
A-GO	0.4 ± 0.2	1.2	0.7 ± 0.1
A-CNF	0.7 ± 0.4	2.5	0.7 ± 0.1

Como ya se mencionó en la sección 2.1.4.5., numerosos autores han fabricado por SPS alúmina pura con condiciones similares y obteniendo unos valores de densidad relativa similares a los empleados y obtenidos en este estudio, respectivamente. Mishra et al. [5,6] reportó densidades relativas $> 98 \%$, empleando una temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ y obteniendo un tamaño de grano de $\sim 0.7 \mu\text{m}$. Ueda et al. [7] empleó temperaturas comprendidas entre $(1300\text{-}1525) \text{ }^\circ\text{C}$, con una presión de $(40\text{-}50) \text{ MPa}$, con una rampa de calentamiento de $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y reportando un tamaño de grano de $1 \mu\text{m}$ y densidades relativas de $\sim 100 \%$.

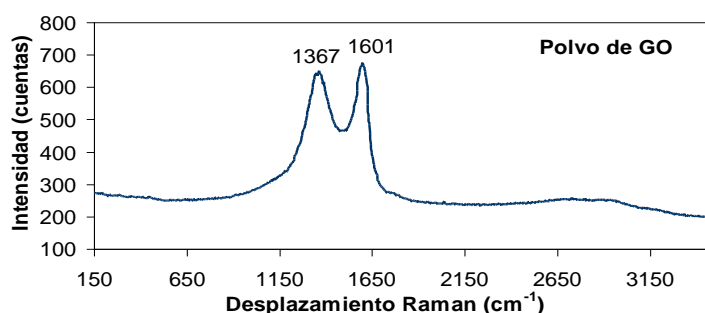
Hay estudios de la sinterización por SPS de composites de alúmina-grafeno. Por ejemplo, Centeno et al. [8] reportó una densidad relativa de un 99% . También encontró, al igual que en este estudio, que el grafeno inhibió el crecimiento de grano en la matriz de alúmina (con tamaños de grano por debajo de $1 \mu\text{m}$). Se utilizaron temperaturas entre $(1300\text{-}1500) \text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de 80 MPa . Este autor también reportó una distribución altamente homogénea del tamaño de grano de Al_2O_3 como consecuencia de la dispersión del grafeno en el composite. En esta memoria se puede observar un hecho similar en la Fig. 4.2. (b) en comparación con la Fig. 4.2. (a) y (c). Porwal et al. [9] sinterizó también por SPS alúmina-grafeno, empleando la misma concentración de grafeno que en este estudio y acreditando también un valor de densidad relativa alto ($> 99 \%$), a una temperatura de $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, una presión de 50 MPa y también con un tiempo de estabilización de 5 minutos y con un tamaño de grano de $0.5 \mu\text{m}$, muy parecido al obtenido aquí. Wang et al. [10] empleó una temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (una rampa de calentamiento de $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$), una presión de 50 MPa , un tiempo de estabilización de 3 min y un porcentaje en peso de lámina de grafenos de 2. Reportó una densidad relativa de un $\sim 97 \%$ y un tamaño de grano entre 500 nm y $1 \mu\text{m}$ como consecuencia del refinamiento microestructural por la presencia de grafeno.

En lo que se refiere a la sinterización por SPS de composites de alúmina-nanofibras de carbono, hay diversos estudios; Borrell et al. [11,12] empleó $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, 80 MPa de presión. Con un $1 \text{ vol.}\%$ de CNFs reportó un 100% de densidad relativa y un tamaño de grano de $1.1 \mu\text{m}$, cercano al valor obtenido en este estudio de $(0.7 \pm 0.4) \mu\text{m}$. Ueda et al. [13] empleó un porcentaje de un $0.8 \text{ wt.}\%$ de CNFs, una temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ y obtuvo una densidad relativa de $\sim 98 \%$ y un tamaño de grano de $0.7 \mu\text{m}$, similar al obtenido en este estudio.

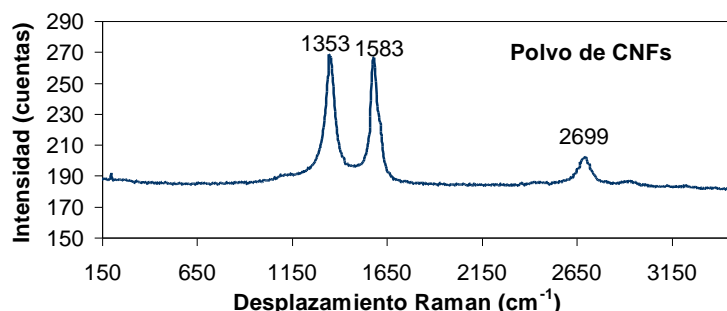
En la Fig. 4.4. (a) se muestra el espectro Raman obtenido para el polvo de partida de óxido de grafeno (GO). En la sección 3.4.2. fueron descritos las posiciones de los picos del espectro de GO y su explicación desde el punto de vista de la estructura cristalina. Cabe destacar que el espectro mostrado en la Fig. 4.4. (a) es muy similar al

mostrado en la Fig. 3.7., 3.8. y 3.11.(b) correspondiente también al GO y obtenido por otros autores, en todos los casos aparecen los picos D y G en las mismas posiciones y con similar relación entre sus intensidades.

Por otro lado, en la Fig. 4.4. (b) se muestra el espectro Raman obtenido para el polvo de partida de nanofibras de carbono (CNFs). En la sección 3.4.2. fueron descritos también las posiciones de los picos del espectro de CNFs y su explicación desde el punto de vista de la estructura cristalina. Cabe destacar que el espectro mostrado en la Fig. 4.4. (b) es muy similar al mostrado en la Fig. 3.7. correspondiente también a las CNFs y obtenido por otros autores, en todos los casos aparecen los picos D, G y 2D en las mismas posiciones y con similar relación entre las intensidades de los picos D y G.



(a)



(b)

Fig. 4.4. Espectros Raman de: (a) Polvo de partida de óxido de grafeno (GO) y (b) polvo de partida de nanofibras de carbono (CNFs).

En la Fig. 4.5. (a) se muestra el espectro Raman del polvo procesado de alúmina-óxido de grafeno (A-GO). Los dos primeros picos ubicados a bajos desplazamientos Raman se corresponden a los dos primeros del espectro Raman de la fase alfa de la alúmina (ver la sección 3.4.2. y la Fig. 3.4. de la misma). Los siguientes picos se corresponden con los picos D, G, 2D y D+G (explicados también en la sección 3.4.2. y pueden ser observados en la Fig. 3.7. y 3.11. de la misma) del GO.

En la Fig. 4.5. (b) se muestra el espectro Raman de la muestra sinterizada por SPS a 1300 °C a partir del polvo de A-GO. Cabe destacar que Kim et al. [14] sinterizó grafeno (1.0 vol.%) -alúmina a partir de una mezcla de polvo de óxido de grafeno+alúmina y reportó unas posiciones de los picos en 375, 419, 1324, 1579, 2683 y 2937 cm⁻¹. Los dos primeros picos como ya se ha comentado anteriormente

corresponden a la fase alfa de la alúmina, el tercer pico corresponde al modo D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) y a defectos de la red. El modo G está ubicado a ($\sim 1550\text{-}1600$) cm^{-1} . La banda de segundo orden 2D se observa alrededor de 2700 cm^{-1} y está relacionado como ya se comentó en la sección 3.4.2. con el número de capas/láminas de grafeno u óxido de grafeno. Las posiciones de los picos del espectro Raman de la Fig. 4.5. (b) difieren de los mencionados previamente. El espectro Raman del polvo de GO (Fig. 4.4. (a)) muestra solo picos D y G, mientras que en el composite (Fig. 4.5. (b)) estas bandas son más estrechas y además aparecen las bandas 2D y D+G, esto es una evidencia del hecho de que el óxido de grafeno se ha reducido parcialmente y su estructura cristalina está distorsionada [8,15]. En la tabla 4.4. se puede constatar que el valor de I_D/I_G fue constante antes y después de la sinterización lo cual indica la conservación de la estructura de grafeno en la matriz cerámica. El estrechamiento de las bandas D y G después de la sinterización puede ser también atribuido a las tensiones residuales en la matriz de alúmina generadas por los desajustes del coeficiente de dilatación térmica después de la sinterización.

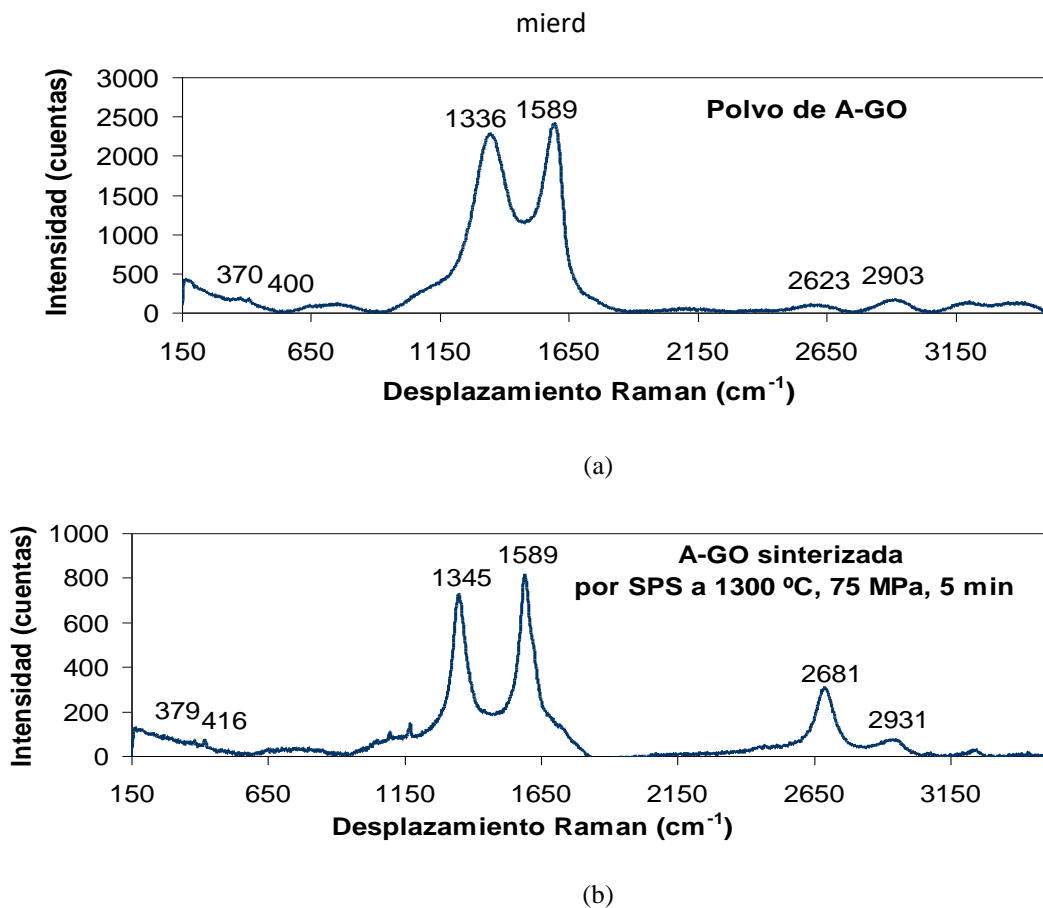
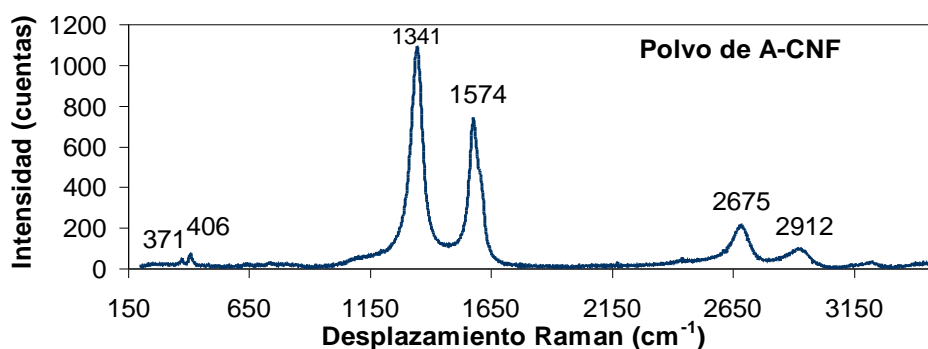


Fig. 4.5. Espectros Raman de: (a) Polvo procesado de alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y (b) muestra sinterizada por SPS a partir del polvo procesado de alúmina-óxido de grafeno (A-GO).

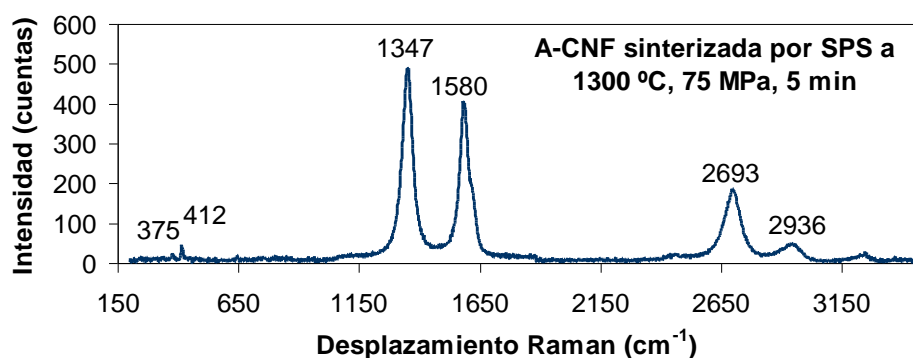
En la Fig. 4.6. (a) se muestra el espectro Raman del polvo procesado de alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF). Los dos primeros picos ubicados a bajos desplazamientos Raman se corresponden a los dos primeros del espectro Raman de la fase alfa de la alúmina (ver la sección 3.4.2. y la Fig. 3.4. de la misma). Los siguientes

picos se corresponden con los picos D, G, 2D y D+G (explicados también en la sección 3.4.2. y pueden ser observados en la Fig. 3.7. de la misma) de las CNFs.

En la Fig. 4.6. (b) se muestra el espectro Raman de la muestra sinterizada por SPS a 1300 °C a partir del polvo de A-CNF. Las posiciones de los picos de las Fig. 4.6 (a) y (b) son las mismas, luego se ha constatado la integridad casi en su totalidad de las nanofibras de carbono en estos composites durante el proceso de sinterización por SPS. Se ha observado la aparición de la banda D+G en el espectro del polvo de A-CNF y de la muestra sinterizada de A-CNF. En la tabla 4.4. se puede observar un aumento del cociente I_D/I_G y de la intensidad del pico D del polvo de A-CNF y de la muestra sinterizada de A-CNF respecto del polvo de CNFs, lo que indica un leve daño de las CNFs durante el proceso de sinterización, ya que un daño más severo en la estructura gráfica de las CNFs proporcionaría un valor más alto de I_D/I_G [15]. Por otro lado, el estrechamiento de las bandas D y G después de la sinterización puede ser también atribuido a las tensiones residuales en la matriz de alúmina generadas por los desajustes del coeficiente de dilatación térmica después de la sinterización.



(a)



(b)

Fig. 4.6. Espectros Raman de: (a) Polvo procesado de alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF) y (b) muestra sinterizada por SPS a partir del polvo procesado de alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF).

Tabla 4.3. Resumen de la posición de los picos Raman (en cm⁻¹) de los materiales estudiados en esta sección.

	Pico α -Al ₂ O ₃	Pico α -Al ₂ O ₃	Pico D	Pico G	Pico 2D	Pico D+G
Polvo de GO			1367	1601		
Polvo de CNFs			1353	1583	2699	
Polvo de A-GO	370	400	1336	1589	2623	2903
Muestra sinterizada de A-GO	379	416	1345	1589	2681	2931
Polvo de A-CNF	371	406	1341	1574	2675	2912
Muestra sinterizada de A-CNF	375	412	1347	1580	2693	2936

Tabla 4.4. Relación de intensidades entre el pico D y G de los materiales estudiados en esta sección, mostrando el grado de degradación de las fases de carbono.

	I _D /I _G
Polvo de GO	0.96 ± 0.03
Polvo de CNFs	1.00 ± 0.08
Polvo de A-GO	0.94 ± 0.01
Muestra sinterizada de A-GO	0.88 ± 0.01
Polvo de A-CNF	1.47 ± 0.02
Muestra sinterizada de A-CNF	1.20 ± 0.02

4.2.2. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

4.2.2.1. Antecedentes

Los materiales basados en carbono, como las fibras de carbono (CF), las nanofibras de carbono (CNFs), los nanotubos de carbono (CNTs) o el grafeno (G) han sido empleados en la última década con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de una gran variedad de materiales. Se han reportado un gran número de estudios.

Muchos estudios han estado comprometidos con la mejora de la tenacidad a la fractura de Al₂O₃ a través de la adición de CNTs. Los resultados muestran una gran dispersión en los valores de dureza y tenacidad a la fractura, probablemente debido al

amplio rango de tipos de nanotubos de carbono, a los muy diferentes grados de dispersión de los CNTs en la matriz cerámica y a la extrema dificultad de conseguir una microestructura completamente homogénea. Este hecho arroja serias dudas sobre la reproducibilidad de la respuesta mecánica de los composites reforzados con CNTs. Una revisión de las propiedades mecánicas de los cerámicos reforzados con CNTs ha sido reportada por Zapata-Solvas et al. [16]. Por ejemplo, Sun et al. [17] con la adición de 0.1 wt.% de CNTs en los composites de alúmina observó un incremento en la tenacidad a la fractura de 3.7 hasta 4.9 MPa·m^{1/2}. Yamamoto et al. [18] sinterizó por SPS composites de alúmina con 0.9 vol.% MWCNTs y obtuvo un 25 % de incremento en la tenacidad a la fractura ((5.90 ± 0.27) MPa·m^{1/2}) pero una bajada en los valores de dureza. Zhan et al. [19] sinterizó por SPS composites de alúmina con SWCNTs a 1150 °C, durante 3 minutos de estabilización. Para todas las concentraciones empleadas ((0-10) vol.% de nanotubos) encontró que los valores de dureza eran inferiores, pero en el caso de 10 vol.% SWCNT/ α -Al₂O₃ encontró un valor máximo de la tenacidad a la fractura de 9.7 MPa·m^{1/2} (en comparación con 3.3 MPa·m^{1/2} correspondiente a la alúmina pura) con un tamaño de grano de 200 nm. Inam et al. [20] fabricó por SPS composites de (0.5-1) wt.% de CNTs/alúmina, reportando una mejora en la tenacidad a la fractura. Mo et al. [21] fabricó nanocomposites de alúmina reforzados con nanotubos de carbono mediante procesado sol-gel seguido de sinterización por SPS, encontró un aumento tanto de los valores de dureza como de la tenacidad a la fractura causado por un efecto puente de los CNTs durante la propagación de las fisuras. Gallardo-López et al. [22] fabricó por SPS composites de alúmina-SWCNTs a 1300 °C reportando un tamaño de grano de ~ 0.5 μ m. Encontró que la dureza subió hasta 1 vol.% de SWCNTs y para porcentajes superiores la dureza descendió, respecto a la alúmina pura. Morales-Rodríguez et al. [23] preparó composites de alúmina totalmente densos con diferente contenido en nanotubos de carbono mediante procesado coloidal y consolidándolos mediante SPS. Los nanotubos de pared simple (SWCNTs) se distribuyeron en las fronteras de grano y también en aglomerados dispersos de forma homogénea. Los composites con bajo contenido de SWCNTs mantuvieron el mismo valor de dureza Vickers que la alúmina monolítica, mientras que decreció para el resto de composiciones. Liu et al. [24] fabricó nanocomposites isotrópicos de Al₂O₃/10 vol.% MWCNTs con dispersión individual de los MWCNTs mediante procesado coloidal y por SPS. Obtuvo un valor de tenacidad a la fractura de 4.6 MPa·m^{1/2}. Zhan et al. [25] obtuvo para un 3 wt.% de SWCNTs/Al₂O₃ una mejora de tenacidad a la fractura de 3.3 a 7.9 MPa·m^{1/2}. Ahmad et al. [26] observó para un 2 wt.% de MWCNTs/Al₂O₃ un aumento de la dureza (de 16 a 18 GPa), y tanto para este composite como para un 5 wt.% de MWCNTs/Al₂O₃ un aumento de la tenacidad a la fractura reportando valores de 6.8 y 5.7 MPa·m^{1/2}, respectivamente (respecto a la alúmina pura de 3.5 MPa·m^{1/2}). Sarkar et al. [27] sinterizó 0.15 vol.% MWCNTs/Al₂O₃ reportando una mejora de la dureza de 17.5 a 21.4 GPa y una mejora de la tenacidad a la fractura de 3.92 a 5.27 MPa·m^{1/2}. Michalek et al. [28] fabricó 1 vol.% de MWCNTs/Al₂O₃ reportando un empeoramiento de la dureza de 16.9 a 13.5 GPa y una mejora de la tenacidad a la fractura de 5.5 a 6.0 MPa·m^{1/2}. Estili et al. [29] fabricó 20 vol.% MWCNTs/Al₂O₃ reportando una mejora de la tenacidad a la fractura de 4.41 a 4.62 MPa·m^{1/2}. Martinlli et al. [30] fabricó 1 wt.% MWCNTs/Al₂O₃ reportando una mejora de la tenacidad a la fractura de 3 a 5 MPa·m^{1/2}. Puchy et al. [31] sinterizó 5 wt.% MWCNTs/Al₂O₃ reportando una bajada de dureza de 15.71 a 0.72 GPa y una mejora de la tenacidad a la fractura de 3.24 a 4.14 MPa·m^{1/2}. Lee et al. [32] fabricó 2.5 wt.% MWCNTs/Al₂O₃ reportando una bajada de dureza de 18.2 a 15.75 GPa y una mejora de la tenacidad a la fractura de 4.5 a 11.4 MPa·m^{1/2}. Thomson et al. [33] en un composite de 10 vol.%

MWCNTs/Al₂O₃ reportó una bajada de dureza de 22.9 a 11 GPa y una bajada de la tenacidad a la fractura de 3.54 a 2.76 MPa·m^{1/2}. Zhan et al. [34] fabricó por SPS composites densos de alúmina nanocrystalina con nanotubos de pared simple (SWCNTs) a una temperatura de 1150 °C. Obtuvo una tenacidad a la fractura de 9.7 MPa·m^{1/2}, cerca de tres veces superior de la alúmina nanocrystalina pura.

Otra forma de mejorar las propiedades mecánicas de los cerámicos avanzados es mediante la adición de fibras en un composite llamado cerámico reforzado con fibras, el cual muestra mejoras significativas en la tenacidad a la fractura respecto al cerámico puro. Las fibras usualmente poseen diámetros desde decenas de nanómetros hasta decenas de micrómetros y longitudes desde varios micrómetros hasta centenas de micrómetros, las cuales están incrustadas en una matriz cerámica con granulometría fina [35]. Ostertag et al. [36] fabricó composites con una matriz de alúmina reforzados con fibras de SiC mediante slip casting y reportó un 30 % de mejora de la tenacidad a la fractura respecto al material puro. Hansson et al. [37] sinterizó composites de alúmina reforzados con whiskers de SiC mediante prensado en caliente y el material resultante exhibió un 100 % de incremento en la tenacidad a la fractura. En el campo de la ciencia de cerámicos avanzados, las nanofibras de carbono han sido consideradas una fase reforzante en potenciales sistemas como AlN debido a sus amplias ventajas en comparación con los nanotubos de pared simple (SWCNTs) o con los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs), como por ejemplo, su bajo precio y buena dispersabilidad [38]. Los composites de alúmina reforzados con nanofibras de carbono han sido objeto de estudio y existen en la literatura numerosos resultados. Maensiri et al. [39] fabricó este tipo de composites por prensado en caliente a 1450 °C consiguiendo un tamaño de grano medio de ~1µm. Se encontró una mejora de la tenacidad a la fractura de un ~13 % en el caso de un composite reforzado de 2.5 vol.% CNF-alúmina, aunque la dureza bajó ligeramente a 16.2 GPa (con respecto a la dureza de la alúmina pura igual a 19.1 GPa). Borrell et al. [11] sinterizó por SPS composites de Al₂O₃-CNFs reportando un aumento de la dureza hasta un porcentaje aproximado de 7 vol.% de CNFs, para concentraciones mayores de CNFs los valores de dureza obtenidos fueron inferiores a los de la alúmina pura. Ueda et al. [13] fabricó por SPS, empleando un porcentaje de un 0.8 wt.% de CNFs en una matriz de alúmina, una temperatura de 1300 °C y obtuvo una densidad relativa de ~ 98 % y un tamaño de grano de 0.7 µm, similar al obtenido en este estudio. Este autor reportó para este material una tenacidad a la fractura de 5.9 MPa·m^{1/2}, el cual era un 69% mayor al comparado con la alúmina monolítica (3.5 MPa·m^{1/2}). Encontró también que la tenacidad a la fractura aumentó rápidamente al decrecer el tamaño de grano de la alúmina (d), encontrando la siguiente relación matemática: $K_{IC} = (k_1/d^2) + k_2$ (donde k_1 y k_2 son constantes). Ueda et al. [7] fabricó por SPS composites de alúmina densos con una composición de (0.4-5.0) wt.% nanofibras de carbono (CNF)/alúmina. El composite con un 1.6 wt.% de CNFs exhibió el valor más alto de tenacidad a la fractura.

En el caso del grafeno, existen diversos estudios en este campo: Yadzani et al. [40] reportó un 63 % de incremento en el valor de la tenacidad a la fractura por medio del uso de una mezcla híbrida de nanotubos de pared múltiple y láminas de grafeno como fase reforzante en una matriz de Al₂O₃. Se investigó por separado el papel de las GPLs y de los CNTs. Este autor encontró que el valor medio de la tenacidad a la fractura de nanocomposites alcanzó el valor de 5.7 MPa·m^{1/2}, en contraste con 3.5 MPa·m^{1/2} de la alúmina pura. Wang et al. [10] preparó composites de Al₂O₃/nanohojas de grafeno por SPS y reportó un 53 % de incremento en la tenacidad a la fractura. Porwal et al. [9] fabricó nanocomposites de alúmina reforzados con grafeno también por

SPS y también encontró un incremento en la tenacidad a la fractura en todos los casos en comparación con la alúmina pura. El valor más alto de tenacidad a la fractura fue reportado en composites de $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.8 \text{ vol.}\%$ grafeno ($3.90 \pm 0.13 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) aunque en detrimento de la dureza. Kim et al. [14] estudió nanocomposites de alúmina/grafeno y reportó una mejora de la tenacidad a la fractura de un 75 % ($5.60 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) comparado con la Al_2O_3 pura. Centeno et al. [8] reportó que la adición de un 2 wt.% de grafeno en un composite de alúmina dio lugar a incrementos en valores de tenacidad a la fractura tan elevados como $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Rincón et al. [41] ha reportado las propiedades mecánicas y las conductividades eléctricas de composites de alúmina-zircona reforzados ya sea con óxido de grafeno o con nanofibras de carbono. Las propiedades mecánicas de los mismos cambiaron de forma modesta, con una ligera disminución de la dureza y un minúsculo incremento en la tenacidad a la fractura. Por el contrario, la conductividad eléctrica aumentó notablemente, alcanzando el máximo valor para una concentración de 2 vol.% de óxido de grafeno. Liu et al. [42] sinterizó composites de alúmina reforzados con grafeno por SPS y acreditó una mejora de un 27.20 % en la tenacidad a la fractura. Ahmad et al. [43] sinterizó por inducción con calor a alta frecuencia composites de 0.5 vol.% GNS/ Al_2O_3 y 1.0 vol.% GNS/ Al_2O_3 a $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo una densidad relativa de un $\sim 99.5 \%$ y un tamaño de grano de $\sim 1 \mu\text{m}$. Para la concentración de 1.0 vol.% reportó el valor más alto de dureza y tenacidad a la fractura de (18.4 ± 0.1) GPa y (5.7 ± 0.2) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente (en comparación con la alúmina monolítica de (17.2 ± 0.2) GPa y (3.3 ± 0.1) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente). Wang et al. [44] empleó las atracciones electrostáticas entre el GO y las partículas de Al_2O_3 con el fin de obtener dispersiones homogéneas de GO en el polvo de Al_2O_3 primero, seguido de la reducción del GO. Este autor consiguió un incremento de un 53 % y un aumento de 13 órdenes de magnitud en los valores de tenacidad a la fractura y de conductividad eléctrica, respectivamente. Liu et al. [45] sinterizó un composite consistente en una matriz de alúmina-zircona reforzado con plaquetas de grafeno, empleando diferentes temperaturas mediante SPS. Reportó un aumento de un 40 % en la tenacidad a la fractura por la adición de plaquetas de grafeno. Nieto et al. [46] sinterizó por SPS composites de alúmina con nanoplaquetas de grafeno (GNPs) empleando una temperatura de $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, un tiempo de estabilización a esta temperatura de 5 min y una presión de 90 MPa. El tamaño de grano obtenido para la alúmina pura fue de (2.5 ± 1.2) μm , pero con la adición de 5 vol.%, 10 vol.% y 15 vol.% de GNPs el tamaño de grano descendió a (1.3 ± 0.5) μm , (0.9 ± 0.3) μm y (0.6 ± 0.2) μm , respectivamente. La tenacidad a la fractura aumentó hasta un 21 %. Para la alúmina pura fue de (2.8 ± 0.4) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, y para los composites mencionados fue de: (3.4 ± 0.3) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, (3.4 ± 0.5) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y (2.1 ± 0.6) $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente. Luego la tenacidad a la fractura aumentó y después disminuyó. En el caso de la dureza, para la alúmina pura y los composites con 5 vol.%, 10 vol.% y 15 vol.% de GNPs los valores fueron de (19.6 ± 0.9) GPa, (17.7 ± 1.0) GPa, (15.1 ± 1.1) GPa y (13.6 ± 1.1) GPa, respectivamente. Para todas las concentraciones de GNPs la dureza descendió.

Respecto a las propiedades tribológicas, cabe destacar que en general los materiales y en particular los cerámicos reforzados con fases de carbono han mostrado una mejora en la resistencia al desgaste y una reducción en los coeficientes de fricción. Hay dos efectos diferentes que pueden afectar a la fricción y al comportamiento en desgaste de estos composites: la mejora en las propiedades mecánicas debido a la

inclusión de estructuras de carbono en las matrices cerámicas y también la formación inducida por desgaste de una película tribológica rica en carbono que actúa como lubricante y como protección de las superficies en contacto, debido a las buenas propiedades lubricantes del grafito [47]. La existencia de una película tribológica que protege la superficie en contacto reduciendo la fuerza de fricción ha sido reportada en diferentes sistemas tribológicos. Borrell et al. [12] en alúmina reforzada con CNFs encontró una capa de grafito en las pruebas de fricción como resultado de la erosión de las CNFs, presente tanto en la superficie erosionada como sobresaliendo. Los CNTs pueden producir diversos mecanismos de tenacidad como puentes de CNTs, desviación de grietas/fisuras y fijación de grietas/fisuras que han sido reportados como los causantes de la mejora de la resistencia al desgaste de cerámicos de alúmina reforzados con 10 wt.% de CNTs [48]. Se han propuesto similares mecanismos de tenacidad para los cerámicos reforzados con grafeno (ver Fig. 4.7.): Fisura puente (Crack bridging), extracción de grafeno (Graphene pull-out), desviación de fisura (Crack deflection), fisura terminada en punta (Crack tip shielding) [49]. Igualmente, en los composites cerámicos reforzados con CNTs se ha reportado que muestran una película lubricante bajo ensayos de fricción secos debido a la exfoliación de CNTs y a la incorporación de restos dentro de esta película sobre el área de contacto [31,50-53]. González-Julián et al. [52] estudió esta película usando microRaman y descubrió que se formó a partir de restos consistentes en partículas de Si_3N_4 provenientes de la matriz cerámica y de CNTs sobresalientes provenientes del composite que habían sido grafitizados y apretados. Diferentes autores han también reportado la presencia de una capa tribológica después de los ensayos de fricción en composites de grafeno [14,54-56]. Esta película, que se cree que es formada debido a la exfoliación de las láminas de grafeno a partir de las nanoplaquetas de grafeno (GNPs), mejoró la resistencia al desgaste y disminuyó el coeficiente de fricción de estos tribosistemas. Los estudios Raman han mostrado una presencia sustancial de GNPs en esta película [14,54]. Aunque aparentemente la naturaleza de estas películas tribológicas es diferente dependiendo del refuerzo usado en el composite cerámico, grafitico en el caso de CNFs y CNTs, y rico en grafeno para composites de grafeno, sus efectos en el comportamiento tribológico son similares. Nieto et al. [46] en un composite de alúmina/GNPs reportó un 39 % de aumento de la resistencia al desgaste, los coeficientes de fricción no se vieron influidos de forma significativa por la adición de GNPs y por lo tanto se concluyó que las GNPs no actuaron como lubricantes sólidos.

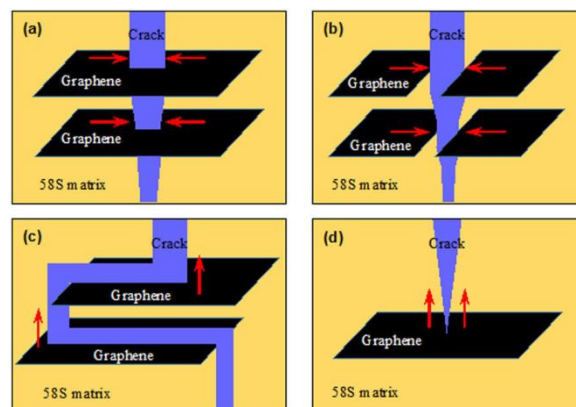


Fig. 4.7. (a) Fisura puente (Crack bridging), (b) Extracción de grafeno (Graphene pull-out), (c) Desviación de fisura (Crack deflection), (d) Fisura terminada en punta (Crack tip shielding). Las regiones amarillas son la matriz en cuestión, las regiones negras denotan al grafeno, las regiones azules o púrpuras son las fisuras y las flechas rojas indican la resistencia que ofrece el grafeno a la propagación de las fisuras [49].

4.2.2.2. Resultados obtenidos y discusión de los mismos

En la Fig. 4.8. se muestran las indentaciones para las muestras sinterizadas de alúmina pura (A), alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF). En esta figura se indican las longitudes de las diagonales de las indentaciones ($2a$) y las longitudes de las fisuras/grietas ($2c$). Los valores medios de estas dos magnitudes están recogidos en la tabla 4.5. En el presente estudio se ha constatado que $c/a \approx 2.7$ y por lo tanto se ha verificado que en todos los casos las indentaciones fueron de tipo radial/median ya que $c/a \geq 2.5$. Hubo que emplear por lo tanto la fórmula de Anstis o la ecuación 3.8 (ver la sección 3.5.2. en la que se explica con más detalle los distintos modelos de cálculo de tenacidad a la fractura propuestos por diversos autores en función de los valores de las longitudes características) para el cálculo de la tenacidad a la fractura de la alúmina pura y sus respectivos composites. Para el cálculo de la dureza Vickers se empleó la ecuación 3.7. (ver la sección 3.5.1. en la que se explica con detalle la medida de la dureza Vickers).

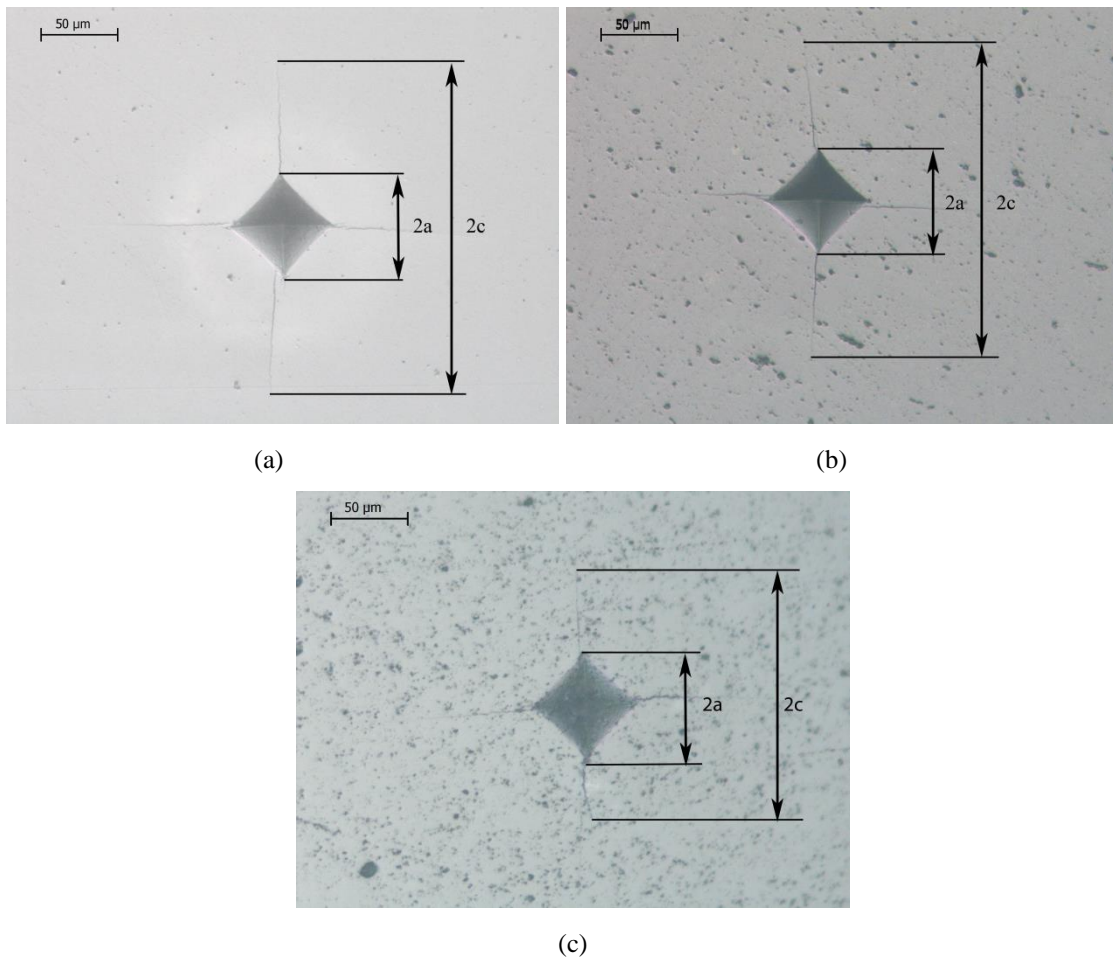


Fig. 4.8. Fotos de microscopía óptica de las indentaciones realizadas en las muestras de: (a) alúmina pura (A), (b) alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y (c) alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF).

En la Fig. 4.9. se muestran fotos de microscopía electrónica de barrido en las que se puede observar la propagación de las fisuras/grietas en la microestructura de las muestras de A, A-GO y A-CNF. Se puede apreciar en todos los casos que la propagación de las mismas fue a lo largo de los bordes o juntas de grano (intergranular), independientemente de la fase secundaria añadida.

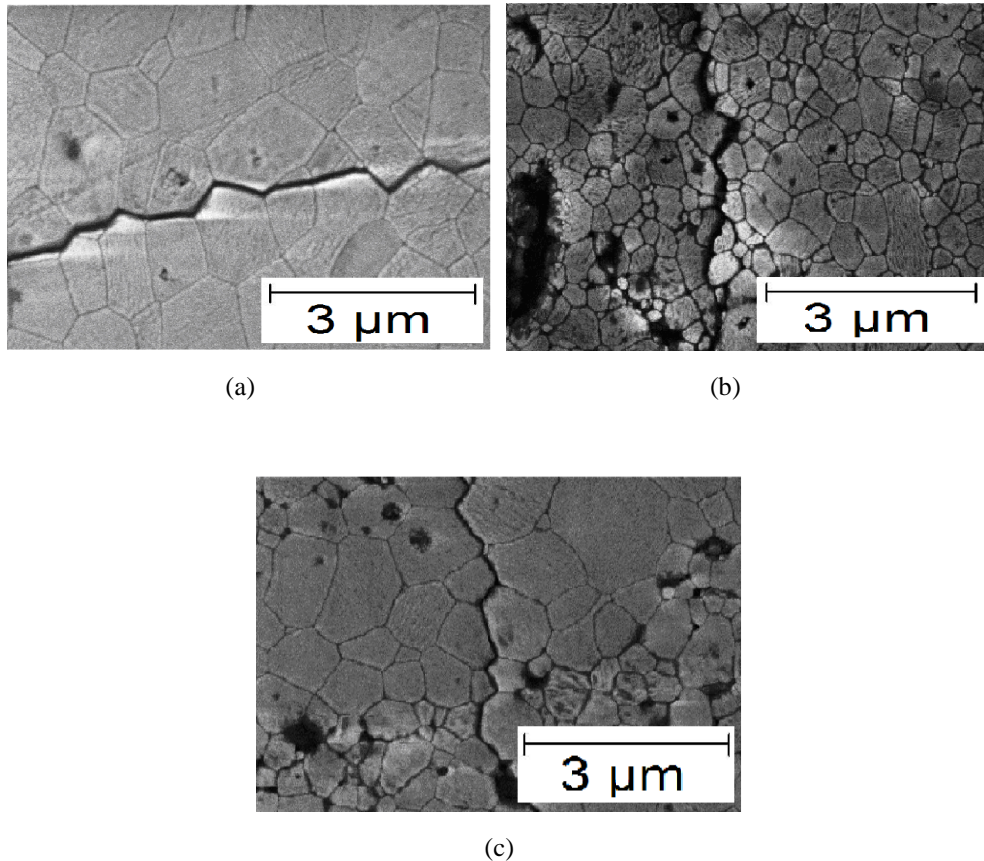


Fig. 4.9. Fotos SEM de las fisuras de las indentaciones correspondientes a las muestras de: (a) alúmina pura (A), (b) alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y (c) alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF).

En la tabla 4.5. se muestran los valores obtenidos de dureza Vickers y de tenacidad a la fractura para todos los materiales estudiados en esta sección. Todos los composites de alúmina exhibieron de forma sistemática valores de dureza ligeramente más bajos que la alúmina pura, debido a que las fases secundarias añadidas de GO y CNFs son más blandas que la alúmina monolítica. Por el contrario, la tenacidad a la fractura fue un poco más elevada para los composites en comparación con la alúmina pura. Como se puede apreciar en la tabla 4.1. la densidad de todos los materiales fabricados fue de ~ 99 %, lo cual hace despreciable en este estudio la variación de la dureza y la tenacidad con la porosidad de las muestras.

Tabla 4.5. Longitudes de las indentaciones (2a) y de las fisuras (2c), valores de dureza y de tenacidad a la fractura para la alúmina pura y sus respectivos composites.

	2a (μm)	2c (μm)	Dureza (GPa)	Tenacidad a la fractura (MPa·m ^{1/2})
A	65 ± 2	195 ± 9	22.9 ± 0.9	3.9 ± 0.7
A-GO	73 ± 3	189 ± 3	18.6 ± 1.6	4.3 ± 0.2
A-CNF	69 ± 3	183 ± 7	20.4 ± 1.6	4.5 ± 0.6

En el caso del composite de alúmina-óxido de grafeno (A-GO), cabe destacar que los valores de dureza y tenacidad a la fractura del presente estudio poseen un acuerdo razonable con los reportados por Kim et al. [14] en sus composites de alúmina reforzados con óxido de grafeno. Estos autores reportaron valores entre (4.0-4.5) MPa·m^{1/2} determinados por el método SEVNB. La dependencia con la cantidad de grafeno es débil en el rango (0.5-2) vol.%. Los valores del composite de A-GO estudiado son también consistentes con los reportados por Centeno et al. [8] determinados por el método de indentación (4 MPa·m^{1/2}). Sin embargo, los valores de dureza de estos autores son ligeramente menores (16 GPa). Wang et al. [10] en composites de Al₂O₃ reforzados con nanohojas de grafeno sinterizados por SPS reportó un 53 % de incremento en la tenacidad a la fractura, a diferencia del 10 % de incremento observado en este estudio. Porwal et al. [9] al igual que en este estudio, también encontró un aumento de la tenacidad a la fractura en composites de alúmina reforzados con grafeno sinterizados por SPS. Este autor encontró el valor más alto de tenacidad de (3.90 ± 0.13) MPa·m^{1/2} para el composite Al₂O₃ + 0.8 vol.% grafeno, en este estudio el valor obtenido ha sido (4.3 ± 0.2) MPa·m^{1/2} para el composite Al₂O₃ + 2 vol.% de grafeno. Los valores como se puede observar son bastante similares. Este autor también encontró una bajada de la dureza. Kim et al. [14] en nanocomposites de alúmina/grafeno reportó una mejora de la tenacidad de un 75 %, mientras que en este estudio ha sido de solo un 10 %. Yadzani et al. [40] reportó un incremento del valor de la tenacidad a la fractura, más concretamente, en nanocomposites alcanzó el valor de 5.7 MPa·m^{1/2}, en contraste con 3.5 MPa·m^{1/2} para la alúmina pura. En este estudio de tesis el valor de la tenacidad a la fractura para la alúmina pura ha sido más alto que el encontrado por este autor, pero para el composite ha sido inferior. Centeno et al. [8] obtuvo un valor de 7 MPa·m^{1/2} en composites de alúmina reforzados con un 2 wt.% de grafeno, muy por encima del valor obtenido en este estudio e igual a 4.3 MPa·m^{1/2}. Rincón et al. [41] en composites con matriz cerámica de alúmina-zircona reforzados ya sea con grafeno o con nanofibras de carbono obtuvo un minúsculo incremento en la tenacidad a la fractura y una ligera disminución de la dureza, que coincide con lo observado aquí para los composites de alúmina. Liu et al. [42] en composites de alúmina reforzados con grafeno y sinterizados por SPS, acreditó una mejora de un 27.20 % en la tenacidad a la fractura, muy por encima de lo obtenido en este estudio de solo un 10 %. Ahmad et al. [43] en un composite de 1.0 vol.% GNS/Al₂O₃ sinterizado por inducción con calor a alta frecuencia a 1500 °C obtuvo un tamaño de grano de ~ 1 μm, el doble aproximadamente que el obtenido en este estudio. Reportó un valor de dureza y tenacidad a la fractura de (18.4 ± 0.1) GPa y (5.7 ± 0.2) MPa·m^{1/2}, respectivamente (en comparación con la alúmina monolítica de (17.2 ± 0.2) GPa y (3.3 ± 0.1) MPa·m^{1/2}, respectivamente). En este estudio de tesis se ha encontrado un valor de dureza y

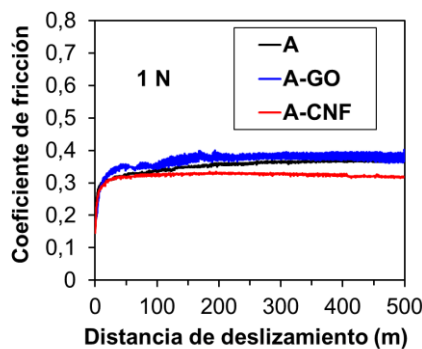
tenacidad a la fractura de (18.6 ± 1.6) GPa y (4.3 ± 0.2) MPa·m^{1/2}, respectivamente (en comparación con la alúmina monolítica de (22.9 ± 0.9) GPa y (3.9 ± 0.7) MPa·m^{1/2}, respectivamente). Wang et al. [44] preparó un composite de forma similar al realizado en este estudio, es decir, dispersó homogéneamente el GO entre las partículas de Al₂O₃ y después llevó a cabo la reducción del GO. Este autor reportó un incremento de un 53 % en la tenacidad a la fractura, en contraste con el presente 10 % ya mencionado. Liu et al. [45] en un composite de alúmina-zircona reforzado con plaquetas de grafeno sinterizado por SPS, reportó un aumento de la tenacidad a la fractura de un 40 %, en comparación con el citado 10 %. Nieto et al. [46] sinterizó por SPS composites de alúmina con nanoplaquetas de grafeno (GNPs) empleando una temperatura 200 °C superior a la de este estudio, 1500 °C, pero con el mismo tiempo de estabilización a esa temperatura. El tamaño de grano medio obtenido para la alúmina pura fue de (2.5 ± 1.2) μm, superior al valor de (0.6 ± 0.3) μm encontrado en este estudio, debido a la mayor temperatura empleada por este autor. Dicho autor con la adición de 15 vol.% de GNPs reportó un valor de (0.6 ± 0.2) μm, muy parejo al valor de (0.4 ± 0.2) μm de este estudio. La tenacidad a la fractura aumentó hasta un 21 %, en contraste con el 10 % del presente estudio de tesis. Para la alúmina pura el valor encontrado por este autor fue de (2.8 ± 0.4) MPa·m^{1/2}, inferior a (3.9 ± 0.7) MPa·m^{1/2} de este estudio. Este autor encontró en los composites un valor máximo de tenacidad a la fractura de ~ 3.4 MPa·m^{1/2}, inferior al valor de (4.3 ± 0.2) MPa·m^{1/2} de este estudio. En el caso de la dureza este autor encontró que para todas las concentraciones de GNPs la dureza descendió, lo cual está muy en concordancia con lo encontrado también aquí.

Respecto al composite de alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF), la dureza medida en las muestras fabricadas en este estudio por SPS, 20.4 GPa es ~26 % mayor que la reportada por Maensiri et al. [39], mientras que la tenacidad a la fractura encontrada en el presente estudio es ~64 % mayor que la reportada por este autor en sus composites fabricados por prensado en caliente. Una posible explicación de este hecho puede estar relacionada con la ruta de sinterización: la técnica de SPS reduce drásticamente el tiempo de estabilización de los polvos cerámicos. Por lo tanto, la posible degradación de las nanofibras de carbono es probablemente reducida en consecuencia. De hecho, tanto las muestras sinterizadas por SPS como las sinterizadas por prensado en caliente fueron consolidadas en moldes de grafito pero las de SPS fueron calentadas con 1 minuto como tiempo de estabilización y para las provenientes de prensado en caliente fue necesario 1 hora. A diferencia del presente estudio, Borrell et al. [11] en composites de Al₂O₃-CNFs sinterizados también por SPS encontró un aumento de la dureza hasta un porcentaje de 7 vol.% de CNFs, respecto de la alúmina pura. Ueda et al. [13] fabricó también por SPS un composite de alúmina con 0.8 wt.% de CNFs, empleando la misma temperatura que en este estudio, 1300 °C, y obteniendo un tamaño de grano medio similar, de 0.7 μm. Este autor reportó en este composite una mejora en la tenacidad a la fractura de un ~ 69 % respecto a la alúmina pura, y sin embargo en este estudio se ha encontrado una mejora de solo un ~ 15 %. Ueda et al. [7] fabricó también por SPS composites de alúmina densos con una composición de (0.4-5.0) wt.% de nanofibras de carbono, encontrando al igual que en este estudio de tesis, que la tenacidad a la fractura aumentaba, y más concretamente que ésta exhibía su máximo para un 1.6 wt.% de CNFs.

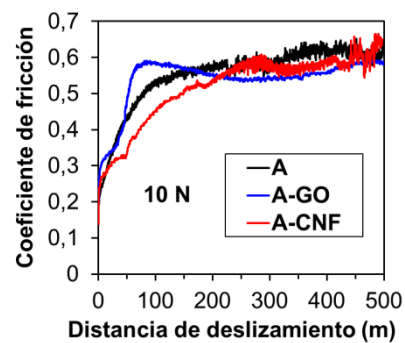
Cuando se compara de forma crítica el composite de A-GO con el de A-CNF, se concluye que no hay una ventaja significativa en el uso del óxido de grafeno para la mejora de la dureza y la tenacidad, al menos para la concentración en la que se supone que hay una respuesta mecánica óptima. Dentro de los límites de las medidas experimentales, las nanofibras de carbono son más eficientes para este fin.

Como ya se mencionó en secciones anteriores (2.1.2.2., 2.2.2.2., 2.1.2.3. y 2.2.2.3.) los valores de dureza y de tenacidad a la fractura dependen del método empleado para su obtención. Ya se comentó también el hecho de que el método de indentación está bajo un intenso debate y que algunos autores afirman que es notoriamente impreciso y que otros afirman lo contrario. En este estudio de tesis no se ha pretendido entrar dentro de este debate. Es importante destacar que las conclusiones obtenidas aquí son válidas para valores medidos por el método de indentación Vickers.

En la Fig. 4.10. se muestran curvas de la evolución del coeficiente de fricción frente a la distancia de deslizamiento de los diferentes materiales de esta sección ensayados bajo cargas normales de 1 N (Fig. 4.10. (a)) y de 10 N (Fig. 4.10. (b)). Se puede observar que se alcanzó un valor estacionario del coeficiente de fricción (μ) después de una longitud inicial de 100 m (excepto en el caso de A-CNF ensayado a 10 N, donde el estado estacionario se alcanzó alrededor de 250 m), aunque la evolución de μ hasta alcanzar el estado estacionario es diferente para distintos composites y para diferentes cargas aplicadas. Para cargas bajas (1, 2 y 5 N), todos los materiales mostraron la misma tendencia que la reflejada en la Fig. 4.10. (a), en la que se puede observar que el coeficiente de fricción creció de forma continua hasta alcanzar su valor estacionario, sin la existencia de picos puntiagudos alrededor de este valor. Para los ensayos desarrollados a 10 N (Fig. 4.10. (b)), el comportamiento fue diferente para cada material, en el caso de la alúmina monolítica creció de forma continua hasta alcanzar su valor estacionario, para el composite de A-GO creció hasta un valor máximo y entonces decreció, mientras que para el composite de A-CNF creció más lentamente y mostró un estado intermedio transitorio (0.32 a 50 m) para continuar creciendo hasta su valor estacionario. Para la alúmina y el composite de A-CNF aunque está bien definido un valor en el estado estacionario del coeficiente de fricción, las oscilaciones de μ alrededor del valor medio son perceptibles. Este comportamiento ha sido atribuido a la presencia de variaciones de la rugosidad local en las superficies de los materiales debido a la extracción ocasional de granos de alúmina [56].



(a)



(b)

Fig. 4.10. Coeficiente de fricción frente a distancia de deslizamiento para la alúmina pura y sus respectivos composites empleando una carga de: (a) 1 N y (b) 10 N.

En la Fig. 4.11. se representan los coeficientes de fricción en el estado estacionario frente a la carga. Estos valores han sido calculados promediando sobre los valores correspondientes a los últimos 20 m en los experimentos. La Fig. 4.11. muestra como se obtuvieron valores similares de μ para los experimentos desarrollados bajo la misma carga normal para todos los materiales y también como el coeficiente de fricción se incrementó alrededor de 0.3 para 1 N hasta valores alrededor de 0.5-0.6 para 10 N. Se esperó que el coeficiente de fricción decreciera con el contenido de carbono, al igual que se ha encontrado en diferentes materiales [14,54,55]. Aunque en este estudio el coeficiente de fricción no dependió de la presencia de las fases reforzantes de carbono (CNFs y GO). En la literatura están presentes valores similares de μ para sistemas tribológicos análogos y condiciones experimentales similares. Gutiérrez-González et al. [56] encontró un valor del coeficiente de fricción cercano a 0.7 tanto para la alúmina como para un composite de alúmina con 0.22 wt.% de GO en ensayos usando una carga normal de 20 N. Sin embargo, Nieto et al. [46] en un composite de alúmina/GNPs reportó que los coeficientes de fricción no se vieron influidos de forma apreciable por la adición de GNPs y concluyó que las GNPs no actuaron como lubricantes sólidos. Borrell et al. [12] reportó valores de coeficientes de fricción alrededor de 0.6 en alúmina pura y en un composite de alúmina reforzado con 20 vol.% de CNFs en ensayos desarrollados bajo cargas normales de 15 N. Una tendencia similar del coeficiente de fricción frente a la carga fue encontrada en un composite de zircona y 1.07 wt.% de CNFs por Hvizdos et al. [57]. Esta autora reportó un incremento del coeficiente de fricción desde 0.25 a 1 N hasta 0.35 a 5 N.

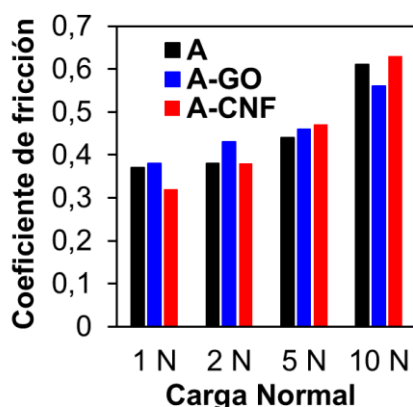


Fig. 4.11. Diagrama de barras mostrando el coeficiente de fricción de todos los materiales estudiados en esta sección en función de la carga normal aplicada.

Respecto al comportamiento en desgaste, solo se pudieron realizar medidas cuantitativas en los ensayos desarrollados con cargas normales más altas (10 N). A cargas bajas (1, 2 y 5 N), las pistas erosionadas aparecieron casi sin rasgos distinguibles siendo observadas con el microscopio confocal. La Fig. 4.12. muestra una imagen SEM de la pista erosionada de la muestra de A-CNF después del ensayo llevado a cabo a 1 N. La pista es claramente visible y se corresponde con la región oscura. En la alúmina monolítica y en el composite de A-GO son muy difíciles de discernir por SEM las regiones erosionadas. Las regiones erosionadas no difieren demasiado de la superficie

pulida. Las superficies pulidas en todas las muestras tienen un aspecto semejante (parte superior de la Fig. 4.12.), presentando un nivel similar de porosidad. Teniendo en cuenta que la densidad relativa de todas las muestras fue de $\sim 99\%$ respecto al valor teórico, se cree que esta porosidad tuvo su origen en el proceso de pulido, y su porcentaje es similar para todas las muestras. La región más oscura en la muestra de A-CNF está probablemente relacionada con el aplastamiento/esparcimiento de los aglomerados de nanofibras de carbono presentes en la superficie. Aunque, debido al bajo porcentaje de CNFs en el composite, la formación de una película tribológica rica en carbono que cubriera completamente la superficie no fue posible, ya que para esta baja carga, se piensa que solo las CNFs disponibles en la superficie juegan un papel importante en el proceso de fricción, consecuentemente una película parcial y fina de carbono cubriendo la superficie está presente. Además, esta película fina de carbono podría ser responsable de coeficientes de fricción más bajos en A-CNF (0.32) en comparación con la alúmina monolítica y el composite de A-GO ensayados a 1 N, es decir, 0.37 y 0.38, respectivamente. Un efecto lubricante similar a bajas cargas fue encontrado por Hvizdos et al. [57] en un composite de zircona con un contenido similar de CNFs (1.07 wt.%), presentó un coeficiente de fricción de 0.25 en comparación con 0.46 para la zircona monolítica.

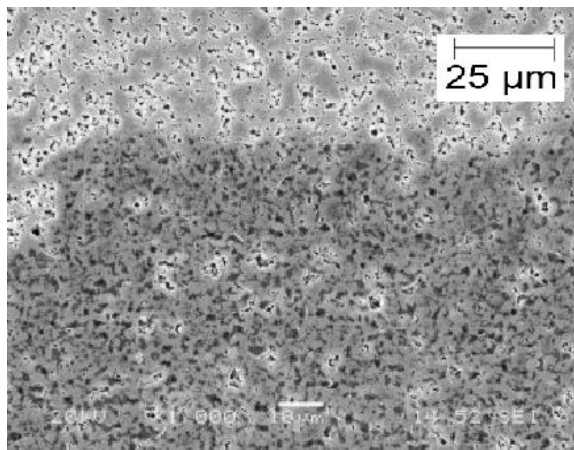


Fig. 4.12. Foto SEM de la superficie erosionada después de los ensayos de fricción desarrollados bajo una carga normal aplicada de 1 N en la muestra de A-CNF.

La Fig. 4.13. muestra la tasa de desgaste de los elementos empleados en los ensayos de tribología (bolas de alúmina). Esta información completa la ausencia de datos cuantitativos para el desgaste superficial a bajas cargas. En la Fig. 4.13. se puede ver que la tasa o velocidad de desgaste de los elementos empleados en los ensayos en el caso de los composites de A-CNF ensayados bajo cargas normales de 5 N son sistemáticamente más bajas que para el composite de A-GO y para la alúmina pura. Este hecho está en buen acuerdo con la presencia de la película delgada mencionada en el párrafo previo. Se puede también observar en la Fig. 4.13. que el composite de A-GO mostró menor tasa de desgaste que la alúmina monolítica, este hecho pudo estar relacionado con la menor dureza ((18.6 ± 1.6) GPa) de este composite en comparación con el valor de la alúmina pura ((22.9 ± 0.9) GPa).

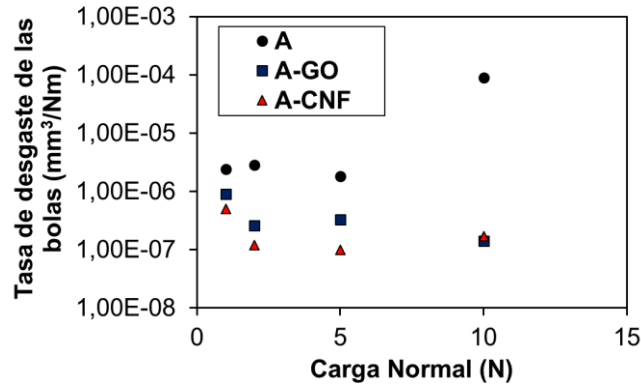


Fig. 4.13. Tasas de desgaste específicas de las bolas de alúmina empleadas para los ensayos tribológicos.

El comportamiento en desgaste es bastante distinto para cargas más elevadas. Como se puede ver en la tabla 4.6., la resistencia al desgaste de los composites es mucho mayor que en la alúmina de referencia. La tasa de desgaste del composite de A-GO es cinco veces menor, $1.0 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ frente a $5.5 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, mientras que la reducción en el composite de A-CNF es por un factor de 2.5, siendo la tasa de desgaste de este composite de $2.2 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. En comparación con estos resultados, Nieto et al. [46] en un composite de alúmina/GNPs reportó solo un 39 % de aumento en la resistencia al desgaste respecto a la alúmina pura. Como se puede ver en la Fig. 4.14., esta reducción en el desgaste estuvo relacionada con la presencia de una gruesa película tribológica protectora. La Fig. 4.14. (a) muestra la superficie erosionada de la alúmina monolítica donde se pueden apreciar restos compactados provenientes del desgaste. Esta superficie erosionada posee un aspecto que está relacionado con la subsuperficie de fractura intergranular resultante en la eliminación de granos, después los granos o grupos de granos extraídos son depositados en la depresión del canal de desgaste y entonces son compactados por las bolas de alúmina formando la llamada delaminación de hojas [58]. Ambos composites, A-CNF y A-GO, mostraron una película tribológica compactada en la pista erosionada, como se puede apreciar en las Fig. 4.14. (b) y (c), respectivamente. Ambas películas tribológicas presentaron el mismo aspecto, las superficies compactadas evidenciaron la presencia de fisuras propagándose de forma perpendicular a la dirección de deslizamiento. Aunque en la película tribológica presente en el composite de A-CNF, estas fisuras sufrieron una coalescencia debido a las fases repetidas de los elementos empleados en los ensayos de tribología causando la delaminación de partes de esta película protectora, uno de estos eventos puede ser observado en la parte superior de la Fig. 4.14. (b). Esta es la causa de la diferencia en la tasa de desgaste entre ambos composites, siendo el de A-GO más de dos veces resistente al desgaste que el de A-CNF. Observaciones similares fueron realizadas por Li et al. [55] en composites de zircona reforzados con grafeno y grafito. Este autor propuso que la resistencia al desgaste más baja del recubrimiento de $\text{ZrO}_2/\text{grafito}$ en comparación con el de $\text{ZrO}_2/\text{grafeno}$ fue debido a las propiedades mecánicas relativamente más pobres del grafito. Es importante destacar que las tribolaminas formadas en los composites del presente estudio de tesis no poseen un efecto lubricante importante en los experimentos de fricción tal y como se puede apreciar en la Fig. 4.11. Hay una mejora marginal del coeficiente de fricción del composite de A-GO ($\mu = 0.56$)

en comparación con la alúmina monolítica (0.61) y con el composite de A-CNF (0.63), probablemente relacionado con los eventos de delaminación mencionados previamente.

Tabla 4.6. Tasa de desgaste a 10 N para la alúmina pura y sus respectivos composites.

	Tasa de desgaste a 10 N ($\cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)
A	5.5 ± 1.5
A-GO	1.0 ± 0.8
A-CNF	2.2 ± 1.2

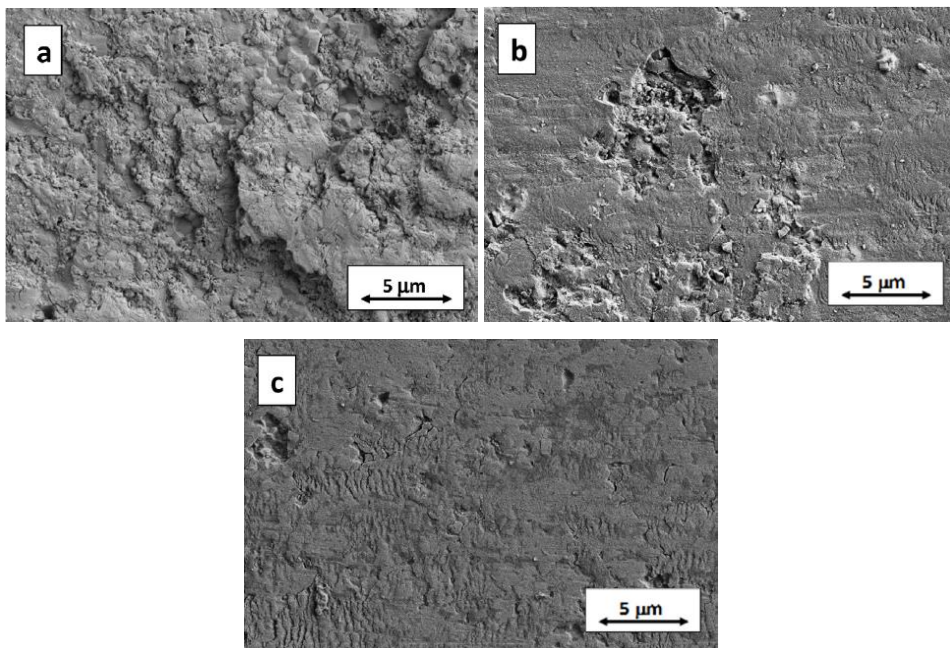
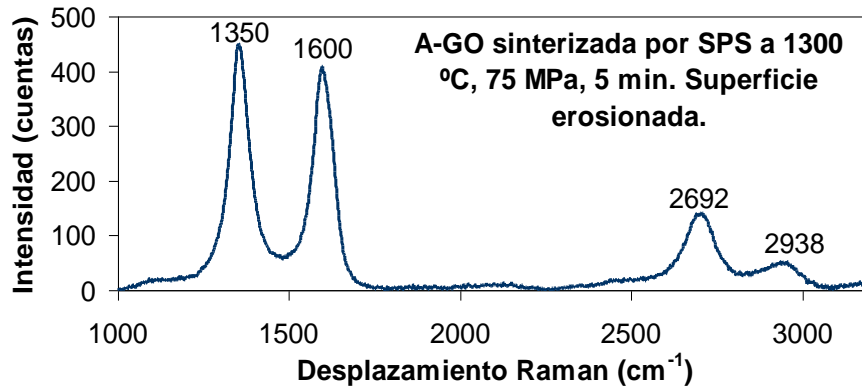


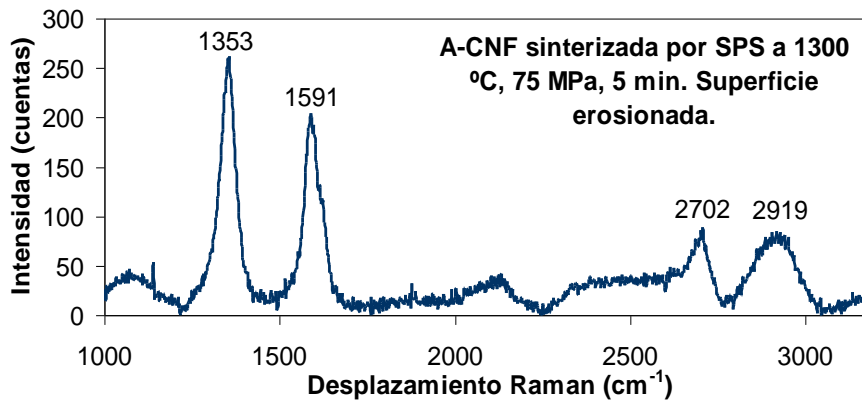
Fig. 4.14. Fotos SEM de las superficies erosionadas ensayadas con una carga normal de 10 N para las muestras de: (a) alúmina pura (A), (b) alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF) y (c) alúmina-óxido de grafeno (A-GO).

El análisis por espectroscopía Raman fue llevado a cabo en las películas tribológicas presentes en las pistas erosionadas con el fin de dilucidar su naturaleza. En las Fig 4.15. (a) y (b) se muestran los espectros Raman de las superficies erosionadas de las muestras de A-GO y A-CNF después de los ensayos tribológicos empleando una carga normal de 10 N, respectivamente. Las características de los espectros son similares a las de las superficies no ensayadas. Hay un leve desplazamiento de los picos correspondientes a las fases de carbono después de los ensayos tribológicos (ver la tabla 4.7 en comparación con la tabla 4.3 ya mencionada) respecto a las muestras sinterizadas no ensayadas. En la tabla 4.7 se muestra también el valor del cociente I_D/I_G después de la tribología con el fin de evaluar los posibles daños en las fases de carbono, se puede comparar con la tabla 4.4 de las mismas muestras de A-GO y A-CNF antes de los ensayos tribológicos. Se puede observar que el cociente I_D/I_G de los composites

aumentó después de los ensayos tribológicos, en el caso del composite de A-GO pasó de 0.88 a 1.09 y para el composite de A-CNF aumentó de 1.20 a 1.30. Todos estos hechos son consistentes con el daño esperado a la estructura gráfica tanto del GO como de las CNFs durante dichos ensayos [15]. Sin embargo, no se observaron indicios del típico espectro Raman del carbono amorfo en las superficies erosionadas. Este espectro está caracterizado por un pico ancho en la región comprendida entre $(1200-1700) \text{ cm}^{-1}$, el cual es de hecho la adición de dos picos anchos centrados en las bandas D y G [59]. Este análisis proporcionó una clara evidencia de que las estructuras de carbono fueron retenidas, con cierto daño, en las superficies erosionadas.



(a)



(b)

Fig. 4.15. Espectros Raman de las superficies erosionadas durante los ensayos tribológicos de: (a) alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y (b) alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF).

Tabla 4.7. Resumen de la posición de los picos Raman (en cm^{-1}) y relación de intensidades entre el pico D y G de las superficies erosionadas de los composites estudiados en esta sección, mostrando el grado de degradación de las fases de carbono.

	Pico D	Pico G	Pico 2D	Pico D+G	I_D/I_G
A-GO	1350	1600	2692	2938	1.09 ± 0.01
A-CNF	1353	1591	2702	2919	1.30 ± 0.01

Películas tribológicas protectoras han sido también descritas por diferentes autores en composites de matriz cerámica que contienen CNFs [12,57]. Hvizdos et al. [57] propuso que esta película fue creada a partir del grafito resultante del aplastamiento y esparcimiento de las fibras sobresalientes y de las nanofibras con diámetro más grande orientadas de forma paralela a la superficie. Sin embargo, el papel lubricante de esta película no está claro, y probablemente dependa del contenido de CNFs en la matriz cerámica al igual que de la naturaleza del material de la matriz, mientras que Hvizdos et al. [57] encontró una notable reducción en el coeficiente de fricción para solo 1.08 wt.% de CNFs incrustadas en zircona, Borrell et al. [12] solo encontró una reducción notable de μ para contenidos tan elevados como 50 vol.% de CNFs en alúmina. Este aspecto requiere más investigación.

Películas tribológicas protectoras han sido también descritas por algunos investigadores en diferentes matrices cerámicas reforzadas con inclusiones de grafeno. Está bien aceptado que el origen de esta película adherida es debida a la exfoliación de las capas de grafeno a partir de las GNPs, y que su efecto es proteger al composite de un severo desgaste y actuar como un lubricante sólido. Gutiérrez-González et al. [56] reportó la presencia de una película de alúmina + 0.22 wt.% de GO con la reducción de la tasa de desgaste en un 50 % mientras que el coeficiente de fricción se redujo en un 7 % cuando se ensayó a 20 N. Kim et al. [14] encontró una reducción de un orden de magnitud en la tasa de desgaste y de un 30 % en el coeficiente de fricción en alúmina reforzada con 1 wt.% de grafeno exfoliado en ensayos desarrollados bajo una carga de 25 N. Esta capa ha sido también reportada en otros composites de matriz cerámica reforzados con grafeno. De acuerdo con Li et al. [55], se formó una capa tribológica en ensayos tribológicos usando al menos una fuerza normal de 50 N en zircona con 1 wt.% de GNPs. El efecto de esta capa fue reducir el coeficiente de fricción en un 20 % y la tasa de desgaste en un 40 %. Es importante destacar que en este trabajo, los ensayos desarrollados a cargas más bajas no mostraron la presencia de una capa tribológica mientras que el efecto protector aumentó para cargas más altas. Resultados similares fueron obtenidos por Belmonte et al. [54] en Si_3N_4 reforzado con 3 wt.% de GNPs, encontrando una capa tribológica lubricante solo para los ensayos realizados a 200 N, con un decrecimiento del coeficiente de fricción de un 10 % y en la tasa de desgaste de un 60 %. Estos resultados están en buen acuerdo con los obtenidos en el presente trabajo de tesis en el composite de A-GO. Teniendo en cuenta la diferencia entre las matrices cerámicas y en el contenido de grafeno, se puede inferir que existe una carga umbral para cada sistema por encima de la cual se forma una capa tribológica protectora, el efecto de esta película tribológica es el decrecimiento notable de la tasa de desgaste y más modestamente del coeficiente de fricción. Estos efectos son más importantes cuando la carga de los ensayos se incrementa.

4.2.3. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

4.2.3.1. Antecedentes

En las últimas décadas se han reportado numerosos estudios sobre las propiedades mecánicas a altas temperaturas, más concretamente sobre el

comportamiento en fluencia, de materiales cerámicos como la alúmina o zircona reforzados con fases secundarias como impurezas de metales de transición, whiskers de SiC, nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs), grafito, etc. En este apartado se va a hacer un repaso del comportamiento en fluencia de los composites de alúmina.

Hay diversas estrategias con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de los cerámicos de alúmina para aplicaciones de alta temperatura. Por ejemplo, Lessing et al. [60] estudió la fluencia de alúmina pura y de alúmina dopada con impurezas de metales de transición y demostró que la alúmina pura fue menos resistente a la fluencia que la alúmina dopada con dichas impurezas. Otra manera de mejorar las propiedades mecánicas a altas temperaturas de la alúmina es por medio de la inclusión de fibras obteniendo composites cerámicos reforzados. Las fibras o whiskers usualmente poseen diámetros en el rango comprendido desde el micrómetro hasta decenas de micrómetros y longitudes desde varios micrómetros hasta cientos de micrómetros, embebidos/as dentro de una matriz cerámica con una microestructura fina granular [35]. Con este propósito, se han empleado whiskers de un material más duro como el SiC mostrando resultados muy prometedores [61-65]. Más recientemente, Tamura et al. [66] fabricó un composite de alúmina reforzado con whiskers de alúmina por SPS, mostrando que la microestructura fue casi similar a la de la alúmina pura monolítica. Reportó una notable mejora en la resistencia a la deformación a alta temperatura, alcanzando un orden de magnitud más que la muestra pura de Al_2O_3 . Por otro lado, la energía de activación de este composite aumentó notablemente. Una comparación con los resultados reportados para el composite de alúmina-SiC mostró que este nuevo composite fue igual de eficiente en cuanto al comportamiento en fluencia, con la ventaja añadida de la resistencia a la oxidación y el menor coste de fabricación.

Se han realizado numerosos estudios con el fin de mejorar la resistencia a la fluencia de la alúmina por medio de adiciones de CNTs. Zapata-Solvas et al. [67] y Padture et al. [68] mostraron que un composite de alúmina con 10 vol.% de SWCNTs con los SWCNTs distribuidos uniformemente en los bordes de grano fue dos órdenes de magnitud más resistente a la fluencia que la alúmina pura con el mismo tamaño de grano. La mejora en la resistencia a la fluencia fue atribuida al bloqueo parcial del deslizamiento de granos (GBS) y a la inhibición de la difusión debido a la presencia de los CNTs en los bordes de grano de la Al_2O_3 . Zapata-Solvas et al. [69] también encontró que en un composite heterogéneo de Al_2O_3 / SWCNTs la velocidad de deformación estacionaria en fluencia fue tres órdenes de magnitud mayor que en el composite homogéneo a 1300 °C y 1350 °C. En los composites de alúmina con nanotubos de pared simple, se localizaron manojos de SWCNTs en los bordes de grano de alúmina [34,69]. Los mismos autores también encontraron un exponente de tensión de 3 [16]. Sin embargo, la mejora reportada por estos autores no ha recibido todavía el consenso completo de la comunidad científica. Incluso se han propuesto modelos de deformación a altas temperaturas en este tipo de composites, Zapata-Solvas et al. [70] propuso un modelo consistente en granos prismáticos hexagonales y con SWCNTs cilíndricos distribuidos en las juntas de grano. En este modelo, la fluencia restauración, caracterizada por un exponente n igual a 3, se asume que ocurre en los bordes de granos libres de SWCNTs, que son los puntos que pueden actuar como fuentes de defectos o de aniquilación de dislocaciones. Este modelo se probó en composites de alúmina con un 10 vol.% de nanotubos de pared simple (SWCNTs) y en alúmina con 10 vol.% de

nanotubos de pared simple tratados con ácido (TSWCNTs) sinterizados por SPS a 1300 °C con un tiempo de estabilización de 5 minutos con tamaños de grano de (0.83 ± 0.07) μm y de (0.50 ± 0.04) μm , respectivamente. Se obtuvo un exponente de tensión de 3, que el composite con los nanotubos tratados con ácido fue más resistente a la fluencia y que el modelo se ajustó bien a los datos experimentales obtenidos a partir de los ensayos de fluencia. Ritchie et al. [71] en un composite de alúmina / 10 vol.% de SWCNTs con un tamaño de grano medio de 0.5 μm , en ensayos de fluencia realizados a 1350 °C reportó una mejora de la resistencia a la fluencia en aproximadamente dos órdenes de magnitud respecto a la alúmina pura.

El grafito ha sido utilizado también como fase reforzante para intentar mejorar las propiedades mecánicas a altas temperaturas de composites de alúmina. En este sentido, Zapata-Solvas et al. [72] estudió el comportamiento en fluencia de composites de Al_2O_3 /grafito sinterizados por SPS a temperaturas comprendidas entre (1250-1350) °C. Reportó valores del exponente de tensión, n , comprendidos entre 1 y 1.4, y una energía de activación, Q , de (600 ± 40) kJ/mol. Con un 10 vol.% de grafito en el composite, la deformación en fluencia del composite estuvo controlada por los granos finos de la matriz de Al_2O_3 , donde fue identificada la fluencia tipo Coble como el mecanismo predominante de deformación.

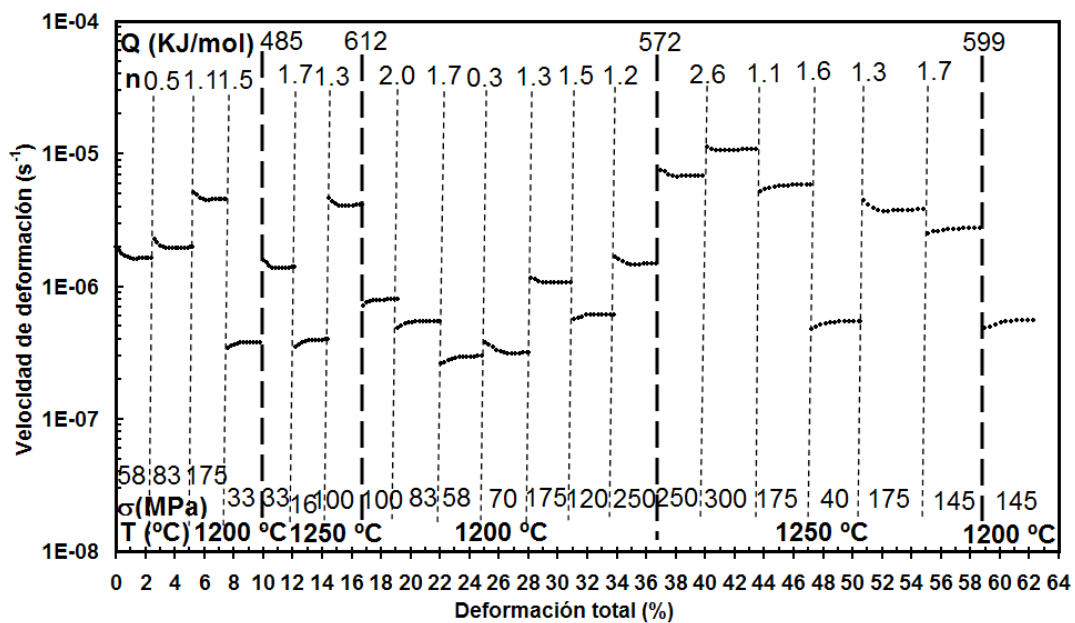
Un hecho significativo que debe ser destacado es el carácter altamente estequiométrico de la alúmina. Por lo tanto, la presencia de una minúscula concentración de impurezas puede dar lugar a cambios importantes en la respuesta mecánica a altas temperaturas. Esto puede también afectar al flujo de masa en el material cerámico, en este aspecto, Heuer realizó una revisión de los valores de difusión del aluminio y del oxígeno en la alúmina reportados en la literatura mostrando una gran dispersión en varios órdenes de magnitud [73]. Teniendo en cuenta esta idea, la comparación entre diferentes autores exige una descripción estricta de los polvos de alúmina empleados por todos ellos con el fin de eliminar posibles artefactos intrínsecos.

4.2.3.2. Resultados obtenidos y discusión de los mismos

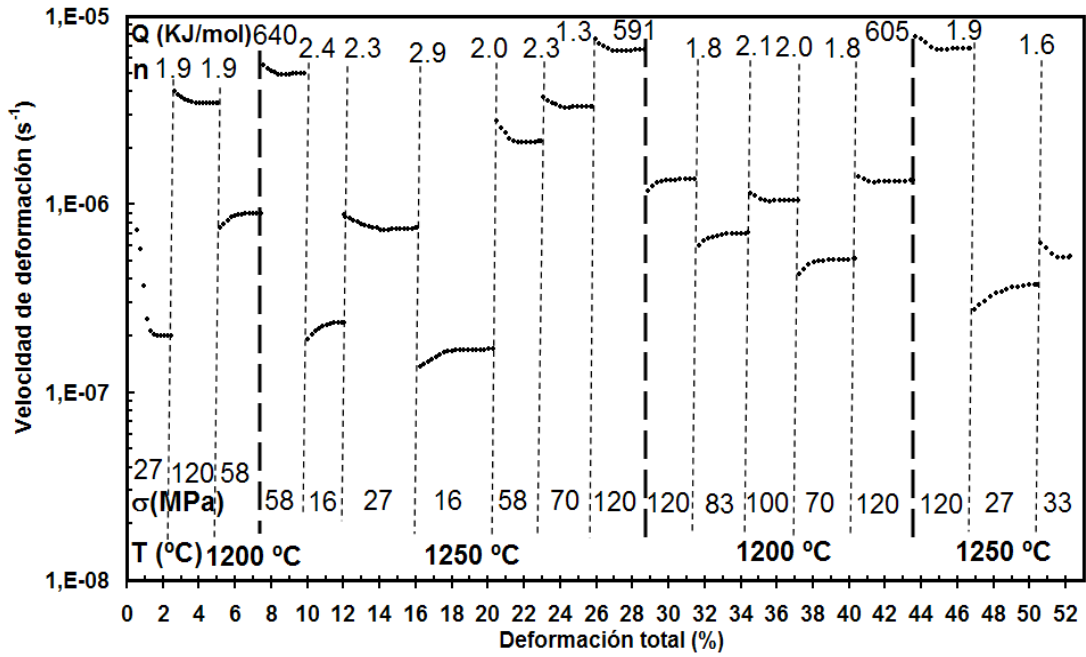
En la Fig. 4.16. se muestran las curvas de fluencia para la alúmina pura, el composite de alúmina-óxido de grafeno y el composite de alúmina-nanofibras de carbono. Todos los ensayos fueron realizados a 1200 °C y 1250 °C. En cada tramo se muestran la tensión uniaxial aplicada y la temperatura empleada, al igual que los valores de energía de activación aparente (Q) y de exponente de tensión (n). Se puede observar en cada tramo la presencia de un régimen transitorio en el cual la velocidad de deformación cambió hasta llegar al régimen estacionario con la velocidad de deformación siendo ya constante. Los valores medios de n y Q se muestran en la tabla 4.8. Los exponentes de tensión estuvieron entre 1.5 y 2.0 en todos los casos y la energía de activación aparente fue aproximadamente 600 kJ/mol. Este valor de energía de activación aparente está en acuerdo razonable con los valores medios de esta magnitud reportados en la literatura para policristales de alúmina puros [73]. La energía de activación para los composites fue ~ 50 kJ/mol superior respecto a la alúmina pura, lo que indica que las fases secundarias de óxido de grafeno reducido y de nanofibras de carbono actuaron como fases reforzantes impidiendo el inicio del deslizamiento de granos durante la deformación a altas temperaturas. La posible ocurrencia de

determinado crecimiento de grano no afectó al análisis de los ensayos de fluencia. Se pudo constatar que hubo una buena reproducibilidad de los parámetros de fluencia para diferentes tramos a distintos niveles de deformación. Cuando esto ocurrió, significó que la microestructura permaneció constante y el crecimiento de grano tuvo lugar muy probablemente durante el proceso de calentamiento o durante el primer tramo del ensayo de fluencia, pero llegó a ser despreciable para valores de deformación por encima de (2-3) %. Además, todo esto es consistente con la conservación de las fases de carbono durante la fluencia, como se explicará un poco más adelante.

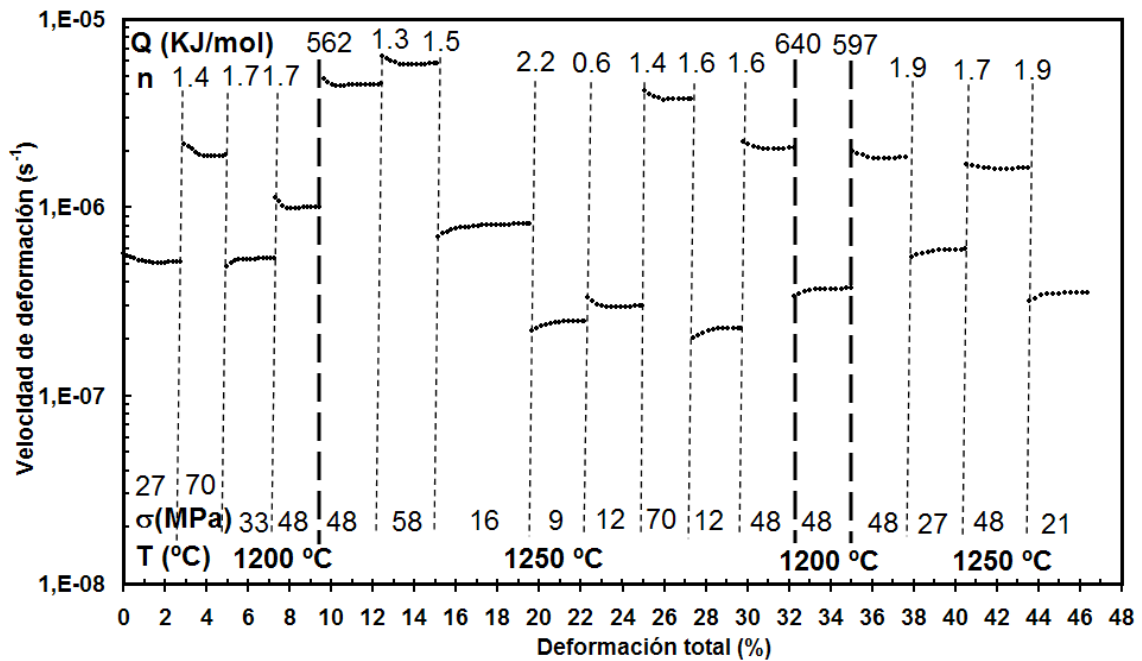
Los exponentes de tensión en la muestra de alúmina pura son sistemáticamente más bajos que los encontrados en los composites con fases de carbono (Fig. 4.16 y tabla 4.8.). Esto es consistente con un modelo general desarrollado en la literatura para explicar la dependencia del exponente de tensión con el tamaño de grano durante el deslizamiento por bordes de granos acomodado por difusión, el cual ha sido probado en cerámicos de alúmina y zircona estabilizado con itria [74,75]. Una característica notable que debe ser señalada es la gran ductilidad de estos composites cerámicos. En la Fig. 4.16. (b) y (c) se muestran dos curvas de fluencia en las que la deformación final fue ~ 50 %, sin ninguna evolución microestructural. Además, la porosidad final fue sistemáticamente más baja de un 2 %. Es un logro excepcional para un composite cerámico, especialmente a 1200 °C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.16. Curvas de fluencia en las que se representa el logaritmo de la velocidad de deformación frente a la deformación total de: (a) alúmina pura (A), (b) alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y (c) alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF). Se indican la tensión (σ) y la temperatura (T) empleada en cada tramo así como los valores del exponente de tensión (n) y de la energía de activación aparente (Q).

Tabla 4.8. Resumen de los valores de exponente de tensión (n) y de energía aparente de activación (Q) para los materiales estudiados en esta sección.

	n	Q (kJ/mol)
A	1.4 ± 0.3	550 ± 40
A-GO	2.0 ± 0.3	610 ± 20
A-CNF	1.7 ± 0.3	610 ± 40

En la Fig. 4.17 aparecen fotos de todas las muestras después de los ensayos de fluencia a altas temperaturas colocadas en todos los casos entre pastillas de SiC. En el caso de la alúmina monolítica (Fig. 4.17. (a)) se puede observar una deformación regular de la misma con la típica forma de barrilete. En el caso de la muestra de alúmina-óxido de grafeno (Fig. 4.17. (b)) se pueden apreciar en su superficie determinadas fisuras o grietas (flecha roja), lo cual indicó la proximidad de la rotura catastrófica de la misma. En la muestra de alúmina-nanofibras de carbono (Fig. 4.17. (c)) se puede observar un lóbulo o inhomogeneidad (flecha azul) producida durante la deformación que pudo dar lugar a un fallo/rotura catastrófica de la misma.

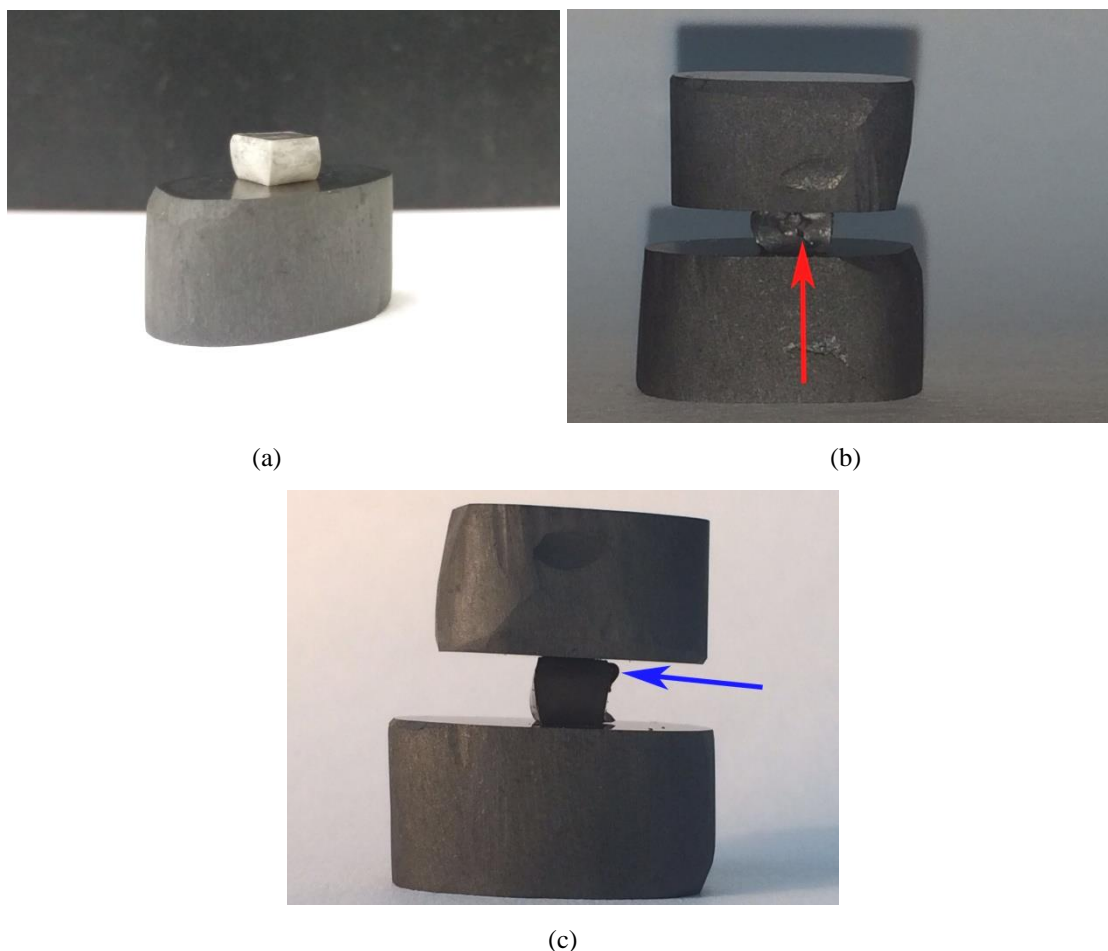
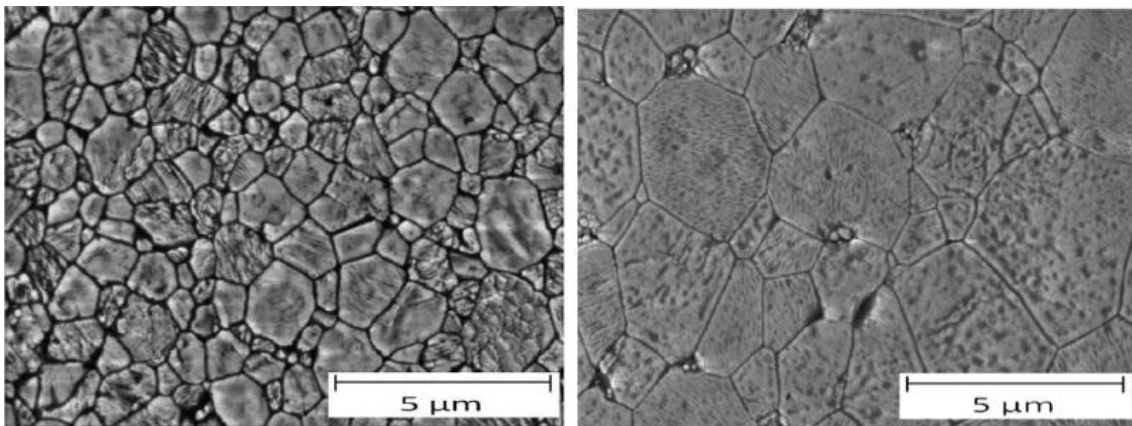


Fig. 4.17. Fotos de las muestras después de la fluencia de: (a) alúmina pura (A), (b) alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y (c) alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF). Se indican algunas fisuras/grietas y un lóbulo/inhomogeneidad con flechas rojas y azules, respectivamente.

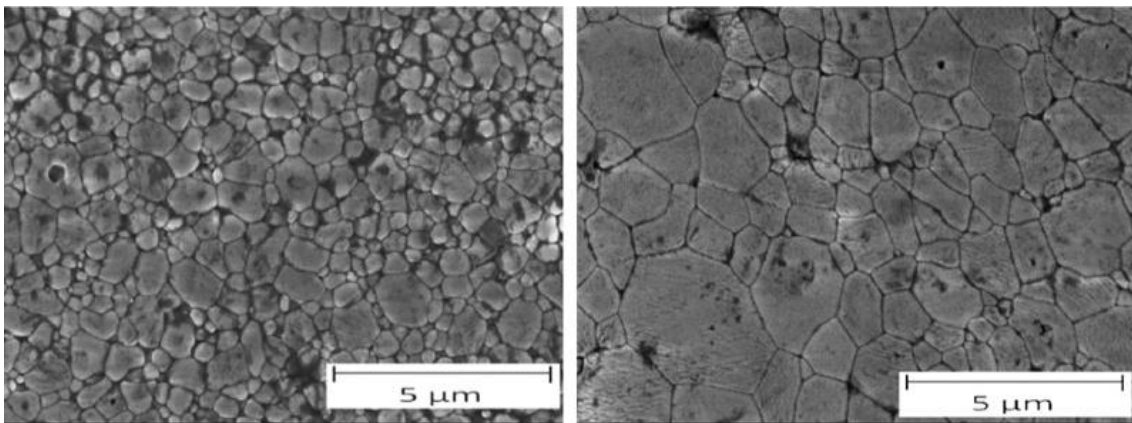
En la Fig. 4.18 se muestran fotos de microscopía electrónica de barrido de la muestra de alúmina (A), alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y alúmina-nanofibras de

carbono (A-CNF), antes y después de la fluencia. Se pudo observar en las tres muestras un crecimiento del tamaño de grano durante la fluencia, debido a las altas temperaturas empleadas. En la tabla 4.9. se resumen algunas características microestructurales para todas las muestras, antes y después de la deformación. En todos los casos el factor de forma medio fue constante e igual a ~ 0.7 , luego la morfología de los granos se mantuvo constante durante los ensayos de fluencia. Se observó un crecimiento de grano más notable en el caso de la alúmina monolítica. En los composites el crecimiento de grano fue menor debido a la presencia de las fases secundarias de carbono, lo cual indicó una buena dispersión y homogeneidad en la distribución de las mismas. Se detectó de forma eventual la presencia aislada de granos muy grandes, como consecuencia de un crecimiento de grano no normal. Debido al carácter aislado de este hecho, su contribución a la plasticidad pudo ser despreciada. Por este motivo, ellos no fueron considerados en el cálculo de los valores medios mostrados en la tabla 4.9. En términos generales, se puede afirmar que la presencia de óxido de grafeno y de nanofibras de carbono inhibieron el crecimiento de grano.



(a)

(b)



(c)

(d)

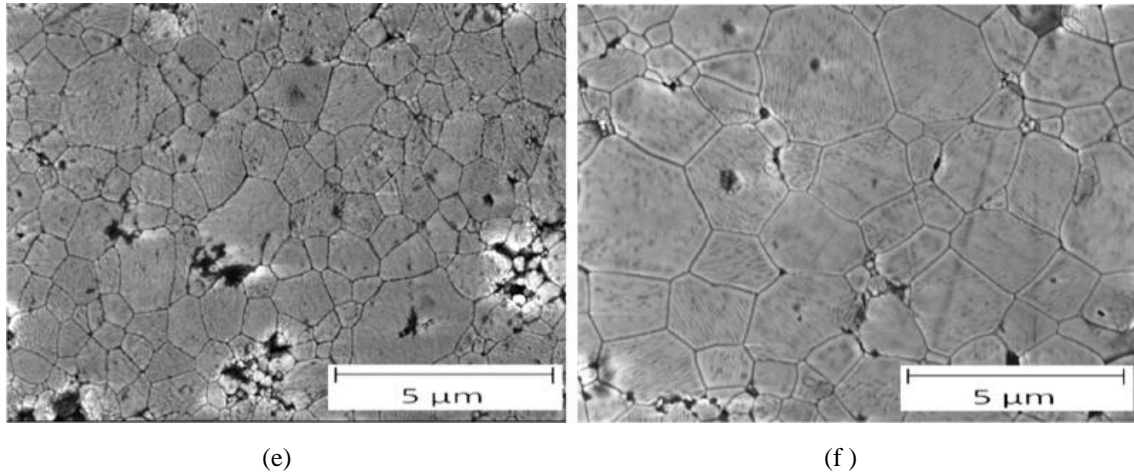


Fig. 4.18. Fotos SEM de las muestras sinterizadas por SPS, pulidas y atacadas de: (a) alúmina pura (A), (b) alúmina pura después de la fluencia (A), (c) alúmina-óxido de grafeno (A-GO), (d) alúmina-óxido de grafeno después de la fluencia (A-GO), (e) alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF) y (f) alúmina-nanofibras de carbono después de la fluencia (A-CNF).

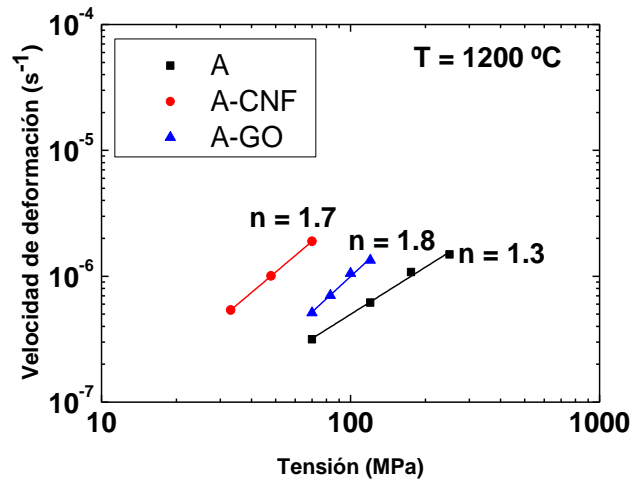
Tabla 4.9. Resumen del tamaño de grano medio y del factor de forma medio para la alúmina pura y sus respectivos composites antes y después de la fluencia.

	Tamaño de grano medio antes de la fluencia (μm)	Tamaño de grano medio después de la fluencia (μm)	Factor de forma medio antes de la fluencia	Factor de forma medio después de la fluencia
A	0.6 ± 0.3	1.7 ± 0.8	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1
A-GO	0.4 ± 0.2	0.8 ± 0.4	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1
A-CNF	0.7 ± 0.4	1.0 ± 0.5	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1

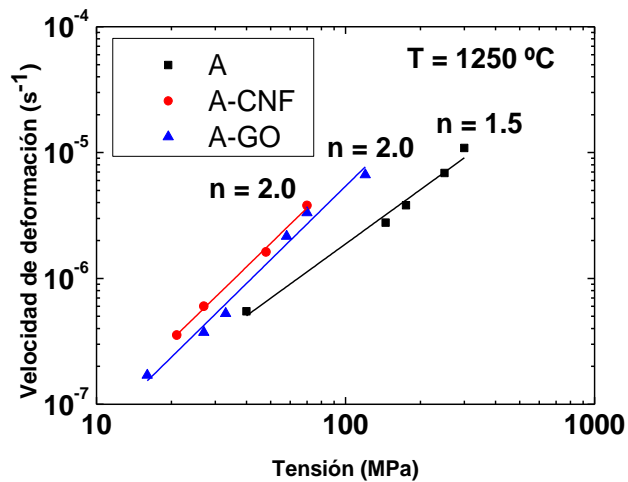
Por todos los hechos mencionados, junto con la invarianza de la distribución del tamaño de grano y del factor de forma, se concluyó que el mecanismo de deformación principal fue deslizamiento por borde de granos (Grain Boundary Sliding / GBS) acomodado por difusión de las especies más lentas en la alúmina [73,74]. El óxido de grafeno o las nanofibras de carbono solo redujeron la movilidad de los granos para el deslizamiento mutuo pero no cambiaron la difusión a lo largo de las juntas de granos, es decir, el mecanismo de acomodación.

Un aspecto que merece una especial atención es el grado de resistencia a la fluencia provocado por estas dos fases de carbono. Con este propósito, en la Fig. 4.19. (a) y (b) se ha representado la velocidad de deformación estacionaria frente a la tensión aplicada en sendas escalas logarítmicas, para todos los materiales estudiados y a las dos temperaturas empleadas. Los datos experimentales se ajustan a líneas rectas, en buen acuerdo con la validez de la ley potencial propuesta por la ecuación de Dorn (ecuación 2.2.) para fluencia. Se puede observar que los exponentes de tensión obtenidos a partir

de las pendientes de estas líneas rectas provenientes del ajuste están en buen acuerdo con los obtenidos por medio de saltos de carga durante la fluencia.



(a)



(b)

Fig. 4.19. Velocidad de deformación en el estado estacionario frente a la tensión uniaxial aplicada para la alúmina pura (A), alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF) a: (a) 1200 °C y (b) 1250 °C.

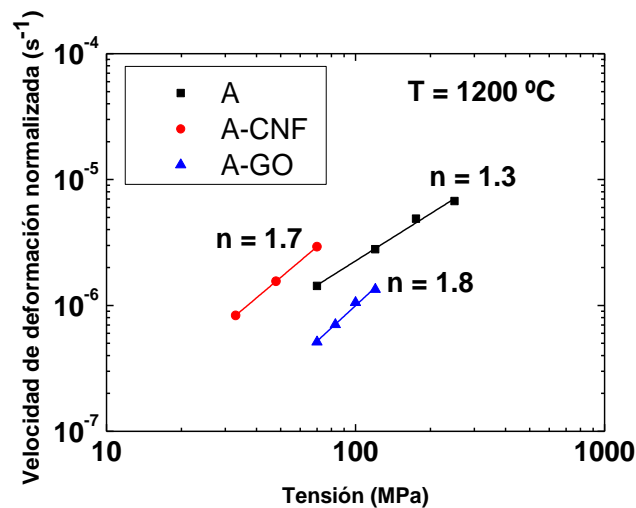
$$\dot{\epsilon}_i (NORMALIZADA) = \dot{\epsilon}_i \left(\frac{d_i}{d_{A-GO}} \right)^2$$

Con el fin de cuantificar la resistencia a la fluencia, se calculó la velocidad de deformación normalizada en todos los casos. Como el tamaño de grano medio más pequeño después de la fluencia se correspondió con el composite de A-GO, se normalizó respecto a este tamaño de grano todas las velocidades de deformación. Se empleó por lo tanto la ecuación 4.1.

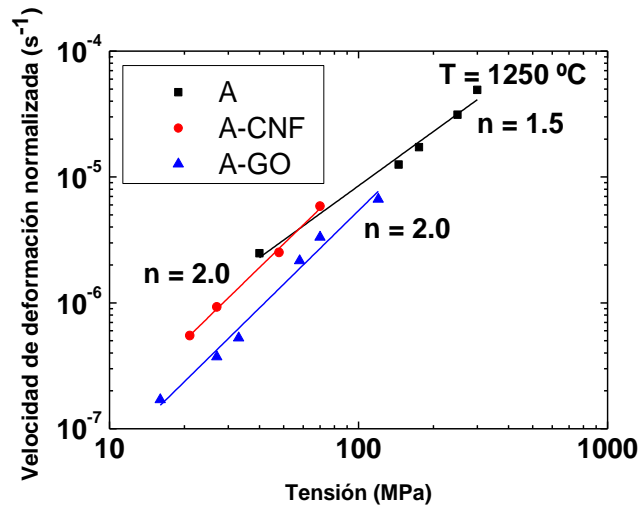
$$(4.1.)$$

donde $i = A, A-GO, A-CNF$.

En la Fig. 4.20. (a) y (b) se ha representado la velocidad de deformación estacionaria normalizada frente a la tensión aplicada en sendas escalas logarítmicas, para todos los materiales estudiados y a las dos temperaturas empleadas. En términos generales, se puede afirmar que los composites de A-GO fueron más resistentes a la fluencia que los composites de A-CNF. La diferencia en sus respectivas velocidades de deformación fue aproximadamente un orden de magnitud a 1200 °C. Sin embargo, tal diferencia en la resistencia a la fluencia dependió drásticamente con la temperatura de trabajo. Cuando la temperatura aumentó, ambos composites tendieron a mostrar propiedades de fluencia bastante similares. A 1250 °C, la resistencia a la fluencia difirió en menos de la mitad de un orden de magnitud. Por lo tanto para aplicaciones de muy altas temperaturas, el óxido de grafeno y las nanofibras de carbono no pueden proveer de una efectiva resistencia de fluencia a la alúmina. Por el contrario, para temperaturas intermedias, el composite de A-GO fue más resistente a la fluencia. Este hecho abre un aspecto teórico interesante: ya que la fluencia está controlada por el deslizamiento por borde de granos (Grain Boundary Sliding / GBS) en ambos casos, está claro que la movilidad de los granos en el caso del composite de A-GO es mucho menor que en el composite de A-CNF.



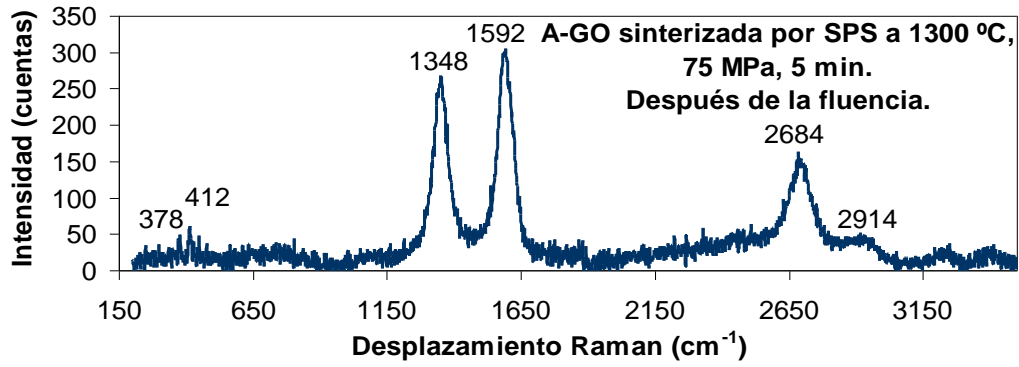
(a)



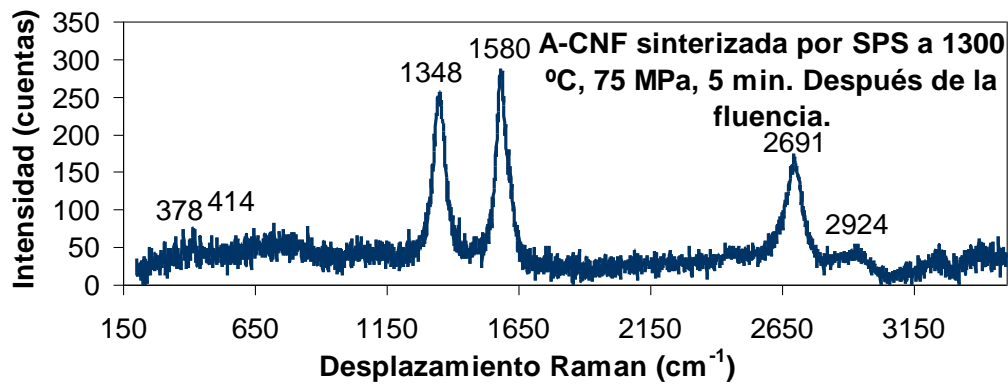
(b)

Fig. 4.20. Velocidad de deformación en el estado estacionario normalizada frente a la tensión uniaxial aplicada para la alúmina pura (A), alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF) a: (a) 1200 °C y (b) 1250 °C.

El análisis por espectroscopía Raman fue realizado tanto en las muestras sinterizadas antes y después de la fluencia, con vistas a estudiar la posible degradación de las fases de carbono. En la Fig. 4.21. (a) y (b) se muestran los espectros Raman de las muestras de A-GO y A-CNF después de los ensayos de fluencia. Las características de los espectros después de la fluencia son similares a los de antes de la fluencia. En la tabla 4.10 se puede observar un leve desplazamiento de los picos correspondientes a las fases de carbono después de los ensayos de fluencia respecto a las muestras sinterizadas no ensayadas. En la tabla 4.10 se muestra también el valor del cociente I_D/I_G después de la fluencia con el fin de evaluar los posibles daños en las fases de carbono, se puede comparar con el de las mismas muestras de A-GO y A-CNF antes de los ensayos de fluencia. Se puede observar que el valor del cociente I_D/I_G del composite de A-GO se mantuvo después de la fluencia, pero en el caso del composite de A-CNF dicho valor descendió levemente, más concretamente pasó de 1.20 a 0.89. Sin embargo, no se observaron indicios del típico espectro Raman del carbono amorfo en las muestras después de la fluencia. Este espectro está caracterizado por un pico ancho en la región comprendida entre $(1200-1700) \text{ cm}^{-1}$, el cual es de hecho la adición de dos picos anchos centrados en las bandas D y G [59]. Este análisis proporcionó una clara evidencia de que las estructuras de carbono fueron retenidas, con cierto daño, en las muestras después de la fluencia [15].



(a)



(b)

Fig. 4.21. Espectros Raman después de la fluencia de las muestras de: (a) alúmina-óxido de grafeno (A-GO) y (b) alúmina-nanofibras de carbono (A-CNF).

Tabla 4.10. Resumen de la posición de los picos Raman (en cm^{-1}) y relación de intensidades entre el pico D y G de los composites estudiados en esta sección previa y posteriormente a la fluencia, mostrando el grado de degradación de las fases de carbono.

	Pico $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pico $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pico D	Pico G	Pico 2D	Pico D+G	I_D/I_G
A-GO antes de la fluencia	379	416	1345	1589	2681	2931	0.88 ± 0.01
A-GO después de la fluencia	378	412	1348	1592	2684	2914	0.87 ± 0.01
A-CNF antes	375	412	1347	1580	2693	2936	1.20 ± 0.02

de la fluencia							
A-CNF después de la fluencia	378	414	1348	1580	2691	2924	0.89 ± 0.01

Referencias del Capítulo 4

- [1] O. Burgos-Montes, R. Moreno, Stability of concentrated suspensions of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ measured by multiple light scattering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 603-610.
- [2] D. Rodríguez, I.G. Cano, J. Fernández, J.C. Fariñas, R. Moreno, Rheological behaviour of submicron mullite-carbon nanofiber suspensions for atmospheric plasma spraying coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 475-483.
- [3] A. Rincón, A.S.A. Chinelatto, R. Moreno, Tape casting of alumina/zirconia suspensions containing graphene oxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1819-1827.
- [4] V.M. Candelario, R. Moreno, Z. Shen, A.L. Ortiz, Aqueous colloidal processing of nano-SiC and its nano- $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ liquid-phase sintering additives with carbon nanotubes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3363-3368.
- [5] S. Mishra, S.H. Risbud, A.K. Mukherjee, Influence of Initial Crystal Structure and Electrical Pulsing on Densification of Nanocrystalline Alumina Powder, *J. Mater. Res.* 13 [1] (1998) 86-89.
- [6] S. Mishra, A.K. Mukherjee, Electric Pulse Assisted Rapid Consolidation of Ultrafine Grained Alumina Matrix Composites, *Mater. Sci. Eng. A.* 287 (2000) 178-182.
- [7] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito, S. Taruta, Influence of CNF content on microstructure and fracture toughness of CNF/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan.* 122 [4] (2014) 292-299.
- [8] A. Centeno, V.G. Rocha, B. Alonso, A. Fernández, C.F. Gutiérrez-González, R. Torrecillas, A. Zurutuza, Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3201-3210.
- [9] H. Porwal, P. Tatarko, S. Grasso, J. Khaliq, I. Dlouhy, M.J. Reece, Graphene reinforced alumina nano-composites, *Carbon.* 64 (2013) 359-369.
- [10] 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.
- [11] A. Borrell, R. Torrecillas, V.G. Rocha, A. Fernández, Alumina-Carbon Nanofibers Nanocomposites Obtained by Spark Plasma Sintering for Proton Exchange Membrane Fuel Cell Bipolar Plates, *Fuel. Cells.* 12 [4] (2012) 599-605.
- [12] A. Borrell, R. Torrecillas, V.G. Rocha, A. Fernández, V. Bonache, M.D. Salvador, Effect of CNFs content on the tribological behaviour of spark plasma sintering ceramic-CNFs composites, *Wear.* (2012) 94-99.
- [13] N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, T. Nakanishi, F. Miyaji, M. Endo, N. Saito, S. Taruta, Fabrication and mechanical

- properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites, *J. Ceram. Soc. Japan*. 118 [9] (2010) 847-854.
- [14] H.J. Kim, S.M. Lee, Y.H. Yang, Y.S. Lim, D.H. Yoon, C. Lee, J.Y. Kim, R.S. Ruoff, Unoxidized graphene/alumina nanocomposite: fracture and wear-resistance effects of graphene on alumina matrix, *Sci. Rep.* 4 (2014) 5176.
- [15] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano. Lett.* 10 (2010) 751-758.
- [16] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3001-3020.
- [17] J. Sun, L. Gao, W. Li, Colloidal processing of carbon nanotube/alumina composites, *Chem. Mater.* 14 (2002) 5169-5172.
- [18] G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, H. Kimura, A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties, *Nanotech.* 19 (2008) 315708.
- [19] G.D. Zhan, A.K. Mukherjee, Carbon Nanotube Reinforced Alumina-Based Ceramics with Novel Mechanical, Electrical, and Thermal Properties, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 1 [2] (2004) 161-171.
- [20] F. Inam, A. Heaton, P. Brown, T. Peijs, M.J. Reece, Effects of dispersion surfactants on the properties of ceramic-carbon nanotube (CNT) nanocomposites, *Ceram. Int.* 40 (2014) 511-516.
- [21] C.B. Mo, S.I. Cha, K.T. Kim, K.H. Lee, S.H. Hong, Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol-gel process, *Mater. Sci. Eng. A*. 395 (2005) 124-128.
- [22] A. Gallardo-López, R. Poyato, A. Morales-Rodríguez, A. Fernández-Serrano, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Hardness and flexural strength of single-walled carbon nanotube/alumina composites, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 7116-7123.
- [23] A. Morales-Rodríguez, A. Gallardo-López, A. Fernández-Serrano, R. Poyato, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Improvement of Vickers hardness measurement on SWNT/Al₂O₃ composites consolidated by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 3801-3809.
- [24] Y. Liu, C. Ramírez, L. Zhang, W. Wu, N.P. Padture, In situ direct observation of toughening in isotropic nanocomposites of alumina ceramic and multiwall carbon nanotubes, *Acta. Mater.* 127 (2017) 203-210.
- [25] G.D. Zhan, A. Mukherjee, Processing and characterization of nanoceramic composites with interesting structural and functional properties, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10 (2005) 185-196.

- [26] I. Ahmad, A. Kennedy, Y.Q. Zhu, Carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations, *J. Comput. Sci. Technol.* 70 (2010) 1199-1206.
- [27] S. Sarkar, P.K. Das, Microstructure and physic-mechanical properties of pressure less sintered multi-walled carbon nanotubes/Al₂O₃ nanocomposites, *Ceram. Int.* 38 (2012) 423-432.
- [28] M. Michalek, M. Lkova, J. Sedla, D. Galusek, Al₂O₃/MWCNTs composites by aqueous slip casting and pressureless sintering, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6543-6550.
- [29] M. Estili, A. Kawasaki, Y. Sakka, Highly concentrated 3D macrostructure of individual carbon nanotubes in a ceramic environment, *Adv. Mater.* 24 (2012) 4322-4326.
- [30] J.R. Martinlli, F.F. Sene, Electrical resistivity of ceramic-metal composite materials: Application in crucibles for induction furnaces, *Ceram. Int.* 26 (2000) 325-335.
- [31] V. Puchy, P. Hvizdos, J. Dusza, F. Kovac, F. Inam, M.J. Reece, Wear resistance of Al₂O₃-CNT ceramic nanocomposites at room and high temperatures, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5821-5826.
- [32] K. Lee, C.B. Mo, S.B. Park, S.H. Hong, Mechanical and electrical properties of multiwalled CNT-alumina nanocomposites prepared by a sequential two-step processing of ultrasonic spray pyrolysis and spark plasma sintering, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 3774-3779.
- [33] K.E. Thomson, D. Jiang, W. Yao, R.O. Ritchie, A.K. Mukherjee, Characterization and mechanical testing of alumina-based nanocomposites reinforced with niobium and/or carbon nanotubes fabricated by spark plasma sintering, *Acta. Mater.* 60 (2012) 622-632.
- [34] G.D. Zhan, J.D. Kuntz, J.W. Wan, A.K. Mukherjee, Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina based nanocomposites, *Nat. Mater.* 2 (2003) 38-42.
- [35] B.R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, (1990).
- [36] C.P. Ostertag, Influence of fiber and grain bridging on crack profiles in SiC fiber-reinforced alumina-matrix composites, *Mater. Sci. Eng. A: Struct.* 260 (1999) 124-131.
- [37] T. Hansson, R. Warren, J. Wasen, Fracture toughness anisotropy and toughening mechanisms of a hot-pressed alumina reinforced with silicon-carbide whiskers, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 841-848.
- [38] S.Z. Zhongqi, S. Chen, J. Wang, G. Qiao, Z. Jin, Mechanical and electrical properties of carbon nanofibers reinforced aluminum nitride composites prepared by plasma activated sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2137-2143.

- [39] S. Maensiri, P. Laokul, J. Klinkaewnarong, V. Amornkitbamrung, Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposites: fabrication and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A*. 447 (2007) 44-50.
- [40] B. Yazdani, Y. Xia, I. Ahmad, Y. Zhu, Graphene and carbon nanotube (GNT)-reinforced alumina nanocomposites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 179-186.
- [41] A. Rincón, R. Moreno, A. Chinelatto, C. Gutiérrez, M.D. Salvador, A. Borrell, Effect of graphene and CNFs addition on the mechanical and electrical properties of dense alumina-toughened zirconia composites, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1105-1113.
- [42] J. Liu, H. Yan, K. Jiang, Mechanical properties of graphene platelet reinforced alumina ceramic composites, *Ceram. Int.* 39 (2013) 6215-6221.
- [43] I. Ahmad, M. Islam, N.H. Alharthi, H. Alawadhi, T. Subhani, K.S. Munir, S.I. Shah, F. Inam, Y. Zhu, Chemical and structural analyses of the graphene nanosheet/alumina ceramic interfacial region in rapidly consolidated ceramic nanocomposites, *J. Compos. Mater.* 0 [0] (2017) 1-12.
- [44] K. Wang, Y.F. Wang, Z.J. Fan, J. Yan, T. Wei, Preparation of composites by spark plasma sintering, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 315-318.
- [45] J. Liu, H. Yan, M.J. Reece, K. Jiang, Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 4185-4193.
- [46] A. Nieto, J.M. Zhao, Y.H. Han, K.H. Hwang, J.M. Schoenung, Microscale tribological behavior and in vitro biocompatibility of graphene nanoplatelet reinforced alumina, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 61 (2016) 122-134.
- [47] W. Bollmann, J. Spreadborough, Action of graphite as a lubricant, *Nat.* 186 (1960) 29-30.
- [48] I. Ahmad, A. Kennedy, Q.Y. Zhu, Wear resistant properties of multiwalled carbon nanotubes reinforced Al₂O₃ nanocomposites, *Wear.* 269 (2010) 71-78.
- [49] C. Gao, T. Liu, C. Shuai, S. Peng, Enhancement mechanisms of graphene in nano-58S bioactive glass scaffold: mechanical and biological performance, *Sci. Rep.* 4 (2014) 4712.
- [50] D.S. Lim, D.H. You, H.J. Choi, S.H. Lim, H. Jang, Effect of CNT distribution on tribological behavior of alumina-CNT composites, *Wear.* 259 (2005) 539-544.
- [51] A. Kasperski, A. Weibel, D. Alkattan, C. Estournès, V. Turq, C. Laurent, A. Peigney, Microhardness and friction coefficient of multi-walled carbon nanotube-yttria-stabilized ZrO₂ composites prepared by spark plasma sintering, *Scr. Mater.* 69 (2013) 338-341.
- [52] J. González-Julian, J. Schneider, P. Miranzo, M.I. Osendi, M. Belmonte, Enhanced tribological performance of silicon nitride-based materials by adding carbon nanotubes, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 2542-2548.

- [53] V.M. Candelario, R. Moreno, F. Guiberteau, A.L. Ortiz, Enhancing the sliding-wear resistance of SiC nanostructured ceramics by adding carbon nanotubes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 3083-3089.
- [54] M. Belmonte, C. Ramírez, J. González-Julián, J. Schneider, P. Miranzo, M.I. Osendi, The beneficial effect of graphene nanofillers on the tribological performance of ceramics, *Carbon*. 61 (2013) 431-435.
- [55] H. Li, Y. Xie, K. Li, L. Huang, S. Huang, B. Zhao, X. Zheng, Microstructure and wear behavior of graphene nanosheets-reinforced zirconia coating, *Ceram. Int.* 40 (2014) 12821-12829.
- [56] C.F. Gutiérrez-González, A. Smirnov, A. Centeno, A. Fernández, B. Alonso, V.G. Rocha, R. Torrecillas, A. Zurutuza, J.F. Bartolomé, Wear behavior of graphene/alumina composite, *Ceram. Int.* 41 (2015) 7434-7438.
- [57] P. Hvizdos, V. Puchy, A. Duszova, J. Dusza, Tribological behavior of carbon nanofiber-zirconia composite, *Scr. Mater.* 63 (2010) 254-257.
- [58] A.K. Mukhopadhyay, Y.W. Mai, Grain size effect on abrasive wear mechanisms in alumina ceramics, *Wear*. 162 [164] (1993) 258-268.
- [59] P.K. Chu, L. Li, Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 253-277.
- [60] P.A. Lessing, R.S. Gordon, Creep of polycrystalline alumina, pure and doped with transition metal impurities, *J. Mater. Sci.* 12 (1977) 2291-2302.
- [61] A. Ramírez de Arellano, A. Domínguez-Rodríguez, J.L. Routbort, Microstructural constraints for creep in SiC-whisker-reinforced Al₂O₃, *Acta. Mater.* 46 (1998) 6361-6373.
- [62] A. Ramírez de Arellano, F.L. Cumbreira, A. Domínguez-Rodríguez, K.C. Goretta, J.L. Routbort, Compressive creep SiC-whisker-reinforced Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1297-1300.
- [63] A. Ramírez de Arellano, A. Domínguez-Rodríguez, K.C. Goretta, J.L. Routbort, Plastic deformation mechanisms in SiC-whisker-reinforced alumina, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 1425-1432.
- [64] A. Ramírez de Arellano, J.J. Meléndez Martínez, A. Domínguez-Rodríguez, J.L. Routbort, Creep of Al₂O₃ containing a small volume fraction of SiC-whiskers, *Scr. Mater.* 42 (2000) 987-991.
- [65] M. Jaafar, H. Reveron, C. Esnouf, G. Fantozzi, Highly creep-resistant alumina-SiC nanocomposites processed by spark plasma sintering, *Scripta. Mater.* 68 (2013) 134-137.
- [66] Y. Tamura, B.M. Moshtaghioun, E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, C. Cerecedo-Fernández, V. Valcárcel-Juárez, Is an alumina-

whisker-reinforced alumina composite the most efficient choice for an oxidation-resistant high-temperature ceramic?, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 [4] (2018) 1812-1818.

[67] E. Zapata-Solvas, R. Poyato, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, V. Radmilovic, N.P. Padture, Creep-resistant composites of alumina and single-wall carbon nanotubes, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 111912.

[68] N.P. Padture, Multifunctional composites of ceramics and single-walled carbon nanotubes, *Adv. Mater.* 21 (2009) 1767-1770.

[69] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, R. Poyato, Z. Lee, M. Castillo-Rodríguez, A. Domínguez-Rodríguez, V. Radmilovic, N.P. Padture, Microstructural effects on the creep deformation of alumina/single-wall carbon nanotubes composites, *J. Am. Ceram. Soc.* 93 [7] (2010) 2042-2047.

[70] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, On the microstructure of single wall carbon nanotubes reinforced ceramic matrix composites, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 2258-2263.

[71] R.O. Ritchie, The Quest for Stronger, Tougher Materials, *Sci.* 320 (2008) 448.

[72] E. Zapata-Solvas, R. Poyato, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, N.P. Padture, High temperature mechanical behavior of Al₂O₃/graphite composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3205-3209.

[73] A.H. Heuer, Oxygen and aluminum diffusion in α -Al₂O₃: how much do we really understand?, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1495-1507.

[74] D. Gómez-García, E. Zapata-Solvas, A. Domínguez-Rodríguez, L.P. Kubin, Diffusion-driven superplasticity in ceramics. Modeling and comparison with available data, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 2141071-2141078.

[75] A. Domínguez-Rodríguez, D. Gómez-García, F. Wakai, High-temperature plasticity in yttria stabilized zirconia polycrystals (Y-TZP), *Int. Mater. Rev.* 58 (2013) 399-417.

Capítulo 5. Resultados experimentales y discusión para los composites de zircona

5.1. Introducción

En este capítulo se expondrán los resultados experimentales obtenidos y se realizará una discusión de los mismos en el caso de la zircona pura y sus respectivos composites. Se comparará el papel que juegan las fases reforzantes en la sinterización y en las propiedades mecánicas tanto a bajas como a altas temperaturas, para ello se comparará en todos los aspectos la zircona pura con sus composites de zircona-óxido de grafeno y zircona-nanofibras de carbono. También se hará en cada sección, tanto a bajas como a altas temperaturas, si procede, un repaso de los resultados obtenidos por otros autores y se compararán los resultados del presente estudio con los de ellos. Se ha estudiado la sinterización de estos materiales, las propiedades mecánicas a bajas temperaturas (dureza y tenacidad a la fractura) y las propiedades mecánicas a altas temperaturas (fluencia a altas temperaturas).

5.2. Composites de zircona

5.2.1. Procesado/sinterización y caracterización

Existen trabajos previos que han reportado la estabilidad coloidal de la zircona [1], de las nanofibras de carbono (CNFs) [2], y del óxido de grafeno [3] a través de la variación del potencial zeta con el pH en función del contenido de defloculante. Se ha demostrado que el punto isoeléctrico de la zircona se produce en valores de pH de 3, y cuando fue añadido PAA, los potenciales zeta se tornaron más negativos y el punto isoeléctrico se desplazó hacia valores más ácidos. Las CNFs tienen una estabilidad coloidal relativamente baja con su punto isoeléctrico situado a un pH \sim 3.5 y con bajos valores del potencial zeta. Con el fin de conseguir suspensiones estables, se fijó un valor de trabajo de pH de 9 para evitar la heterocoagulación, por una parte, y también para prevenir la disolución de itria [4]. La adición de 1 wt.% (con respecto al peso en seco de las CNFs) de defloculante incrementa notablemente los potenciales zeta y permite la estabilización de las CNFs en un rango neutro de pH [2]. En este estudio, aunque se empleó otro defloculante (Hypermer KD7, Uniquema, Holanda) consistente en un polímero condensado tipo poliéster/poliamina que ha demostrado ser adecuado para la dispersión de nanotubos de carbono (CNTs) en suspensiones de SiC [5]. Los polvos de zircona y GO fueron dispersados con poliacrilato (Duramax D3005). Finalmente, el potencial zeta del GO es siempre negativo y proporciona una suspensión estable a un pH = 9 (- 43 mV) en agua luego no se requirió defloculante para esta estabilización debido a la presencia de grupos funcionales en la superficie del GO.

En la Fig. 5.1. se puede observar la variación del potencial zeta de los polvos de partida en función del contenido de defloculante para un pH = 9. Se puede observar que los polvos de GO proporcionaron una suspensión estable para un pH = 9, y el potencial zeta del GO fue siempre negativo (- 43 mV). La curva de zircona muestra que la adición de 0.5 wt.% de polielectrolito mejoró la estabilidad con un incremento del potencial zeta desde -30 mV hasta alrededor de -50 mV. La adición de solo 0.5 wt.% de polielectrolito proporcionó un valor absoluto muy alto del potencial zeta y por lo tanto una estabilidad muy elevada. La variación del potencial zeta del GO con el mismo polielectrolito ha

sido reportado en un trabajo previo [3], en el cual se demostró que el GO es muy estable en agua con valores del potencial zeta de más de -40 mV y mantiene el mismo valor con la adición de polielectrolito. Finalmente, la suspensión de CNFs sin polielectrolito tiene un valor de potencial zeta cercano a cero así que fue necesario la adición de defloculante para proporcionar estabilidad la cual de hecho creció dramáticamente con solo 0.5 wt.% del defloculante seleccionado.

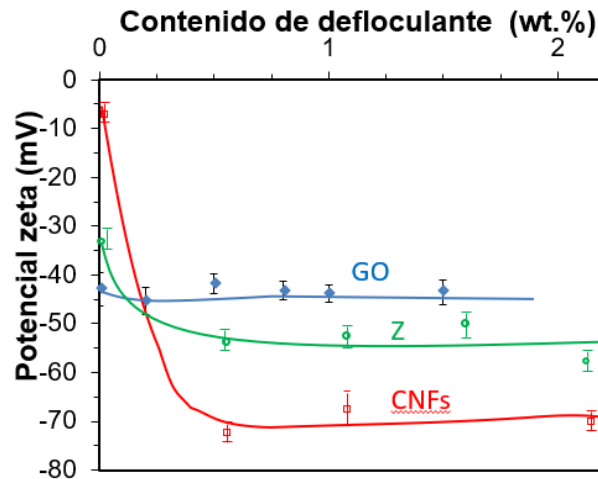


Fig. 5.1. Variación del potencial zeta con el contenido de defloculante para las suspensiones acuosas de zircona, GO y CNFs. La Z y el GO fueron dispersados con PAA y las CNFs con el copolímero Beycostat.

Se prepararon suspensiones concentradas de Z-GO y Z-CNF con contenidos sólidos de 35 vol.% usando 0.5 wt.% de PAA en sólidos base secos. Como ya se ha comentado, en este estudio las CNFs fueron dispersadas con el empleo de 1 wt.% de Hypermer KD7 mientras que el GO no requirió defloculante.

Con el fin de optimizar el comportamiento reológico de las suspensiones se estudió el efecto del tiempo de aplicación de ultrasonidos mediante la aplicación consecutiva de tratamientos de 1 minuto y midiendo el comportamiento reológico después de éstos. Las curvas de flujo obtenidas para los diferentes tiempos de aplicación de ultrasonidos están representadas en la Fig. 5.2. Se puede observar que las suspensiones preparadas solo por agitación mecánica (antes de los ultrasonidos) presentan un ciclo tixotrópico ancho, elevada viscosidad y un rendimiento bajo en tensión que indica que las partículas no estaban bien dispersas. Cuando fueron aplicados los ultrasonidos a la suspensión, el ciclo tixotrópico se volvió más pequeño y la viscosidad decreció. De este modo, la dispersión óptima fue obtenida después de la aplicación de varios minutos de ultrasonidos, cuando se consiguió un comportamiento cercano al newtoniano o se observó un comportamiento de cizalladura muy fino, permitiendo una viscosidad muy baja, y una tixotropía muy pequeña, que es lo deseado en casi todas las operaciones de procesamiento de cerámicos. La suspensión de Z-GO tuvo la viscosidad más baja después de 2 minutos de aplicación de ultrasonidos aunque todavía tuvo cierta tixotropía. En el caso de la suspensión de Z-CNF tanto la viscosidad como la tixotropía decrecieron cuando el tratamiento con ultrasonidos aumentó hasta 5 minutos después del cual la viscosidad fue significativamente más baja que en el caso

de la suspensión de Z-GO al igual que la tixotropía, la cual no desapareció por completo.

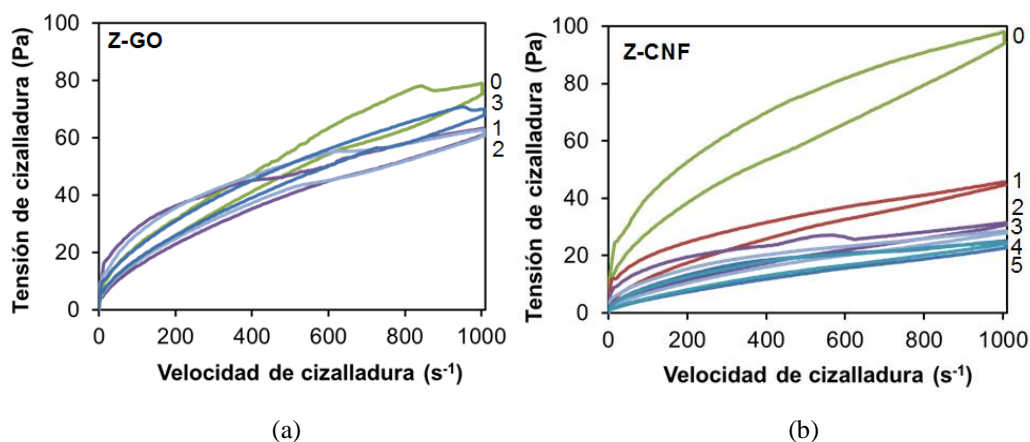


Fig. 5.2. Curvas de flujo de las suspensiones optimizadas de: (a) zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y (b) zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF).

Las suspensiones de Z-GO y Z-CNF a las que se aplicaron 2 y 5 minutos de ultrasonidos, respectivamente, fueron seleccionadas para ser liofilizadas, secadas y ya estuvieron listas para la sinterización por SPS.

En la tabla 5.1. se exponen las condiciones de sinterización empleadas para las muestras de zircona pura (Z), zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF). Los parámetros de sinterización fueron los mismos en todas las muestras con el fin de poder realizar una mejor comparación entre las mismas. Es importante destacar que en todos los casos la densidad relativa fue del orden de $\sim 99\%$, lo que indica una buena compactación independientemente de la fase secundaria añadida. Con estos valores de densidades relativas que aparecen en la tabla 5.1. se concluyó que todas las muestras fueron idóneas para ensayos mecánicos tanto a bajas como a altas temperaturas y la reproducibilidad de los mismos. En todos los casos apareció una capa fina de grafito entre las muestras sinterizadas y los pistones de grafito. Se escogieron estos parámetros de sinterización por ser muy similares a los utilizados por otros autores, como se expone en la sección 2.2.4.5.

Tabla 5.1. Parámetros de sinterización por SPS y densidad relativa para la zircona pura y sus respectivos composites.

	Temperatura (°C)	Tiempo de estabilización (min)	Rampa de subida/bajada (°C/min)	Presión (MPa)	Densidad relativa (%)
Z	1300	5	100 ↑, 100 ↓	75	99.5
Z-GO	1300	5	100 ↑, 100 ↓	75	99.9
Z-CNF	1300	5	100 ↑, 100 ↓	75	99.9

La microestructura de las muestras ya pulidas y térmicamente atacadas se muestra en la Fig. 5.3. Las zonas oscuras de las fotos de microscopía se originaron

durante la preparación de las muestras (pulido y ataque) y están causadas por la extracción de partículas finas de zircona, así como de las fases secundarias de óxido de grafeno y de nanofibras de carbono.

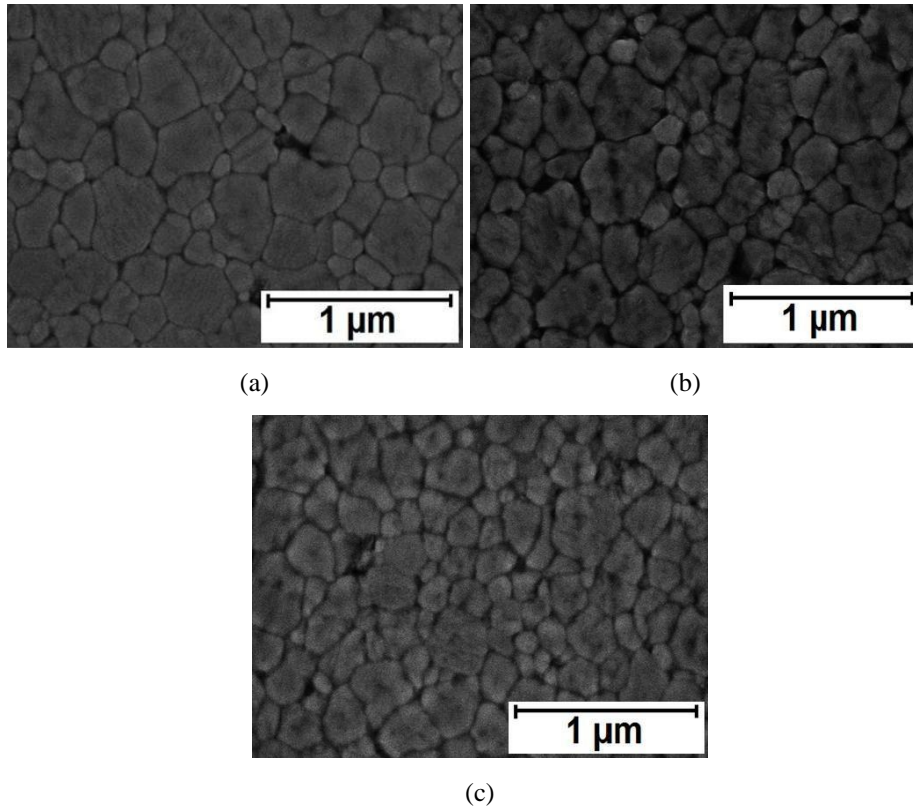


Fig. 5.3. Fotos SEM de las muestras sinterizadas por SPS, pulidas y atacadas de: (a) zircona pura (Z), (b) zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y (c) zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF).

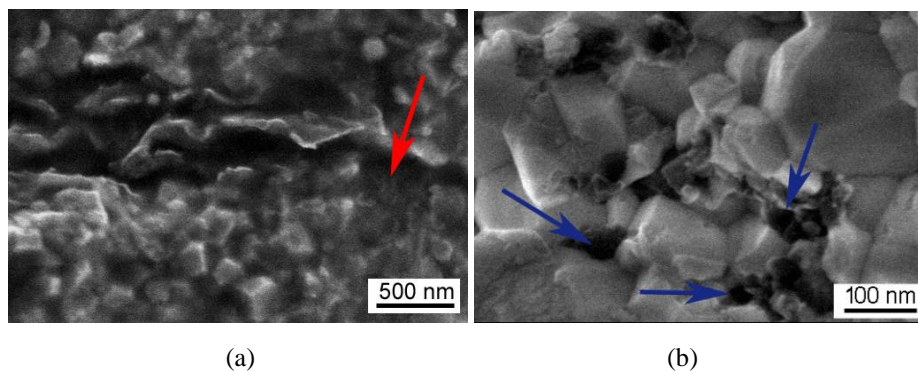


Fig. 5.4. Fotos SEM de superficies de fractura de: (a) Z-GO y (b) Z-CNF. La presencia de óxido de grafeno y de nanofibras de carbono está indicada con flechas rojas y azules, respectivamente.

Las fotos SEM (Fig. 5.3.) muestran una microestructura fina y regular formada por granos equiaxiados con tamaño de grano medio y factor de forma medio para todas las muestras igual a $\sim (0.2-0.3) \mu\text{m}$ y a ~ 0.7 , respectivamente, independientemente de la presencia o no de la fase secundaria de óxido de grafeno o de nanofibras de carbono. Este resultado indicó que la presencia de fases secundarias no jugó ningún papel ni en el crecimiento de grano ni en la morfología de los mismos. De acuerdo con estos

resultados, se prepararon muestras completamente densas a partir de polvos iniciales con un tamaño medio inicial de partícula de 90 nm, a una temperatura relativamente baja de 1300 °C y siendo el tamaño de grano medio final de $\sim (0.2-0.3) \mu\text{m}$, es decir, duplicando aproximadamente el valor del tamaño inicial de partícula. En la Fig. 5.4. (a) se muestra una superficie de fractura del composite de Z-GO mientras que en la Fig. 5.4. (b) se muestra una superficie de fractura del composite de Z-CNF, observadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En ambos casos, la dispersión de las fases de carbono fue homogénea. La presencia de óxido de grafeno y de nanofibras de carbono está indicada por flechas rojas y azules, respectivamente.

Como ya se mencionó en la sección 2.2.4.5., numerosos autores han fabricado por SPS zircona pura con condiciones similares y obteniendo unos valores de densidad relativa similares a los empleados y obtenidos en este estudio, respectivamente. Anselmi-Tamburini et al. [6] empleó una temperatura de 1200 °C, obtuvo un tamaño de grano de ~ 100 nm, la mitad que el obtenido en el presente estudio de ~ 200 nm debido a que la temperatura del presente estudio fue 100 °C superior a la usada por este autor. Dicho autor también empleó un tiempo de estabilización a la máxima temperatura de 5 min. Poyato et al. [7] empleó al igual que en este estudio una presión de 75 MPa y 5 min de estabilización a la máxima temperatura, pero un valor de temperatura 50 °C inferior a la del presente estudio. Encontró valores de densidad relativa y de tamaño de grano medio de 100 % y de $(0.26 \pm 0.11) \mu\text{m}$, respectivamente, similares a los obtenidos en este estudio. Dusza et al. [8] también empleó una temperatura de 1300 °C, aunque un valor de la presión menor e igual a 41 MPa. Castillo-Rodríguez et al. [9] empleó una temperatura de 1250 °C, y al igual que en este estudio, 5 min de tiempo de estabilización y 75 MPa de presión. Obtuvo una densidad relativa de $(99.5 \pm 0.5) \%$, un tamaño de grano $d = (0.27 \pm 0.10) \mu\text{m}$ y un factor de forma $F = 0.72 \pm 0.07$, valores muy idénticos a los del presente estudio de tesis. Poyato et al. [10] empleó una temperatura de 1250 °C, y al igual que en este estudio, 5 min de tiempo de estabilización. Obtuvo una densidad relativa de 100 %, un tamaño de grano $d = (215 \pm 85) \text{nm}$ y un factor de forma $F = 0.75 \pm 0.08$, valores muy idénticos a los del presente estudio de tesis. Mazaheri et al. [11] empleó menores tiempo de estabilización, temperatura y presión, más concretamente fueron valores de 2 min, 1250 °C y 50 MPa, respectivamente. Obtuvo una densidad relativa de 99.3 %, similar a la del presente estudio, y un tamaño de grano $d = 145$ nm, ligeramente inferior a la de este estudio de tesis. Rincón et al. [12] empleó una temperatura y presión superiores respecto a este estudio, con valores de (1400-1500) °C y 80 MPa. La rampa de subida tuvo el mismo valor e igual a 100 °C/min y el tiempo de estabilización fue menor, de 1 min. Obtuvo un valor de densidad relativa similar al obtenido aquí e igual a $(99.9 \pm 0.1) \%$.

Hay estudios de la sinterización por SPS de composites de zircona-grafeno. Por ejemplo, Shin et al. [13] empleó una presión de 30 MPa, una rampa de subida de 100 °C/min, una temperatura de 1350 °C ó 1450 °C y un tiempo de estabilización a esta temperatura de 5 min. Este autor encontró que la densidad relativa decreció ligeramente al incrementarse el contenido de GO, pero fue superior a un 98 % hasta una concentración de GO de 4.1 vol.%. También se reportó una bajada del tamaño de grano medio de 345 nm a 315 nm con la adición de GO. En este estudio de tesis se empleó un valor superior de presión, pero se utilizó el mismo valor de rampa de subida y de tiempo

de estabilización. El tamaño de grano medio encontrado en el presente estudio es igual a $\sim (0.2-0.3) \mu\text{m}$ fue ligeramente inferior al encontrado por este autor, debido al empleo de una temperatura de sinterización $50 \text{ }^\circ\text{C}$ inferior. Chen et al. [14] empleó una temperatura de $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, una rampa de subida de $100 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, una presión de 20 MPa y un tiempo de estabilización de 3 min . Este autor reportó una densidad relativa de $\sim 99 \%$, que decreció ligeramente al aumentar el contenido de grafeno. En el presente estudio se empleó la misma temperatura, la misma rampa de subida y se obtuvo un valor similar de densidad relativa. Gallardo-López et al. [15] empleó una temperatura de $1250 \text{ }^\circ\text{C}$, 5 min de tiempo de estabilización, 75 MPa de presión, una rampa de subida de $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y una rampa de bajada de $50 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Obtuvo una densidad relativa de un $\sim 99.9 \%$, un tamaño de grano entre $(0.21-0.27) \mu\text{m}$ y un factor de forma medio igual a 0.72 ± 0.07 . En el presente estudio de tesis se empleó una temperatura $50 \text{ }^\circ\text{C}$ superior, pero el mismo tiempo de estabilización y la misma presión. Se han obtenido valores similares de densidad relativa, de tamaño de grano medio y de factor de forma medio a los reportados por el trabajo mencionado.

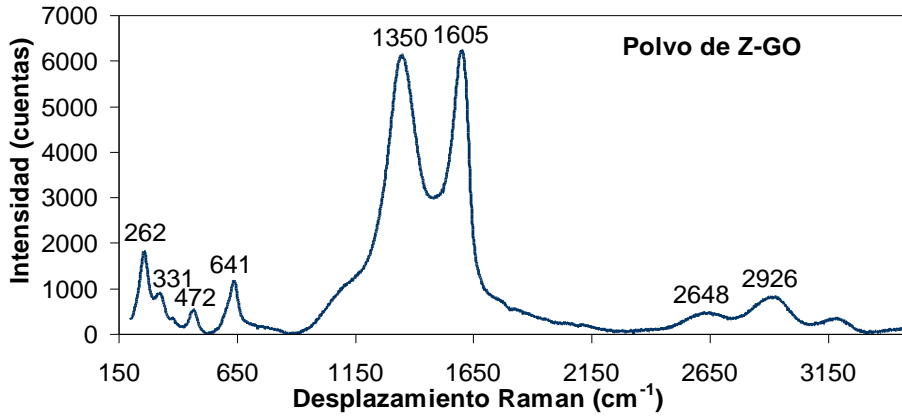
En lo que se refiere a la sinterización por SPS de composites de zircona-nanofibras de carbono, Dusza et al. [8] utilizó $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ de temperatura, un tiempo de estabilización de 5 min y una presión de 60 MPa . Este autor encontró un tamaño de grano medio aproximado de $\sim 120 \text{ nm}$. En el presente estudio de tesis se empleó una menor temperatura de sinterización, una mayor presión y el mismo tiempo de estabilización y se ha obtenido un tamaño de grano medio ligeramente superior al obtenido por este autor.

Los espectros Raman del polvo de partida de óxido de grafeno (GO) y de nanofibras de carbono (CNFs) se mostró en las Fig. 4.4. (a) y Fig. 4.4. (b), respectivamente. Se explicaron en la sección 4.2.1. del capítulo anterior, así que no se van a volver a exponer aquí por motivos de redundancia.

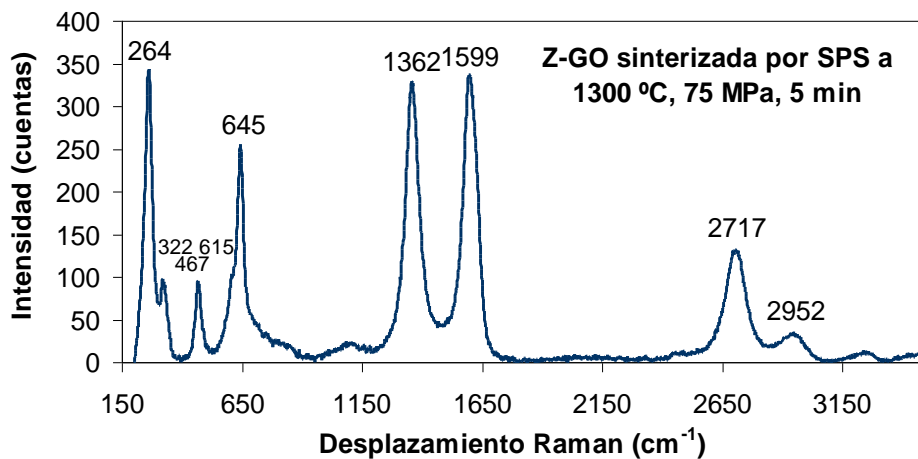
En la Fig. 5.5. (a) se muestra el espectro Raman del polvo procesado de zircona-óxido de grafeno (Z-GO). Los cuatro primeros picos ubicados a bajos desplazamientos Raman se corresponden a los picos del espectro Raman de la fase tetragonal de la zircona (ver la sección 3.4.2. y la Fig. 3.5. de la misma). Los siguientes picos se corresponden con los picos D, G, 2D y D+G (explicados también en la sección 3.4.2. y pueden ser observados en la Fig. 3.7. y 3.11. de la misma) del GO.

En la Fig. 5.5. (b) se muestra el espectro Raman de la muestra sinterizada por SPS a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ a partir del polvo de Z-GO. Los cuatro primeros picos como ya se ha comentado anteriormente corresponden a la fase tetragonal de la zircona, el tercer pico corresponde al modo D ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) y a defectos de la red. El modo G está ubicado a $\sim (1550-1600) \text{ cm}^{-1}$. La banda de segundo orden 2D se observa alrededor de 2700 cm^{-1} y está relacionada como ya se comentó en la sección 3.4.2. con el número de capas/láminas de grafeno u óxido de grafeno. El espectro Raman del polvo de GO (Fig. 4.4. (a)) muestra solo picos D y G, mientras que en el composite (Fig. 5.5. (b)) estas bandas son más estrechas y además aparecen las bandas 2D y D+G, esto es una evidencia del hecho de que el óxido de grafeno se ha reducido parcialmente y su estructura cristalina está distorsionada, lo que también se ha constatado mediante el cambio de las posiciones de los picos de la Fig. 5.5. (b) respecto a la Fig. 5.5. (a)

[16,17]. En la tabla 5.3. se puede constatar que el valor de I_D/I_G fue constante antes y después de la sinterización lo cual indica la conservación de la estructura de grafeno en la matriz cerámica. El estrechamiento de las bandas D y G después de la sinterización puede ser también atribuido a las tensiones residuales en la matriz de zircona generadas por los desajustes del coeficiente de dilatación térmica después de la sinterización.



(a)



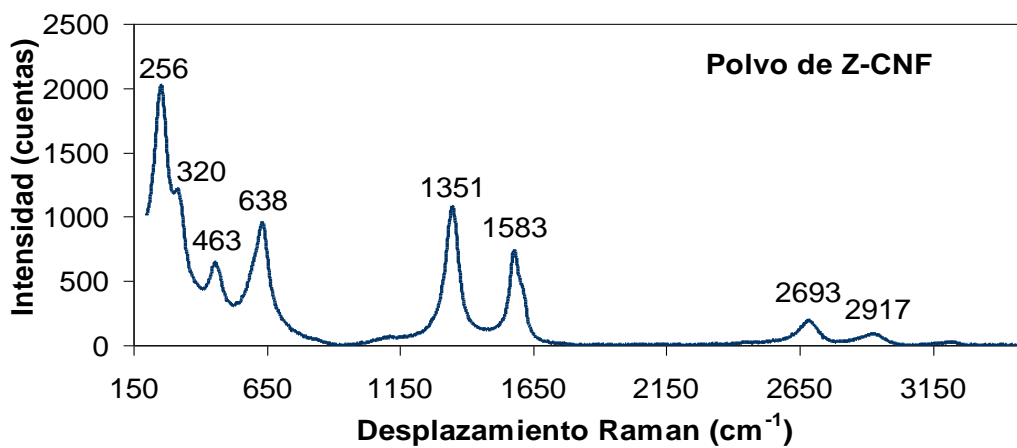
(b)

Fig. 5.5. Espectros Raman de: (a) Polvo procesado de zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y (b) muestra sinterizada por SPS a partir del polvo procesado de zircona-óxido de grafeno (Z-GO).

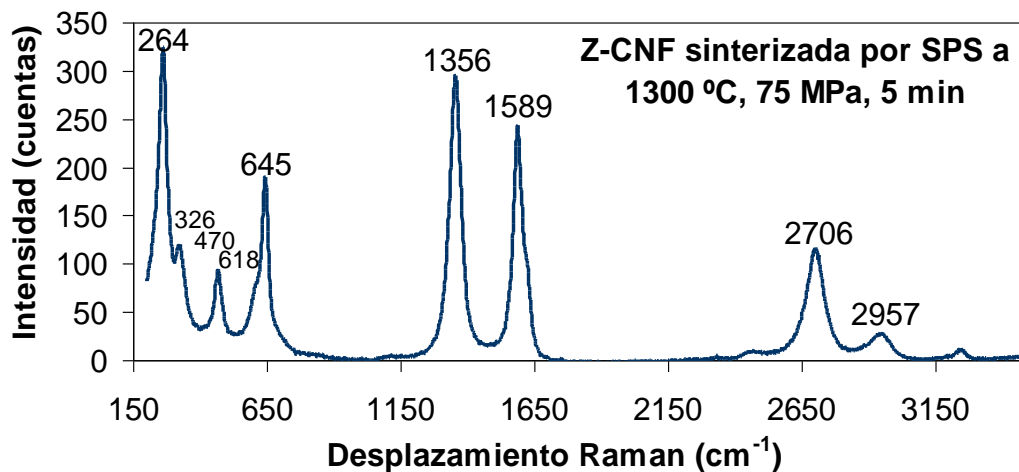
En la Fig. 5.6. (a) se muestra el espectro Raman del polvo procesado de zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF). Los cuatro primeros picos ubicados a bajos desplazamientos Raman se corresponden a los picos del espectro Raman de la fase tetragonal de la zircona (ver la sección 3.4.2. y la Fig. 3.5. de la misma). Los siguientes picos se corresponden con los picos D, G, 2D y D+G (explicados también en la sección 3.4.2. y pueden ser observados en la Fig. 3.7. de la misma) de las CNFs.

En la Fig. 5.6. (b) se muestra el espectro Raman de la muestra sinterizada por SPS a 1300 °C a partir del polvo de Z-CNF. Las posiciones de los picos de las Fig. 5.6.

(a) y (b) son la mismas luego se ha constatado la integridad casi en su totalidad de las nanofibras de carbono en estos composites durante el proceso de sinterización por SPS. Se ha observado la aparición de la banda D+G en el espectro del polvo de Z-CNF y de la muestra sinterizada de Z-CNF. En la tabla 5.3. se puede observar un aumento del cociente I_D/I_G y de la intensidad del pico D del polvo de Z-CNF y de la muestra sinterizada de Z-CNF respecto del polvo de CNFs, lo que indica un leve daño de las CNFs durante el proceso de sinterización, ya que un daño más severo en la estructura gráfica de las CNFs proporcionaría un valor más alto de I_D/I_G [17]. Por otro lado, el estrechamiento de las bandas D y G después de la sinterización puede ser también atribuido a las tensiones residuales en la matriz de zircona generadas por los desajustes del coeficiente de dilatación térmica después de la sinterización.



(a)



(b)

Fig. 5.6. Espectros Raman de: (a) Polvo procesado de zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF) y (b) muestra sinterizada por SPS a partir del polvo procesado de zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF).

Tabla 5.2. Resumen de la posición de los picos Raman (en cm^{-1}) de los materiales estudiados en esta sección.

	Pico t-ZrO ₂	Pico t-ZrO ₂	Pico t-ZrO ₂	Pico t-ZrO ₂	Pico t-ZrO ₂	Pico D	Pico G	Pico 2D	Pico D+G
Polvo de GO						1367	1601		
Polvo de CNFs						1353	1583	2699	
Polvo de Z-GO	262	331	472	-	641	1350	1605	2648	2926
Muestra sinterizada de Z-GO	264	322	467	615	645	1362	1599	2717	2952
Polvo de Z-CNF	256	320	463	-	638	1351	1583	2693	2917
Muestra sinterizada de Z-CNF	264	326	470	618	645	1356	1589	2706	2957

Tabla 5.3. Relación de intensidades entre el pico D y G de los materiales estudiados en esta sección, mostrando el grado de degradación de las fases de carbono.

	I _D /I _G
Polvo de GO	0.96 ± 0.03
Polvo de CNFs	1.00 ± 0.08
Polvo de Z-GO	0.98 ± 0.01
Muestra sinterizada de Z-GO	0.96 ± 0.01
Polvo de Z-CNF	1.46 ± 0.01
Muestra sinterizada de Z-CNF	1.22 ± 0.01

5.2.2. Propiedades mecánicas a temperatura ambiente

5.2.2.1. Antecedentes

Muchos estudios han estado comprometidos con la mejora de la tenacidad a la fractura de t-ZrO₂ a través de la adición de CNTs. Los resultados muestran una gran dispersión en los valores de dureza y tenacidad a la fractura, probablemente debido al amplio rango de tipos de nanotubos de carbono, a los muy diferentes grados de dispersión de los CNTs en la matriz cerámica y a la extrema dificultad de conseguir una microestructura completamente homogénea. Este hecho arroja serias dudas sobre la reproducibilidad de la respuesta mecánica de los composites reforzados con CNTs. Una revisión de las propiedades mecánicas de los cerámicos reforzados con CNTs ha sido reportada por Zapata-Solvas et al. [18]. Por ejemplo, Duszová et al. [19] sinterizó por prensado en caliente tanto zircona monolítica como composites de zircona con CNTs. La dureza y la tenacidad a la fractura de la zircona monolítica sinterizada fue de 1397 kg/mm² y 6.24 MPa·m^{1/2}, respectivamente. La adición de CNTs hizo decrecer los valores de dureza y tenacidad a la fractura a 830 kg/mm² y 5.6 MPa·m^{1/2}, respectivamente. Mazaheri et al. [11] encontró una mejora significativa de la tenacidad a la fractura (≈ 11 MPa·m^{1/2} con un 5 wt.% de MWCNTs, valor que es el doble al correspondiente para la 3YTZP monolítica) y en la dureza. El autor anterior [20] por medio de ensayos realizados con las técnicas tanto de VIF (fractura por indentación Vickers) como por SENB (single-edge notched beam) encontró una mejora significativa de las propiedades mecánicas en composites de 3YTZP/MWCNTs respecto a la 3YTZP monolítica. Reportó una mejora en la tenacidad a la fractura por indentación en un factor de 2. Se argumentó que este efecto fue debido al efecto de pinza de los MWCNTs que restringieron el deslizamiento por bordes de grano. Sun et al. [21] encontró por medio de ensayos de indentación Vickers que la dureza de los composites decreció al incrementarse el tanto por ciento en peso de 0.1 a 1 wt.% de MWCNTs y que no hubo mejora en la tenacidad a la fractura en comparación con la zircona monolítica. Esta aparente contradicción puede ser atribuida a la dispersión en las medidas de tenacidad a la fractura debido a los diferentes grados de dispersión de los MWCNTs y a la baja concentración de MWCNTs. De hecho, Mazaheri et al. [20] encontró que para concentraciones menores de 1.5 wt.% de MWCNTs el comportamiento mecánico de los composites fue similar a la 3YTZP monolítica. Por otro lado, la adición de SWCNTs en una matriz cerámica de 3YTZP parece producir un efecto opuesto porque Poyato et al. [7] reportó un decrecimiento en la dureza y en la tenacidad a la fractura cuando el contenido de SWCNTs se incrementó hasta un 10 vol.% en composites de 3YTZP/SWCNTs. Argumentó este resultado como consecuencia de un efecto de debilitamiento de los SWCNTs en la cohesión interfacial entre los granos cerámicos. Bocanegra-Bernal et al. [22] encontró que la tenacidad a la fractura en ZTA (zircona reforzada con alúmina) reforzada con MWCNTs se incrementó en un 41 % por encima del valor correspondiente a la ZTA libre del agente reforzante y en un 44 % por encima de la ZTA reforzada con SWCNTs, aunque en el caso de la dureza no hubo un cambio significativo en los valores obtenidos. Gallardo-López et al. [23] sinterizó por SPS composites de 3YTZP/SWCNTs y también encontró un decrecimiento en la dureza. De Bernardi-Martín et al. [24] estudió el procesado de composites de zircona reforzados con SWCNTs sinterizados también por chispa de plasma y encontró que la adición de nanotubos de carbono al polvo cerámico inhibió el crecimiento de grano. Poyato et al. [10] sinterizó por SPS composites de 3YTZP con bajo contenido en nanotubos de pared simple (0.5, 1 y 1.5 vol.% de SWCNTs) y obtuvo

una dureza Vickers similar y una ligera mejora en la tenacidad a la fractura de los composites en comparación con la cerámica monolítica de 3YTZP. Poyato et al. [25] empleó procesado coloidal para fabricar composites de 2.5 vol.% MWCNTs/3YTZP, seguido de sinterización por SPS. Obtuvo valores de dureza entre (10.9-12.6) GPa. Garmendia et al. [26] sinterizó nanocomposites de zircona con MWCNTs por procesado coloidal y empleando prensado en caliente. Se obtuvo una dureza Vickers entre (11.0-12.0) GPa.

Otra forma de mejorar las propiedades mecánicas de los cerámicos avanzados es mediante la adición de fibras en un composite llamado cerámico reforzado con fibras, el cual muestra mejoras significativas en la tenacidad a la fractura respecto al cerámico puro. Las fibras usualmente poseen diámetros desde decenas de nanómetros hasta decenas de micrómetros y longitudes desde varios micrómetros hasta centenas de micrómetros, las cuales están incrustadas en una matriz cerámica con granulometría fina [27]. En el campo de la ciencia de cerámicos avanzados, las nanofibras de carbono han sido consideradas una fase reforzante en potenciales sistemas como AlN [28] debido a sus amplias ventajas en comparación con los nanotubos de pared simple (SWCNTs) o con los nanotubos de pared múltiple (MWCNTs), como por ejemplo, su bajo precio y buena dispersabilidad. Los composites de zircona reforzados con nanofibras de carbono han sido objeto de estudio y existen en la literatura numerosos resultados. Duszová et al. [29] sinterizó un composite de CNFs/ZrO₂ y encontró un decrecimiento en los valores de dureza Vickers y en la tenacidad a la fractura en comparación con la ZrO₂ monolítica. Dusza et al. [8] reportó un decrecimiento en la dureza y en la tenacidad a la fractura en un composite de zircona con nanofibras de carbono sinterizado por prensado en caliente y por chispa de plasma con 2.0 y 3.3 vol.% de nanofibras de carbono (CNFs) respecto a la zircona pura. Rincón et al. [12] sinterizó por SPS un composite de matriz cerámica de zircona/alúmina reforzado con CNFs empleando una temperatura de 1400 °C y 1500 °C. En el caso del material sinterizado a 1400 °C, la dureza descendió de (17.0 ± 0.3) GPa a (16.4 ± 0.4) GPa al añadir las CNFs y la tenacidad a la fractura también descendió de (4.2 ± 0.2) MPa·m^{1/2} a (4.1 ± 0.2) MPa·m^{1/2}. En el caso del material sinterizado a 1500 °C, la dureza descendió de (16.5 ± 0.2) GPa a (16.2 ± 0.5) GPa al añadir las CNFs y la tenacidad a la fractura aumentó de (3.9 ± 0.1) MPa·m^{1/2} a (4.3 ± 0.2) MPa·m^{1/2}.

En el caso del grafeno, hay diversos estudios en este campo: Rincón et al. [12] ha reportado las propiedades mecánicas y las conductividades eléctricas de composites de zircona-alúmina reforzados ya sea con óxido de grafeno o con nanofibras de carbono. Las propiedades mecánicas cambiaron de forma modesta, con un ligero decrecimiento de la dureza y un minúsculo incremento de la tenacidad a la fractura. Por el contrario, la conductividad eléctrica aumento de forma destacable, alcanzando su máximo valor para una concentración de un 2 vol.% de óxido de grafeno. Chen et al. [14] fabricó cerámicos de zircona reforzados con grafeno usando la técnica de sinterización por campo asistido y reportó un valor de la tenacidad a la fractura de 15.3 MPa·m^{1/2}, por el método de SEVNB (Single-Edge-V-Notched-Beam), el cual reflejó un incremento de un 61 % en comparación con la 3YTZP libre de GNPs. Por otro lado, con contenidos más altos de GNPs, la mejora en la tenacidad a la fractura está limitada. Hay un pequeño incremento de la dureza en comparación con el material puro. Shin et al. [13] sinterizó por chispa de

plasma composites cerámicos de zircona estabilizada con itria reforzados con óxido de grafeno reducido y reportó en su trabajo que la dureza decreció ligeramente con la adición de RGO, mientras que la tenacidad a la fractura se incrementó significativamente desde 4.4 a 5.9 MPa·m^{1/2}. La extracción de RGO y las fisuras puente contribuyeron a la mejora de la tenacidad a la fractura. Liu et al. [30] sinterizó zircona reforzada con alúmina (ZTA) añadiendo plaquetas de grafeno (GPLs) como fase secundaria (0.8 vol.%) por SPS y obtuvo un valor de la tenacidad a la fractura de 9.05 MPa·m^{1/2} (40 % de incremento respecto al material sin plaquetas de grafeno). Por otro lado, la dureza decreció desde 17.52 GPa a 11.15 GPa en el peor caso. Rincón et al. [31] fabricó por medio de procesado coloidal láminas de zircona completamente estabilizadas y entre ellas láminas enriquecidas con óxido de grafeno y encontró que la presencia de las láminas ricas en GO pararon la propagación de las fisuras sin desviación o bifurcación. La dureza fue de 17.6 GPa para todas las capas. Gallardo-López et al. [15] sinterizó composites cerámicos de zircona estabilizada con itria reforzados con GNPs sinterizados por SPS a 1250 °C con una concentración de la fase secundaria de 1, 2.5, 5 y 10 vol.%. La dureza Vickers se incrementó de forma suave en los composites con bajo contenido de GNPs, pero decreció en los composites al incrementarse el contenido de GNPs ((2.2-9.5) vol.%), más probablemente debido a la mayor presencia de la fase más blanda de GNPs y al contenido de zircona monoclinica detectada en composites con un contenido superior a un 2.2 vol.%. Rincón et al. [32] obtuvo láminas de zircona-alúmina con grafeno sinterizadas por SPS a 1400 °C, obtuvo una bajada de la dureza con la adición de grafeno. En la sección 4.2.2.1. se expusieron los mecanismos de tenacidad de los cerámicos reforzados con CNTs y de los cerámicos reforzados con grafeno (ver la Fig. 4.7.).

5.2.2.2. Resultados obtenidos y discusión de los mismos

En la Fig. 5.7. se muestran las indentaciones para las muestras sinterizadas de zircona pura (Z), zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF). En esta figura se indican las longitudes de las diagonales de las indentaciones (2a) y las longitudes de las fisuras/grietas (2c). Los valores medios de estas dos magnitudes están recogidos en la tabla 5.4. En el presente estudio se ha constatado que $c/a \approx 2.3$ y que $l/a \approx 1.3$ y por lo tanto se ha verificado que en todos los casos las indentaciones fueron de tipo Palmqvist ya que $c/a \leq 2.5$ y $0.25 < l/a < 2.5$ ($c/a = l/a + 1$). Hubo que emplear por lo tanto la fórmula de Laugier o la ecuación 3.9 (ver la sección 3.5.2. en la que se explica con más detalle los distintos modelos de cálculo de tenacidad a la fractura propuestos por diversos autores en función de los valores de las longitudes características) para el cálculo de la tenacidad a la fractura de la zircona pura y sus respectivos composites. Para el cálculo de la dureza Vickers se empleó la ecuación 3.7. (ver la sección 3.5.1. en la que se explica con detalle la medida de la dureza Vickers).

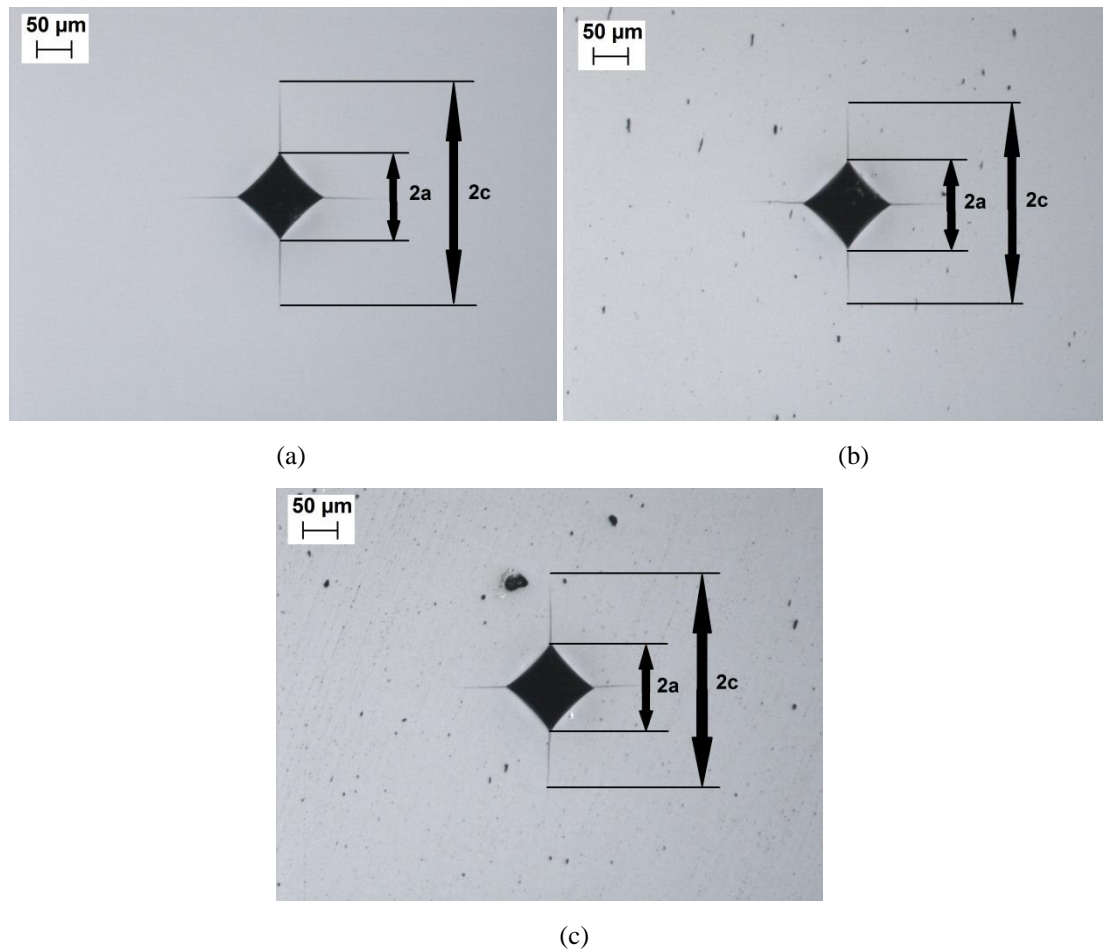
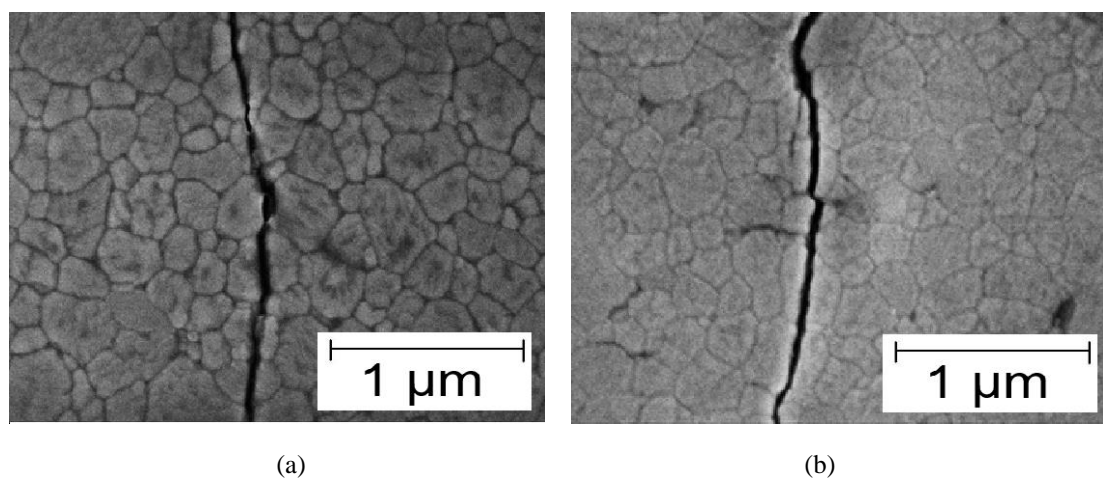
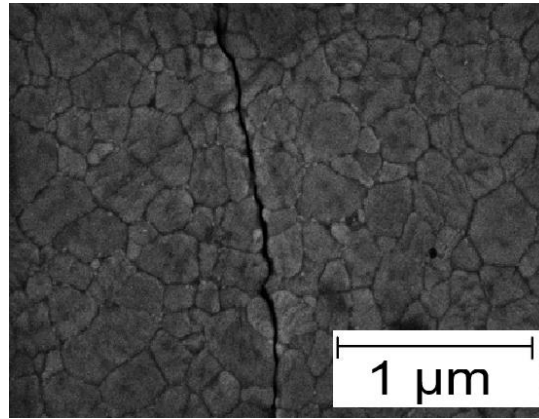


Fig. 5.7. Fotos de microscopía óptica de las indentaciones realizadas en las muestras de: (a) zircona pura (Z), (b) zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y (c) zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF).

En la Fig. 5.8. se muestran fotos de microscopía electrónica de barrido en las que se puede observar la propagación de las fisuras/grietas en la microestructura de las muestras de Z, Z-GO y Z-CNF. Se puede apreciar en todos los casos que la propagación de las mismas fue a lo largo de los bordes o juntas de grano (intergranular), independientemente de la fase secundaria añadida.





(c)

Fig. 5.8. Fotos SEM de las fisuras de las indentaciones correspondientes a las muestras de: (a) zircona pura (Z), (b) zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y (c) zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF).

En la tabla 5.4. se muestran los valores obtenidos de dureza Vickers y de tenacidad a la fractura para todos los materiales estudiados en esta sección. Todos los composites de zircona exhibieron de forma sistemática valores de dureza ligeramente más bajos que la zircona pura, debido a que las fases secundarias añadidas de GO y CNFs son más blandas que la zircona monolítica. Por el contrario, la tenacidad a la fractura fue un poco más elevada para los composites en comparación con la zircona pura. Como se puede apreciar en la tabla 5.1. la densidad relativa de todos los materiales fabricados fue entre (99.5-99.9) %, lo cual hizo despreciable en este estudio la variación de la dureza y la tenacidad a la fractura con la porosidad de las muestras. La conocida relación de Hall-Petch de la variación de la dureza con el tamaño de grano no es aplicable ya que los tamaños de granos estuvieron comprendidos en todos los casos entre $\sim (0.2-0.3) \mu\text{m}$, fue mayor el efecto de las fases secundarias añadidas que el posible efecto con la variación del tamaño de grano. El efecto del tamaño de grano en la tenacidad a la fractura fue también despreciable frente al efecto de las fases secundarias añadidas.

Tabla 5.4. Longitudes de las indentaciones ($2a$) y de las fisuras ($2c$), valores de dureza y de tenacidad a la fractura para la zircona pura y sus respectivos composites.

	$2a$ (μm)	$2c$ (μm)	Dureza (GPa)	Tenacidad a la fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
Z	112 ± 1	264 ± 2	15.7 ± 0.2	4.6 ± 0.1
Z-GO	114 ± 1	260 ± 6	15.0 ± 0.2	5.0 ± 0.3
Z-CNF	115 ± 1	257 ± 6	14.7 ± 0.2	5.3 ± 0.3

En el caso del composite de zircona-óxido de grafeno (Z-GO), cabe destacar que los valores de dureza y tenacidad a la fractura del presente estudio poseen un acuerdo razonable con los reportados por Rincón et al. [12]. Este autor en composites de zircona-alúmina reforzados con óxido de grafeno reportó un ligero decrecimiento de la

dureza y un minúsculo incremento de la tenacidad a la fractura. Chen et al. [14] en cerámicos de zircona reforzados con grafeno reportó un valor de la tenacidad a la fractura de $15.3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ por el método SEVNB y acreditando un incremento de un 61 % respecto al material libre de GNPs, en el presente estudio de tesis el valor solo se incrementó en un 9 %, aunque hay que destacar que en este estudio la medida se obtuvo por el método de indentación Vickers. A diferencia de en este estudio, este autor encontró un pequeño incremento de la dureza en comparación con el material puro. Por otro lado, Shin et al. [13] sinterizó también por chispa de plasma composites cerámicos de zircona estabilizada con itria reforzados con óxido de grafeno reducido y también reportó al igual que en el presente estudio de tesis que la dureza decreció ligeramente con la adición de RGO. Este autor reportó un incremento en la tenacidad a la fractura de 4.4 a $5.9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, es decir, un incremento de un 34 %. En contraste, en el presente estudio la tenacidad a la fractura pasó de $(4.6 \pm 0.1) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ a $(5.0 \pm 0.3) \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, es decir se incrementó solo en un 9 %. Este autor observó que la dependencia con la cantidad de grafeno fue débil en el rango desde 0.5 a 2 vol.% y que la extracción de GO y que las fisuras puentes contribuyeron a la mejora de la tenacidad a la fractura. Aunque los valores de dureza reportados por este autor fueron más bajos que en el presente estudio ($\approx 11.5 \text{ GPa}$). Liu et al. [30] en un composite de zircona/alúmina con plaquetas de grafeno (GPLs) también reportó al igual que en este estudio una bajada de la dureza, aunque en su caso la bajada fue más pronunciada porque el valor pasó de 17.52 a 11.15 GPa en el peor de los casos. Este autor obtuvo un 40 % de incremento en la tenacidad a la fractura, a diferencia del mencionado 9 % obtenido en el presente estudio. Gallardo-López et al. [15] encontró en composites cerámicos de zircona estabilizada con itria reforzados con GNPs sinterizados por SPS a $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ un suave aumento de la dureza para bajas concentraciones de GNPs pero a partir de una concentración de $\approx 2.2 \text{ vol.}\%$ encontró ya una bajada en el valor de la misma, lo que cuadra con lo encontrado en el presente estudio para un porcentaje de un 2 vol.% de GO. La bajada de la dureza del composite de Z-GO del presente estudio también coincide con lo reportado por Rincón et al. [32] en láminas de zircona-alúmina reforzadas con grafeno sinterizadas por SPS a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$.

Respecto al composite de zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF), cabe destacar que los valores de dureza y tenacidad a la fractura del presente estudio poseen un acuerdo razonable con los reportados por Rincón et al. [12]. Este autor en composites de zircona-alúmina reforzados con nanofibras de carbono reportó un ligero decrecimiento de la dureza y un minúsculo incremento de la tenacidad a la fractura. Por su parte, Duszová et al. [29] en un composite de ZrO_2/CNFs encontró un decrecimiento en los valores de dureza Vickers en comparación con la ZrO_2 monolítica, lo que concuerda con el presente estudio. Sin embargo este mismo autor encontró también un decrecimiento en los valores de tenacidad a la fractura en comparación con el material puro, lo cual contrasta con lo reportado aquí. Dusza et al. [8] en un composite de zircona con nanofibras de carbono reportó para los valores de dureza y tenacidad a la fractura el mismo comportamiento que el autor previo [29]. La dureza medida en las muestras fabricadas por SPS en este estudio de tesis de $(14.7 \pm 0.2) \text{ GPa}$ es 64 % mayor que la reportada por Dusza et al. [8] en muestras también fabricadas por SPS y 55 % que los valores reportados por este autor en muestras sinterizadas por prensado en caliente. El

mismo autor midió la tenacidad a la fractura y encontró resultados similares que en este estudio, pero 18 % mayores que en el caso del composite sinterizado por SPS.

Cuando se compara de forma crítica el composite de Z-GO con el de Z-CNF, se concluye que no hay una ventaja significativa en el uso del óxido de grafeno para la mejora de la dureza y la tenacidad a la fractura, al menos para la concentración en la que se supone que hay una respuesta mecánica óptima. Dentro de los límites de las medidas experimentales, las nanofibras de carbono son más eficientes para este fin.

Como ya se mencionó en secciones anteriores (2.1.2.2., 2.2.2.2., 2.1.2.3. y 2.2.2.3.) los valores de dureza y de tenacidad a la fractura dependen del método empleado para su obtención. Ya se comentó también el hecho de que el método de indentación está bajo un intenso debate y que algunos autores afirman que es notoriamente impreciso y que otros afirman lo contrario. En este estudio de tesis no se ha pretendido entrar dentro de este debate. Es importante destacar que las conclusiones obtenidas aquí son válidas para valores medidos por el método de indentación Vickers.

5.2.3. Propiedades mecánicas a altas temperaturas

5.2.3.1. Antecedentes

Como ya se comentó en la sección 4.2.3.1., en las últimas décadas se han reportado numerosos estudios sobre las propiedades mecánicas a altas temperaturas, más concretamente sobre el comportamiento en fluencia, de materiales cerámicos como la alúmina o la zircona reforzados con fases secundarias como impurezas de metales de transición, whiskers de SiC, nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs), nanotubos de carbono de pared simple (SWCNTs), grafito, etc. En este apartado se va a hacer un repaso del comportamiento en fluencia de los composites de zircona.

Hay diversas estrategias con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de los cerámicos de zircona para aplicaciones de alta temperatura. Bernardi-Martín et al. [33,34] estudió la plasticidad a altas temperaturas de policristales de zircona nanoestructurados dopados con ceria. A. Morales-Rodríguez et al. [35,36,37] estudió la fluencia de ZrO₂ dopada con Ni y encontró que tanto el exponente de tensión como la energía de activación fueron independientes del contenido en níquel y que decrecieron de forma continua al incrementarse la tensión o la temperatura. La fluencia estuvo controlada por la matriz de zircona. Calderón-Moreno et al. [38] estudió la fluencia a altas temperaturas de composites de zircona-alúmina. Andrades et al. [39] estudió la fluencia de zircona reforzada con plaquetas de alúmina y encontró que los parámetros de fluencia no cambiaron de forma significativa respecto al material libre de plaquetas. Lorenzo et al. [40] estudió la fluencia de cerámicos nanocristalinos de YTZP con fase vítrea y encontró que el mecanismo de deformación fue deslizamiento por bordes de granos (GBS) y no observó tensión umbral alguna, esta autora también encontró que el comportamiento mecánico dependió del contenido en fase vítrea [41]. Otra forma de mejorar las propiedades mecánicas a altas temperaturas de la zircona es por medio de la inclusión de fibras obteniendo composites cerámicos reforzados. Las fibras o whiskers usualmente poseen diámetros en el rango comprendido desde el micrómetro hasta

decenas de micrómetros y longitudes desde varios micrómetros hasta cientos de micrómetros, embebidos/as dentro de una matriz cerámica con una microestructura fina granular [27]. Con este propósito se han empleado tradicionalmente whiskers de un material más duro como el SiC, Calderón-Moreno et al. [42] estudió la deformación a altas temperaturas de composites de $ZrO_2-Al_2O_3$ reforzados con whiskers de SiC.

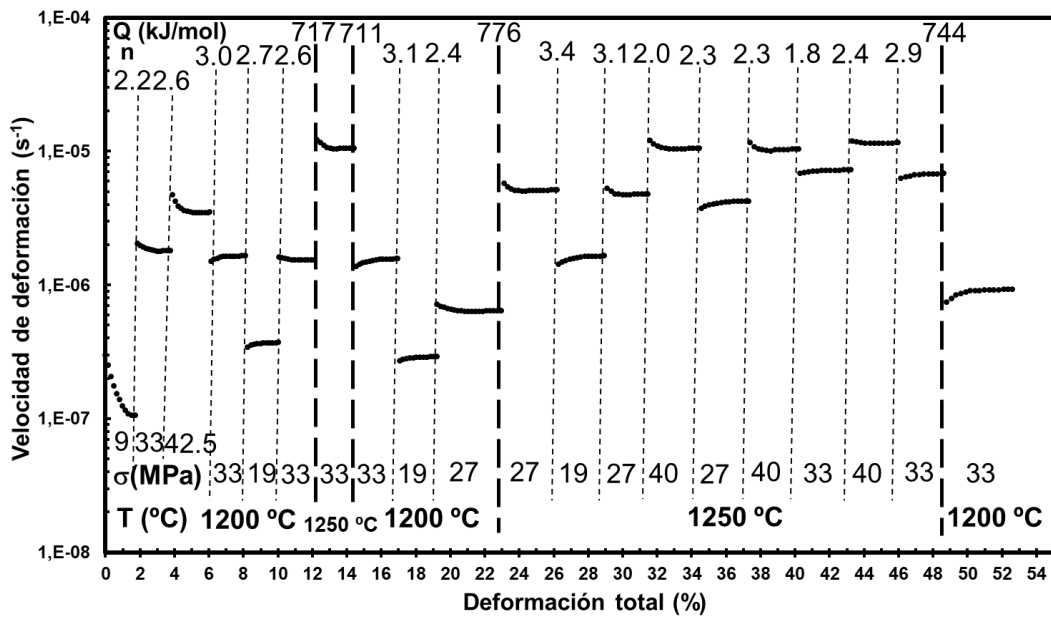
Se han realizado diversos estudios con el fin de mejorar la resistencia a la fluencia de la zircona por medio de adiciones de CNTs. Mazaheri et al. [11] reportó que la velocidad de deformación en fluencia a altas temperaturas decreció en tres órdenes de magnitud en composites de zircona nanoestructurados y reforzados con nanotubos de pared múltiple (MWCNTs) en comparación con la zircona monolítica debido al anclaje del movimiento de las juntas de grano por parte de los CNTs. Castillo-Rodríguez et al. [9] estudió la resistencia en fluencia de nanocomposites de 3YTZP/SWCNTs y encontró que la incorporación de los SWCNTs en la matriz de 3YTZP produjo un incremento en la velocidad de deformación a altas temperaturas respecto a la zircona monolítica. Este autor también acreditó que la resistencia a la fluencia de estos nanocomposites decreció con la mejora de la dispersión de los SWCNTs, donde tamaños más pequeños de aglomerados de SWCNTs y consecuentemente una concentración más elevada de nanotubos de carbono rodeando los bordes de grano de 3YTZP fue encontrada. Este hecho indicó que los SWCNTs actuaron como lubricante haciendo el deslizamiento por bordes de grano más fácil durante la deformación de estos composites. Por otro lado, se ha demostrado también una alineación de los CNTs como consecuencia del proceso de extrusión a alta temperatura y una mejora de las propiedades mecánicas a altas temperaturas de la YTZP reforzada con CNTs en comparación con la YTZP pura como consecuencia del bloqueo parcial del deslizamiento por bordes de grano debido a la adición de CNTs [43,44].

5.2.3.2. Resultados obtenidos y discusión de los mismos

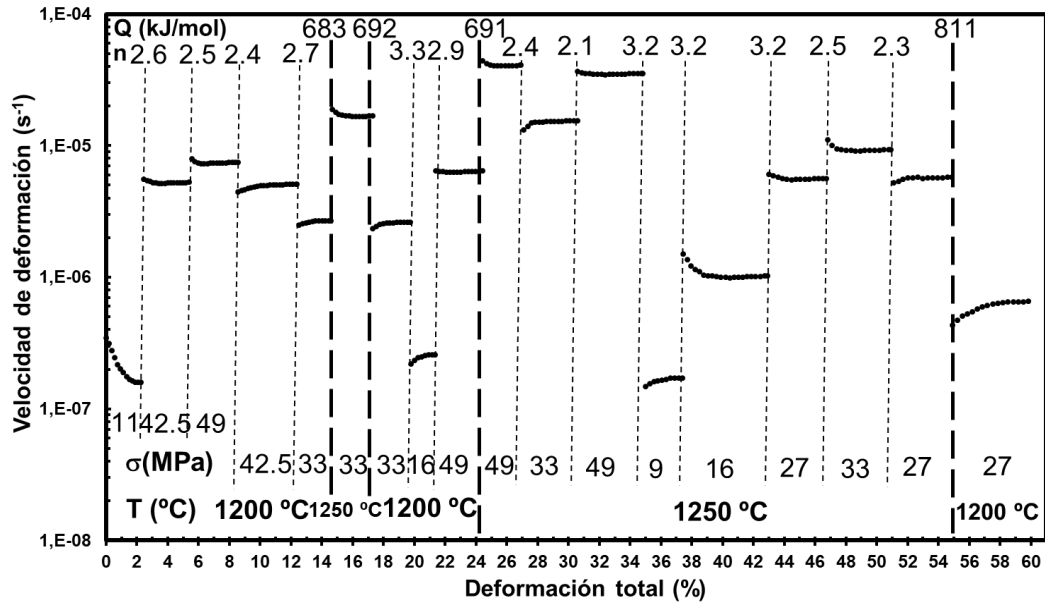
En la Fig. 5.9. se muestran las curvas de fluencia para la zircona pura, el composite de zircona-óxido de grafeno y el composite de zircona-nanofibras de carbono. Todos los ensayos fueron realizados a 1200 °C y 1250 °C. En cada tramo se muestran la tensión uniaxial aplicada y la temperatura empleada, al igual que los valores de energía de activación aparente (Q) y de exponente de tensión (n). Se puede observar en cada tramo la presencia de un régimen transitorio en el cual la velocidad de deformación cambió hasta llegar al régimen estacionario con la velocidad de deformación siendo ya constante. Los valores medios de n y Q se muestran en la tabla 5.5. Los exponentes de tensión estuvieron entre 2.5 y 3.0 en todos los casos y la energía de activación aparente fue aproximadamente 700 kJ/mol. La energía de activación aparente para los composites fue menor respecto a la zircona pura, lo que indicó que las fases secundarias de óxido de grafeno y de nanofibras de carbono facilitaron el inicio del deslizamiento granos durante la deformación a altas temperaturas. La posible ocurrencia de determinado crecimiento de grano no afectó al análisis de los ensayos de fluencia ya que si éste ocurrió tuvo lugar muy probablemente durante el proceso de calentamiento o durante el primer tramo del ensayo de fluencia, pero llegó a ser despreciable para valores de deformación por encima de (2-3) %. Se pudo constatar por

lo tanto que hubo una buena reproducibilidad de los parámetros de fluencia para diferentes tramos a diferentes niveles de deformación. Esto es una prueba de que la microestructura permaneció constante. Además, esto es consistente con la inexistencia de degradación de las fases de carbono durante la fluencia, como se explicará más adelante.

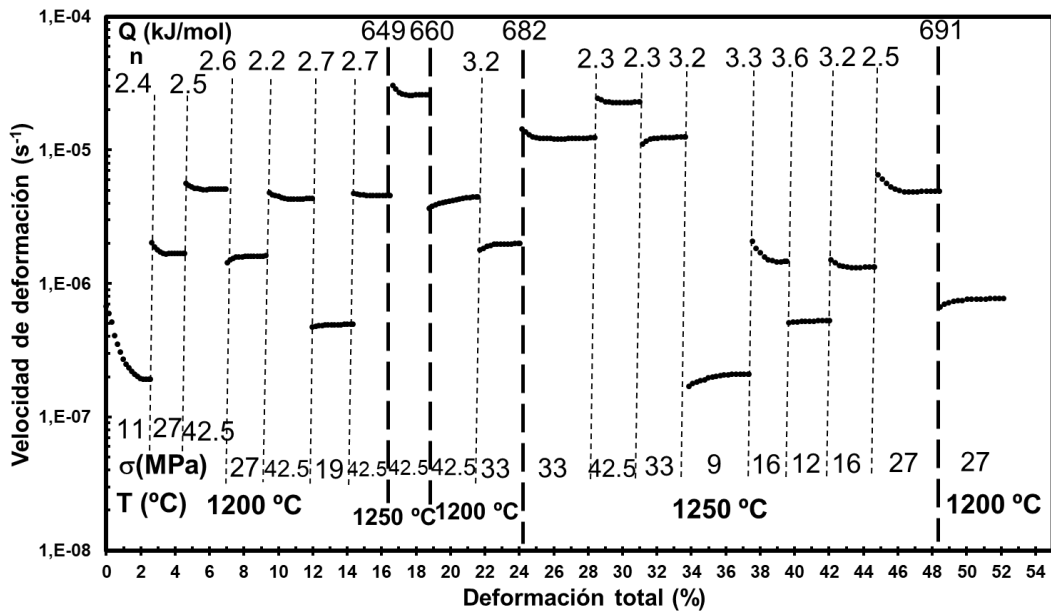
Los exponentes de tensión en las muestras de zircona pura fueron sistemáticamente más bajos que los encontrados en los composites reforzados con las fases de carbono mencionadas (Fig. 5.9. y tabla 5.5.). Esto es consistente con un modelo general desarrollado en la literatura de la dependencia del exponente de tensión con el tamaño de grano durante el deslizamiento por bordes de grano acomodado por difusión, el cual ha sido validado en cerámicos de zircona estabilizados con itria y en cerámicos de alúmina [45]. Un hecho destacable que debe ser señalado es la gran ductilidad de estos composites cerámicos. Las Fig. 5.9. (b) y (c) muestran dos curvas de fluencia en las cuales la deformación final fue de un ~ 60 % sin ninguna evolución microestructural, como se explicará más adelante. Además, la porosidad final fue sistemáticamente más baja de un 2 %. Es un logro excepcional para un composite cerámico, especialmente a 1200 °C.



(a)



(b)



(c)

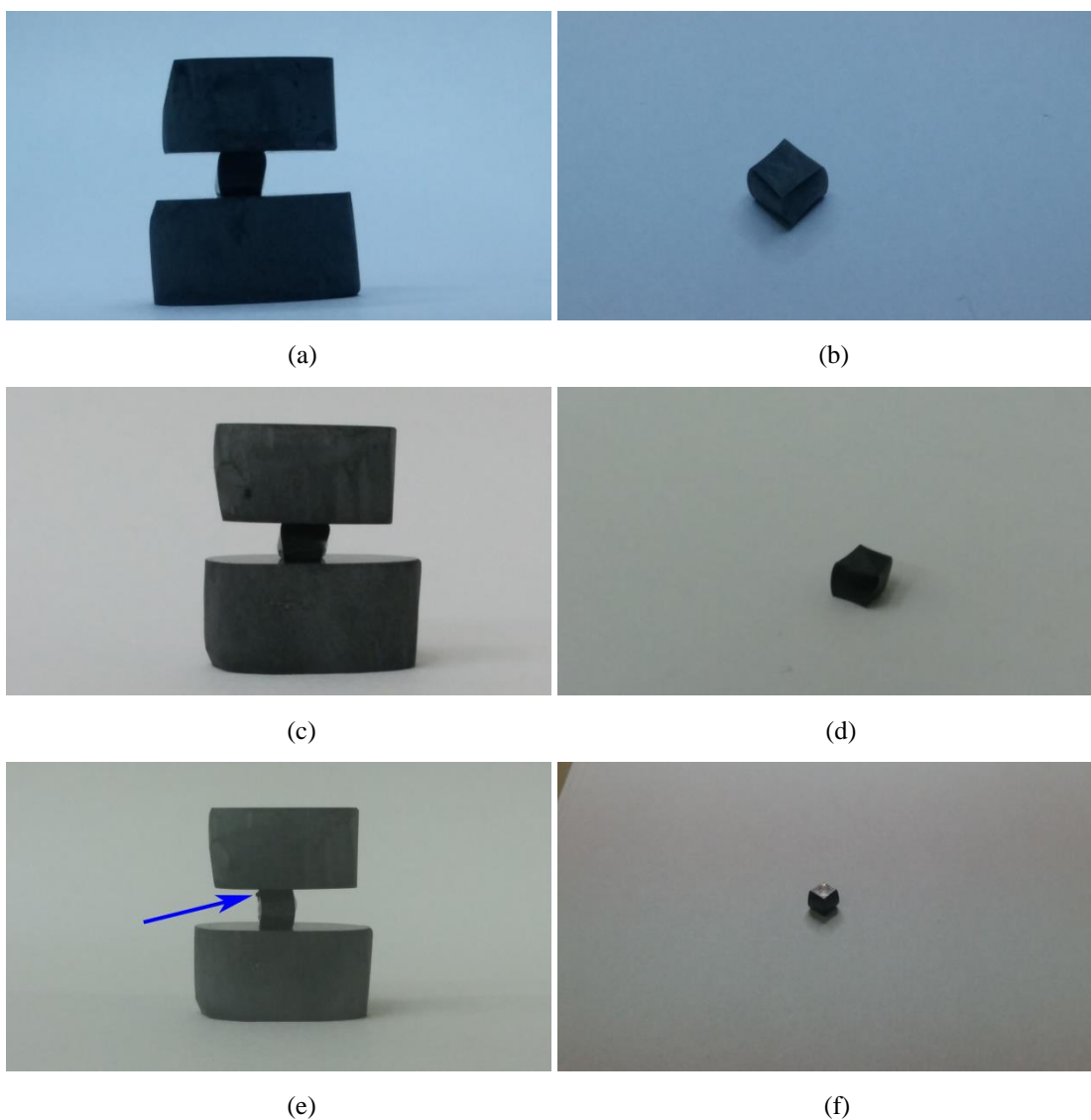
Fig. 5.9. Curvas de fluencia en las que se representa el logaritmo de la velocidad de deformación frente a la deformación total de: (a) zircona pura (Z), (b) zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y (c) zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF). Se indican la tensión (σ) y la temperatura (T) empleada en cada tramo así como los valores del exponente de tensión (n) y de la energía de activación aparente (Q).

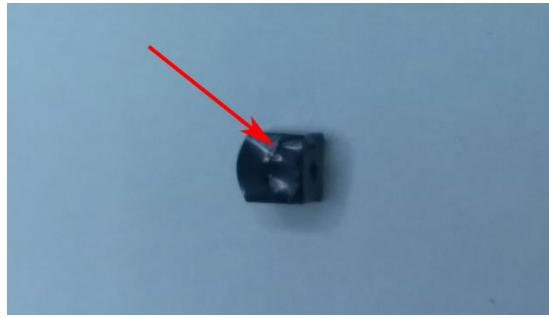
Tabla 5.5. Resumen de los valores de exponente de tensión (n) y de energía aparente de activación (Q) para los materiales estudiados en esta sección.

	n	Q (kJ/mol)
--	-----	--------------

Z	2.6 ± 0.4	740 ± 20
Z-GO	2.7 ± 0.3	720 ± 30
Z-CNF	2.8 ± 0.4	670 ± 20

En la Fig. 5.10 aparecen fotos de todas las muestras después de los ensayos de fluencia a altas temperaturas colocadas en todos los casos entre pastillas de SiC. En el caso de la zircona monolítica (Fig. 5.10. (a) y (b)) se puede observar una deformación regular de la misma con la típica forma de barrilete. En el caso de la muestra de zircona-óxido de grafeno (Fig. 5.10. (c) y (d)) se puede observar también una deformación regular de la misma con la típica forma de barrilete ya mencionada. En la muestra de zircona-nanofibras de carbono (Fig. 5.10. (e), (f) y (g)) se puede observar en la Fig. 5.10. (e) un lóbulo o inhomogeneidad (flecha azul) producida durante la deformación que pudo dar lugar a un fallo/rotura catastrófica de la muestra y en la Fig. 5.10. (g) se pueden apreciar en la superficie de la muestra determinadas fisuras o grietas (flecha roja).

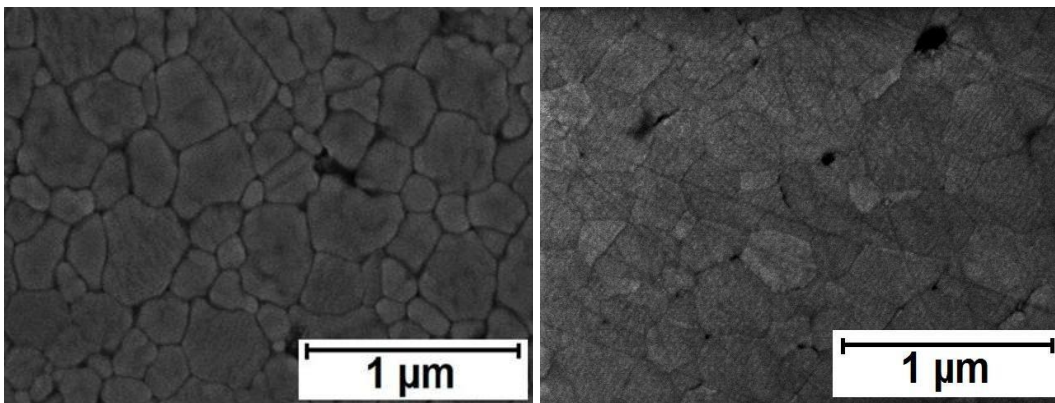




(g)

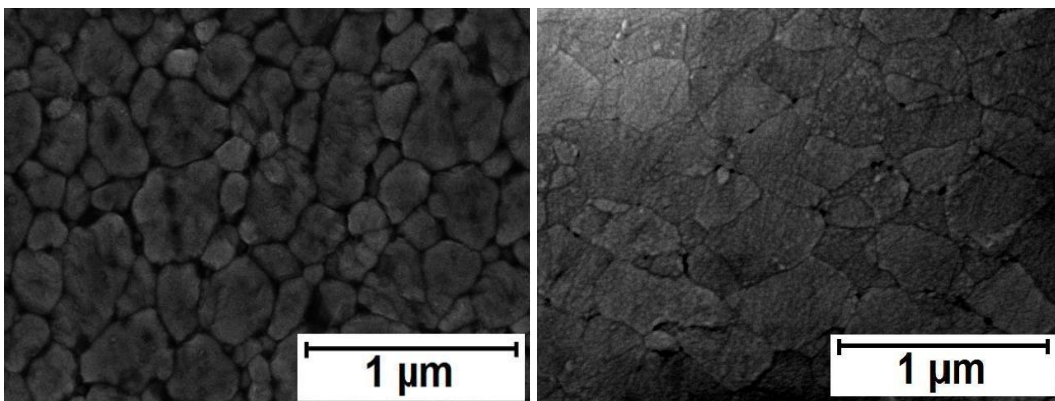
Fig. 5.10. Fotos de las muestras después de la fluencia de: (a) y (b) zircona pura (Z), (c) y (d) zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y, (e), (f) y (g) zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF). Se indica un lóbulo/inhomogeneidad y algunas fisuras/grietas con flechas azules y rojas, respectivamente.

En la Fig. 5.11. se muestran fotos de microscopía electrónica de barrido de la muestra de zircona pura (Z), zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF), antes y después de la fluencia. En ninguna de las tres muestras se observó crecimiento de grano alguno, a pesar de las altas temperaturas empleadas. En todos los casos el factor de forma fue constante e igual a ~ 0.7 y también el tamaño de grano medio e igual a $\sim (0.2-0.3) \mu\text{m}$, luego tanto la morfología de los granos como la microestructura se mantuvieron constante durante los ensayos de fluencia en los materiales estudiados. En términos generales, se puede afirmar que la presencia de óxido de grafeno y de nanofibras de carbono no jugaron ningún papel en la inhibición del crecimiento de grano, ya que en la muestra de zircona pura no cambió el tamaño de grano medio.



(a)

(b)



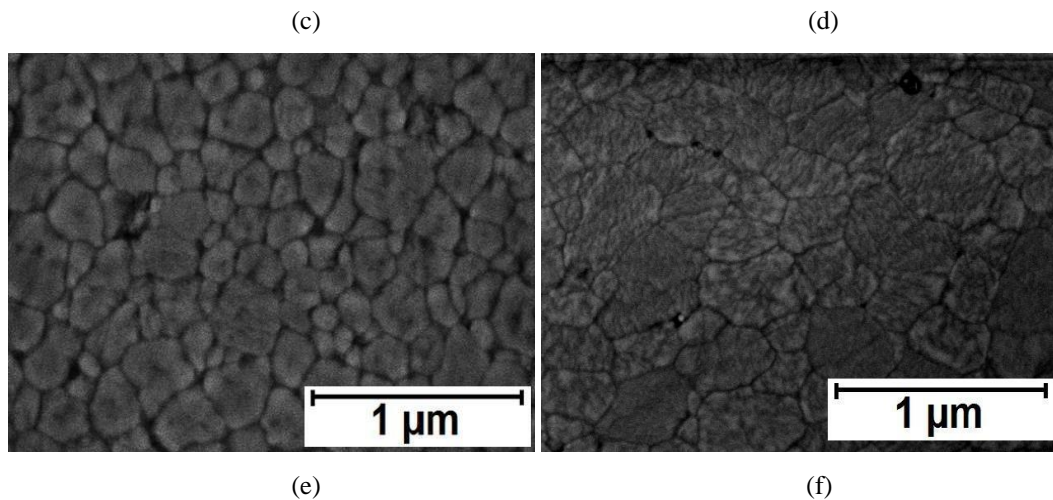
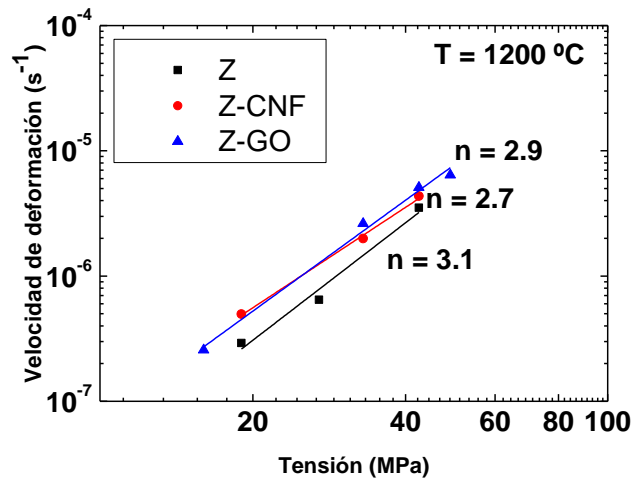


Fig. 5.11. Fotos SEM de las muestras sinterizadas por SPS, pulidas y atacadas de: (a) zircona pura (Z), (b) zircona pura después de la fluencia (Z), (c) zircona-óxido de grafeno (Z-GO), (d) zircona-óxido de grafeno después de la fluencia (Z-GO), (e) zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF) y (f) zircona-nanofibras de carbono después de la fluencia (Z-CNF).

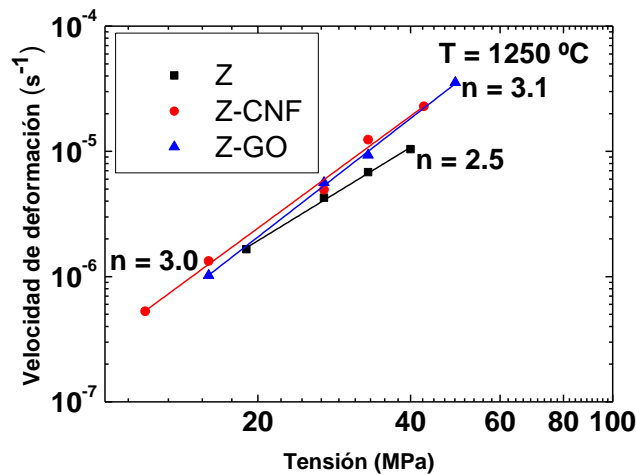
Por todos los hechos mencionados, junto con la invarianza de la distribución del tamaño de grano y de su valor, y del factor de forma, se concluyó que el mecanismo de deformación principal fue deslizamiento por bordes de grano (Grain Boundary Sliding / GBS) acomodado por la difusión de las especies más lentas en la zircona [45]. El óxido de grafeno o las nanofibras de carbono solo redujeron la movilidad de los granos para el deslizamiento mutuo pero no cambiaron la difusión a lo largo de las juntas de grano, es decir, el mecanismo de acomodación.

Un aspecto que merece una especial atención es el grado de resistencia a la fluencia provocado por estas dos fases de carbono. Con este propósito, en la Fig. 5.12. (a) y (b) se ha representado la velocidad de deformación estacionaria frente a la tensión aplicada en sendas escalas logarítmicas, para todos los materiales estudiados y a las dos temperaturas empleadas. Los datos experimentales se ajustan a líneas rectas, en buen acuerdo con la validez de la ley potencial propuesta por la ecuación de Dorn (ecuación 2.2.) para fluencia. Se puede observar que los exponentes de tensión obtenidos a partir de las pendientes de estas líneas rectas provenientes del ajuste están en buen acuerdo con los obtenidos por medio de saltos de carga durante la fluencia. En términos generales, se puede afirmar que la zircona monolítica fue más resistente a la fluencia que los composites de Z-GO y Z-CNF. Sin embargo, existe cierta diferencia en la resistencia a la fluencia que depende drásticamente con la temperatura de trabajo. Cuando la temperatura aumentó, ambos composites tendieron a mostrar similares propiedades en fluencia. Para ambos composites la resistencia a fluencia difiere en menos de la mitad de un orden de magnitud a la resistencia en fluencia de la zircona monolítica. Por lo tanto, para aplicaciones que empleen temperaturas intermedias o muy altas, el óxido de grafeno y las nanofibras de carbono no proveen de una resistencia efectiva en fluencia a la zircona. Dado que la fluencia está controlada por el deslizamiento por bordes de grano en todos los casos, está claro que la movilidad granular en la zircona monolítica es mucho menor que en ambos composites, luego

parece que el óxido de grafeno y también las nanofibras de carbono actúan como lubricantes entre los bordes o juntas de granos.



(a)

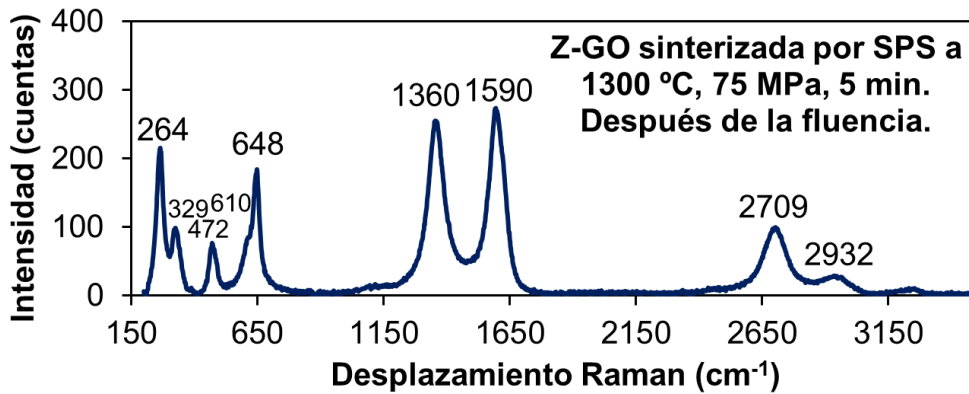


(b)

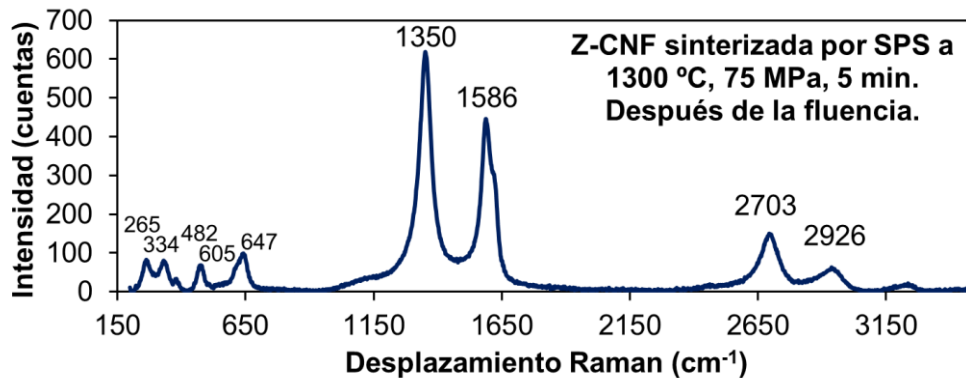
Fig. 5.12. Velocidad de deformación en el estado estacionario frente a la tensión uniaxial aplicada para la zircona pura (Z), zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF) a: (a) 1200 °C y (b) 1250 °C .

El análisis por espectroscopía Raman fue realizado tanto en las muestras sinterizadas antes y después de la fluencia, con vistas a estudiar la posible degradación de las fases de carbono. En la Fig. 5.13. (a) y (b) se muestran los espectros Raman de las muestras de Z-GO y Z-CNF después de los ensayos de fluencia. Las características de los espectros después de la fluencia son similares a los de antes de la fluencia. En la tabla 5.6. se puede observar un leve desplazamiento de los picos correspondientes a las fases de carbono después de los ensayos de fluencia respecto a las muestras sinterizadas no ensayadas. En la tabla 5.7. se muestra el valor del cociente I_D/I_G después de la fluencia con el fin de evaluar los posibles daños en las fases de carbono, se puede comparar con el de las mismas muestras de Z-GO y Z-CNF antes de los ensayos de

fluencia. Se puede observar que el valor del cociente I_D/I_G del composite de Z-GO se mantuvo después de la fluencia, pero en el caso del composite de Z-CNF dicho valor aumentó levemente, más concretamente pasó de 1.22 a 1.39. Sin embargo, no se observaron indicios del típico espectro Raman del carbono amorfo en las muestras después de la fluencia. Este espectro está caracterizado por un pico ancho en la región comprendida entre $(1200-1700) \text{ cm}^{-1}$, el cual es de hecho la adición de dos picos anchos centrados en las bandas D y G [46]. Este análisis proporcionó una clara evidencia de que las estructuras de carbono fueron retenidas, con cierto daño, en las muestras después de la fluencia [17].



(a)



(b)

Fig. 5.13. Espectros Raman después de la fluencia de las muestras de: (a) zircona-óxido de grafeno (Z-GO) y (b) zircona-nanofibras de carbono (Z-CNF).

Tabla 5.6. Resumen de la posición de los picos Raman (en cm^{-1}) de los composites estudiados en esta sección previa y posteriormente a la fluencia, mostrando el grado de degradación de las fases de carbono.

	Pico t-ZrO ₂	Pico t-ZrO ₂	Pico t-ZrO ₂	Pico t-ZrO ₂	Pico t-ZrO ₂	Pico D	Pico G	Pico 2D	Pico D+G
Z-GO antes de la fluencia	264	322	467	15	645	1362	1599	2717	2952

Z-GO después de la fluencia	264	329	472	610	648	1360	1590	2709	2932
Z-CNF antes de la fluencia	264	326	470	618	645	1356	1589	2706	2957
Z-CNF después de la fluencia	265	334	482	605	647	1350	1586	2703	2926

Tabla 5.7. Relación de intensidades entre el pico D y G de los composites estudiados en esta sección previa y posteriormente a la fluencia, mostrando el grado de degradación de las fases de carbono.

	I_D/I_G
Z-GO antes de la fluencia	0.96 ± 0.01
Z-GO después de la fluencia	0.93 ± 0.01
Z-CNF antes de la fluencia	1.22 ± 0.01
Z-CNF después de la fluencia	1.39 ± 0.01

Referencias del Capítulo 5

- [1] R. Benavente, M.D. Salvador, M.C. Alcázar, R. Moreno, Dense nanostructured zirconia compacts obtained by colloidal filtration of binary mixtures, *Ceram. Int.* 38 (2012) 2111-2117.
- [2] D. Rodríguez, I.G. Cano, J. Fernández, J.C. Fariñas, R. Moreno, Rheological behaviour of submicron mullite-carbon nanofiber suspensions for atmospheric plasma spraying coatings, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 475-483.
- [3] A. Rincón, A.S.A. Chinelatto, R. Moreno, Tape casting of alumina/zirconia suspensions containing graphene oxide, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1819-1827.
- [4] J.C. Fariñas, R. Moreno, J. Requena, J.S. Moya, Acid/basic stability of Y-TZP ceramics, *Mater. Sci. Eng. A.* 109 [1] (1989) 97-99.
- [5] V.M. Candelario, R. Moreno, Z. Shen, A.L. Ortiz, Aqueous colloidal processing of nano-SiC and its nano-Y₃Al₅O₁₂ liquid-phase sintering additives with carbon nanotubes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 3363-3368.
- [6] U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, Z.A. Munira, A. Tacca, F. Maglia, G. Spinolo, Spark plasma sintering and characterization of bulk nanostructured fully stabilized zirconia: Part I. Densification studies, *J. Mater. Res.* 19 [11] (2004) 3255-3262.
- [7] R. Poyato, A. Gallardo-López, F. Gutiérrez-Mora, A. Morales-Rodríguez, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Effect of high SWNT content on the room temperature mechanical properties of fully dense 3YTZP/SWNT composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 1571-1579.
- [8] J. Dusza, G. Blugan, J. Morgiel, J. Kuebler, F. Inam, T. Peijs, M.J. Reece, V. Puchy, Hot pressed and spark plasma sintered zirconia/carbon nanofiber composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 3177-3184.
- [9] M. Castillo-Rodríguez, A. Muñoz, A. Morales-Rodríguez, R. Poyato, A. Gallardo-López, A. Domínguez-Rodríguez, Influence of the Processing Route on the Carbon Nanotubes Dispersion and Creep Resistance of 3YTZP/SWCNTs Nanocomposites, *J. Am. Ceram. Soc.* 98 [2] (2015) 645-653.
- [10] R. Poyato, J. Macías-Delgado, A. García-Valenzuela, A. Gallardo-López, A. Morales-Rodríguez, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Mechanical and electrical properties of low SWNT content 3YTZP composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2351-2359.
- [11] M. Mazaheri, D. Mari, Z.R. Hesabi, R. Schaller, G. Fantozzi, Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical properties in a wide range of temperature, *Compos. Sci. Technol.* 71 (2011) 939-945.
- [12] A. Rincón, R. Moreno, A.S.A. Chinelatto, C.F. Gutiérrez, M.D. Salvador, A. Borrell, Effect of graphene and CNFs addition on the mechanical and electrical

properties of dense alumina-toughened zirconia composites, *Ceram. Int.* 42 (2016) 1105-1113.

[13] 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.

[14] F. Chen, D. Jin, K. Tyeb, B. Wang, Y.H. Han, S. Kim, J.M. Schoenung, Q. Shen, L. Zhanga, Field assisted sintering of graphene reinforced zirconia ceramics, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6113-6116.

[15] 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.

[16] A. Centeno, V.G. Rocha, B. Alonso, A. Fernández, C.F. Gutiérrez-González, R. Torrecillas, A. Zurutuza, Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 3201-3210.

[17] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, R. Saito, Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy, *Nano. Lett.* 10 (2010) 751-758.

[18] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3001-3020.

[19] A. Duszová, J. Dusza, K. Tomásek, G. Blugan, J. Kuebler, Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 1023-1027.

[20] M. Mazaheri, D. Mari, R. Schaller, G. Bonnefont, G. Fantozzi, Processing of Yttria Stabilized Zirconia Reinforced with Multi-Walled Carbon Nanotubes with Attractive Mechanical Properties, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2691-2698.

[21] J. Sun, L. Gao, M. Iwasa, T. Nakayama, K. Niihara, Failure Investigation of Carbon Nanotube/3YTZP Nanocomposites, *Ceram. Int.* 31 (2005) 1131-1134.

[22] M.H. Bocanegra-Bernal, J. Echeberría, J. Ollo, A. García-Reyes, C. Domínguez-Ríos, A. Reyes-Rojas, A. Aguilar-Elguez, A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites, *Carbon.* 49 (2011) 1599-1607.

[23] A. Gallardo-López, A. Morales-Rodríguez, J. Vega-Padillo, R. Poyato, A. Muñoz, A. Domínguez-Rodríguez, Enhanced carbon nanotube dispersion in 3YTZP/SWNTs composites and its effect on room temperature mechanical and electrical properties, *J. Alloys. Compd.* 682 (2016) 70-79.

[24] S. de Bernardi Martín, R. Poyato, D. Gómez García, A. Domínguez Rodríguez, Processing of SWNT-reinforced yttria stabilized zirconia by spark plasma sintering and microstructure characterization, *J. Nano. Res.* 18 (2012) 317-323.

- [25] R. Poyato, A. Morales-Rodríguez, F. Gutiérrez-Mora, A. Muñoz, A. Gallardo-López, Effect of acid-treatment and colloidal-processing conditions on the room temperature mechanical and electrical properties of 3YTZP/MWNT ceramic nanocomposites, *Ceram. Int.* 43 [18] (2017) 16560-16568.
- [26] N. Garmendia, I. Santacruz, R. Moreno, I. Objeta, Zirconia-MWCNT nanocomposites for biomedical applications obtained by colloidal processing, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 21 (2010) 1445-1451.
- [27] B.R. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, (1990).
- [28] S.Z. Zhongqi, S. Chen, J. Wang, G. Qiao, Z. Jin, Mechanical and electrical properties of carbon nanofibers reinforced aluminum nitride composites prepared by plasma activated sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 2137-2143.
- [29] A. Duszová, J. Dusza, K. Tomásek, J. Morgiel, G. Blugand, J. Kueblerd, Zirconia/carbon nanofiber composite, *Scr. Mater.* 58 (2008) 520-523.
- [30] J. Liu, H.X. Yan, M.J. Reece, K. Jiang, Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 [16] (2012) 4185-4193.
- [31] A. Rincón, R. Moreno, C.F. Gutiérrez-González, R. Sainz, M.D. Salvador, A. Borrell, Colloidal processing of fully stabilized zirconia laminates comprising graphene oxide-enriched layers, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1797-1804.
- [32] A. Rincón, R. Moreno, A.S.A. Chinelatto, C.F. Gutiérrez, E. Rayón, M.D. Salvador, A. Borrell, Al₂O₃-3YTZP-Graphene multilayers produced by tape casting and spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34 (2014) 2427-2434.
- [33] S. de Bernardi-Martín, E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, F.J. Guzmán-Vázquez, J. Gómez-Herrero, On the high-temperature plasticity of ceria-doped zirconia nanostructured polycrystals, *Key. Eng. Mater.* 423 (2009) 61-66.
- [34] S. de Bernardi-Martín, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, G. de Portu, A first study of the high-temperature plasticity of ceria-doped zirconia polycrystals, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 3357-3362.
- [35] A. Morales-Rodríguez, G. Richter, M. Rühle, A. Bravo-León, A. Domínguez-Rodríguez, M. Jiménez-Melendo, Microstructural characteristics of TZP/Ni cermets plastically deformed at high temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 2053-2059.
- [36] A. Morales-Rodríguez, A. Bravo-León, A. Domínguez-Rodríguez, M. Jiménez-Melendo, High-Temperature Plastic Behavior of TZP-Ni Cermets, *J. Am. Ceram. Soc.* 91 [2] (2008) 500-507.
- [37] A. Morales-Rodríguez, D. Gómez-García, T. Rodríguez-Suárez, S. López-Esteban, C. Pecharroman, J.S. Moya, A. Domínguez-Rodríguez, Anomalous high activation

energy for creep in nanostructured 3YTZP/Ni cermets, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 3295-3299.

[38] J.M. Calderón Moreno, A. Ramírez de Arellano López, A. Domínguez Rodríguez, High temperature creep of alumina-zirconia composites, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio.* 35 (1996) 345-348.

[39] L. Andrades, A. Bravo-León, M. Jiménez-Melendo, A. Domínguez-Rodríguez, High Temperature Deformation of Fine-Grained Yttria-Stabilized Zirconia Reinforced with Al₂O₃ Platelets, *J. Phys. III.* 5 [11] (1995) 1841-1847.

[40] C. Lorenzo, D. Gómez, A. Muñoz, A. Domínguez, R. Chaim, Creep of Nanocrystalline YTZP Ceramics and the Influence of the Glassy Phase, *Key. Eng. Mater.* 264 (2004) 797-800.

[41] C. Lorenzo-Martín, J.A. Flores-Vázquez, D. Gómez-García, A. Muñoz-Bernabé, A. Domínguez-Rodríguez, D. Xue Ming, J. Gómez-Herrero, Mechanical behaviour of yttria tetragonal zirconia polycrystalline nanoceramics: dependence on the glassy phase content, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2603-2607.

[42] J.M. Calderón Moreno, A.R. De Arellano-López, A. Domínguez-Rodríguez, J.L. Routborth, High-temperature deformation of ZrO₂-Al₂O₃/SiC whisker composites fabricated by two techniques, *Mater. Sci. Eng. A.* 209 (1996) 115.

[43] M. Daraktchiev, B.V. Moortele, R. Schaller, E. Couteau, L. Forro, Effects of carbon nanotubes on grain boundary sliding in zirconia polycrystals, *Adv. Mater.* 17 (2005) 88-91.

[44] C. Ionascu, R. Schaller, Influence of carbon nanotubes and silicon carbide whiskers on the mechanical loss due to grain boundary sliding in 3-mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals, *Mater. Sci. Eng. A.* 442 (2006) 175-178.

[45] D. Gómez-García, E. Zapata-Solvas, A. Domínguez-Rodríguez, L.P. Kubin, Diffusion-driven superplasticity in ceramics. Modeling and comparison with available data, *Phys. Rev. B.* 80 (2009) 2141071-2141078.

[46] P.K. Chu, L. Li, Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films, *Mater. Chem. Phys.* 96 (2006) 253-277.

Capítulo 6. Conclusiones

El presente trabajo de tesis doctoral ha consistido en un estudio del procesado, sinterización, caracterización microestructural y mecánica tanto a bajas como a altas temperaturas de composites de alúmina y de composites de zircona reforzados por un lado con óxido de grafeno y por otro lado con nanofibras de carbono. Se ha pretendido comparar el papel que han jugado las fases secundarias añadidas tanto en el procesado de los polvos de partida, en la sinterización, en la microestructura obtenida y en las propiedades mecánicas finales.

En lo que se refiere a los composites de alúmina cabe destacar:

- Se han fabricado composites de alúmina policristalina con tamaños de granos muy finos y completamente densos reforzados por un lado con óxido de grafeno reducido y por otro lado con nanofibras de carbono mediante la técnica de sinterización por chispa de plasma (SPS) a partir de polvos previamente tratados mediante procesado coloidal y con el comportamiento reológico optimizado de los mismos con el fin de obtener una buena dispersión de las fases carbonosas en la matriz de alúmina. Se ha estudiado la microestructura, la dureza, la tenacidad a la fractura, el comportamiento tribológico y el comportamiento en fluencia a altas temperaturas de los composites en comparación con la alúmina monolítica.

- El tamaño de grano medio de la matriz de alúmina se ha encontrado en todos los casos en el rango submicrométrico. El factor de forma ha sido en todos los casos constante. La microestructura se ha mantenido estable durante los ensayos de fluencia.

- El óxido de grafeno se ha reducido mediante la sinterización por SPS y ha mantenido la integridad casi en su totalidad durante los ensayos de fluencia a altas temperaturas. Las nanofibras de carbono han mantenido también su integridad durante la sinterización y durante los ensayos de fluencia. Por lo tanto, la técnica de SPS ha demostrado ser eficiente con vistas a preservar las fases secundarias de carbono y mejorar así la respuesta mecánica de los compactos finales en comparación con otras técnicas de sinterización convencionales.

- La determinación a temperatura ambiente de la dureza y la tenacidad a la fractura permitió afirmar que ambas fases proporcionaron una respuesta mecánica similar con una ligera ventaja del composite reforzado con nanofibras de carbono en comparación con el composite reforzado con óxido de grafeno reducido.

- Referente a los ensayos tribológicos se ha comprobado que para cargas bajas, las características en fricción y en desgaste de los composites y de la muestra monolítica fueron muy similares. Para cargas altas, se encontró una película tribológica protectora en ambos composites. Esta película tribológica fue responsable de la reducción de la tasa de desgaste en un factor de 5 en el caso del composite de A-GO y en un factor de 2.5 en el caso del composite de A-CNF en comparación con la alúmina monolítica. La película tribológica originada en el composite reforzado con grafeno mostró un mejor comportamiento tribológico (resistencia al desgaste más elevada y menor coeficiente de fricción) que la formada en el composite reforzado con nanofibras de carbono.

- En cuanto al comportamiento en fluencia a altas temperaturas, los resultados mostraron un exponente de tensión en todos los casos comprendido entre 1.5 y 2.0 y una energía de activación aparente que fue aproximadamente 600 kJ/mol. Todos estos

resultados son coherentes con el hecho de que el mecanismo de deformación principal fue en todos los casos deslizamiento por bordes de granos. La ductilidad de estos composites fue bastante destacable: se encontraron deformaciones finales tan elevadas como un 50 % a (1200-1250) °C sin ningún tipo de evolución microestructural. El composite de alúmina-óxido de grafeno fue sistemáticamente más resistente a la fluencia que el composite de alúmina-nanofibras de carbono, aunque se constató que la resistencia a la fluencia disminuyó cuando se incrementó la temperatura.

En lo que se refiere a los composites de zircona cabe destacar:

- Se han fabricado composites de zircona policristalina con tamaños de granos muy finos y completamente densos reforzados por un lado con óxido de grafeno reducido y por otro lado con nanofibras de carbono mediante la técnica de sinterización por chispa de plasma (SPS) a partir de polvos previamente tratados mediante procesamiento coloidal y con el comportamiento reológico optimizado de los mismos con el fin de obtener una buena dispersión de las fases carbonosas en la matriz de zircona. Se ha estudiado la microestructura, la dureza, la tenacidad a la fractura y el comportamiento en fluencia a altas temperaturas de los composites en comparación con la zircona monolítica.

- El tamaño de grano medio de la matriz de zircona se ha encontrado en todos los casos en el rango submicrométrico y con un valor constante e independiente de la fase secundaria añadida. El factor de forma ha tenido en todos los casos un valor constante y también ha sido independiente de la fase secundaria añadida. La microestructura se mantuvo estable durante los ensayos de fluencia.

- El óxido de grafeno se ha reducido mediante la sinterización por SPS y ha mantenido la integridad casi en su totalidad durante los ensayos de fluencia a altas temperaturas. Las nanofibras de carbono han mantenido también su integridad durante la sinterización y durante los ensayos de fluencia. Por lo tanto, la técnica de SPS ha demostrado ser eficiente con vistas a preservar las fases secundarias de carbono y mejorar así la respuesta mecánica de los compactos finales en comparación con otras técnicas de sinterización convencionales.

- La determinación a temperatura ambiente de la dureza y la tenacidad a la fractura permitió afirmar que ambas fases proporcionaron una respuesta mecánica similar con una ligera ventaja del composite reforzado con nanofibras de carbono en comparación con el composite reforzado con óxido de grafeno reducido.

- En cuanto al comportamiento en fluencia a altas temperaturas, los resultados mostraron un exponente de tensión en todos los casos comprendido entre 2.5 y 3.0 y una energía de activación aparente que fue aproximadamente 700 kJ/mol. Todos estos resultados son coherentes con el hecho de que el mecanismo de deformación principal fue en todos los casos deslizamiento por bordes de granos. La ductilidad de estos composites fue bastante destacable: se encontraron deformaciones finales tan elevadas como un 60 % a (1200-1250) °C sin ningún tipo de evolución microestructural. Ambos composites fueron sistemáticamente menos resistentes a la fluencia que la zircona monolítica.

Publicaciones en revistas científicas derivadas del presente estudio de tesis doctoral

1. R. Cano-Crespo, B. Malmal Moshtaghioun, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, High-temperature creep of carbon nanofiber-reinforced and graphene oxide-reinforced alumina composites sintered by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 43 (2017) 7136-7141.
2. R. Cano-Crespo, B. Malmal Moshtaghioun, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, R. Moreno, Carbon nanofibers replacing graphene oxide in ceramic composites as a reinforcing-phase: Is it feasible?, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3791-3796.
3. F. Gutiérrez-Mora, R. Cano-Crespo, A. Rincón, R. Moreno, A. Domínguez-Rodríguez, Friction and wear behavior of alumina-based graphene and CNFs composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3805-3812.
4. R. Cano-Crespo, B. Malmal Moshtaghioun, D. Gómez-García, R. Moreno, A. Domínguez-Rodríguez, Graphene or carbon nanofiber-reinforced zirconia composites: Are they really worthwhile for structural applications? *J. Eur. Ceram. Soc.* (2018).

La presente memoria de tesis doctoral se empezó a escribir el día
9 de noviembre del año 2017 en la ciudad de Curicó (Chile)
y se terminó de escribir el día
26 de junio del año 2018 en la ciudad de Sevilla (España).
Esta tesis se defendió el día
de del año 2018 en la ciudad de Sevilla (España).