



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE COMPOSITES
ULTRADUROS PARA HERRAMIENTAS DE CORTE

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

AUTOR/A: Esparza Cauto, Ángel

Tutor/a: Benavente Martínez, Rut

Cotutor/a: Borrell Tomás, María Amparo

CURSO ACADÉMICO: 2021/2022

Agradecimientos

Obsesionado con completar este trabajo, y encontrar qué le faltaba, casi olvido la parte más importante del mismo: los agradecimientos. Porque sin la gente que me ha apoyado a lo largo de mi vida, jamás podría haber llegado hasta aquí, y mucho menos ser quien soy ahora.

Gracias a los nuevos amigos que he conocido durante la carrera. Es difícil acertar al conocer gente nueva, pero creo que con vosotros lo he logrado. Gracias a los amigos que siempre he tenido, y pienso mantener. Vosotros tres y el más reciente. No profundizamos demasiado en nuestras cosas, pero no tengo ningún tipo de duda de que cuando necesite a alguien, estaréis ahí; de la misma forma que yo pienso estarlo para vosotros. Gracias a Lucía, mi mejor amiga. Siempre estás cerca cuando necesito tomar grandes decisiones, y siempre me haces ver lo que realmente quiero. Gracias también a las personas que formaron alguna vez parte de mi vida, pues de todo se aprende, y de las pérdidas también. Y gracias a las personas nuevas que llegáis a mi vida. Espero aprender de vosotras, y no de vuestra pérdida.

En lo académico, gracias a los profesores que durante el grado reflejaron su pasión, haciendo que cualquier línea de código, circuito, o viga pandeada; resultara un enigma de lo más atractivo.

Evidentemente, gracias a Rut y a Amparo, mis tutoras del TFG. Ya no sólo porque sin vosotras no hubiera podido hacer este trabajo, sino por la dedicación que habéis tenido. Incluso estando en otros asuntos, habéis podido sacar tiempo para corregir mis errores, hasta un domingo por la tarde. Es algo que no haría cualquiera, y quiero agradeceréoslo de corazón, pues no acceder a esta convocatoria supondría probablemente separarme de mis amigos, a los que tanto debo. Gracias de nuevo.

Pero sobre todo gracias a mi familia. Gracias mamá. Sin tu cariño y tu empeño en mi educación, sería una persona totalmente contraria a lo que soy hoy. *Gràcies pare*. Desde xicotet m'has ensenyat la importància d'entendre tot allò que ens envolta, i que tot treball dur té la seua recompensa. Gracias David. Siempre has cumplido como hermano mayor, siendo mi ejemplo para prácticamente todo.

Resumen

El desarrollo de nuevos materiales cerámicos de altas prestaciones requiere de la totalidad de la capacidad tecnológica disponible para su consolidación en cuerpos densos manteniendo su nanoestructura. Una de las aplicaciones industriales con mayor proyección de futuro en el mercado actual es la de los materiales nanoestructurados con elevada dureza, donde se encuentran las herramientas de corte y su mecanizado. Actualmente se están dedicando muchos esfuerzos al diseño de materiales superduros (con durezas superiores a los 25 GPa). A pesar de que el diamante es el material más duro conocido, y es irremplazable en herramientas de desbastado, taladros, herramientas de corte para cementos, piedras de pulido, y herramientas de mecanizado, este presenta el gran inconveniente de reaccionar con el hierro bajo determinadas condiciones, por lo que no puede ser empleado en una aplicación tan demandada por la industria como es el mecanizado del acero. Por esta causa, durante los últimos años se han venido estudiando otros materiales superduros alternativos como son los carburos, nitruros y boruros.

Dentro de este contexto, se pretende desarrollar materiales cerámicos base Al_2O_3 -SiCw reforzados con grafeno, para conseguir excelentes propiedades finales, capaces de dar solución a la problemática planteada anteriormente. La combinación de estos materiales no sólo proporciona dureza al composite, sino que también mejora la tenacidad a la fractura y la resistencia a la fluencia.

El objetivo de este Trabajo Fin de Grado es evaluar las propiedades finales, tanto mecánicas como tribológicas y de desgaste, de composites Al_2O_3 -SiCw-Grafeno fabricados por la técnica no-convencional de Spark Plasma Sintering (SPS). El grafeno mejorará también la conductividad eléctrica de estos composites lo que permitirá la mecanización por descargas eléctricas y así poder diseñar herramientas con formas complejas.

Resum

El desenvolupament de nous materials ceràmics amb altes prestacions requereix la totalitat de la capacitat tecnològica disponible per a la seua consolidació en cossos densos mantenint la seua nanoestructura. Una de les aplicacions industrials amb més projecció de futur al mercat actual és la dels materials nanoestructurats amb elevada duresa, on es troben les eines de tall i el seu mecanitzat. Actualment s'estan dedicant molts esforços al disseny de materials superdurs (amb dureses superiors als 25 GPa). Malgrat que el diamant és el material més dur conegut, i és irremplaçable en eines d'escalabornat, trepants, eines de tall per a ciments, pedres de poliment, i eines de mecanitzat, aquest presenta el gran inconvenient de reaccionar amb el ferro sota determinades condicions, per la qual cosa no pot ser emprat en una aplicació tan demandada per la indústria com és el mecanitzat de l'acer. Per aquesta causa, durant els últims anys s'han vingut estudiant altres materials superdurs alternatius com són els carburs, nitrurs i borurs.

Dins d'aquest context, es pretén desenvolupar materials ceràmics base $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw}$ reforçats amb grafé, per a aconseguir excel·lents propietats finals, capaces de donar solució a la problemàtica plantejada anteriorment. La combinació d'aquests materials no sols proporciona duresa al composite, sinó que també millora la tenacitat a la fractura i la resistència a la fluència.

L'objectiu d'aquest Treball Fi de Grau és avaluar les propietats finals, tant mecàniques com tribològiques i de desgast, de composites $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw-Grafé}$ fabricats per la tècnica no-convencional de Spark Plasma Sintering (SPS). El grafé millorarà també la conductivitat elèctrica d'aquests composites, el que permetrà la mecanització per descàrregues elèctriques i així poder dissenyar eines amb formes complexes.

Abstract

The development of new high-performing ceramic materials requires all the technological capability available for their consolidation into dense bodies, while maintaining their nanostructure. One of the most promising industrial applications in the current market is that of high-hardness nanostructured materials, where cutting tools and their machining are included. A lot of effort is currently dedicated to the design of super-hard materials (whose hardness exceeds 25 GPa). In spite of the fact that the diamond is the hardest material known, and cannot be replaced in grinding tools, drills, cement cutting tools, polishing stones, and machining tools, it has the drawback that it reacts with iron under certain circumstances, so it cannot be used in an application as demanded by the industry as steel machining. Thus, during recent years other alternative super-hard materials such as carbides, nitrides and borides have been studied.

Within this context, it is intended to develop graphene-reinforced Al_2O_3 -SiCw based ceramic materials, in order to achieve excellent final properties, capable of solving the formerly described problems. The combination of these materials not only provides hardness to the composite, but also improves fracture toughness and creep resistance.

The objective of this Final Degree Project is to evaluate the final properties, mechanical, tribological and wear, of Al_2O_3 -SiCw-Graphene composites, made with the non-conventional technique of Spark Plasma Sintering (SPS). Graphene will also improve the electrical conductivity of these composites, which will allow machining by electrical discharges and thus being able to design complex-shaped tools.

Índice de contenido

Capítulo 1: Introducción	11
1.1.- Motivación del proyecto: herramientas de corte de elevada dureza	13
1.2.- Objetivos, planificación y alcance del trabajo.....	14
1.3.- Estado del arte	15
1.3.1.- Herramientas de corte en la actualidad.....	15
1.3.1.1- Acero rápido.....	15
1.3.1.2- Carburos cementados y Cermets.....	16
1.3.1.3- Cerámicas técnicas.....	16
1.3.1.4- Materiales de corte ultraduros	17
1.3.2.- Composites de $Al_2O_3/SiC-w$ /Grafeno	18
1.3.2.1- Alúmina (Al_2O_3)	18
1.3.2.2- Carburo de silicio ($SiC-w$)	19
1.3.2.3- Ceramtuff HA9S.....	20
1.3.2.4- Óxido de grafeno (GO)	21
1.3.3.- Técnicas de conformado de polvos cerámicos	22
1.3.3.1- Sinterización convencional	22
1.3.3.2- Sinterización no convencional: Spark Plasma Sintering (SPS).....	24
Capítulo 2: Metodología	27
2.1.- Sinterización SPS	29
2.2.- Preparación de los composites sinterizados.....	29
2.2.1.- Corte.....	30
2.2.2.- Embutición	30
2.2.3.- Lapeado y pulido	31
2.3.- Espectroscopía Raman	32
2.4.- Determinación de la densidad	34
2.5.- Ensayo de rayado	35
2.6.- Nanoindentación.....	36
2.7.- Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo	38
2.8.- Ensayo de resistividad eléctrica	40
Capítulo 3: Resultados	41
3.1.- Espectro Raman	43

3.2.- Densidad y porosidad.....	44
3.3.- Rayado de la muestra.	45
3.4.- Resultados de la nanoindentación.....	49
3.5.- Imágenes de la superficie de fractura.....	51
3.6.- Resistividad de la muestra	52
Capítulo 4: Conclusiones.....	55
4.1.- Conclusiones del trabajo.....	57
4.2.- Trabajos posteriores	58
Bibliografía.	61
Capítulo 5: Presupuesto.....	65
5.1.- Cuadros de precios.....	67
5.1.1.- Cuadro de precios de mano de obra.....	67
5.1.2.- Cuadro de precios de maquinaria	67
5.1.3.- Cuadro de precios de servicios técnicos contratados.....	68
5.2.- Presupuesto de Ejecución Material (PEM).....	69
5.3.- Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)	69
5.4.- Presupuesto Base de Licitación.....	70

Índice de Figuras

Figura 1.- Diagrama del procedimiento seguido durante la realización del trabajo.....	14
Figura 2.- Distribución del mercado global de los materiales que conforman las herramientas de corte en 2018.	15
Figura 3.- Mecanismos de difusión de la materia durante el proceso de sinterización.	23
Figura 4.- Esquema básico de un sistema de SPS.....	25
Figura 5.- Equipo de sinterización SPS HP D25/1 de FCT Systeme GmbH.	29
Figura 6.- a) Esquema del corte realizado sobre las muestras y b) equipo de corte Setocom-15 de Struers.	30
Figura 7.- Embutidora LaboPress-3 de la marca Struers.	31
Figura 8.- Equipo de lapeado y pulido LaboPol-5 del fabricante Struers.	32
Figura 9.- Aspecto final de las muestras embutidas y pulidas.	32
Figura 10.- Dispersión elástica (a) e inelástica (b) de los fotones.	33
Figura 11.- Equipo de microscopía Raman Horiba XploRA.	34
Figura 12.- Balanza de precisión KERN 770.	35
Figura 13.- Secuencia de carga de un ensayo de nanoindentación típico.	37
Figura 14.- Equipo de nanoindentación G200 de Keysight Technologies.	38
Figura 15.- Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Zeiss Ultra55.	39
Figura 16.- Esquema simplificado de medición de resistividad con el método de las cuatro puntas.	40
Figura 17.- Resultados de la espectroscopía Raman para las muestras de 0.5 %, 1 % y 1.5 % de grafeno.	43
Figura 18.- Profundidad total experimentada por las muestras durante el ensayo.	45
Figura 19.- Profundidad por mecanismos de deformación plástica experimentada por las muestras sometidas a ensayo.	45
Figura 20.- Imagen de microscopía del ensayo de rayado y gráfico de profundidad alcanzada por deformación plástica de la muestra Al_2O_3 -SiC con 0 % GO.	46
Figura 21.- Imagen de microscopía del ensayo de rayado y gráfico de profundidad alcanzada por deformación plástica de la muestra Al_2O_3 -SiC con 0.5 % GO.	47
Figura 22.- Imagen de microscopía del ensayo de rayado y gráfico de profundidad alcanzada por deformación plástica de la muestra Al_2O_3 -SiC con 1 % GO.	47
Figura 23.- Imagen de microscopía del ensayo de rayado y gráfico de profundidad alcanzada por deformación plástica de la muestra Al_2O_3 -SiC con 1.5 % GO.	48
Figura 24.- Valores de módulo elástico obtenidos del ensayo de nanoindentación.	49
Figura 25.- Valores de dureza obtenidos del ensayo de nanoindentación.	50

Figura 26.- Imágenes de la superficie de fractura con FESEM.	51
Figura 27.- Constituyentes del composite en imagen de microscopía electrónica de barrido.....	52
Figura 28.- Evolución de la resistividad del composite según el contenido de grafeno.	53

Índice de Tablas

Tabla 1.- Propiedades de la alúmina para una pureza del 99.9%.	19
Tabla 2.- Propiedades del carburo de silicio α	20
Tabla 3.- Propiedades típicas de la mezcla comercial Ceramtuff HA9S.	21
Tabla 4.- Propiedades del grafeno.	22
Tabla 5.- Secuencia de desbastado y pulido de las muestras embutidas.	31
Tabla 6.- Parámetros de la espectroscopía Raman utilizada.	33
Tabla 7.- Medidas y resultados de densidad con el método Arquímedes.	44
Tabla 8.- Valores de carga crítica de las muestras estudiadas.	46
Tabla 10.- Valores medios del módulo de elasticidad en el rango de indentación de 200 a 800 nm.	49
Tabla 11.- Valores medios de la dureza en el rango de indentación de 200 a 800 nm.	50
Tabla 11.- Resultados de la medida de resistividad de la muestra para distintas cantidades de grafeno.	52
Tabla 12.- Cuadro de precios de mano de obra.	67
Tabla 13.- Cuadro de precios de la maquinaria utilizada.	68
Tabla 14.- Cuadro de precios de servicios técnicos contratados.	68
Tabla 15.- Presupuesto de Ejecución Material.....	69
Tabla 16.- Presupuesto de Ejecución por Contrata.....	69
Tabla 17.- Presupuesto Base de Licitación del proyecto.....	70

Índice de Ecuaciones

(1)	Reducción carbotérmica de la sílice a carburo de silicio.....	20
(2)	Densidad aparente con método arquímedes.	34
(3)	Dureza con indentador de geometría Berkovich.	36
(4)	Resistividad eléctrica de una muestra ortoédrica.....	40
(5)	Cálculo del coste asociado a equipos.....	67

Capítulo 1: Introducción

1.1.- Motivación del proyecto: herramientas de corte de elevada dureza

Desde las edades más tempranas de la humanidad ha existido el mecanizado de distintos materiales con el fin de obtener formas concretas que permitieran desarrollar actividades a partir de geometrías toscas halladas en la naturaleza. Comúnmente, se define mecanizar como el proceso de dar forma a una pieza mediante la eliminación de material. Así, puede considerarse la piedra como uno de los primeros materiales en ser mecanizados, por uno de los antepasados ancestrales del ser humano: el Homo Habilis. El pseudo-mecanizado del paleolítico consistía en golpear una piedra blanda, como el sílex, con otra más dura y conseguir así cantos afilados. Podría considerarse entonces como una versión burda del actual mecanizado por arranque de viruta.

Posteriormente, en el neolítico, las herramientas primitivas evolucionaron al dar el paso de la piedra tallada a la piedra pulida. El proceso consistía en dar forma a la piedra de la misma manera que en el paleolítico, y a continuación frotar con otra roca gruesa abrasiva, que eliminaba las irregularidades de mayor tamaño de la superficie de la herramienta. Finalmente, se limaban las asperezas de menor tamaño con un abrasivo más fino. Esta forma de pulido conformaría la versión primitiva del mecanizado por abrasión.

Llegando ya a etapas más actuales de la historia, con el inicio de la revolución industrial, se intensificó la necesidad de lograr formas más específicas en materiales más fuertes, por ejemplo para crear ruedas dentadas de acero que hiciesen funcionar las nuevas máquinas de la época. Comenzaron entonces a ganar importancia y a aparecer nuevas herramientas que facilitaban el mecanizado de materiales más duros, como por ejemplo los taladros, las sierras radiales, y otras herramientas de corte.

Uno de los aspectos característicos de las herramientas de corte es el material del que están hechas. Estas herramientas soportan unas condiciones extremas durante el proceso de corte, tales como tensiones de contacto elevadas, temperaturas altas... que requieren que el material constituyente posea ciertas propiedades, entre ellas (Grzesik, 2016):

1. Elevada dureza a altas temperaturas.
2. Elevada resistencia a la deformación plástica bajo condiciones de estrés térmico y mecánico.
3. Elevada tenacidad de fractura.
4. Elevada estabilidad química, para evitar reacciones con otros elementos.
5. Elevada conductividad térmica para la disipación del calor generado durante el corte.
6. Elevada resistencia al shock térmico.
7. Rigidez suficiente para mantener la forma y precisión de la herramienta.
8. Baja fricción para incrementar la resistencia a la soldadura.

Resulta necesario destacar que algunas de las propiedades descritas anteriormente son mutuamente exclusivas, y que por lo tanto no existe ningún material que destaque en todas ellas. Es el caso de la tenacidad a fractura y la dureza, ya que los materiales de mayor dureza suelen ser a su vez los más quebradizos.

Dado que la elevada dureza es una de las principales características de los materiales para herramientas de corte, existe una paradoja cíclica con estos: los materiales muy duros requieren a su vez de otros materiales de dureza superior para su mecanizado. Es por esto que se pretende estudiar cómo incrementar la conductividad eléctrica de un material ultraduro, para poder realizar su mecanizado a través de técnicas de electroerosión, evitando así el uso de métodos que impliquen la utilización de materiales de dureza aún superior.

1.2.- Objetivos, planificación y alcance del trabajo

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de composites $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC-w}/\text{grafeno}$ con propiedades mecánicas optimizadas y resistividades eléctricas lo más bajas posibles que permitan su electromecanizado, para su empleo como herramientas de corte.

Para lograr los objetivos específicos, el trabajo se ha dividido en las siguientes etapas (Figura 1):

1. Fabricación de las distintas muestras con distinto contenido en grafeno.
2. Preparación de las muestras para los ensayos: corte, embutición y pulido.
3. Comprobación efectiva de la adición del grafeno a la composición de las muestras mediante espectroscopía Raman.
4. Determinación de la densidad de las muestras.
5. Caracterización mecánica de los composites.
6. Caracterización de la microestructura de los composites.
7. Determinación de la influencia del grafeno en la resistividad de las distintas muestras.

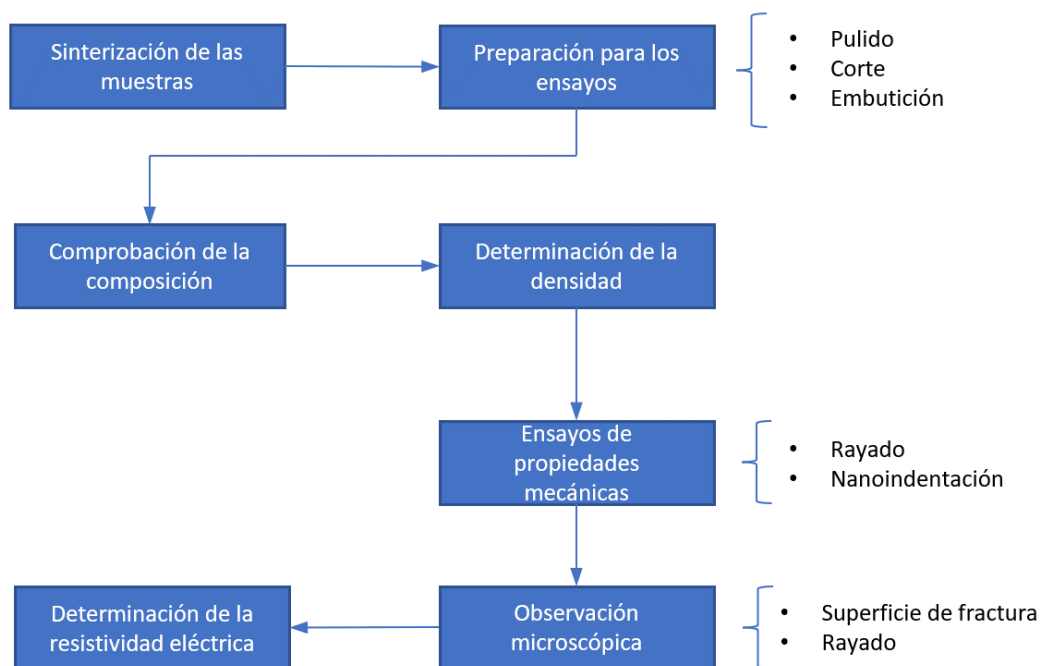


Figura 1.- Diagrama del procedimiento seguido durante la realización del trabajo.

1.3.- Estado del arte

1.3.1.- Herramientas de corte en la actualidad

En la actualidad, las herramientas de cortes están fabricadas principalmente de acero rápido, acero rápido enriquecido con cobalto, carburo de wolframio, cermets, materiales cerámicos, y otros materiales ultraduros, tales como el nitruro de boro cúbico y el diamante policristalino. En la Figura 2 se muestra un gráfico que refleja la importancia de cada material en el mercado a nivel mundial.

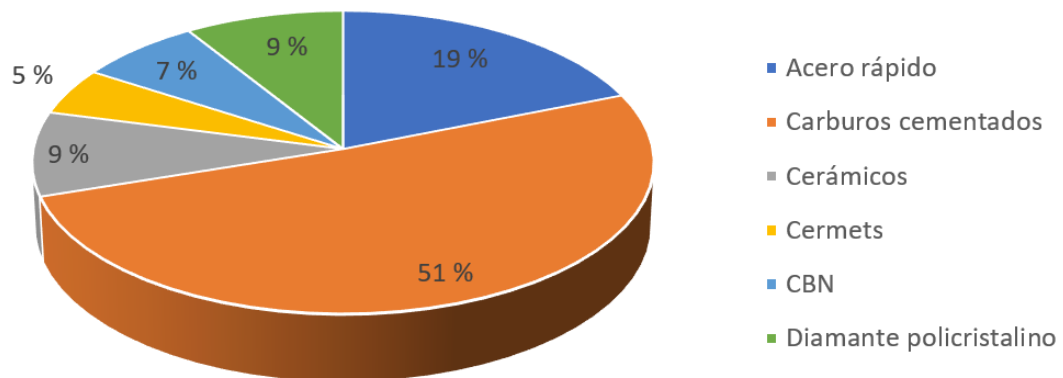


Figura 2.- Distribución del mercado global de los materiales que conforman las herramientas de corte en 2018 (Goel, 2020).

1.3.1.1- Acero rápido

Los aceros rápidos o por sus siglas en inglés, HSS (*High-Speed Steel*) son una clase de acero fuertemente aleado, que posee una dureza superior a la de los aceros altos en carbono. Su nombre proviene de la capacidad de utilizar dichos materiales en aplicaciones de corte que involucren una elevada velocidad, ya que son capaces de mantener sus propiedades a temperaturas mayores que el resto de aceros. Algunos de los aleantes más comunes para las herramientas de acero rápido, y su efecto sobre las propiedades del material son:

- Wolframio: mejora el temple, lo que incrementa la dureza y la resistencia al desgaste.
- Molibdeno: incrementa la tenacidad.
- Vanadio: aumenta la resistencia al desgaste.
- Cobalto: permite aumentar las temperaturas de endurecimiento y mejora la resistencia al calor.

Los aceros rápidos están muy limitados por su temperatura máxima de trabajo en comparación con otros materiales de corte, ya que sus propiedades mecánicas se reducen con el aumento de la temperatura, y pueden sufrir fenómenos de deformación plástica con mayor facilidad que, por ejemplo, las cerámicas. Esto relega a las herramientas de acero rápido convencional a aplicaciones de menor exigencia, o por lo menos a aquellas en las que el estrés térmico no comprometa la integridad de la herramienta.

1.3.1.2- Carburos cementados y Cermets

Los carburos cementados representan la mayoría de los materiales de herramientas de corte en la actualidad. Estos materiales están formados por pequeñas partículas de carburos unidas a una matriz mediante un metal que actúa como aglutinante, generalmente cobalto, aunque a menudo puede prescindirse del metal aglutinante por ser los carburos solubles entre sí. Entre los más utilizados destacan los carburos de titanio, tántalo, niobio, y sobre todo el carburo de wolframio. Controlando el tipo, tamaño y concentración de las partículas, es posible dotar a estos materiales de un amplio abanico de propiedades capaces de cumplir requerimientos en aplicaciones distintas.

- Cuanto mayor es el contenido de partículas de carburo, mayor resistencia al desgaste debido al incremento tanto de la dureza como de la resistencia a compresión. También aumenta el módulo de elasticidad.
- Cuanto mayor es el contenido de metal aglutinante, mayor tenacidad y resistencia a flexión.

Cermet (*CER*amic *plus MET*al) es el nombre general que reciben los materiales compuestos que combinan metal con cerámica, combinando las características de ambas familias de materiales para lograr propiedades avanzadas, como la resistencia a temperaturas elevadas y buena dureza (propiedades típicas de las cerámicas técnicas), con una mejora de tenacidad, permitiendo que ocurra la deformación plástica (una propiedad típica de los metales). El metal funciona como aglutinante para las partículas duras (óxidos, boruros o carburos) y suele usarse níquel, molibdeno o cobalto. A pesar de que los cermets pueden ser de matriz metálica, normalmente el contenido de metal no supera el 20 % en volumen del compuesto.

1.3.1.3- Cerámicas técnicas

Los materiales cerámicos son aquellos materiales que presentan enlaces iónicos o covalentes, y que contienen elementos tanto metálicos como no metálicos. Generalmente son duros, frágiles, con alto punto de fusión y bajas conductividades eléctrica y térmica. Poseen adecuadas estabilidades química y térmica, y altas resistencias a la compresión (Askeland, 1985). En líneas generales, la principal desventaja de estos materiales consiste en su reducida tenacidad, es decir, la facilidad que tienen las grietas para propagarse a través de ellos.

Dentro de los materiales cerámicos para herramientas de corte, se distinguen dos grandes grupos en función del material que compone la matriz: alúmina (Al_2O_3) o nitruro de silicio (Si_3N_4). Naturalmente, ambos grupos poseen una de las características clave del éxito de las cerámicas como herramienta de corte: la capacidad para trabajar bajo estrés térmico, debido a que no comienzan a degradarse sus propiedades hasta los 2200 °C, frente a los 870 °C que soportan las herramientas hechas con carburos.

Dentro del grupo de las cerámicas de matriz basada en alúmina, se encuentran distintas categorías en función del resto de materiales que haya en su composición:

- Cerámicas blancas: poseen hasta un 10 % en volumen de contenido de circonita (ZrO_2) con el fin de mejorar la tenacidad.
- Cerámicas negras: poseen hasta un 40 % en volumen de carburo de titanio (TiC) o carbonitruro de titanio (Ti(C,N)), y son especialmente resistentes a la abrasión, además de presentar una mejora en la tenacidad.
- Alúmina reforzada con whiskers de carburo de silicio: es la categoría de cerámicas basadas en una matriz de alúmina con mayor tenacidad y resistencia a choque térmico.

En cuanto a los materiales de herramientas de corte obtenidos a partir de cerámicas basadas en nitruro de silicio, destacan el Si_3N_4 totalmente denso, y los materiales conocidos como SiAlON, que consisten en disoluciones sólidas de alúmina en nitruro de silicio. El Si_3N_4 totalmente denso posee una tenacidad casi tan elevada como los carburos cementados, alta resistencia y bajo coeficiente de expansión térmica, lo que le confiere de una resistencia notable al fallo térmico. Por otro lado, los materiales del tipo SiAlON sacrifican algo de tenacidad y resistencia térmica para conseguir una mayor estabilidad química.

1.3.1.4- Materiales de corte ultraduros

Finalmente, en los conocidos como materiales ultraduros, destacan el diamante policristalino o PCD (del inglés *PolyCrystalline Diamond*) y el nitruro de boro cúbico policristalino PCBN (del inglés, *Polycrystalline Cubic Boron Nitride*). La necesidad de que estos materiales se constituyan en forma de policristales se basa en dos aspectos: i) en la isotropía de sus propiedades en forma de monocristal, es decir, que sus propiedades dependen de la orientación relativa de los cristales respecto al estrés y esfuerzos sometidos, por lo que conviene reducir este efecto; y ii) en el hecho de que el desorden cristalino contribuye a evitar la propagación de las fracturas en la dirección cristalina de menor resistencia.

Estos materiales se manufacturan usando un proceso que involucra altas presiones y temperaturas, donde se forman partículas de diamante o nitruro de boro policristalino en presencia de hierro, níquel y/o cobalto; o sobre un sustrato de carburo de wolframio. Variando el tamaño de cristal del PCBN, así como el contenido y tipo de aglutinante, pueden modificarse las propiedades del material.

El diamante policristalino, posee una de las durezas de mayor magnitud, elevada resistencia a la abrasión, y una conductividad térmica del orden de $500 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, además de contar con una tenacidad similar a la de los carburos de wolframio. No obstante, a pesar de contar con estas excelentes propiedades, las herramientas de corte de PCD poseen una serie de inconvenientes que limitan su uso, destacando dos hechos: i) la temperatura de utilización está limitada a los $600 \text{ }^\circ\text{C}$, y ii) que posee afinidad química a los materiales féreos, con lo cual no puede utilizarse en aplicaciones que requieran el mecanizado de piezas de hierro o acero, u otros metales de la serie como el cromo, el titanio y el níquel.

1.3.2.- Composites de Al_2O_3 /SiC-w/Grafeno

Para comprender el potencial uso del material que se estudia en este documento, es necesario conocer el concepto de material compuesto, así como las propiedades de sus componentes, y las sinergias que puedan existir entre ellos.

Un material compuesto consiste en la combinación de dos o más materiales de forma que se obtienen unas propiedades superiores a las de los componentes por separado. Esto permite obtener características idóneas para ciertas aplicaciones avanzadas, combinando rasgos que de forma individual son poco comunes en los materiales simples, de manera que un material suple los defectos de otro, y viceversa.

El material de estudio contiene alúmina (83 % en volumen) y carburo de silicio (17 % en volumen), con una pequeña cantidad variable de grafeno de entre 0 y 1.5 % en masa.

1.3.2.1- Alúmina (Al_2O_3)

La alúmina u óxido de aluminio es un material cerámico muy duro y resistente al desgaste. Presenta resistencia frente ataques químicos incluso a elevadas temperaturas, así como una elevada resistencia mecánica y rigidez. Su conductividad térmica es elevada en comparación con otras cerámicas, mientras que a nivel eléctrico se comporta como un aislante. Estas dos propiedades combinadas la convierten en un excelente aislante eléctrico capaz de disipar temperatura. Otra de las características más importantes es la biocompatibilidad. Su estructura cristalina más estable se corresponde con la fase α , y es hexagonal.

La alúmina se encuentra de forma natural formando el corindón, zafiros y rubíes. No obstante, su obtención hoy en día proviene del tratamiento de la bauxita: un mineral que contiene entre un 30 y un 54 % de aluminio. La bauxita se procesa con el método Bayer, el cual consiste en el tratamiento de la misma con hidróxido de sodio para disolver los minerales de aluminio que existen en su composición (gibbsita, böhmite y diásporo), y retirar el resto de componentes. Posteriormente, se precipita la disolución de $Al(OH)_4^-$ para formar hidróxido de aluminio. El hidróxido de aluminio finalmente se calcina, generando agua y alúmina.

El éxito de la alúmina como material en infinidad de aplicaciones reside en el hecho de que, a pesar de poseer unas excelentes propiedades, su coste de producción es reducido (alrededor 1 o 2 € por kg). Entre las muy variadas aplicaciones de la alúmina, se encuentran los siguientes campos:

- En la industria biomédica, como componente indispensable en marcapasos, así como en prótesis, por su elevada resistencia al desgaste y biocompatibilidad.
- En el sector militar, como blindaje antibalas ligero.
- En el campo de la electricidad, como aislante de alta tensión, incluso a elevadas temperaturas y frecuencias.
- En el sector del automóvil, se utiliza en las bujías de los motores de encendido provocado, por su comportamiento inerte químico, ya que están expuestas a ambientes corrosivos y de elevada temperatura, como es la cámara de combustión de un vehículo.
- También tiene aplicación como refractario, a pesar de que su conductividad térmica sea relativamente elevada. Esto es debido a la resistencia a altas temperaturas de la alúmina, su reducido coste y su resistencia a ataques químicos, además de la posibilidad de reducir la conductividad térmica al utilizarla en forma de ladrillos porosos o mezclándolo con otros refractarios.

- En el sector industrial en general, por su elevada dureza, en forma de sellos, rodamientos, y otras piezas sometidas al desgaste
- Como herramienta de corte: pese a tener menor dureza que otros materiales como el carburo de wolframio, la alúmina presenta ventajas en herramientas de corte de alta velocidad, pues su dureza se mantiene a temperaturas superiores incluso al punto de fusión del acero.

La alúmina es el componente mayoritario del composite que se estudia en este trabajo, y actúa como matriz de alta dureza, conteniendo en ella fibras cortas o whiskers de carburo de silicio, y el grafeno. Algunas propiedades mecánicas y térmicas se muestran en la Tabla 1. Cabe destacar que las propiedades variarán en función del grado de pureza de la alúmina, así como del tamaño de grano.

Tabla 1.- Propiedades de la alúmina para una pureza del 99.9%. (Borrel Tomás & Salvador Moya, *Materiales cerámicos avanzados: procesado y aplicaciones*, 2018)

Propiedad	Valor
Densidad (g·cm ⁻³)	3.985
Módulo de elasticidad (GPa)	380
Módulo de rigidez (GPa)	162
Dureza Vickers (GPa)	15-20
Resistencia a tracción (MPa)	260-300
Resistencia a flexión (MPa)	280-900
Resistencia a compresión (MPa)	2200-2600
Tenacidad a fractura (MPa·m ^{1/2})	2.7-4.2
Conductividad térmica (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	30-40
Temperatura de fusión (°C)	2100

1.3.2.2- Carburo de silicio (SiC-w)

El carburo de silicio es un material de la familia de los carburos que posee una dureza superior a la de la alúmina. Cuenta con una elevada resistencia mecánica, estabilidad térmica y química, punto de fusión elevado, y resistencia a la oxidación. A nivel eléctrico, el carburo de silicio se comporta como un semiconductor, con un valor de banda prohibida de entre 2.4 y 3.26 eV según el tipo de estructura que presente. Existen numerosas variedades de carburo de silicio según su estructura cristalina, contando con más de 200 politipos encontrados en la actualidad, incluyendo estructuras cúbicas, hexagonales y romboédricas, siendo la más común la forma α (6H-SiC) con estructura hexagonal. La adición del carburo de silicio a la matriz de alúmina se hace en forma de fibras alargadas, llamadas *whiskers*, las cuales generalmente contienen una mezcla de fases tanto α como β (3C-SiC, estructura cúbica).

Existen variedad de métodos para la síntesis del carburo de silicio. Uno de los métodos más comunes a nivel industrial consiste en la pirólisis de residuos agrícolas que contengan tanto sílice (SiO₂) como carbono en su composición (por ejemplo, cáscaras de arroz), aunque también pueden

usarse otras materias primas, tales como mezclas de sílice y polvo de carbono. El proceso consiste en la reducción carbotérmica de la sílice SiO_2 en el carburo de silicio SiC según la reacción:



La adición de los whiskers de carburo de silicio a la fase cerámica de alúmina incrementa la resistencia del compuesto, mejorando sustancialmente la tenacidad al dificultar la propagación de grietas mediante una serie de mecanismos, como la transferencia del estrés de la matriz a los whiskers (que son más resistentes), o la desviación de las grietas. Algunas propiedades del carburo de silicio α se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.- Propiedades del carburo de silicio α . (Munro, 1997)

Propiedad	6H-SiC (fase α)
Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3.16
Módulo de elasticidad (GPa)	415
Módulo de rotura (MPa)	359
Dureza Vickers 1-kg (GPa)	32
Resistencia a tracción (MPa)	250
Resistencia a compresión (GPa)	203
Tenacidad a fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	3.1
Conductividad térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	100-150
Coefficiente de expansión térmica (K^{-1})	1.1×10^{-6}
Temperatura de descomposición a 35 atm ($^{\circ}\text{C}$)	2830

1.3.2.3- Ceramtuff HA9S

Una mezcla de los dos materiales cerámicos anteriores, alúmina y whiskers de carburo de silicio, conforman el material de partida del proyecto. Se trata de la mezcla comercial de polvos producida por Advanced Composite Materials, cuya composición consiste en un 83 % en volumen de alúmina y un 17 % en volumen de carburo de silicio en forma de whiskers. Por lo tanto, el material de partida pertenece a la categoría de las cerámicas de matriz de alúmina con refuerzo de whiskers de SiC . Las propiedades típicas de la mezcla comercial tras el proceso de sinterizado se muestran en la Tabla 3. Es necesario remarcar que las propiedades finales se verán modificadas en función de los parámetros del proceso de sinterizado, ya que las condiciones en las que se lleve a cabo el proceso determinarán aspectos como el tamaño de grano o la porosidad, características directamente relacionadas con propiedades como la tenacidad a fractura, o el módulo de ruptura.

Tabla 3.- Propiedades típicas de la mezcla comercial Ceramtuff HA9S.

Propiedad	Ceramtuff HA9S
Densidad ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	3.72
Módulo de elasticidad (GPa)	400
Módulo de ruptura (MPa)	550-700
Dureza Vickers (GPa)	20.7
Tenacidad a fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	7-9
Conductividad térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	35
Coefficiente de expansión térmica (K^{-1})	6.8×10^{-6}

1.3.2.4- Óxido de grafeno (GO)

El grafeno consiste en una capa de espesor monoatómico de carbono, con lo que se suele considerar un material “bidimensional”. Es prácticamente transparente, y su red atómica posee elevada densidad. Su dureza es mayor que la del diamante y es 200 veces más resistente que el acero. Su conductividad eléctrica es similar a la del cobre, pero los portadores de carga se mueven a mucha mayor velocidad. A nivel térmico, su conductividad es la mayor existente en los materiales conocidos: unos $5000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, unas 10 veces superior a la del cobre (Borrel Tomás & Salvador Moya, Materiales de carbono del grafito al grafeno, 2015). Estas características se recogen en la Tabla 4.

Existen varios métodos de síntesis del grafeno. En los métodos *top-down*, se parte de grafito y se exfolia el mismo, de manera que se aísla una única capa de carbono, obteniéndose así el grafeno. Es decir, se pasa de una estructura mayor a una menor. En cambio, en los métodos *bottom-up*, se parte de pequeñas moléculas, para generar la estructura del grafeno, por ejemplo, mediante la descomposición térmica del carburo de silicio, evaporando los átomos de silicio del cristal, y grafitizando parcialmente la lámina superior al reorganizarse los átomos de carbono.

No obstante, para facilitar la adición del grafeno a una matriz cerámica, resulta interesante utilizar óxido de grafeno, ya que al tratarse de un óxido puede ser dispersado con mayor facilidad de forma homogénea en agua. Al mejorar la mezcla del grafeno en el compuesto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$, el material resultante presenta unas propiedades más homogéneas a lo largo de toda su estructura (Grigoriev, y otros, 2017).

Para la obtención del óxido de grafeno, se utiliza comúnmente el método de Hummers modificado. Originalmente, este método fue concebido para la formación de óxido de grafito, pero puede adaptarse con exfoliación, generando capas individuales de óxido de grafito; o lo que es lo mismo: óxido de grafeno. El método se basa en tratar el grafito con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio, y permanganato de potasio, el cual reaccionará con el ácido sulfúrico dando lugar a óxido de manganeso(VII), siendo este el encargado de oxidar al grafito. (Hummers & Offeman, 1958) (Borrel Tomás & Salvador Moya, Materiales de carbono del grafito al grafeno, 2015)

Posteriormente, durante el proceso de sinterizado no-convencional que se desarrolla en el punto 1.3.3.2, el óxido de grafeno GO se reduce, con lo que se obtiene óxido de grafeno reducido rGO, o simplemente grafeno.

El objetivo de la adición del grafeno en el composite es el de lograr reducir la resistividad eléctrica de los composites cerámicos descritos anteriormente, hasta alcanzar valores de resistividad que permitan mecanizar el material por electroerosión. Para dicho mecanizado, se requiere una resistividad máxima de unos 300 $\Omega\cdot\text{cm}$ (Ho & Newman, 2003).

Tabla 4.- Propiedades del grafeno. (Borrel Tomás & Salvador Moya, *Materiales de carbono del grafito al grafeno*, 2015) (Xavior, 2014)

Propiedad	Valor
Movilidad de los electrones ($\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	1500
Módulo de elasticidad (TPa)	0.891
Resistencia a tracción (GPa)	130
Conductividad térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	5.3×10^3
Transmitancia para espesores < 2nm	> 95%
Coefficiente de expansión térmica (K^{-1})	-6×10^{-4}
Superficie específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	2630
Resistividad ($\Omega\cdot\text{m}$)	10^{-8}

1.3.3.- Técnicas de conformado de polvos cerámicos

1.3.3.1- Sinterización convencional

Los materiales cerámicos, y buena parte de los materiales de gran dureza, suelen conformarse por sinterizado. La sinterización es el proceso por el cual un polvo prensado, denominado cuerpo en verde, se transforma en un cuerpo entero, denso y resistente, tras ser sometido a una temperatura suficiente durante cierto tiempo en una atmósfera controlada. Durante la sinterización se estimulan los mecanismos de transporte de materia, favoreciendo la difusión de la misma entre distintos granos de material, dotándole de consistencia y unicidad. Durante este proceso no se llega a alcanzar la temperatura de fusión del material, y para que tenga lugar la sinterización, la energía libre del sistema debe reducirse. Cuando se produce la densificación, las partículas se acercan entre sí y el volumen del sistema decrece. Cierta área superficial de cada partícula se convierte en área de borde de grano, cuya energía es menor a la energía de las dos superficies libres a las que sustituye. Por lo tanto, la energía del sistema decrece (Borrel Tomás & Salvador Moya, *Materiales cerámicos avanzados: procesado y aplicaciones*, 2018) (Rahaman, 2007).

Para lograr la densificación, existen diversos mecanismos de transporte de materia (ver Figura 3):

- Transporte en fase gaseosa: se produce primero la evaporación de materia, y posteriormente su solidificación en una partícula o región distinta.
- Difusión superficial: la materia se mueve por la superficie de la partícula.
- Difusión volumétrica: la materia se mueve de la superficie de la partícula al área del cuello donde se produce la unión entre dos partículas, o del área del borde de grano al área de cuello.
- Difusión en borde de grano: la materia se transporta a lo largo del área del borde de grano, hasta el área del cuello.
- Flujo viscoso: se produce deformación plástica o flujo viscoso de partículas, desde zonas de elevado potencial químico a zonas de menor potencial.

El proceso de sinterización puede definirse en las siguientes tres etapas:

1. Etapa inicial: se produce el transporte de materia de una región a otra según el gradiente de potencial electroquímico. Intervienen varios de los mecanismos de transporte mencionados anteriormente, contribuyendo algunos al crecimiento de grano, y otros a la densificación por contracción del material.
2. Etapa intermedia: se produce el crecimiento de grano, y se establecen canales entre los poros. En esta etapa ocurre la mayor parte de la densificación, así como la mayoría de los cambios en la microestructura. La etapa finaliza cuando aparecen poros aislados y se forma una red continua de límites de grano.
3. Etapa final: es la etapa más decisiva del proceso ya que determina las propiedades finales que se alcancen. En ella, los poros aislados pueden localizarse en límites de grano, en la unión de varios granos, o dentro de los mismos.

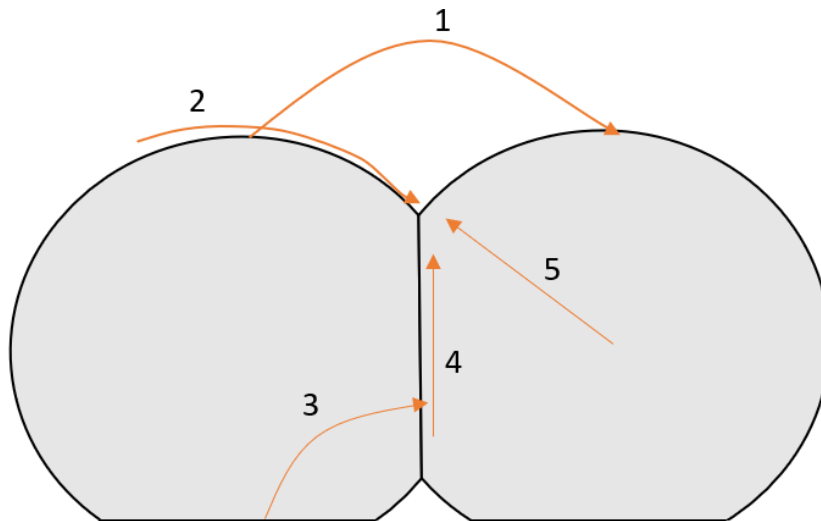


Figura 3.- Mecanismos de difusión de la materia durante el proceso de sinterización.

- 1) Transporte en fase gaseosa. 2) Difusión superficial. 3) Difusión volumétrica. 4) Difusión de borde de grano. 5) Difusión por flujo viscoso.

No obstante, la exposición a elevadas temperaturas durante periodos relativamente largos de tiempo (necesarios para la adecuada densificación de ciertos materiales), produce el engrosamiento del grano de la estructura cristalina de las cerámicas, con la consiguiente pérdida de propiedades mecánicas, tales como una reducción de la dureza.

1.3.3.2- Sinterización no convencional: Spark Plasma Sintering (SPS)

La sinterización por descarga de plasma o SPS (del inglés, *Spark Plasma Sintering*) es un método no convencional de sinterización que mejora las propiedades del material tras el proceso respecto a una sinterización tradicional, debido entre otras cosas al menor tiempo de exposición de las muestras a temperaturas elevadas. También recibe el nombre de sinterización asistida por campo eléctrico (en inglés, *Electric Field Assisted Sintering* o por sus siglas *EFAS*)

En esta técnica, un par de pistones generan presión (con valores entre 50 y 100 MPa) sobre la muestra a la vez que se hace circular a través de ella una corriente pulsante, del orden de varios kiloamperios de corriente continua y duración aproximada 10 ms. El paso de la corriente a través del material hace que se generen “*plasmas*” de elevada temperatura en los huecos que se forman entre el polvo compactado, motivo por el cual recibe dicho nombre. Este método consigue tiempos de sinterización muy reducidos, del orden de unos pocos minutos, evitando el crecimiento de grano y preservando las propiedades de los polvos nanoestructurados de partida. (Borrel Tomás & Salvador Moya, *Materiales cerámicos avanzados: procesado y aplicaciones*, 2018)

La corriente que circula a través de la muestra favorece la difusión al someter a la materia a un campo eléctrico. La temperatura de sinterizado se consigue por efecto Joule al circular corriente a través de la muestra, o a través del molde en muestras aislantes, ya que éste suele ser de grafito y sí permite el paso de la corriente. Además, en muestras aislantes, a menudo suele envolverse el espécimen en un papel de grafito para favorecer el proceso.

Esta técnica permite alcanzar rampas de calentamiento del orden de 600 °C/min, y puede modificarse su comportamiento térmico variando la tensión y corriente utilizada. Durante todo el proceso, se controlan los parámetros con un sistema de control que monitoriza y regula las variables del sistema en tiempo real.

El proceso de sinterizado con esta técnica puede describirse de la siguiente forma:

1. Primero se coloca el material en forma de polvo en el molde. Dicho molde es generalmente de grafito, aunque en ciertas ocasiones puede variar el material. El molde se sitúa entre dos pistones hidráulicos también de grafito que además de generar presión uniaxial sobre el molde, funcionarán como electrodos.
2. El siguiente paso (en ocasiones antes de comenzar a aplicar la presión con los pistones) es generar vacío en la cámara, principalmente para evitar la oxidación del grafito durante el proceso, además de para evitar la transmisión de calor por convección a las paredes de la misma.
3. A continuación, se comienza a hacer circular corriente a elevada intensidad y baja tensión, y se produce la sinterización de la muestra.
4. Puede determinarse el fin de la sinterización analizando el desplazamiento del pistón. Cuando se da por finalizada, se interrumpe la circulación de corriente y se elimina la presión aplicada sobre la muestra. Generalmente, el enfriamiento se produce de forma natural, y puede retirarse el material consolidado en aproximadamente una hora.

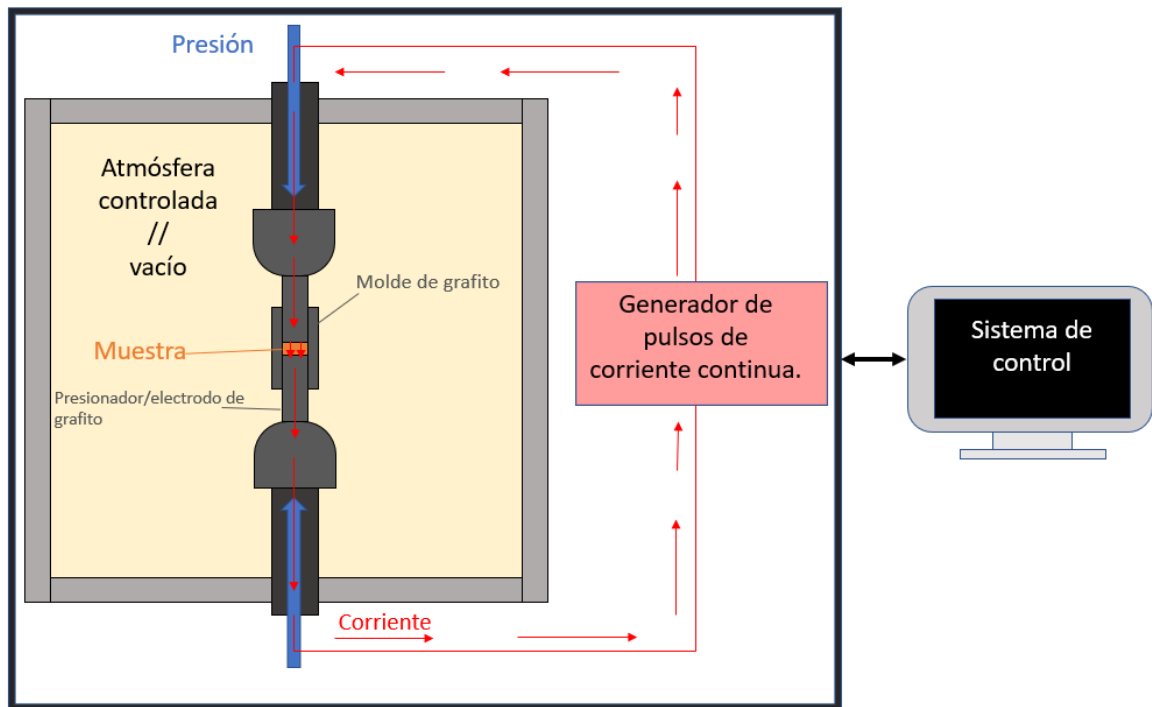


Figura 4.- Esquema básico de un sistema de SPS.

Capítulo 2: Metodología

2.1.- Sinterización SPS

La sinterización de las muestras se ha llevado a cabo siguiendo la técnica del Spark Plasma Sintering descrita en el apartado 1.3.3.2. Las mezclas de polvo con las distintas composiciones se colocan en el interior del molde de grafito, y se comienza el proceso de sinterizado. En él, se utiliza una presión de vacío de en torno a 1 pascal, y mediante unas rampas de calentamiento de 100 °C/min, se alcanza la temperatura máxima de sinterizado de 1760 °C. Dicha temperatura se mantiene durante cinco minutos mientras se ejerce una presión de unos 80 MPa, hasta que finaliza el proceso de sinterizado. Las muestras obtenidas presentan forma de disco de 20 mm de diámetro y 4 mm de espesor.

El equipo utilizado es el HP D25/1 de FCT Systeme GmbH (Figura 5), ubicado en el Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN-CSIC).



Figura 5.- Equipo de sinterización SPS HP D25/1 de FCT Systeme GmbH.

2.2.- Preparación de los composites sinterizados

Con el fin de poder realizar sobre la misma los ensayos que evaluarán las características de los distintos materiales, se requiere unos pasos previos de preparación.

2.2.1.- Corte

El primer paso consiste en seleccionar un fragmento del composite que sea representativo. Para ello, se realiza un corte transversal tal y como ilustra la Figura 6 (a).

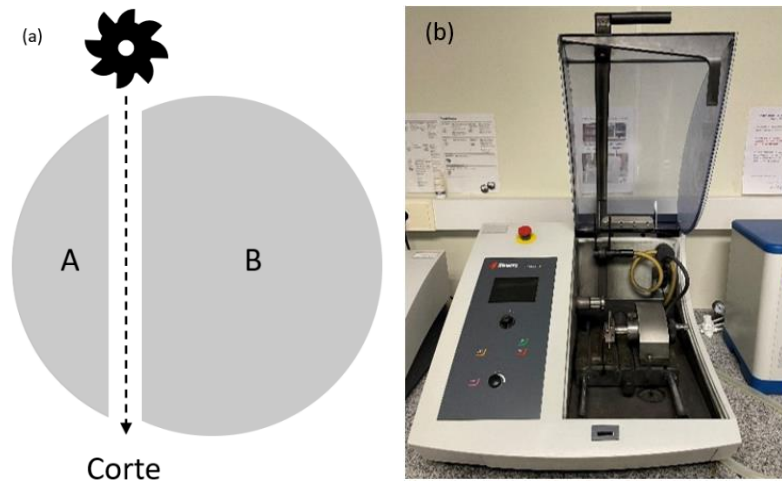


Figura 6.- a) Esquema del corte realizado sobre las muestras y b) equipo de corte Setocom-15 de Struers.

Para ello, se ha utilizado el equipo de corte Secotom-15 ubicado en el Instituto Tecnológico de Materiales en la Ciudad Politécnica de la Innovación, CPI-UPV.

2.2.2.- Embutición

La embutición consiste en embeber las muestras del material compuesto en una resina transparente para protegerlas y facilitar su manejo, además de para etiquetarlas según su composición.

Los fragmentos cortados descritos en el apartado anterior (marcados con una A en la Figura 6 a) son etiquetados y embutidos usando la resina de embutición TransOptic de Buehler. Para ello, se aplica primero una fina capa de estearato de zinc a la cámara de embutición a modo de lubricante, con el fin de poder extraer al final del proceso la muestra con facilidad. A continuación, se coloca la muestra, y se añade polvo suficiente para cubrirla. Se sitúa el identificador de manera que quede visible en el lado opuesto a la muestra, y se añade más polvo hasta que quede cubierto también el identificador. Se coloca entonces el cierre superior del equipo de embutición, y comienza el proceso, en el cual se ejerce una presión constante de 15 N, aplicando calor durante siete minutos, y dejando enfriar la muestra embutida durante otros siete minutos.

El equipo utilizado es el LaboPress-3 del fabricante Struers (Figura 7), ubicado en el laboratorio de metalurgia del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales.



Figura 7.- Embutidora LaboPress-3 de la marca Struers.

2.2.3.- Lapeado y pulido

El lapeado y el posterior pulido tienen como finalidad la obtención de una superficie pulida libre de irregularidades.

La secuencia de pulido se describe en la Tabla 5. En cada paso se coloca primero el disco pertinente, y se sitúan las muestras en el equipo, ajustándolas hasta que se aplique la fuerza correspondiente a la etapa que se esté llevando a cabo. Se aplica el lubricante oportuno a cada paso, y se sigue añadiendo de forma periódica tras iniciar el proceso. Durante el lapeado, el lubricante es simplemente agua destilada, y el equipo posee un dispensador regulable que permite la adición automática de la misma por goteo. En las etapas que requieren un lubricante específico, este se ha ido vertiendo usando un cuentagotas durante el tiempo de proceso.

El equipo utilizado para el lapeado y pulido de las muestras ha sido el LaboPol-5 de la marca Struers (Figura 8), ubicado en el laboratorio de metalografía del DIMM.

Tabla 5.- Secuencia de lapeado y pulido de las muestras embutidas.

Paño utilizado	Lubricante	Fuerza	rpm	Duración
75 μm	Agua	10 N	100	5 min
40 μm	Agua	10 N	100	1 min
20 μm	Agua	10 N	100	1 min
10 μm	Agua	10 N	100	1 min
6 μm	6 μm	20 N	150	10 min
3 μm	3 μm	20 N	150	8 min
1 μm	1 μm	20 N	150	8 min



Figura 8.- Equipo de lapado y pulido LaboPol-5 del fabricante Struers.

El resultado final de las muestras tras la embutición y el pulido se muestra en la Figura 9.

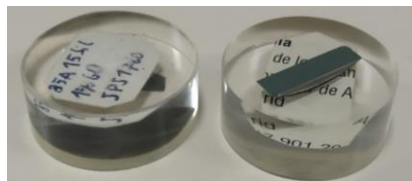


Figura 9.- Aspecto final de las muestras embutidas y pulidas.

2.3.- Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de espectroscopía vibracional en la cual se hace incidir un haz de luz monocromática sobre una muestra. La mayor parte de los fotones son dispersados elásticamente, es decir, con la misma energía con la que incidieron sobre la muestra, pero una fracción mucho menor sufre dispersión inelástica. En la dispersión inelástica, los fotones rebotan de tal forma que sufren una variación de energía, y por lo tanto de frecuencia y longitud de onda. La variación de energía que sufren al dispersarse es característica de cada material (e independiente de la frecuencia de la luz incidente), ya que coincide con la diferencia de energía entre los distintos niveles vibracionales de los electrones de la materia que recibe el haz de luz. La Figura 10 muestra una de las versiones del fenómeno de la dispersión inelástica Raman, en la cual el fotón ve reducida su energía tras el rebote (dispersión Stokes).

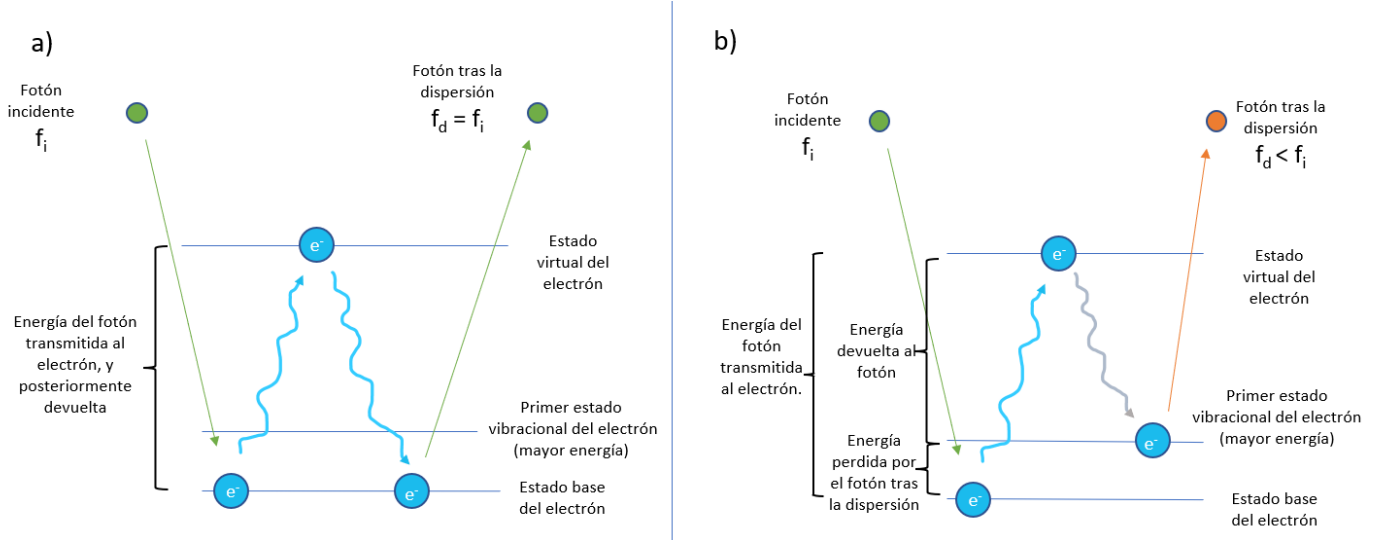


Figura 10.- Dispersión elástica (a) e inelástica (b) de los fotones.

a) muestra la dispersión elástica de fotones, en la cual conservan la energía con la que incidieron. b) muestra la dispersión inelástica, en la cual la energía final del fotón se ve alterada en función de la diferencia de energía de los electrones entre su estado natural y el primer estado vibracional, característica de cada molécula.

Aprovechando el fenómeno descrito, la espectroscopía Raman recolecta la información contenida en la variación de la frecuencia de los fotones, revelando así la composición de la muestra. Los equipos de microscopía Raman consisten generalmente en un microscopio óptico a través del cual se hace incidir un láser monocromático de longitud de onda conocida. Una vez el láser ha irradiado la muestra, la luz dispersada viaja a través de unos filtros, y luego se descompone en sus distintas longitudes de onda con un prisma. Las longitudes de onda, así como su intensidad, son recogidas por un sensor que genera el espectro.

El equipo utilizado para capturar el espectro Raman de las muestras es el XploRA de la marca Horiba (Figura 11), ubicado en el servicio de microscopía central del campus de Burjassot de la Universidad de Valencia, y los parámetros de ensayo se presentan en la Tabla 6.

Tabla 6.- Parámetros de la espectroscopía Raman utilizada.

Parámetro	Magnitud
Rango de espectroscopía (cm ⁻¹)	500-3000
Tiempo de adquisición (s)	20
Acumulaciones	2
Tiempo de espera (s)	0
Aumentos	x10
Filtro (%)	100
Longitud de onda del láser (nm)	532 (verde)

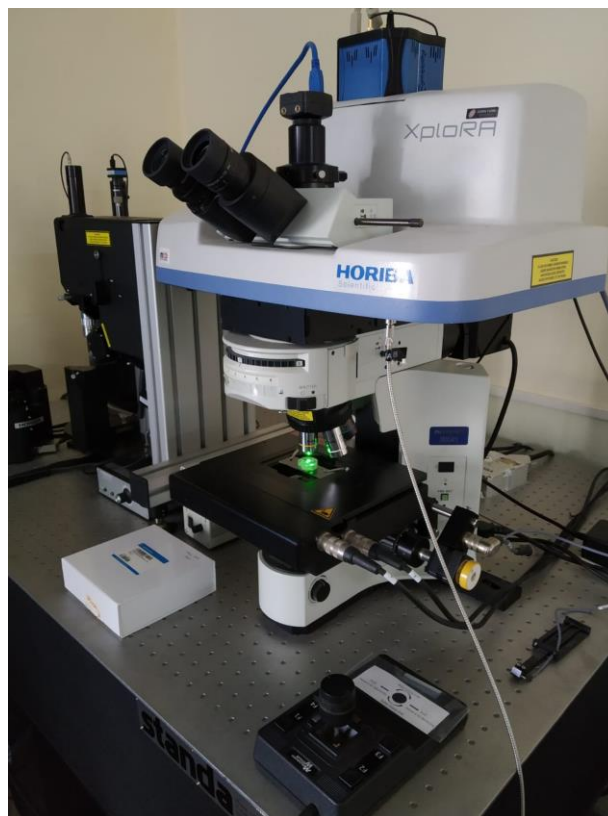


Figura 11.- Equipo de microscopía Raman Horiba XploRA.

2.4.- Determinación de la densidad

Para determinar la densidad de las distintas muestras tras la sinterización, se hace uso de un proceso basado en la norma ASTM C 373-88. Cada una de las muestras se coloca en un recipiente con agua destilada y se dejan hirviendo durante cinco horas, tras lo cual se dejan en reposo durante 24 horas más. Se toman entonces los datos correspondientes al peso sumergido M_2 , mediante una balanza analítica de precisión.

Una vez obtenido el valor del peso sumergido, se obtiene a continuación el peso en seco. Para ello, se colocan las muestras en un horno a 150 °C durante al menos 5 horas para eliminar el agua. Con estos dos parámetros y la densidad del agua destilada, puede calcularse la densidad aparente con la ecuación:

$$\rho_{aparente} = \frac{M_{sec}}{M_{sec} - M_{sum}} \cdot \rho_{agua} \quad (2)$$

con M_{sec} la masa medida por la báscula en seco, y M_{sum} la masa medida con la muestra sumergida.

Para realizar las mediciones, se ha utilizado la balanza analítica Kern 770 del laboratorio del DIMM, que permite tomar medidas con una precisión de hasta décimas de miligramo. En la Figura 12 se muestra el equipo con el montaje para mediciones sumergidas.



Figura 12.- Balanza de precisión KERN 770.

2.5.- Ensayo de rayado

El ensayo de rayado (en inglés *scratch test*) consiste en la penetración de un indentador en la muestra y el arrastre del mismo a medida que se aumenta progresivamente la carga. Esto permite evaluar las cargas críticas de rayado, la profundidad de la huella, y la deformación que sufre la muestra, caracterizando finalmente la resistencia al rayado. El concepto de carga crítica indica a partir de qué valor de carga aplicada se produce un cambio de mecanismo durante el rayado, por ejemplo, cuando se inician grietas longitudinales.

Antes de iniciar el rayado, el indentador recorre la zona para registrar el perfil original de la superficie. A continuación, se realiza una raya de 1 cm de longitud, con una carga que aumenta progresivamente de 0 a 180 N. Al finalizar el rayado, el indentador vuelve a pasar por la marca de rayado sin aplicar carga, recorriendo el nuevo perfil y registrando los cambios de profundidad en la zona. De esta forma puede evaluarse la deformación plástica final experimentada por la muestra. También se registra la fuerza de fricción durante la realización del surco.

Uno de los objetivos de este ensayo es la visualización posterior de las marcas del rayado en el microscopio, en el cual se observa el paso de un tipo de marcas a otras, pudiendo relacionarse directamente el cambio de comportamiento en las gráficas obtenidas con las imágenes.

Se ha utilizado un equipo de rayado Revestest equipado con un indentador de diamante cónico tipo Rockwell, con punta esférica de 200 micrómetros de radio. El equipo pertenece al Instituto de Tecnología Cerámica, ubicado en la Universidad Jaume I.

2.6.- Nanoindentación

Los ensayos de indentación consisten en el contacto y penetración entre un material cuyas propiedades (por ejemplo módulo elástico y dureza) se desconocen, con otro de propiedades conocidas. A diferencia de los ensayos tradicionales de dureza que también se basan en esta idea de indentación, la nanoindentación consiste en un proceso similar pero con unos órdenes de magnitud inferiores: la profundidad de penetración se mide en escala nanométrica en lugar de en micras. Además, en los ensayos de dureza convencionales la determinación de esta propiedad se realiza a través de una medida directa de la huella dejada en la muestra, mientras que en la nanoindentación es la máquina de ensayo la que calcula la superficie de la huella de forma indirecta, a través de la medición de la profundidad de penetración, relacionándola con otros parámetros de la conocida geometría del indentador. Es por esto que la nanoindentación se considera perteneciente al grupo de Técnicas de Indentación Instrumentadas, o por sus siglas en inglés, IIT (*Instrumented Indentation Techniques*). (Fischer-Cripps, 2004)

A través de la medida de la profundidad del indentador, y de la carga aplicada, este ensayo es capaz de determinar múltiples propiedades, tales como la dureza, el módulo de elasticidad, la tenacidad a fractura, etc. La dureza de indentación H_{IT} del material coincide con la presión media de contacto aplicada. Esto es el cociente entre la carga aplicada y el área de contacto del indentador. Para un indentador con geometría Berkovich y ángulo entre caras de $\theta=65.27^\circ$, esto es:

$$H_{IT} = \frac{P}{S} = \frac{P}{3\sqrt{3}h_p^2 \tan^2 \vartheta} = \frac{P}{24,494h_p^2} \quad (3)$$

Con h_p^2 el valor de la profundidad de penetración por deformación plástica.

El ciclo de carga de un ensayo de nanoindentación típico en el que se determinan la dureza y el módulo elástico puede observarse en la Figura 13, y sigue la siguiente progresión:

1. Aproximación del indentador a la superficie de la muestra, hasta que se detecte la misma.
2. Penetración del indentador en la muestra mediante la aplicación de una carga progresiva, hasta alcanzar un valor de profundidad o carga previamente establecido.
3. Se mantiene aplicada la carga final durante unos segundos para permitir que ocurra la deformación plástica oportuna para la carga aplicada.
4. Eliminación progresiva de la carga y registro de la recuperación elástica del material, hasta dejar aplicada aproximadamente un 10 % de la carga máxima del ensayo.
5. Se mantiene dicho nivel de carga durante unos segundos más para poder considerar el efecto de la deriva térmica en el ensayo.

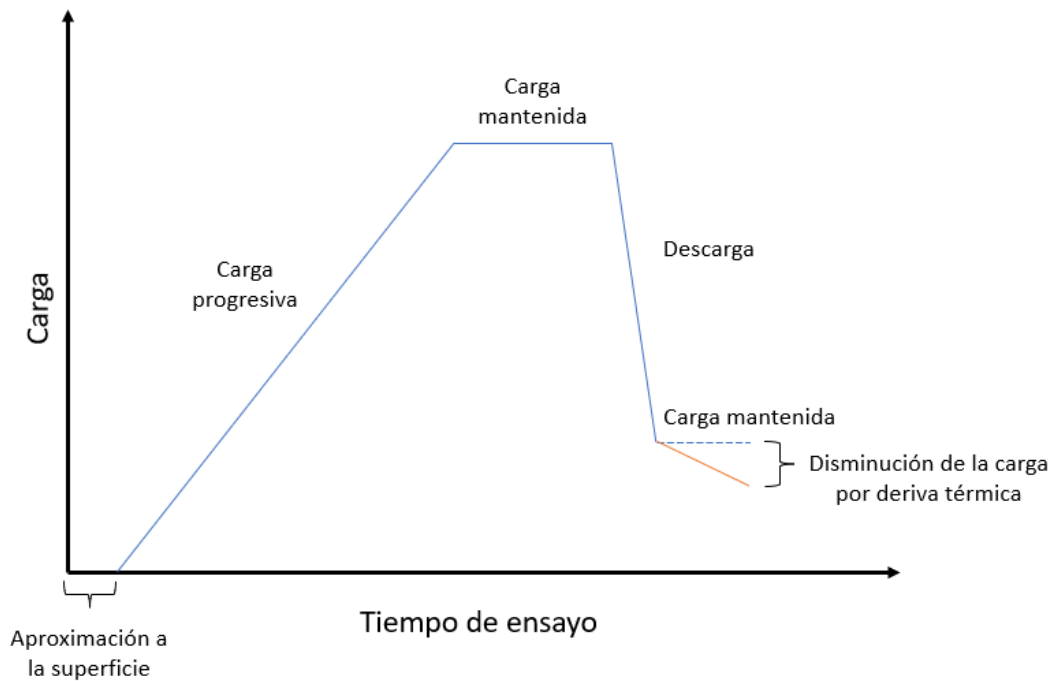


Figura 13.- Secuencia de carga de un ensayo de nanoindentación típico.

Un nanoindentador debe estar instalado de forma que presente aislamiento frente a temperaturas, vibraciones, y ruido acústico dentro de un laboratorio. Normalmente, los equipos se colocan en el interior de una cubierta diseñada especialmente para reducir las interferencias térmicas y eléctricas. En el caso de indentaciones de muy poco espesor (<100 nm), debe suplirse al equipo de una mesa antivibraciones. Algunas de las partes que se observan a menudo en el montaje de un nanoindentador son:

1. Mesa porta-muestras motorizada con movimiento paso a paso, cuya resolución de movimiento es menor a $0.5 \mu\text{m}$.
2. Cabezal electromagnético encargado de generar la carga de la indentación.
3. Sensores capacitivos o inductivos encargados de medir el desplazamiento.
4. Punta del indentador de diferentes geometrías. La más común para este tipo de ensayos es la geometría Berkovich, aunque también se puede utilizar un indentador de geometría Vickers.
5. En ocasiones, se incluye también un sistema de objetivo óptico, para facilitar la localización de la indentación sobre la muestra, por ejemplo para el caso de querer escoger un tipo de grano determinado en una muestra cerámica.

El equipo de nanoindentación utilizado es el G200 de Keysight Technology (Figura 14) con indentador de geometría Berkovich, ubicado en el Instituto Tecnológico de Materiales en la Ciudad Politécnica de la Innovación, UPV. Se ha realizado una matriz de 25 indentaciones en cada muestra con el fin de descartar valores producidos por fenómenos anómalos localizados que no reflejen las verdaderas propiedades del material.



Figura 14.- Equipo de nanoindentación G200 de Keysight Technologies.

2.7.- Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, o por sus siglas en inglés, FESEM (*Field Emission Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de análisis que consiste en el barrido de la superficie de un material mediante un haz muy fino de electrones, caracterizando su morfología superficial. El principio de funcionamiento del FESEM es el mismo, con la ventaja de que este posee un emisor de electrones tanto de alta como de baja energía muy focalizados, lo que mejora la resolución espacial y permite trabajar a potenciales reducidos, además de contar con un mejor sistema de vacío.

En el FESEM, los electrones se generan normalmente por emisión termoiónica en los filamentos de wolframio del cátodo de un cañón de electrones, y se aceleran mediante un campo eléctrico del orden de 40 kV. A continuación, el haz se concentra usando lentes electromagnéticas, y se dirige a la muestra formando entramados rectangulares que conforman el barrido.

Cuando los electrones impactan contra la muestra, estos son dispersados tanto elásticamente como inelásticamente. Los electrones dispersados elásticamente conservan la totalidad de la energía con la que incidieron, de manera que son captados por los sensores con mayor intensidad. Por otro lado, los electrones dispersados inelásticamente, sufren una variación de energía. Esta energía

induce la generación de electrones secundarios y rayos X, los cuales son también captados por otros sensores del FESEM. La distancia que pueden viajar los electrones a través de la muestra está condicionada por el ratio de pérdida de energía por unidad de distancia recorrida en el objeto, que depende directamente de las propiedades de la materia atravesada por el electrón. Los electrones secundarios poseen mucha menos energía que los electrones dispersados elásticamente, con lo cual solo podrán emerger de la muestra aquellos electrones secundarios que se liberen a menor distancia de la superficie, generalmente a una profundidad de unos 12.5 nanómetros en materiales cerámicos (Pomeroy, 2021). Son los electrones secundarios los que conforman el principal medio de formación de imágenes en la microscopía electrónica de barrido.

Para analizar una muestra en el FESEM, se requiere en muchos casos una etapa previa de preparación de la misma, para muestras especialmente poco conductoras. A pesar de que el composite que se utiliza está formado principalmente por un material cerámico no conductor, la presencia de carburo de silicio así como la de grafeno, ha hecho que no sea necesario utilizar un revestimiento de oro o similar para la microscopía. Esto resulta favorable, pues la aplicación de revestimientos puede en ocasiones ocultar parte de la información que se pretende extraer.

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo utilizado para la observación de las muestras es el modelo Ultra55 de la marca Zeiss (Figura 15), localizado en los servicios de microscopía central de la UPV. Las imágenes se han generado utilizando los receptores de electrones secundarios.

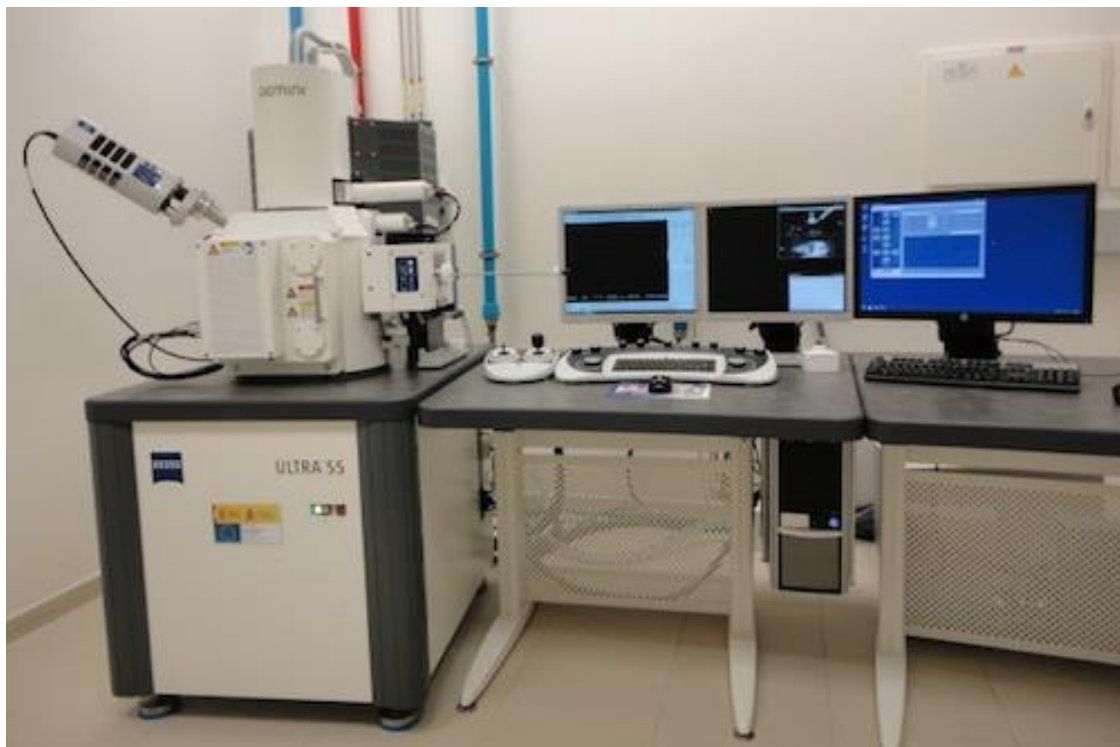


Figura 15.- Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo Zeiss Ultra55.

2.8.- Ensayo de resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica mide la oposición de un material a la circulación de una corriente a través de él. Para evaluar la resistividad de las muestras se utiliza el método de las cuatro puntas o método de Kelvin. En este método, cuatro electrodos se colocan a lo largo de la muestra. Dos de ellos fuerzan el paso de una corriente determinada a través de la misma, mientras que los otros dos miden la caída de tensión que aparece entre ambos electrodos, estando situados a una distancia conocida. Este método presenta una mejora del tradicional método de dos puntas, en el cual una fuente de tensión se sitúa en serie con un amperímetro, con lo cual se incluye en el cálculo de la resistencia de la muestra, la propia resistencia de los cables. (Webster, 2003)

El cálculo de la resistencia de la muestra se realiza mediante la ley de Ohm. Esto es, el cociente de la caída de tensión que aparece al circular a través de ella una corriente, y la propia corriente que circula. Para obtener la resistividad (o de forma análoga, la conductividad), simplemente deben añadirse a la ecuación los parámetros relacionados con las dimensiones de la muestra. Para una muestra ortoédrica como la que se observa en la Figura 16, la resistividad se calcula según la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{V}{I} \cdot \frac{h \cdot w}{l} \quad (4)$$

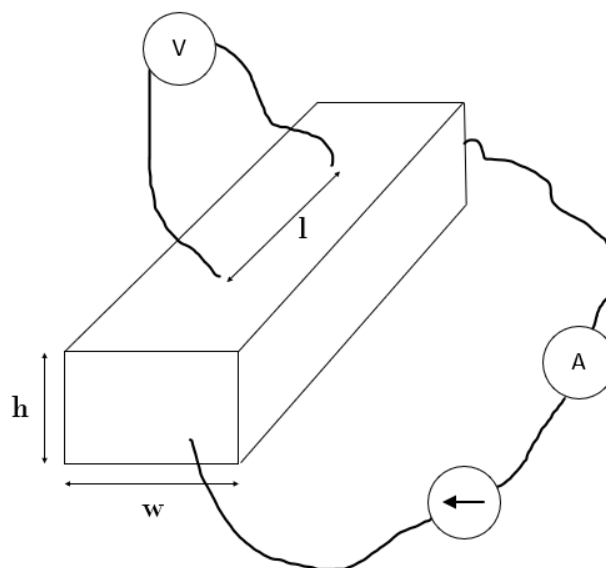


Figura 16.- Esquema simplificado de medición de resistividad con el método de las cuatro puntas.

Con el fin de poder evaluar la resistividad, se ha extraído de cada una de las muestras un fragmento de material con una geometría concreta, sobre el cual se ha realizado la medida.

Capítulo 3: Resultados

3.1.- Espectro Raman

Una vez obtenidos los composites, el primer paso consiste en la determinación de la presencia de grafeno en las muestras tras la sinterización, a través de la espectroscopía Raman. El espectro de los composites se muestra en la Figura 17. Cabe señalar que debido a unos fenómenos de interferencia con la luz ambiente durante la realización de la prueba, existe una perturbación en el espectro recibido en forma de una línea base de aspecto exponencial, cuyo efecto se comienza a detectar para números de onda a partir de los 2000 cm^{-1} . El efecto de dicha perturbación se ha eliminado al sustraer la línea base de los datos obtenido, ya que dificultaba la interpretación de los picos de intensidad Raman que se pretenden observar.

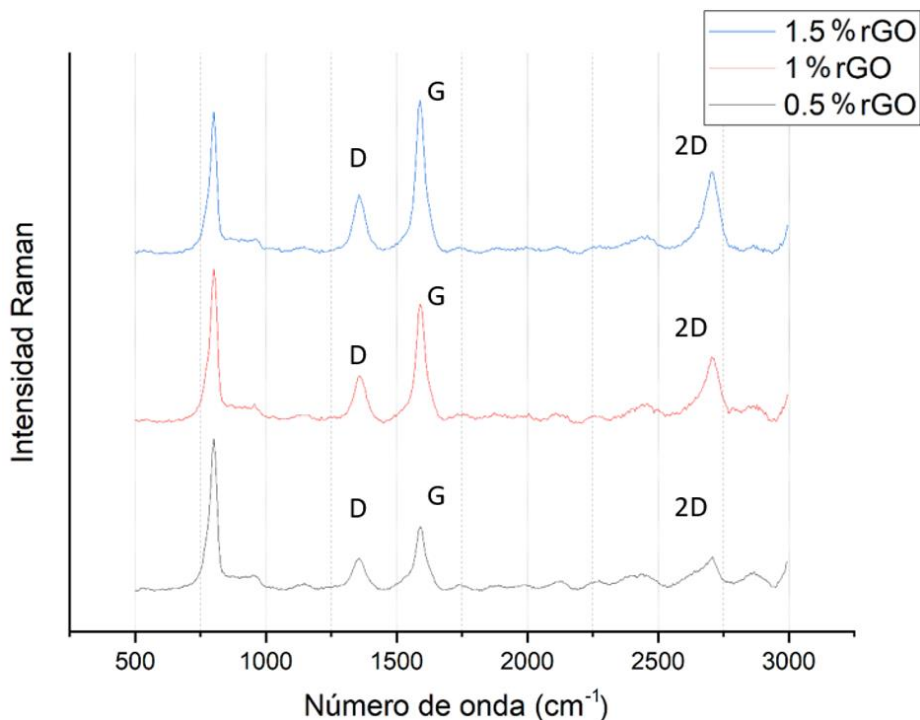


Figura 17.- Resultados de la espectroscopía Raman para las muestras de 0.5 %, 1 % y 1.5 % de grafeno.

En el espectro aparecen picos de intensidad que revelan información sobre la composición de las muestras (Kudin, y otros, 2008):

- Un primer pico en 800 cm^{-1} , correspondiente a la presencia de carburo de silicio. Como puede observarse, este pico es el de mayor intensidad y está presente en todas las muestras, pues todas contienen los whiskers de SiC.
- Un segundo pico alrededor de los 1400 cm^{-1} , etiquetado como “D”, que indica la existencia de modos de vibración fuera del plano del grafeno. Este pico solo ocurre en muestras cuya red de carbono se encuentra distorsionada por algún defecto. Se observa su repetición en los 2800 cm^{-1} . Es uno de los indicadores de la presencia del grafeno en la muestra.
- Un tercer pico cerca de los 1600 cm^{-1} , etiquetado como “G”, que indica la existencia de modos de vibración dentro del plano de cualquier compuesto de carbono con hibridación sp^2 , como es el caso del grafeno (Zhen Hua Ni, 2008).

La intensidad de los picos depende directamente del contenido en grafeno de las muestras. Es por esto que la espectroscopía no resulta reveladora en las muestras con 0.1 wt.% y 0.2 wt.% de grafeno, pues al ser el contenido de grafeno tan reducido los picos D y G son de muy baja intensidad, quedando ocultos por el ruido de fondo de la señal. Así, en las muestras con mayor proporción de rGO, se presentan estos picos de forma más pronunciada que en las muestras con menor cantidad de grafeno.

Además, la forma de las curvas muestra la adecuada reducción del óxido de grafeno durante el proceso de sinterizado, pues de lo contrario la región entre D y G presentaría una intensidad Raman superior, de un valor cercano a la mitad de la intensidad de los picos.

De este ensayo se corrobora la adecuada incorporación de las distintas cantidades de grafeno sobre el composite, así como la reducción ocurrida durante el proceso de sinterización, de óxido de grafeno a grafeno.

3.2.- Densidad y porosidad

A través de la medida de la masa de las muestras tal y como se ha detallado en el apartado 2.4, se procede al cálculo de la densidad de las mismas según (2).

En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos de densidad respecto al valor teórico del composite pertinente, calculada conociendo la densidad teórica del Ceramtuff ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw}$), y la densidad del grafeno (grafito).

Tabla 7.- Medidas y resultados de densidad con el método Arquímedes.

Muestra	Densidad relativa (%) (± 0.1 %)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw}$	99.8
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw}$ 0.1 wt.% GO	99.8
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw}$ 0.2 wt.% GO	99.7
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw}$ 0.5 wt.% GO	99.5
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw}$ 1 wt.% GO	99.4
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiCw}$ 1.5 wt.% GO	99.2

Se observa la existencia de una aparente disminución de la densidad teórica alcanzada tras la sinterización en muestras con mayor proporción de grafeno.

3.3.- Rayado de la muestra.

En la Figura 18 se muestra la profundidad total alcanzada en las superficies estudiadas de cada una de las muestras por mecanismos de deformación elástica, calculada como la diferencia entre el perfil durante el ensayo y el perfil original de la muestra. Se presentan las muestras 0.5 wt.%, 1 wt.% y 1.5 wt.%, y se omiten las de 0.1 wt.% y 0.2 wt.% de contenido en grafeno, debido a que no aportan información significativa dada la poca diferencia en su comportamiento

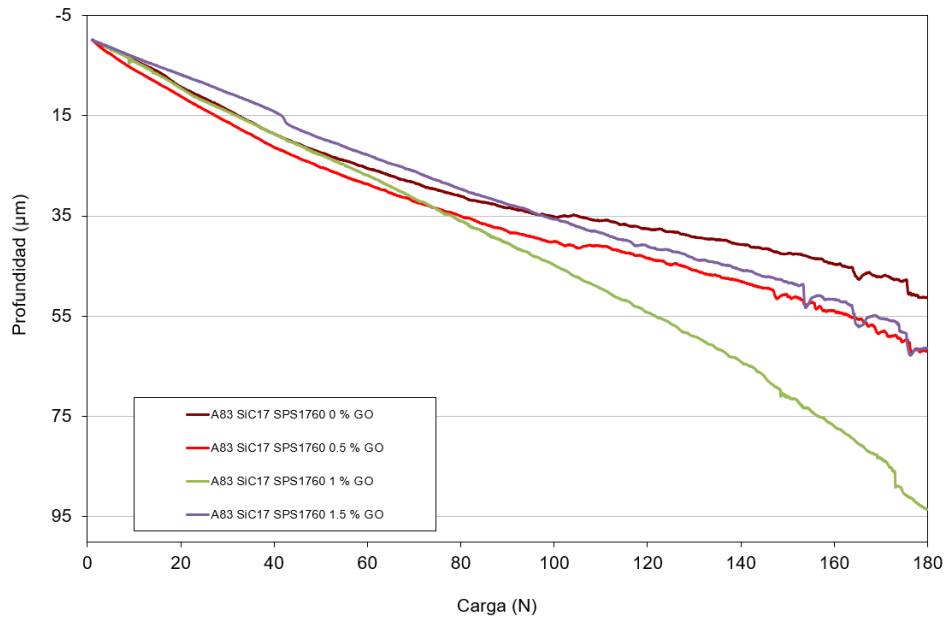


Figura 18.- Profundidad total experimentada por las muestras durante el ensayo.

En la Figura 19 se muestra la profundidad experimentada por las superficies estudiadas de cada una de las muestras por mecanismos de deformación plástica, calculada como la diferencia entre el perfil tras el ensayo y el perfil original de la muestra.

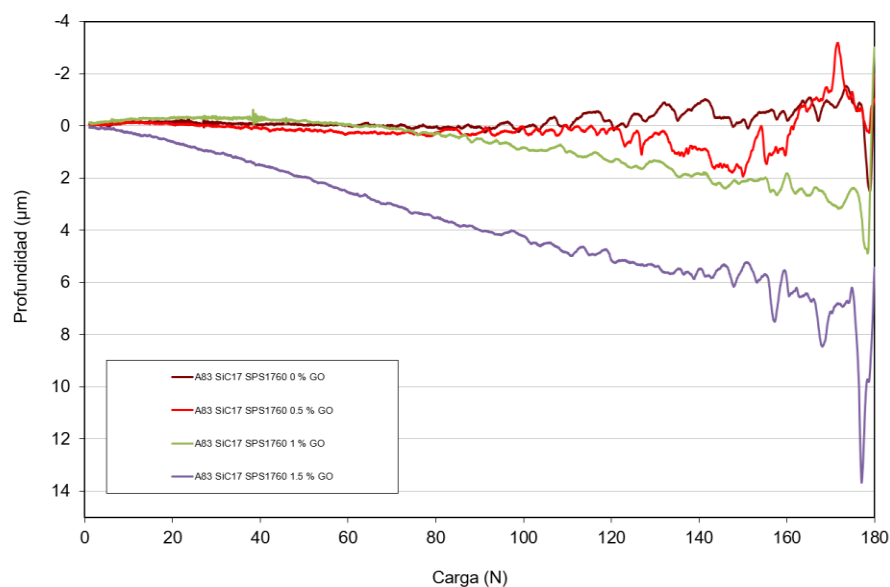


Figura 19.- Profundidad por mecanismos de deformación plástica experimentada por las muestras sometidas a ensayo.

En la Tabla 8 se presentan los valores medios de cargas críticas determinados a partir de los ensayos de rayado, así como de las imágenes obtenidas por microscopía. El valor de carga crítica 1 corresponde a la carga para la cual comienzan a formarse grietas longitudinales, mientras que el valor de carga crítica 2 se corresponde al inicio de los desconchados.

Tabla 8.- Valores de carga crítica de las muestras estudiadas.

Muestra	Carga crítica 1 (N)	Carga crítica 2 (N)
Al ₂ O ₃ -SiCw	73	108
Al ₂ O ₃ -SiCw 0.5 wt.% GO	60	116
Al ₂ O ₃ -SiCw 1 wt.% GO	72	137
Al ₂ O ₃ -SiCw 1.5 wt.% GO	72	138

En las imágenes de microscopía se aprecia el cambio de la morfología del rayado relacionado con los valores de carga crítica, tal y como se muestra en la Figura 20, Figura 21, Figura 22 y Figura 23.

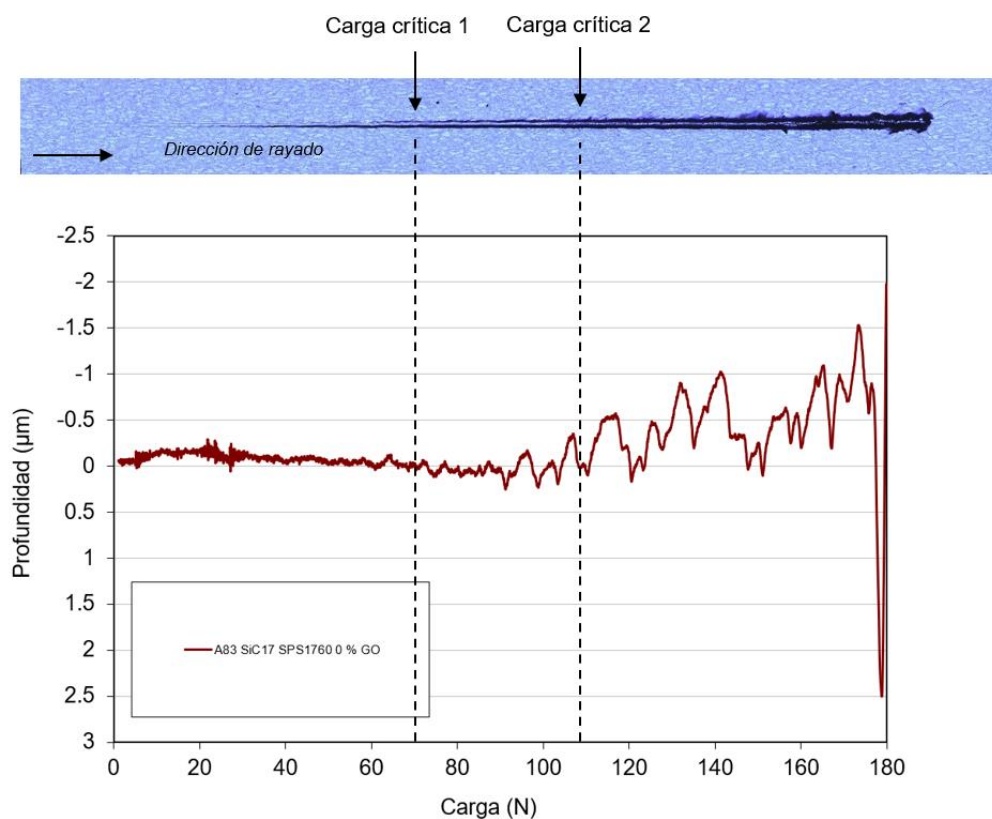


Figura 20.- Imagen de microscopía del ensayo de rayado y gráfico de profundidad alcanzada por deformación plástica de la muestra Al₂O₃-SiCw.

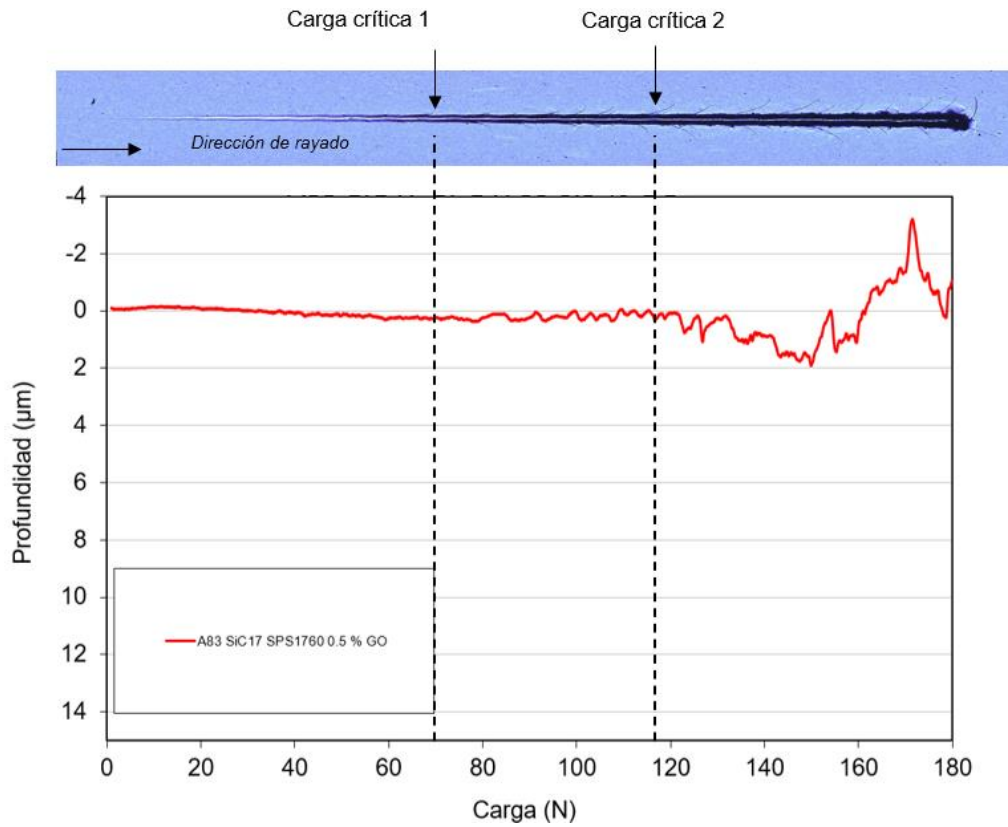


Figura 21.- Imagen de microscopía del ensayo de rayado y gráfico de profundidad alcanzada por deformación plástica de la muestra Al_2O_3 -SiCw con 0.5 wt.% GO.

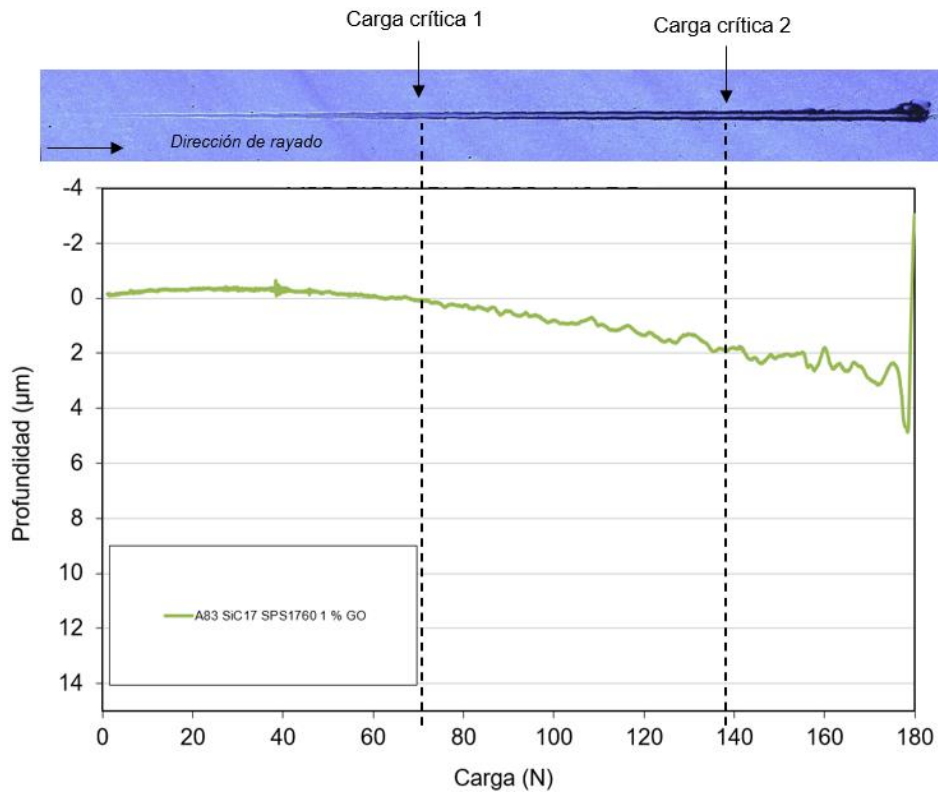


Figura 22.- Imagen de microscopía del ensayo de rayado y gráfico de profundidad alcanzada por deformación plástica de la muestra Al_2O_3 -SiCw con 1 wt.% GO.

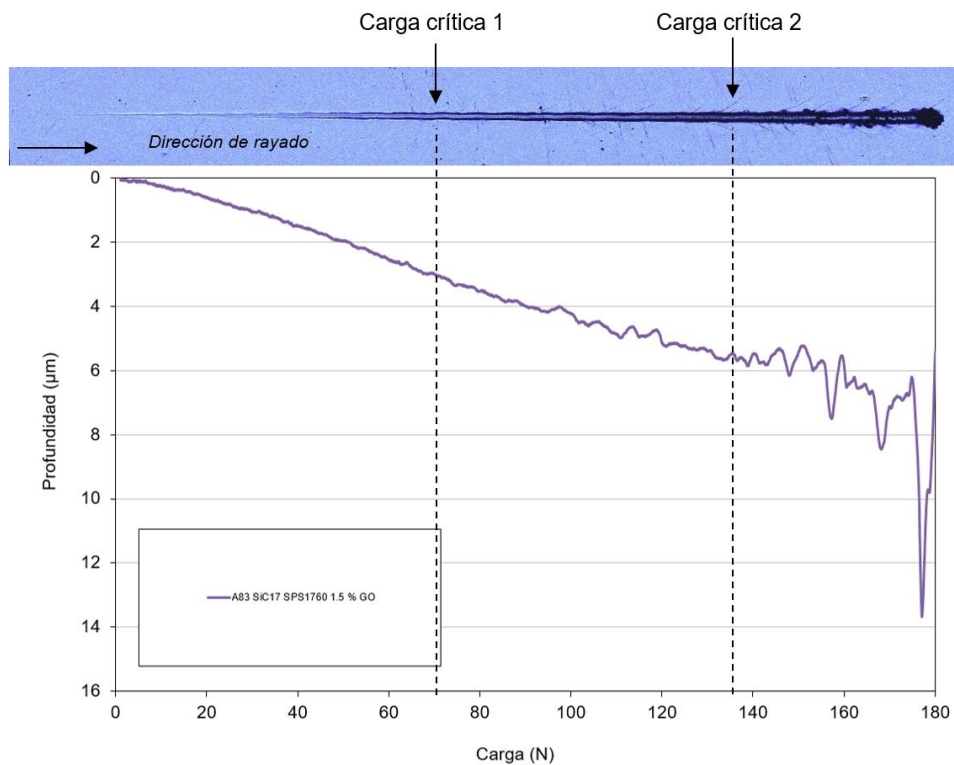


Figura 23.- Imagen de microscopía del ensayo de rayado y gráfico de profundidad alcanzada por deformación plástica de la muestra Al_2O_3 -SiCw con 1.5 wt.% GO.

De los resultados obtenidos, se tiene que a mayor contenido de grafeno, la profundidad alcanzada durante el ensayo es mayor. Este hecho podría indicar una relación inversa entre el contenido en grafeno y la dureza del material: muestras con mayor proporción de grafeno poseen menor dureza. Dicha relación se podrá corroborar a través de los resultados de la nanoindentación.

El incremento del contenido de grafeno no posee influencia sobre el inicio de las grietas, tal y como se refleja en la poca variación de los valores de carga crítica 1. Por otro lado, se produce un aumento del valor de la carga crítica 2, es decir, la carga necesaria para iniciar el desconchado del material, por lo que a pesar de la posible disminución de la dureza comentada, se mejora la resistencia al arranque del material, característica recomendable para su aplicación como herramienta de corte.

También hay que señalar que las muestras con mayor contenido en grafeno experimentaron una mayor deformación plástica, pese a que la deformación total experimentada durante el ensayo fue similar para todos los composites. Este hecho da a entender una posible reducción del carácter rígido y frágil del composite .

3.4.- Resultados de la nanoindentación

Del ensayo de nanoindentación, se extraen los resultados de dureza y módulo elástico. En la Figura 24 se muestran los valores del módulo observado para distintas profundidades de indentación, mientras que en la Figura 25 se muestran los valores de dureza en función de la profundidad de la superficie.

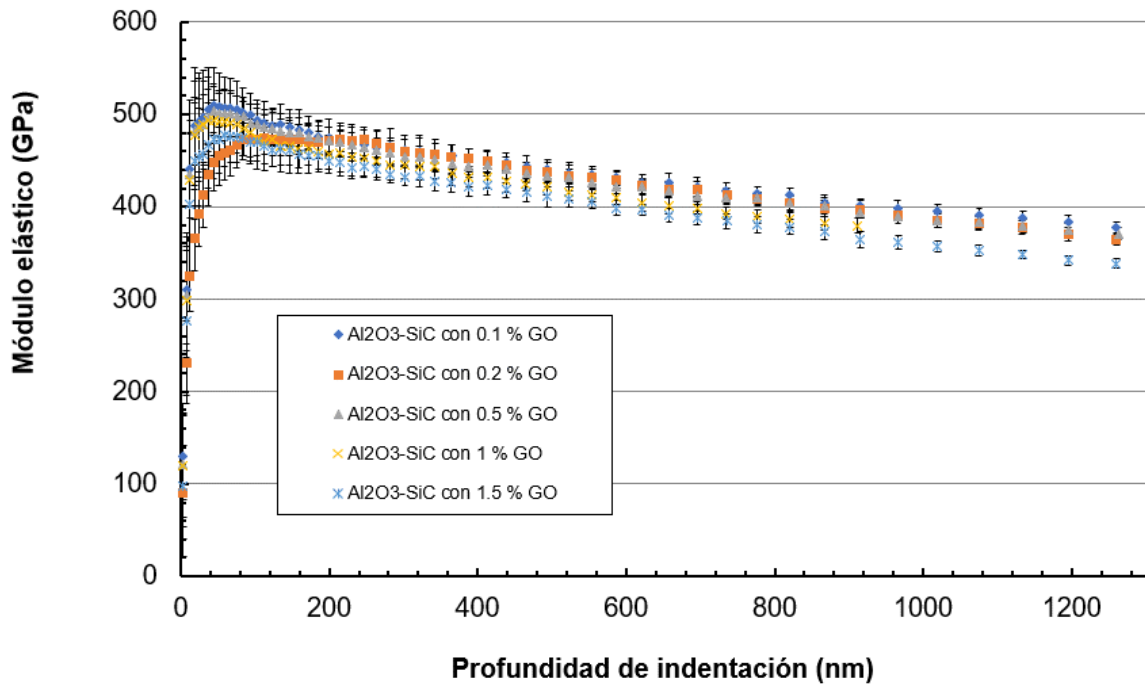


Figura 24.- Valores de módulo elástico obtenidos del ensayo de nanoindentación.

Los valores de módulo de elasticidad extraídos a partir de los ensayos reflejan una influencia moderada del contenido de grafeno sobre dicha propiedad. Cuanto mayor es el contenido en grafeno, menor módulo de elasticidad se obtiene en el composite. En la Tabla 9 se muestran los valores medios de módulo de elasticidad para el rango de indentación de 200 a 800 nm.

Tabla 9.- Valores medios del módulo de elasticidad en el rango de indentación de 200 a 800 nm.

Muestra	Módulo de elasticidad (GPa)
Al ₂ O ₃ -SiCw 0.1 wt.% GO	447.6 (± 11.5)
Al ₂ O ₃ -SiC 0.2 wt.% GO	446.8 (± 8.4)
Al ₂ O ₃ -SiC 0.5 wt.% GO	441.8 (± 6.9)
Al ₂ O ₃ -SiC 1 wt.% GO	424.4 (± 9.8)
Al ₂ O ₃ -SiC 1.5 wt.% GO	418.9 (± 7.0)

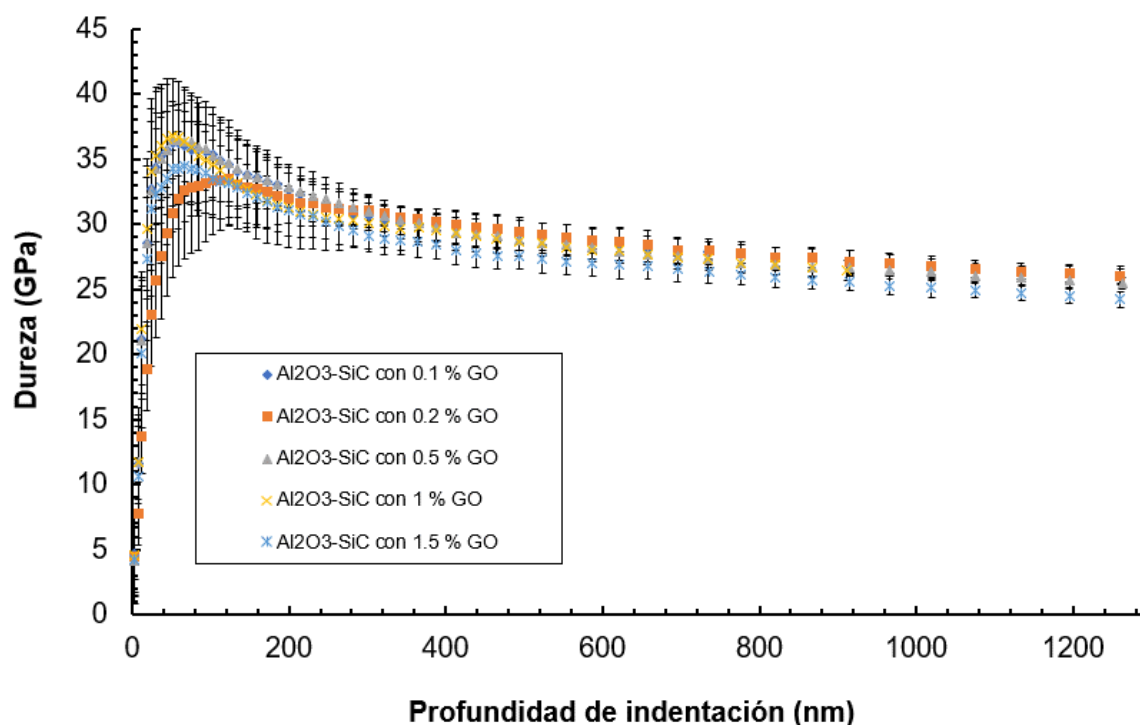


Figura 25.- Valores de dureza obtenidos del ensayo de nanoindentación.

Los valores de dureza extraídos a partir de los ensayos reflejan una influencia moderada del contenido de grafeno sobre dicha propiedad, similar a la observada sobre el módulo de elasticidad. Los valores promediados de la dureza en el rango de indentación de 200 a 800 nm se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10.- Valores medios de la dureza en el rango de indentación de 200 a 800 nm.

Muestra	Dureza (GPa)
Al ₂ O ₃ -SiCw 0.1 wt.% GO	29.8 (± 0.9)
Al ₂ O ₃ -SiC 0.2 wt.% GO	29.9 (± 0.7)
Al ₂ O ₃ -SiC 0.5 wt.% GO	29.7 (± 0.9)
Al ₂ O ₃ -SiC 1 wt.% GO	28.8 (± 1.3)
Al ₂ O ₃ -SiC 1.5 wt.% GO	28.3 (± 0.9)

Los resultados de dureza obtenidos del ensayo de nanoindentación confirman la leve disminución de la dureza con el aumento del contenido en grafeno que se vislumbraba en el ensayo de rayado. Aunque dicha disminución es de apenas un 5 % (comparando la muestra de 0.1 wt.% de grafeno con la de 1.5 wt.% de grafeno), en el apartado 3.3 se ha observado que es suficiente para afectar al comportamiento a rayado.

3.5.- Imágenes de la superficie de fractura

Tras fracturar un fragmento de las muestras, se analiza la morfología de la superficie de fractura obtenida con el FESEM. En la Figura 26 se presentan las imágenes de microscopía electrónica de barrido de las muestras con 0 %, 0.5 %, 1% y 1.5 % de grafeno, tomadas mediante la captación de electrones secundarios, y con 5000 aumentos. En las imágenes de la superficie a fractura se observa que esta sucede principalmente entre los bordes de grano de la alúmina, según las regiones cristalina. Se observan también unas cavidades hexagonales, en las cuales residían previamente a la fractura los whiskers de carburo de silicio. La existencia de estas cavidades sugiere que a menudo los whiskers son arrancados de raíz en lugar de ser quebrados, debido a la elevada resistencia mecánica que los caracteriza.

A través del estudio de las imágenes, pueden identificarse las distintas fases que conforman las muestras. En la Figura 27 se señalan los tres componentes que forman el composite: alúmina, carburo de silicio y grafeno. En las imágenes de microscopía se observa que los whiskers de carburo de silicio cuentan con sección hexagonal. Este hecho manifiesta que la composición de los mismos es principalmente SiC- α . La matriz de alúmina posee forma poliédrica, debido a la manera en la que se propaga la fractura, descrita en el párrafo anterior. El grafeno se presenta en forma de láminas ultrafinas de aspecto retorcido.

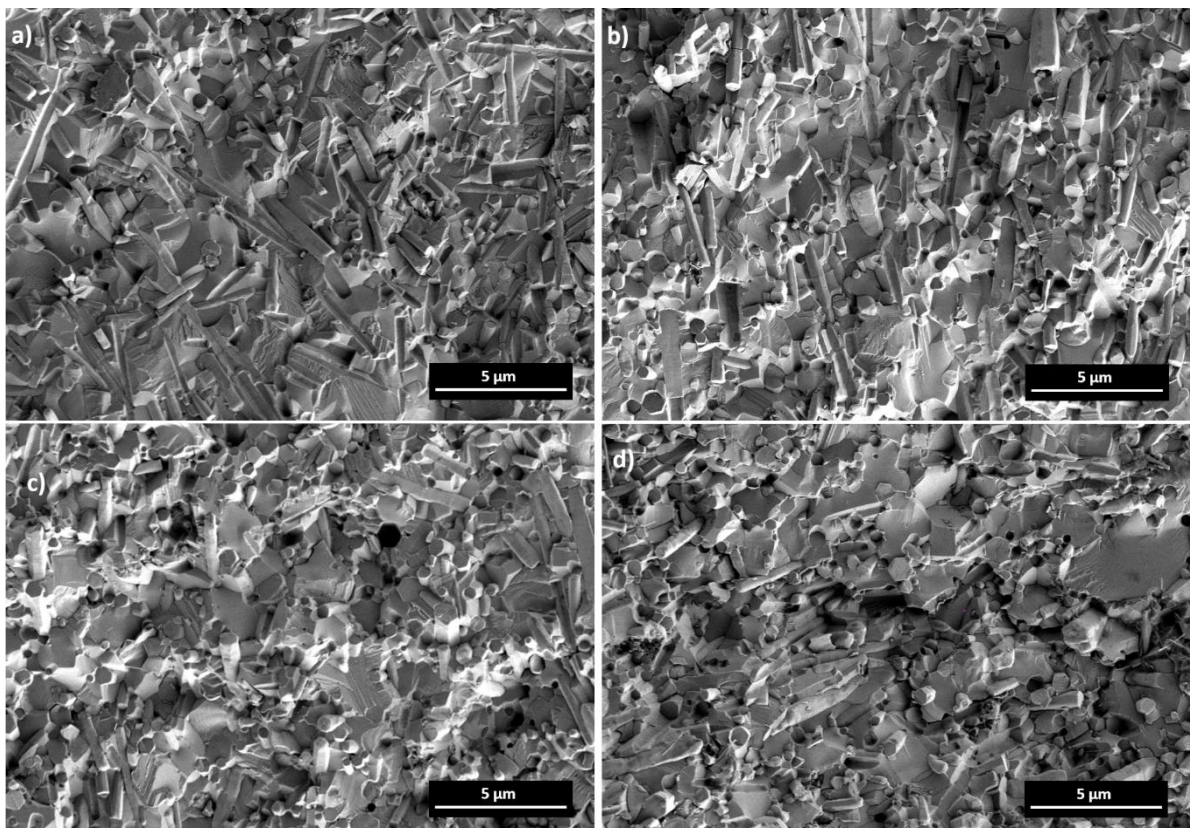


Figura 26.- Imágenes de la superficie de fractura con FESEM.

a) Al_2O_3 -SiCw. b) Al_2O_3 -SiCw con 0.5 wt.% de grafeno. c) Al_2O_3 -SiCw con 1 wt.% de grafeno. d) Al_2O_3 -SiCw con 1.5 wt.% de grafeno.

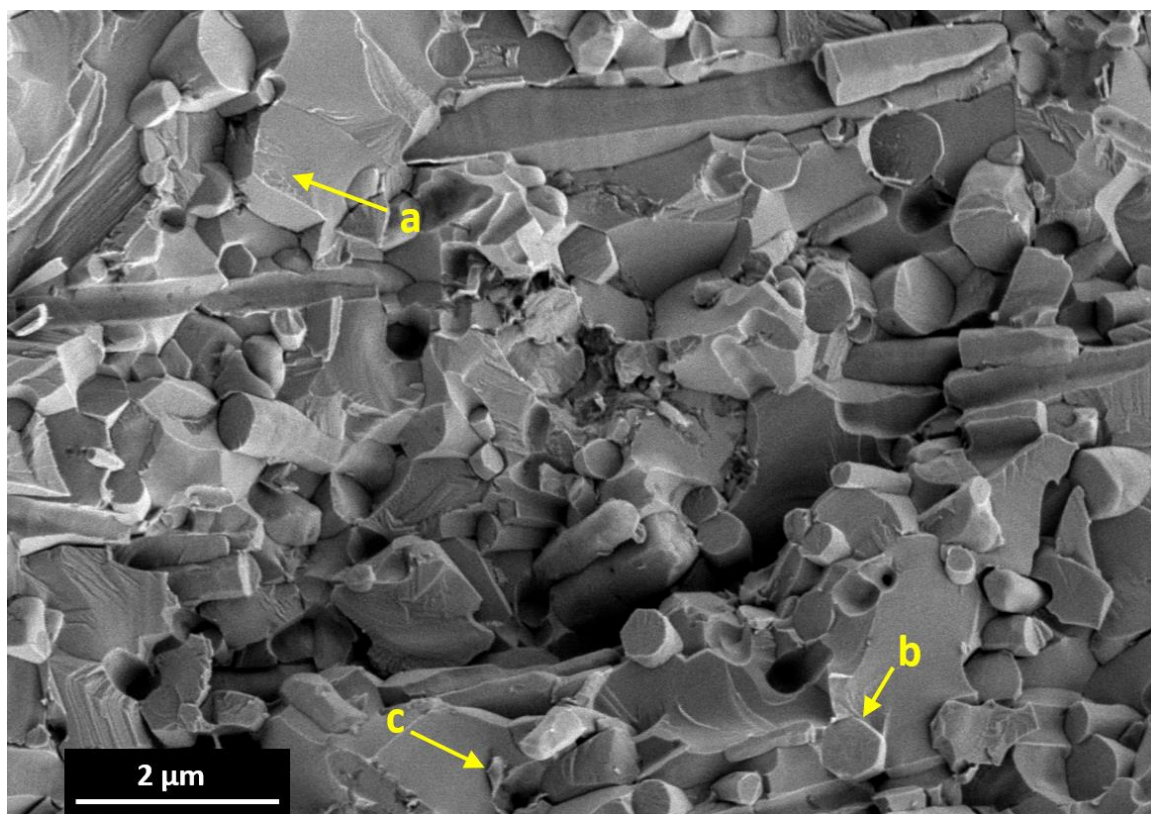


Figura 27.- Constituyentes del composite en imagen de microscopía electrónica de barrido.
a) Matriz de alúmina. b) Whisker de carburo de silicio. c) Grafeno.

3.6.- Resistividad de la muestra

Los resultados de las pruebas de los ensayos de resistividad con el método de las cuatro puntas se recogen en la Tabla 11. A su vez, la evolución de la resistividad con el contenido de grafeno se muestra en la Figura 28. La distancia entre los electrodos del voltímetro es de 6 mm.

Tabla 11.- Resultados de la medida de resistividad de la muestra para distintas cantidades de grafeno.

Muestra	Z a 1 Hz (Ω)	Fase ($^\circ$)	Espesor (mm)	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)
Al ₂ O ₃ -SiCw 0.1 wt.% GO	400.7	0.030	3.87	919.71
Al ₂ O ₃ -SiCw 0.2 wt.% GO	347.9	0	3.83	806.86
Al ₂ O ₃ -SiCw 0.5 wt.% GO	210.2	0.009	3.96	471.50
Al ₂ O ₃ -SiCw 1 wt.% GO	78.8	0.004	3.93	178.11
Al ₂ O ₃ -SiCw 1.5 wt.% GO	51.8	0.002	3.83	120.14

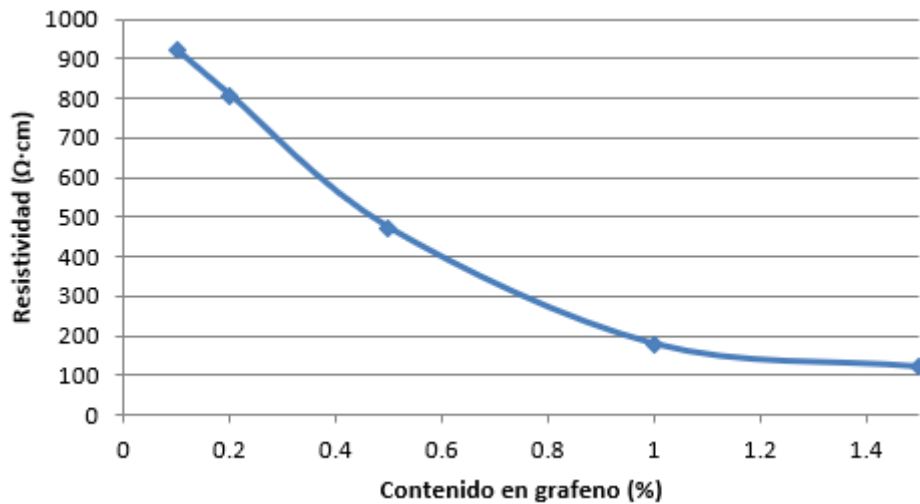


Figura 28.- Evolución de la resistividad del composite según el contenido de grafeno.

A raíz de los resultados, se observa que el contenido de grafeno reduce de manera efectiva la resistividad del compuesto. El umbral de percolación se encuentra para un contenido en grafeno de entre 0.5 wt.% y 1 wt.%. Dicho valor representa la cantidad a partir de la cual el grafeno forma una red dispersa a lo largo del material que facilita la circulación de electrones, minimizando así la naturaleza resistiva del composite original.

Observando los valores de resistividad, se tiene que añadiendo al composite un valor de entre 0.5 wt.% y 1 wt.% de grafeno, se reduce la resistividad lo suficiente para alcanzar el valor de los 300 Ω·cm que permiten el mecanizado por electroerosión. Por lo tanto, de las muestras estudiadas, son mecanizables por EDM únicamente las de 1 wt.% y 1.5 wt.% de contenido en grafeno.

Capítulo 4: Conclusiones

4.1.- Conclusiones del trabajo

En este capítulo se exponen las conclusiones extraídas de los resultados obtenidos en este trabajo. Así, se recogen a continuación los aspectos más destacados de los distintos ensayos realizados:

- Durante la sinterización por SPS, el óxido de grafeno contenido en las muestras ha experimentado una reducción a óxido de grafeno reducido. Esto queda evidenciado a través de los resultados de la espectroscopía Raman.
- Incrementar el porcentaje de grafeno en las muestras tiene como resultado una disminución en la densidad conseguida de las mismas durante el proceso de sinterizado, aunque dicha variación es moderada.
- El grafeno mejora el comportamiento del material frente al rayado, debido a que incrementa el valor de carga para el cual comienza a desconcharse la superficie del material.
- El incremento en el contenido de grafeno produce una leve reducción en el valor del módulo de elasticidad del composite.
- De manera similar, el incremento en el contenido de grafeno produce una reducción poco significativa en la dureza del composite.
- La adición de grafeno en el composite reduce de forma significativa la resistividad. Una muestra con 1 wt.% de grafeno posee una resistividad 5 veces menor que una muestra con 0.1 wt.% de grafeno.
- El umbral de percolación para el cual se produce la mayor variación de resistividad se encuentra entre el 0.5 wt.% y el 1 wt.% de grafeno. Dicho valor se corresponde con la cantidad mínima de grafeno que se requiere para formar una red conductiva a lo largo de las muestras, de manera que se facilita la circulación de electrones a través de la misma.
- A partir del 1 wt.% de grafeno, la reducción de la resistividad sucede de forma menos notable.

4.2.- Trabajos posteriores

Dado que la caracterización de las propiedades de las muestras no ha sido del todo completa, este proyecto puede servir de base para trabajos posteriores en los que se finalice el estudio de la relación entre el contenido de grafeno y las propiedades del composite. En este apartado se exponen algunos de los puntos importantes en los que se podrían basar trabajos futuros:

- **Ensayo de tribología:** el ensayo de tribología consiste en evaluar la resistencia a la fricción y desgaste de un material, utilizando distintas técnicas. Una de las formas más comunes de realizar este ensayo es utilizando el método bola en disco (en inglés, *ball-on-disk*), consistente en ejercer fuerza constante sobre una muestra en forma de disco utilizando una bola de alúmina, mientras la muestra gira a unas 100 rpm. La duración del ensayo queda definida por la distancia total rodada por la bola de alúmina, y durante ese tiempo se mide el coeficiente de fricción entre la alúmina y la muestra. Con este ensayo puede evaluarse no solo la influencia del grafeno sobre la resistencia al desgaste del material, sino también el papel del grafeno como lubricante en aplicaciones de desgaste.
- **Medida de la influencia del grafeno en la conductividad térmica de las muestras:** el ensayo podría realizarse a través de métodos estáticos, los cuales definen la conductividad del material para una temperatura concreta, con el fin de evaluar la influencia del grafeno en la conductividad térmica a una temperatura dada. No obstante, como en la aplicación de herramienta de corte se prevé que el material sufra una variación de temperatura elevada, el empleo de métodos dinámicos para conocer la evolución de la conductividad térmica de cada una de las muestras a distintas temperaturas resulta también una opción interesante. La conductividad térmica es una propiedad de gran relevancia en la aplicación de herramienta de corte, pues una mejor conductividad reduce la probabilidad de temperaturas locales extremas al facilitar la disipación del calor, lo cual evita fenómenos de deformación plástica a altas temperaturas, además de retrasar el fallo térmico del material.
- **Estudio de la relación entre el coeficiente de expansión térmica y el contenido en grafeno de las muestras:** por ejemplo mediante dilatometría. En esta técnica, se evalúan las variaciones en el volumen de las muestras al someterlas a un ciclo térmico, con el fin de obtener el coeficiente de expansión térmica a distintas temperaturas. El conocimiento del comportamiento de esta propiedad resulta de utilidad para evitar fallos por choque térmico, así como para controlar las posibles tensiones que aparezcan en la herramienta por fenómenos de expansión y contracción.
- **Comprobación de la tenacidad de las distintas muestras:** podría estudiarse si existe relación entre el contenido de grafeno y la tenacidad de las muestras, ya que durante el ensayo de rayado se observa un incremento de la deformación plástica en muestras con mayor proporción de grafeno. La tenacidad es una propiedad relevante debido a que según su valor, se podrá utilizar la herramienta de corte con mayor o menor intensidad antes de la aparición de grietas y fracturas, sometiéndolas a un mayor estrés para acelerar los procesos de corte.

En líneas generales, podría considerarse como continuación de este trabajo la evaluación de la influencia del grafeno sobre cualquier tipo de propiedad, ya sea mecánica, térmica o eléctrica. De los resultados obtenidos, se prevé que resulte de mayor interés el estudio de las relaciones con propiedades eléctricas y térmicas, pues mediante la adición de una cantidad mínima de grafeno, parece existir una gran influencia sobre las mismas.

Bibliografía

- Askeland, D. R. (1985). *La ciencia e ingeniería de los materiales*. Belmont: Iberoamérica.
- Borrel Tomás, M. A., & Salvador Moya, M. D. (2015). *Materiales de carbono del grafito al grafeno*. Barcelona: Reverté.
- Borrel Tomás, M. A., & Salvador Moya, M. D. (2018). *Materiales cerámicos avanzados: procesado y aplicaciones*. Valencia: UPV.
- Fischer-Cripps, A. C. (2004). *Nanoindentation*. New York: Springer-Verlag.
- Grigoriev, S., Peretyagin, P., Smirnov, A., Solís, W., Díaz, L., Fernández, A., & Torrecillas, R. (2017). Effect of graphene addition on the mechanical and electrical properties of Al₂O₃-SiCw ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2.
- Grzesik, W. (2016). *Advanced Machining Processes of Metallic Materials: Theory, Modelling, and Applications*. Elsevier.
- Ho, K. H., & Newman, S. T. (2003). State of the art electrical discharge machining (EDM). *International Journal of Machine Tools and Manufacture*.
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide.
- Ioffe Institute. (01 de 06 de 2022). Obtenido de <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/>
- Kudin, Ozbas, B., Schniep, H., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (2008). Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *NANOLETTERS*.
- Munro, R. G. (1997). Material Properties of a Sintered alpha-SiC. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1195-1203.
- Pomeroy, M. J. (2021). Scanning Electron Microscopy for Ceramics and Glasses. En M. J. Pomeroy, *Encyclopedia of Material: Technical Ceramics and Glasses, Volume 1* (pág. 654). Elsevir Science Publishing Co Inc.
- Rahaman, M. N. (2007). *Sintering of Ceramics*. Boca Raton: CRC Press.
- Ruys, A. (October 20, 2018). *Alumina Ceramics*. Sidney: Woodhead Publishing.
- Saurav Goel, e. a. (2020). The Critical Raw Materials in Cutting Tools for Machining Applications: A Review. *Metals - Open Acces Metallurgy Journal*, 4.
- Webster, J. G. (2003). *Electrical measurements, signal processing, and displays*. Boca Raton: CRC Press.
- Xavior, M. A. (2014). Graphene Reinforced Metal Matrix Composite (GRMMC): A Review. *Procedia Engineering*, 1035.
- Zhen Hua Ni, T. Y. (2008). Uniaxial Strain on Graphene: Raman Spectroscopy Study and Band-Gap Opening. *ACS Nano*.

Capítulo 5: Presupuesto

5.1.- Cuadros de precios

Este apartado recoge los precios unitarios de las unidades de obra, maquinaria, y servicios contratados, además de las mediciones necesarias para el cálculo del importe de cada elemento. Dichos precios conforman los costes parciales del proyecto, y la suma de los mismos constituye el presupuesto de ejecución material.

5.1.1.- Cuadro de precios de mano de obra

A continuación se recogen los precios por hora relacionados con el personal que ha intervenido en la realización del proyecto, así como la cantidad de horas invertidas en el mismo por cada uno de ellos.

Tabla 12.- Cuadro de precios de mano de obra.

Código	Descripción	Coste (€/h)	Cantidad (h)	Precio (€)
MO.1	Director de proyecto	70	50	3500
MO.2	Estudiante en prácticas	12.5	250	3125
MO.3	Técnico de laboratorio	35	30	1050
Total mano de obra				7675 €

5.1.2.- Cuadro de precios de maquinaria

En este apartado, se recoge el coste asociado al equipamiento perteneciente al departamento de materiales que ha participado durante el desarrollo del proyecto. El cálculo del importe se ha realizado teniendo en cuenta el tiempo de utilización de cada equipo así como el periodo de amortización del mismo, el cual se ha considerado de 10 años, según la ecuación siguiente:

$$Importe = \frac{\text{Precio del equipo}}{t_{\text{amortización}}} \cdot t_{\text{utilización}} \quad (5)$$

Tabla 13.- Cuadro de precios de la maquinaria utilizada.

Código	Descripción	Coste (€)	Tiempo de uso (h)	Precio (€)
M.1	Equipo de SPS HP D25/1 de FCT Systeme GmbH	800000	20	182.65
M.2	Equipo de corte Struers Setocom-15	12700	4	0.58
M.3	Equipo de embutición Struers LaboPress-3	54000	5	3.08
M.4	Equipo de pulido Struers LaboPol-5	3800	4	0.17
M.5	Hornillo eléctrico con agitador magnético F60 de FALC instruments	240	7	0.02
M.6	Estufa de secado DigitHeat-TFT	1447	24	0.40
M.7	Báscula analítica Kern 770 y montaje medidas sumergidas	1320	2	0.03
M.8	Nanoindentador G200 de KeySight Technologies	90000	12.5	12.84
Total Maquinaria				199.77 €

5.1.3.- Cuadro de precios de servicios técnicos contratados

Se incluyen en este apartado aquellos servicios técnicos especializados que han sido contratados para la realización de ciertos ensayos, debido a la necesidad de personal formado en su uso, o a la no disponibilidad del equipo en las instalaciones del departamento. El importe de estos servicios se calcula en función de las horas contratadas.

Tabla 14.- Cuadro de precios de servicios técnicos contratados.

Código	Descripción	Coste (€/h)	Tiempo de uso (h)	Precio (€)
Servicio de microscopía				
S.1	electrónica de barrido de emisión de campo.	25	3	75
S.2	Servicio de espectrografía Raman.	25	2	50
S.3	Servicio de evaluación de la resistencia a rayado.	23	4	92
S.4	Servicio de medición de la resistividad.	20	1.5	30
Total Servicios Técnicos Contratados				247 €

5.2.- Presupuesto de Ejecución Material (PEM)

El Presupuesto de Ejecución Material se corresponde con el sumatorio de los costes parciales definidos anteriormente: mano de obra, maquinaria, y servicios técnicos contratados.

Tabla 15.- Presupuesto de Ejecución Material.

Código	Descripción	Importe (€)
MO	Presupuesto parcial de mano de obra	7675
M	Presupuesto parcial de costes de maquinaria	99.32
S	Presupuesto parcial de contratación de servicios técnicos	247
Presupuesto de Ejecución Material		8121.77 €

El Presupuesto de Ejecución Material asciende a **OCHO MIL CIENTO VEINTIÚN EUROS CON SETENTA Y SIETE CÉNTIMOS (8121.77 €)**.

5.3.- Presupuesto de Ejecución por Contrata (PEC)

El Presupuesto de Ejecución por Contrata consiste en la suma del Presupuesto de Ejecución Material, los gastos generales, y el beneficio industrial. Dada la naturaleza académica del proyecto, se prescinde de la parte del beneficio industrial, y se establecen unos gastos generales del 15 % del PEM para el mantenimiento de las instalaciones del departamento, personal administrativo, etc.

Tabla 16.- Presupuesto de Ejecución por Contrata.

Descripción	Importe (€)
Presupuesto de Ejecución Material	8121.77
Gastos Generales (15 %)	1218.27
Presupuesto de Ejecución por Contrata	9340.04 €

El Presupuesto de Ejecución por Contrata del proyecto asciende a **NUEVE MIL TRESCIENTOS CUARENTA EUROS CON CUATRO CÉNTIMOS (9340.04 €)**.

5.4.- Presupuesto Base de Licitación

El Presupuesto Base de Licitación se forma al añadir el Impuesto al Valor Añadido al Presupuesto de Ejecución por contrata. El IVA correspondiente a las actividades de investigación y desarrollo experimental en ciencias naturales y técnicas es del 21%.

Tabla 17.- Presupuesto Base de Licitación del proyecto.

Descripción	Importe (€)
Presupuesto de Ejecución por Contrata	9340.04
IVA (21 %)	1961.41
Presupuesto Base de Licitación	11301.44 €

De esta forma, el coste total del proyecto, es decir, el Presupuesto Base de Licitación, asciende a la cuantía de **ONCE MIL TRESCIENTOS UN EUROS CON CUARENTA Y CUATRO CÉNTIMOS (11301.44 €)**.

