Síntesis de nanocomposites NTC-13%ZrO₂ – (87-x)Al₂O₃-xFe

F. LEGORRETA GARCÍA¹, L. E. HERNÁNDEZ CRUZ¹, M. VILLANUEVA-IBÁÑEZ² Y M. A. FLORES-GONZÁLEZ²

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo,
Carretera Pachuca – Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hgo., México, C.P. 42184. MÉXICO

²Laboratorio de Nanotecnología y Bio-electromagnetismo Aplicado LaNBA, Universidad Politécnica de Pachuca,
Carretera Pachuca – Cd. Sahagún Km. 20, Rancho Luna, Ex-Hacienda de Sta. Bárbara, Zempoala Hgo., C.P. 43830. MÉXICO

Mediante una síntesis por combustión ureica-nitratos, calcinación y la aplicación de un tratamiento de deposición química catalítica de vapor (CCVD) en una atmósfera H₂-CH₄, se obtuvieron polvos nanocomposites: nanotubos de carbono (NTC) en una matriz cerámica -Fe, NTC-13 %ZrO₂ – (87-x)Al₂O₃-xFe, (x = 1.9, 4.6 y 6.4 %). El efecto de la adición de iones Fe sobre la matriz cerámica es estudiado y presentado. El polvo cerámico obtenido es calcinado a 1200 °C durante 2 h para modificar las fases presentes del composite. Posteriormente es sometido a una atmósfera reductora H₂-CH₄ a 1000 °C con la finalidad de promover la formación de NTC *in situ* en la matriz. Tanto el composite obtenido, como el material nanocomposite fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido de alta resolución (MEB). También se determinó el contenido de carbono y la superficie específica. Se observó que la calidad y cantidad de NTC presentes en los polvos nanocomposites están relacionadas con la concentración de Fe, el cual modifica significativamente el contenido de carbono y la superficie específica de los polvos nanocomposites.

Palabras clave: Nanotubos de Carbono, Nanocomposites, Zirconia - Alumina.

Synthesis of nanocomposites NTC-13 %ZrO₂ – (87-x)Al₂O₃-xFe

Carbon nanotubes (CNT) in a ceramic matrix – Fe, NTC-13%ZrO₂ – (87-x)Al₂O₃-xFe, (x = 1.9, 4.6 y 6.4%), were obtained using a combustion synthesis urea-nitrate, calcination treatment and chemical vapor deposition (CCVD) in H₂-CH₄ atmosphere. The effect of the addition of Fe ions on the ceramic matrix was studied and presented. The ceramic powder obtained was calcined at 1200 °C for 2 h to modify the phases present in the solid solution. Subsequently it was introduced in a H₂-CH₄ reducing atmosphere at 1000 °C in order to promote the formation of CNT in the matrix. Both, the solid solution obtained and the composite materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) and high resolution scanning electron microscopy (HRSEM). Carbon content and specific surface also were determined. The quality and quantity of CNT present in the nanocomposite powder were related to the concentration of Fe, which significantly modifies their carbon content and specific surface.

Key words: Carbon nanotubes, nanocomposites, Zirconia - Alumina.

1. INTRODUCCIÓN

Las necesidades tecnológicas actuales reclaman la fabricación de materiales cuyas propiedades mecánicas sean elevadas, debido a que sus aplicaciones resultan cada vez más diversas. Las propiedades de las cerámicas avanzadas son particularmente atractivas debido a sus aplicaciones estructurales tales como la aeronáutica, biomedicina y aeroespacial, especialmente cuando las condiciones ambientales y de desgaste son particularmente severas.

Como es bien conocido, el problema de la fragilidad de los materiales cerámicos se puede superar fabricando materiales compuestos reforzados con fibras, nanotubos de carbono, partículas metálicas, o bien adicionando óxidos como la zirconia. Particularmente los composites de cerámica elaborados de alúmina – zirconia son de gran interés tecnológico debido a sus propiedades mecánicas. Por un lado, la alúmina alfa, posee una elevada dureza, así como buena resistencia mecánica; sin

embargo presenta baja tenacidad, mientras que la zirconia tetragonal tiene una alta resistencia mecánica, alta tenacidad y una dureza más baja. En este contexto, se ha publicado un importante número de publicaciones con respecto a la síntesis del composite ZrO₂-Al₂O₃, en diferentes proporciones. Los métodos más utilizados son: reacción en estado sólido, mecanosíntesis, combustión y coprecipitación (1-22). Varios autores han utilizado como precursores a los óxidos metálicos correspondientes en tamaños micrométricos, posteriormente los someten a un tiempo de molienda que oscila entre 8 y 24 h empleando bolas de alúmina como medios de molienda (1-14). Pocos son los trabajos que han aplicado los métodos de coprecipitación y combustión (15, 16); sin embargo, ambos métodos de síntesis requieren de un tratamiento térmico a temperaturas superiores o iguales a 1100 °C a fin de obtener las fases alfa-alúmina y zirconia tetragonal, existiendo diferencia

entre ellos, ya que para la coprecipitación se requiere de varias horas mientras que para el método de combustión, algunos minutos son suficientes. El método de combustión es rápido, económico y puede ser utilizado para elaborar diversos tipos de polvos cerámicos, (17-26). En dos trabajos de diferentes autores, se ha publicado haber obtenido el composite alúmina-zirconia por este método, empleando urea como combustible y con un tiempo de reacción inferior a 5 minutos. Los autores demostraron haber obtenido las fases ZrO₂-Al₂O₃ deseadas, homogéneas y sin la necesidad de aplicar un tratamiento térmico (17, 18). Sin embargo, no se pone en evidencia si la fase alfa alúmina obtenida es única o también se presenta la fase gamma alúmina.

La mezcla Al₂O₃-ZrO₂ ofrece la posibilidad de combinar una elevada resistencia mecánica y tenacidad lo que le confiere ser un material compuesto prometedor. Lo anterior, ha interesado a investigadores como Zhu *et al.* (27), quienes calcinaron una suspensión de 1.5 % en masa de NTC obtenidos por deposición química catalítica de vapor (CCVD) con ZrCl₄ para posteriormente mezclarlo con polvos comerciales de alúmina a diferentes concentraciones (0-0.35 % masa). Otros trabajos fueron publicados, en los cuales obtuvieron polvos nanocompositos adicionando 0.005 a 0.01 % masa de NTC, en 13 % ZrO₂-Y₂O₃ / 87 % Al₂O₃, mezclando los óxidos y los NTC aplicando una agitación magnética en etanol hasta la evaporación total (28-31).

Recientemente Beitollahi *et al.* publicaron la síntesis de NTC-(Al_{2-x}Fe_xO₃) / ZrO₂ (donde x = 0.017, 0.034 y 0.17 y la cantidad de zirconia fue de 0.15 % en masa). El composite fue obtenido por el método de combustión utilizando urea como combustible. Un análisis cristalográfico reveló la presencia de alúmina gamma, de tal forma que los polvos fueron sometidos a un tratamiento térmico a 1150 °C durante dos horas, eliminando la presencia de alúmina gamma. Para obtener *in situ* los NTC en la matriz cerámica, los polvos fueron expuestos a una atmósfera reductora de H₂ y CH₄ a una temperatura de 1000 °C (26). En algunos trabajos se ha publicado que la γ -Al₂O₃ no favorece la obtención de nanotubos de carbono de buena calidad, presentándose en su lugar una importante cantidad de formas de carbono (32, 33).

La síntesis de NTC por el método CCVD empleado, se basa en el principio del mecanismo de yarmulke propuesto por Dai *et al.* (34). Este mecanismo supone que bajo una atmósfera reductora H₂ – CH₄, se presenta la reducción de los iones Fe³⁺ y Fe²⁺, promoviendo la generación de nanopartículas metálicas de Fe⁰. Estas nanopartículas, actúan como catalizadores, permitiendo la formación de NTC. Éste método ha sido ampliamente empleado para sintetizar diversos nanocompositos NTC-óxido-metal; en efecto compositos NTC de doble pared - Mg_{0.99}(Mo_{0.25}Co_{0.75})_{0.01}O, han sido sintetizados, logrando controlar el contenido de carbono, mediante la modificación de la temperatura y porcentaje molar de CH₄ durante la síntesis (22, 35). Es de gran interés sintetizar NTC en una matriz cerámica puesto que se ha puesto en evidencia el reforzamiento que los NTC confieren al nanocomposite después de haber sido densificado con cerámicos, polímeros o metales (22, 36).

Derivado de lo anterior, en este trabajo se elaboran polvos cerámicos zirconia – alúmina- Fe por el método de combustión, el polvo obtenido se calcina y posteriormente se sintetizan nanotubos de carbono *in situ* por el método CCVD, en una atmósfera controlada de H₂-CH₄ a 1000 °C.

Se estudia el efecto del contenido de Fe en la superficie específica tanto en la solución sólida como en el composite

13 %ZrO₂ – (87 %-x)Al₂O₃-xFe, así como la cantidad y calidad de los NTC formados.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis

Los polvos de NTC-ZrO₂-Al₂O₃-Fe fueron preparados por la ruta de combustión utilizando urea como combustible. Las cantidades apropiadas de Al (NO₃)₃·9H₂O (Aldrich, 99.8 %), nitrato de zirconil pentahidratado (ZrO(NO₃)₂·5H₂O), (Merck, 99.8 %), Fe(NO₃)₃·9H₂O (Merck, 99.8 %), urea (CO(NH₂)₂) (Aldrich, 99.8 %), fueron disueltos en un cristallizador produciendo una solución acuosa translúcida. La solución se introdujo en una mufla precalentada y con la puerta abierta a una temperatura de 550 °C, durante 40 min. Los polvos cerámicos obtenidos fueron calcinados a 1200 °C durante 2 h para modificar las fases presentes. Posteriormente, se prepararon 5 g del composite calcinado NTC-13 %ZrO₂ – (87-x)Al₂O₃-xFe, (x = 1.9, 4.6 y 6.4 %) para posteriormente someterlos a un tratamiento CCVD en atmósfera H₂-CH₄ (1000 °C – 20 mol. % CH₄) con un flujo de 15 L min⁻¹, con el fin de producir los polvos nanocompositos. El flujo de gas se secó haciéndolo pasar por P₂O₅ en polvo. Las rampas de calentamiento y de enfriamiento fueron igualmente programadas a 5 °C min⁻¹, sin tiempo de permanencia a la máxima temperatura.

2.2. Técnicas de caracterización

El contenido de carbono en los polvos fue determinado por combustión flash con una precisión de ± 2 %. El área específica fue determinada por el método BET utilizando N₂ a la temperatura de N₂ líquido (Micrometrics FlowSorb II 2300). La reproducibilidad de los resultados fue de ± 3 %. El estudio cristalográfico fue realizado con un difractómetro de rayos X marca Bruker D4, Endeavor utilizando radiación Cu K α . Los polvos fueron observados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con un microscopio marca JEOL JSM 6700F.

3. RESULTADOS

3.1. Composite

Los análisis de los diagramas de difracción de rayos X se muestran en la figura 1. Todos los difractogramas revelan claramente las señales de t-ZrO₂ y α -Al₂O₃; ambas fases están completamente estabilizadas. Para obtener la α -Al₂O₃ fue necesario un tratamiento térmico a 1200 °C bajo una atmósfera oxidante. Además que la α -Al₂O₃ es más propicia que la fase γ -Al₂O₃ para la síntesis de nanotubos de carbono (32, 33). Es posible distinguir en los picos (101) y (110) de las fases α -Al₂O₃ un ligero desplazamiento hacia los valores más altos de 2 θ , al incrementar el contenido de Fe, lo que revela una distancia inter reticular ligeramente superior, debido probablemente a la presencia del ion Fe. Este efecto no es tan apreciable para el pico de la t-ZrO₂. En efecto, trabajos anteriores, se ha puesto en evidencia que es posible estabilizar a la solución sólida t-Zr_{1-x}Me_xO₂ (Me=Fe, Co) con la incorporación de iones metálicos tales como el Fe o el Co, por el método de combustión urea nitrato (23,24).

Figura 1. Diagramas de difracción de rayos X de la solución sólida obtenido tras la calcinación a 1200°C durante 2 h, a diferentes contenidos de Fe. Los símbolos t y α , hacen referencia a las fases t-ZrO₂ y α -Al₂O₃, respectivamente.

Por otro lado, no se detecta ninguna de las fases de óxido de hierro, por lo que se pudiera considerar que la mayor parte de ese ion está dentro de la red cristalina tanto de la zirconia como de la alúmina. Sin embargo, no se descarta la posibilidad de la presencia de hematita en muy bajas concentraciones, que pudo no haber sido detectada con ésta técnica.

El ancho de las señales de difracción para la zirconia, presentan un ligero incremento cuando la concentración de Fe aumenta, simultáneamente se observa claramente una disminución progresiva del plano (110) de la Zirconia tetragonal, indicando un incremento del cristal. En el caso de las señales de la fase α -Al₂O₃, el ancho disminuye ligeramente, lo que pone en evidencia que la presencia del ion Fe puede provocar un incremento del tamaño de cristal de la fase mayoritaria. Este hecho puede estar asociado con los valores obtenidos de superficie específica de la solución sólida calcinada, los cuales para 13 %ZrO₂ - (87-x)Al₂O₃-xFe, (x = 1.9, 4.6 y 6.4 % mol), son de 2.36, 1.54 y 0.58 m².g⁻¹, respectivamente.

Imágenes típicas de MEB de baja magnificación de los polvos cerámicos tras la calcinación se muestran en la figura 2. Los polvos se componen de partículas de gran tamaño con una superficie heterogénea, así como granos micro y submicrométricos. Se observan pequeñas partículas de zirconia de color claro uniformemente distribuidas, cuyos tamaños oscilan entre 50 y 350 nm. Las imágenes son similares a las publicadas por Kim *et al.* (18), quienes sintetizaron xZrO₂(100-x)Al₂O₃ x=5, 20 y 40 % en masa, por el método de combustión.

La superficie de las partículas en ambas imágenes de la figura 2, presentan poros, lo que refleja el escape de los gases durante la combustión. Nótese como ésta característica permanece aún después de la calcinación.

3.2. Polvos nanocomposites

Los diagramas de difracción de rayos X de los polvos nanocomposites no presentan ningún cambio significativo con respecto a aquellos del composite calcinado, por lo que no son mostrados.

Figura 2. Microfotografías (MEB) de los polvos nanocomposites preparados por combustión ureica tras la calcinación a 1200 °C durante 2 h.

El área específica BET de los nanocomposites, así como el porcentaje de carbono en masa, se muestran en la tabla 1. No obstante después de la reducción en atmósfera H₂-CH₄ a una temperatura de 1000 °C, se exhibe un incremento de la superficie específica, lo que podría ser explicado por un aumento de la cantidad de carbono que también incrementa. Este hecho puede ser corroborado en el estudio de observaciones de MEB, en el que se observa claramente la presencia de una mayor cantidad y calidad de los nanotubos de carbono a un mayor contenido de Fe en el composite. En efecto; trabajos anteriores han demostrado que los NTC sintetizados por éste método, contribuyen considerablemente al incremento de la superficie específica (21-25, 32-35).

TABLA 1. SUPERFICIE ESPECÍFICA DE LAS SOLUCIONES SÓLIDAS DESPUÉS DE CALCINACIÓN Y REDUCCIÓN, ASÍ COMO EL PORCENTAJE EN MASA DE CARBONO.

Contenido de Fe, x (%mol)	Superficie específica de los nanocomposites (m ² .g ⁻¹)	Contenido de carbono (% masa)
1.9	1.53	0.32
4.6	1.75	0.68
6.4	1.88	1.17

En la figura 3 a) y b) se muestran las imágenes del nanocomposite 13 %ZrO₂-85.1 %Al₂O₃-1.9 %Fe, en las cuales

Figura 3. Microfotografías (MEB) de los polvos nanocomposites preparados por combustión ureica, y sometidos en una atmósfera reductora H₂-CH₄. a) y b) 1.9 % mol. Fe; c) y d) 4.6 % mol. Fe; e) y f) 6.4 % mol. Fe.

se observan algunos nanotubos de carbono, rectos y cortos de alrededor de una centena de micrómetros; sin embargo, no se observa una homogeneidad en cuanto a la distribución de los NTC en toda la superficie de la partícula. En la figura 3c) y d) se presentan las imágenes del nanocomposite 13 %ZrO₂-82.4 %Al₂O₃-4.6 %Fe, observándose NTC más largos; sin embargo también se exhiben una gran cantidad de formas de carbono indeseables. Finalmente, en las figuras e) y f) se muestran las imágenes del nanocomposite 13 %ZrO₂-80.6 %Al₂O₃-6.4 %Fe, en donde se revela una mejor calidad de los NTC, poseyendo varios micrómetros de longitud, con una mayor homogeneidad en toda la superficie de la partícula y con una insignificante presencia de formas de carbono no deseables.

El ión Fe incorporado en ambas fases (t-ZrO₂ y α -Al₂O₃) que durante la reducción se producen partículas catalíticas de Fe⁰ las cuales dependiendo de su tamaño son responsables de la formación ya sea de los NTC o bien de las nanofibras de

carbono (NFC). En efecto, un estudio muestra que durante el calentamiento a 700 °C, los iones metálicos incorporados a la zirconia, por el método de combustión y su posterior reducción en una atmósfera de H₂, migran a la superficie de la matriz formando nanopartículas α -Fe con tamaños superiores a los 10 nm, lo que pudiera formar las NFC; sin embargo a una temperatura de 1000 °C aparece una segunda población de nanopartículas cuyo tamaño es inferior a los 5 nm, lo que pudiera originar los NTC (34). Este mismo comportamiento se observó tras la reducción de la solución sólida Zr_{0.9}Co_{0.1}O_{1.9} en una atmósfera H₂-CH₄ a 1000 °C; produciendo NFC y NTC de una y dos paredes (24). No obstante, la síntesis de la α -Al₂O₃ con incorporación de iones Fe y su posterior reducción en una atmósfera H₂-CH₄, producen únicamente NTC (25, 32). Lo anterior pone en evidencia que el composite 13 %ZrO₂-80.6 %Al₂O₃-6.4 %Fe, posee la cantidad Fe más adecuada para la formación de NTC, bajo las condiciones de síntesis estudiadas.

4. CONCLUSIÓN

Fue posible obtener polvos nanocomposites NTC-ZrO₂-Al₂O₃-Fe, mediante una síntesis por combustión ureica-nitratos y estudiar el efecto de la adición de Fe = 1.9, 4.6 y 6.4 % mol sobre la matriz. Tras la calcinación del material se observó por DRX un composite únicamente con las fases α -Al₂O₃ y t-ZrO₂. Después de la reducción del composite en atmósfera H₂-CH₄ a 1000 °C a los diferentes contenidos de Fe estudiados se exhibe un aumento de la superficie específica al incrementar el contenido de Fe, lo que se explica por un aumento de la cantidad de carbono, lo cual fue corroborado por el estudio de MEB. Se atribuye la producción tanto de NFC como de NTC al Fe contenido en el nanocomposite t-ZrO₂-Fe y únicamente la formación de NTC al nanocomposite α -Al₂O₃-Fe. La calidad y cantidad de NTC presentes en los materiales nanocomposites mejora significativamente para el composite 13 %ZrO₂-80.6 %Al₂O₃-6.4 %Fe.

BIBLIOGRAFÍA

- Wang, X. L.; Fernandez-Baca, J. A.; Hubbard, C.R.; Alexander, K. B. (1995): Transformation behavior in Al₂O₃-ZrO₂ ceramic composites, *Phys. B.*, 213 & 214: 824-826.
- Laurent, Ch.; Rousset, A.; Bonnefond, P.; Oquabb, D. and Lavelle, B. (1996): Mechanical properties of alumina-metal-zirconia nano-micro hybrid composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16: 937-943.
- Zhe, X.; Hendry, A. (1998): In situ synthesis of hard and conductive ceramic composites from Al and ZrO₂ mixtures by reaction hot-pressing, *J. Mat. Sci. Lett.*, 17: 687-689.
- Casellas, D.; Rafols, I.; Llanes, L.; Anglada, M. (1999): Fracture toughness of zirconia-alumina composites, *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.*, 17: 11-20.
- Fortulan, C. A.; Souza, D. P. F. de (1999): Microstructural evolution of the Al₂O₃-ZrO₂ composite and its correlation with electrical conductivity, *Mat. Res.*, 2, 3: 205-210.
- Lee, D. Y.; Kim, D.-J.; Song, Y.-S. (2000): Chromaticity, hydrothermal stability, and mechanical properties of t-ZrO₂/Al₂O₃ composites doped with yttrium, niobium, and ferric oxides, *Mat. Sci. and Eng. A.*, 289: 1-7.
- Jeretsov, D. A.; Mikhailov, G. G.; Sverdina, S. V. (2000): Phase diagram of the system: Al₂O₃-ZrO₂, *Ceram. Int.*, 26: 821-823.
- Chuanzhen, H.; Wang, J.; Jing, S.; Lin, H.; Bin, Z.; Bin, F.; Zhaoqian, L.; Xing, A. (2002): Study on the wear resistance of ZrO₂/Al₂O₃ ceramic scissors for spinning and weaving, *J. Mat. Eng. Perf.*, 11: 610-613.
- Tuan, W. H.; Chen, R. Z.; Wang, T. C.; Cheng, C. H.; Kuo, P. S. (2002): Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22: 2827-2833.
- Bartolomé, J. F.; Pecharrmán, C.; Moya, J. S.; Martín, A.; Pastor, J.Y.; Llorca, J. (2006): Percolative mechanism of sliding wear in alumina/zirconia composites, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26, 13: 2619-2625.
- Cesari, F.; Esposito, L.; Furguele, F.M.; Maletta, C.; Tucci, A. (2006): Fracture toughness of alumina-zirconia composites, *Ceram. Int.*, 32: 249-255.
- Salzar, A.; Pastor, J.Y.; Llorca, J.; Peña, J.I.; De Francisco, I.; Olliet, P.B. (2005): Propiedades mecánicas de cerámicos eutécticos Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) y Al₂O₃-YAG procesados por solidificación direccional, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 44: 193-198.
- Diez, J. C.; Madre, M. A.; Sotelo, A.; Peña, J. I. (2007): Study of directionally solidified eutectic Al₂O₃-ZrO₂(3 %Y₂O₃) doped with TiO₂, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 46, 3: 119-122.
- Esther, F. J.; Sola, D.; Peña, J. I. (2008): Efectos térmicos inducidos durante el crecimiento del compuesto eutéctico Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) por fusión zonal con láser, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 47, 6: 352-357.
- Zhang, Y.; Chen, J.; Hu, L.; Liu, W. (2006): Pressureless-sintering behavior of nanocrystalline ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ system, *Mat. Lett.*, 60: 2302-2305.
- Kwang-Lung, L.; Tai-Horng, L. (1989): Coprecipitated zirconia-alumina powders, *Engineering*, A, 111: 211-216.
- Kingsley, J. J.; Patil, K.C. (1990): Self-propagating combustion synthesis of t-ZrO₂/Al₂O₃ powders, *Ceram. Powd. Sci.*, III: 217-224.
- Kim, W. J.; Park, J. Y.; Oh, S. J.; Kim, Y. S.; Kuk, I. H. (1997): Microstructure of Al₂O₃-ZrO₂ nanocomposites prepared by combustion process, *J. Mat. Sci. Lett.*, 16: 719-721.
- Biamino, S.; Fino, P.; Pavese, M.; Badini, C. (2006): Alumina-zirconia-yttria nanocomposites prepared by solution combustion synthesis, *Ceram. Int.*, 32: 509-513.
- Bhaduri, S.; Bhaduri, S. B. (1997): Enhanced low temperature toughness of Al₂O₃-ZrO₂ Nano/Nanocomposites, *Nanostruct. Mat.*, 8, 6: 755-763.
- Legorreta-García, F.; Estournes, C.; Peigney, A.; Weibel, A.; Flahaut, E.; Laurent, Ch. (2009): Spark-plasma-sintering of double-walled carbon nanotube-magnesia nanocomposites, *Scripta Materialia*, 60: 741-744.
- Peigney, A.; Legorreta-García, F.; Estournes, C.; Weibel, A.; Laurent, Ch. (2010): Toughening and hardening in double-walled carbon nanotube/nanostructured magnesia composites, *Carbon*, 48, 4: 1952-1960.
- Resende, V.G. de; García, F.L.; Peigney, A.; Grave, E. de; Laurent, Ch. (2009): Synthesis of Fe-ZrO₂ nanocomposite powders by reduction in H₂ of a nanocrystalline (Zr, Fe)O₂ solid solution, *J. All. Comp.*, 471: 204-210.
- Legorreta-García, F.; Peigney, A.; Laurent, Ch. (2008): Tetragonal-(Zr,Co)O₂ solid solution: Combustion synthesis, thermal stability in air and reduction in H₂, H₂-CH₄ and H₂-C₂H₄ atmospheres, *Mat. Res. Bul.*, 43, 11: 3088-3099.
- Resende, V. G. de; Grave, E. de; Cordier, A.; Weibel, A.; Peigney, A.; Laurent, Ch. (2008): Catalytic chemical vapor deposition synthesis of single and double-walled carbon nanotubes from a-(Al_{1-x}Fe_x)₂O₃ powders and self-supported foams, *Carbon*, 47, 2: 482-492.
- Beitollahi, A.; Pilehvari, Sh.; Faghihi Sani, M. A.; Moradi, H.; Akbarnejad, M. (2012): In situ growth of carbon nanotubes in alumina-zirconia nanocomposite matrix prepared by solution combustion method, *Ceram. Int.*, 38, 4: 3273-3280.
- Zhu, Y. F.; Shi, L.; Liang, J.; Hui, D.; Lau, K. (2008): Synthesis of zirconia nanoparticles on carbon nanotubes and their potential for enhancing the fracture toughness of alumina ceramics, *Composites Part. B*, 39: 1136-1141.
- Echeberria, J.; Ollo, J.; Bocanegra-Bernal, M. H.; Garcia-Reyes, A.; Domínguez-Rios, C. Aguilar-Elguezabal, A.; Reyes-Rojas, A. (2010): Sinter and hot isostatic pressing (HIP) of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) reinforced ZTA nanocomposite: Microstructure and fracture toughness, *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.*, 28: 399-406.
- Echeberria, J.; Rodríguez, N.; Vleugels, J.; Vanmeensel, K.; Reyes-Rojas, A.; Garcia-Reyes, A.; Domínguez-Rios, C.; Aguilar-Elguezabal, A.; Bocanegra-Bernal, M. H. (2012): Hard and tough carbon nanotube-reinforced zirconia-toughened alumina composites prepared by spark plasma sintering, *Carbon* 50: 706-717.
- Bocanegra-Bernal, M. H.; Reyes-Rojas, A.; Aguilar-Elguezabal, A.; Torres-Moye, E.; Echeberria, J. (2012): X-ray diffraction evidence of a phase transformation in zirconia by the presence of graphite and carbon nanotubes in zirconia toughened alumina composites, *Int. J. Refract. Met. Hard Mat.*, 35: 315-318.
- Bocanegra-Bernal, M.H.; Echeberria, J.; Ollo, J.; Garcia-Reyes, A.; Domínguez-Rios, C.; Reyes-Rojas, A.; Aguilar-Elguezabal, A. (2011): A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites, *Carbon* 49: 1599-1607.
- Laurent, Ch.; Peigney, A.; Rousset, A.; (1998): Synthesis of carbon nanotube-Fe-Al₂O₃ nanocomposite powders by selective reduction of different Al_{1.8}Fe_{0.2}O₃ solid solutions, *J. Mater. Chem.*, 8: 1263-72.
- Çelik, Y.; Suvact, E.; Flahaut, E.; Weibel, A.; Peigney, A. (2010): Application of homogeneously precipitated nanosized Fe-doped alumina powders to carbon nanotube growth, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 11: 3732-3739.
- Dai, H.; Rinzler, A. G.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D. T.; Smalley, R. E. (1996): Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide, *Chem. Phys. Lett.*, 260: 471-475.
- Peigney, A.; Laurent, Ch.; Flahaut, E.; Bacs, R. R.; Rousset, A. (2001): Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*, 39, 4: 507-514.
- Guiderdoni, Ch.; Estournes, C.; Peigney, A.; Weibel, A.; Turq, V.; Laurent, Ch. (2011): The preparation of double-walled carbon nanotube/Cu composites by spark plasma sintering, and their hardness and friction properties, *Carbon*, 49, 13: 4535-4543.

Recibido: 10/12/2012

Recibida versión corregida: 16/01/2014

Aceptado: 21/01/2014