Resistencia al desgaste de recubrimientos sol-gel de SiO_2 y SiO_2 - ZrO_2 sobre materiales vitrocerámicos obtenidos por sinterización

V. O. SOARES^{1*}, PAULO SOARES², O. PEITL¹, E. D. ZANOTTO¹, A. DURÁN³, Y. CASTRO³

¹Vitreous Materials Laboratory, Department of Materials Engineering, Federal University of São Carlos, São Carlos 13565-905, SP - Brazil.

²Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 80215-901, Curitiba, PR - Brasil

³Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Campus de Cantoblanco, 28049 Madrid, España

Corresponding author: castro@icv.csic.es

El proceso sol-gel es un método interesante para la producción de recubrimientos vítreos sobre sustratos vitrocerámicos con el fin de mejorar su resistencia al rayado y al desgaste, y proporcionando además un aspecto homogéneo, vidriado y brillante que evite los costosos tratamientos finales de pulido. Este trabajo describe la preparación de recubrimientos de sílice y sílice / circonita por el método sol-gel sobre sustratos vitrocerámicos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) producidos por sinterización. Los recubrimientos se depositaron por la técnica de inmersión y se caracterizaron mediante microscopía óptica de luz reflejada y elipsometría espectral. Por otro lado, se determinó la dureza y el módulo de elasticidad, además del coeficiente de fricción, la resistencia al desgaste y al rayado de los recubrimientos. Estos resultados se compararon con las propiedades del sustrato sin recubrir. Las capas depositadas confieren al sustrato un aspecto homogéneo, vidriado y brillante, mejorando el aspecto final y evitando el pulido. Sin embargo, estas capas no aumentan la resistencia al desgaste del sustrato, aunque igualan sus características.

Palabras clave: sol-gel, recubrimientos, resistencia al desgaste, resistencia al rayado.

Scratch resistance of SiO_2 and SiO_2 - ZrO_2 sol-gel coatings on glass-ceramic obtained by sintering

The sol-gel process is widely used to obtain coatings on glass-ceramic substrates in order to improve the scratch and abrasion resistance, also providing a bright and homogeneous appearance of a glaze avoiding expensive final polishing treatments. This paper describes the preparation of silica and silica / zirconia coatings by sol-gel method on $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) glass-ceramic substrates produced by sintering. The coatings were deposited by dip-coating on LAS substrates and characterized by optical microscopy and spectral ellipsometry. On the other hand, hardness and elastic modulus, coefficient of friction and abrasion and scratch resistance of the coatings were determined and compared with the substrate properties. Coatings deposited on LAS glass-ceramic confere the substrate a bright and homogeneous aspect, similar to a glaze, improving the appearance and avoiding the final polishing. However these coatings do not increase the scratch resistance of the substrate only equaling the properties of the glass-ceramic.

Keywords: sol-gel, coatings, scratch and wear resistance.

1. INTRODUCCIÓN

Los vitrocerámicos del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (LAS) son conocidos por presentar un coeficiente de expansión térmica (CET) muy próximo a cero ($-0,3 - 0,9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), elevada resistencia química y buenas propiedades mecánicas (tensión de fractura $\sim 150 \text{ MPa}$ y módulo de elasticidad $\sim 100 \text{ MPa}$) [1,2], factores que les proporcionan un alto valor comercial. Sus aplicaciones más importantes incluyen las placas eléctricas de cocinas vitrocerámicas, espejos para telescopios, protectores de chimeneas y muchas otras aplicaciones donde se requiere una alta resistencia al choque térmico [3,4].

El proceso más utilizado para la preparación de materiales vitrocerámicos es la cristalización controlada de los vidrios precursores, obtenidos por fusión, mediante un tratamiento

doble de nucleación y crecimiento de cristales [5]. Este proceso permite obtener microestructuras controladas y fases cristalinas específicas que potencian las propiedades del vidrio o bien contribuyen a crear nuevas propiedades. Un método alternativo es la sinterización de micropartículas vítreas con cristalización concurrente [6]. En este caso, durante el proceso de molienda se genera defectos superficiales que actúan como sitios de nucleación preferente durante la sinterización del compacto vítreo. El principal inconveniente es que cuando se inicia el proceso de sinterización suele comenzar la cristalización superficial de las partículas inhibiendo la densificación total del compacto [6]. Por el contrario, este método permite obtener materiales con formas complejas

*Dirección actual: Departamento de Ciências, Universidade Estadual de Maringá, Campus de Goioerê, PR - Brazil.

que no pueden obtenerse a partir de un material monolítico [7,8].

La sinterización de vidrios del sistema LAS se ha abordado en estudios anteriores, obteniéndose vitrocerámicos con $CET = 2 \times 10^{-8} \text{ C}^{-1}$ y densidades relativas del 98 % [9]. Este tipo de materiales son muy adecuados para aplicaciones en placas vitrocerámicas de inducción. Sin embargo, el problema más importante que resulta de este método es la presencia de porosidad residual. Durante el pulido del material los poros están expuestos al medio afectando a las propiedades mecánicas del vitrocerámico y contribuyendo a la acumulación de suciedad en la superficie.

El proceso sol-gel es una ruta química que permite obtener capas densas y sin defectos [10] que pueden reducir o eliminar la porosidad superficial de los sustratos recubiertos, permitiendo así aumentar su resistencia al rayado y al desgaste. La protección mecánica de sustratos cerámicos o vítreos mediante la deposición de recubrimientos sol-gel permite sellar los defectos superficiales, retrasando el inicio de la fractura y aumentando la resistencia mecánica, evitando de este modo el riesgo de formación de nuevos defectos superficiales [11].

Innocenzi y col. [12] prepararon recubrimientos híbridos a partir de la hidrólisis y condensación del tetraetilortosilicato (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTES) alcanzando espesores máximos de 2 μm . Por otro lado, Castro y col. [13] comprobaron que la incorporación de nanopartículas de sílice a un sol similar aumenta el espesor de los recubrimientos hasta 3-4 μm . Por otro lado, Zhang y col. [14], evaluaron la resistencia al desgaste de recubrimientos de SiO_2 , TiO_2 y hidroxiapatita (HA) depositados sobre sustratos de Ti-6Al-4V, encontrando que el recubrimiento de HA tenía la mejor resistencia al desgaste frente al de SiO_2 .

Gallardo y col. [15] estudiaron la resistencia al desgaste de recubrimientos híbridos de TEOS y MTES con y sin incorporación de partículas de vidrio de ventana. Estos autores demostraron que los recubrimientos sinterizados a altas temperaturas (550 $^{\circ}\text{C}$), es decir, con mayor carácter inorgánico y rigidez estructural, presentan alta resistencia al desgaste y dureza. En particular, la incorporación de partículas de vidrio aumenta considerablemente la resistencia al desgaste de los recubrimientos sinterizados a 550 $^{\circ}\text{C}$.

Por otro lado, C. M. Chan y col [16] realizaron estudios de dureza y adherencia de recubrimientos de sílice y sílice-titanía donde incorporaban distintas cantidades de orgánicos sobre sustratos de poliéster. Los autores encontraron que tanto el módulo elástico como la dureza aumentaban en un orden de magnitud respecto al sustrato siempre y cuando se controlasen los parámetros de síntesis. Diversos estudios demuestran que el tipo de precursor de sílice influye mucho en las propiedades

mecánicas [17,18,19] así como la incorporación de sílice coloidal [20]. Se confirma por otro lado que cuanto mayor sea el contenido de orgánico en el caso de recubrimientos híbridos, más baja es la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos. Es necesario llegar a un compromiso entre ambos componentes [21, 22].

Además, las propiedades mecánicas y químicas de los recubrimientos se ven afectadas por la temperatura y tiempo de sinterización [23]. En general, tanto la dureza como el módulo elástico aumentan con la temperatura y el tiempo de tratamiento porque la condensación de la red es mayor y la cantidad de radicales hidróxilo y de residuos orgánicos es más baja.

El objetivo de este trabajo ha sido la preparación de recubrimientos híbridos de sílice y sílice/circona por el método sol-gel, incorporando partículas coloidales de sílice o circona, para obtener recubrimientos gruesos y sin defectos que mejoren la resistencia al desgaste y al rayado. Otro objetivo relevante es la oclusión de la porosidad residual superficial, proporcionando al vitrocerámico un aspecto homogéneo, vidriado y brillante, que evite los costosos tratamientos finales de pulido. Las propiedades tribológicas de estos recubrimientos se han estudiado a partir de medidas de dureza y módulo de elasticidad; la resistencia al desgaste se ha determinado mediante ensayos de movimiento recíproco lineal y geometría esfera-placa.

2. EXPERIMENTAL

Se han preparado soles híbridos de sílice (Si y SiSi_{col}) y sílice-circona (SiZr , SiZr_{col} y $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$) mediante catálisis ácida siguiendo distintas rutas de síntesis.

Los soles híbridos de SiO_2 (Si) se prepararon a partir de la hidrólisis y condensación de tetraetoxisilano (TEOS) y metiltrietoxisilano (MTES) en etanol absoluto y añadiendo agua acidulada, con un pH ajustado a 2-3 con ácido clorhídrico (HCl). La mezcla se mantiene durante 3 horas en agitación a reflujo a 40 $^{\circ}\text{C}$. Las relaciones molares utilizadas fueron $\text{MTES/TEOS} = 40/60$ y $\text{H}_2\text{O}/(\text{MTES}+\text{TEOS}) = 1,75$ y la concentración final del sol SiO_2 fue 180g/l.

Las suspensiones con nanopartículas de sílice (SiSi_{col}) y de circona (SiZr_{col}) se prepararon adicionando al sol híbrido de SiO_2 una suspensión acuosa comercial de sílice coloidal (Ludox 40, 40 % p/p y tamaño de partícula de 20 nm) o de circona coloidal (Nyacol, 40 % p/p y tamaño de partícula de 5-10 nm), mediante agitación vigorosa y catalizando el proceso con HNO_3 a pH = 2 [24, 25].

La Tabla 1 resume las relaciones molares TEOS/MTES, $\text{HCl}/\text{TEOS}+\text{MTES}$ y $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}+\text{MTES}$, junto con el porcentaje

TABLA 1. SUSPENSIONES DE SiSi_{col} Y SiZr_{col} PREPARADAS VÍA CATÁLISIS ÁCIDA

	SiSi_{col}						SiZr_{col}
TEOS/MTES	40/60	20/80					20/80
$\text{HCl}/(\text{TEOS}+\text{MTES})$		0,04				0,05	0,04
$\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}+\text{MTES}$	2,01	2,43	2,78	3,12	3,47	4,86	1,75
Conc. total SiO_2 (g/L)	252	252	261	270	280	288	105
% peso partículas	29	32	41	44	46	49	--
Conc. total $\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2$ (g/L)							158
Conc. partículas ZrO_2 (g/L)							54

y concentración final de las suspensiones de nanopartículas de SiO_2 y SiO_2 - ZrO_2 preparadas.

Por otro lado, se prepararon soles de sílice-circona (SiZr) mediante la hidrólisis y condensación de tetraetoxisilano (TEOS), metiltrietoxisilano (MTES) y tetra-isopropóxido de circonio (TPZ) [24, 25]. El sol se preparó en dos etapas; primero se pre-hidrolizó el TEOS y el MTES con agua acidulada (0,1 N HCl) durante 2 h a 40 °C. Las relaciones molares utilizadas fueron $\text{MTES/TEOS} = 20/80$, $\text{H}_2\text{O}/(\text{MTES}+\text{TEOS}) = 1,25$ y $\text{EtOH/MTES} = 3$. En un segundo paso, el alcóxido de circonio (TPZ) se mezcló con acetilacetona en una relación molar $\text{TPZ/AcAc} = 1$ y se mantuvo en agitación durante una hora, lo cual conduce a la formación de un quelato multidentado. Posteriormente se adicionó agua destilada, en relación molar $\text{H}_2\text{O/TPZ} = 1,25$, manteniendo la agitación durante 1 h a 25 °C.

Una vez obtenidas ambas soluciones, se mezclaron lentamente y tras 15 minutos se adicionó el resto del agua ($\text{H}_2\text{O}/(\text{TEOS}+\text{MTES}+\text{TPZ})=1,1$) gota a gota hasta completar la hidrólisis y se mantuvo durante 2h a 40 °C. Las relaciones molares utilizadas fueron $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 = 10/90$ y $80/20$ y la concentración final de (SiO_2 - ZrO_2) fue 130 g/L.

Los soles de $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ se prepararon incorporando al sol SiZr una suspensión acuosa de sílice coloidal (Ludox). En este caso se preparó la composición $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2 = 80/20$ y la concentración final de (SiO_2 - ZrO_2) de 150 g/L.

La caracterización de los soles y suspensiones se realizó a partir de la evolución de la viscosidad con el tiempo utilizando un reómetro de esfuerzo controlado (Haake Rheostress RS50, Alemania). Las condiciones experimentales fueron: incremento lineal de la velocidad de cizalla desde 0 a 1500 s^{-1} en 5 minutos, permanencia a la máxima velocidad durante 1 minuto, y después descenso lineal desde 1500 hasta 0 s^{-1} en 5 minutos. Estas medidas se realizaron a 25° C.

Se prepararon recubrimientos sobre sustratos de vidrio y del vitrocerámico LAS sinterizado a 1000 °C, mediante la técnica de inmersión a velocidad de extracción de 25 cm/min utilizando cada una de las suspensiones. Los recubrimientos se sinterizaron a 500 °C/30 min con una rampa de calentamiento-enfriamiento de 10 °C/min.

Los recubrimientos se caracterizaron por microscopía óptica de luz reflejada (modelo Zeiss DSM – 950 (Alemania) y elipsometría espectral (J.A. Co., Woollam M-2000UTM), con objeto de observar posibles defectos o fisuras, y determinar el espesor e índice de refracción.

Por otro lado, se midió el ángulo de contacto utilizando el equipo EasyDrop Standard de KRÜSS depositando una gota de agua sobre los recubrimientos.

La dureza y el módulo de elasticidad se determinaron utilizando la técnica de nano-indentación (Nanoindenter XP, marca MTS), con una punta tipo Berkovich calibrada con sílice fundida. Se realizaron 16 indentaciones en cada muestra compuestas por diez ciclos de carga/descarga. La carga máxima aplicada fue de 400 mN y el tiempo de mantenimiento en cada carga fue de 15 s. La dureza y el módulo elástico se determinaron utilizando el método de Oliver & Pharr.

El coeficiente de fricción y la resistencia al desgaste se midieron en un tribómetro (Instrumentos CSM), con movimiento recíproco y geometría esfera-placa aplicando una carga constante de 5 N sobre una bola de carburo de wolframio (WC) de 6,3 mm de diámetro, que se desliza sobre la muestra a una velocidad de 1 cm/s. La longitud recorrida

por la esfera en cada ciclo fue de 3 mm, siendo la distancia total de deslizamiento de cada ensayo de 300 m con una tasa de adquisición de los datos de 20 Hz. El perfil del surco creado por la bola se midió con un nanoindentador (nanoindentador XP) en modo perfilometría utilizando una punta Berkovich. La resistencia al rayado se determinó deslizando una punta tipo Berkovich sobre la superficie y aplicando gradualmente carga hasta un máximo de 400 mN.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de los soles y suspensiones

La estabilidad de los soles y suspensiones de Si , SiSi_{col} , SiZr , SiZr_{col} y $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ se determinó a partir de la variación de la viscosidad con el tiempo. Los soles Si y SiZr_{col} son transparentes y con valores iniciales de viscosidad de ≈ 4 mPa.s, que se mantienen prácticamente constantes, entre 4,4 – 4,7 mPa.s, tras 192 h de envejecimiento. Esto indica que estos soles son estables al menos durante una semana y adecuados para preparar recubrimientos.

En las suspensiones de SiSi_{col} (Tabla 1), la viscosidad varía en función de la relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}+\text{MTES}$ y con la cantidad de partículas incorporada. La estabilidad de las suspensiones disminuye al aumentar el contenido de partículas debido al exceso de agua incorporada con la suspensión de SiO_2 coloidal. La suspensión SiSi_{col} 20/80 y concentración 288 (49) g/L, tiene la mayor concentración de partículas, y al mismo tiempo la relación $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}+\text{MTES}$ más alta (4,86); por tanto, es la suspensión menos estable, varía su viscosidad en aproximadamente 3h y no es apropiada para hacer capas.

Con el fin de controlar la estabilidad y reducir la viscosidad se prepararon suspensiones con un menor porcentaje en peso de partículas de sílice, Tabla 1, reduciendo también la cantidad de agua total en el sol. En este caso, se observa que todas las suspensiones con relaciones molares $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}+\text{MTES}$ mayores de 2,5 se siguen desestabilizando al cabo de 3 ó 4 horas. Por tanto, se seleccionaron la cantidad máxima cantidad de agua (2,5) y como composición óptima la suspensión SiSi_{col} 20/80 (252 (32)g/L) y $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}+\text{MTES} = 2,43$.

En el caso de las suspensiones de SiZr y $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ la viscosidad inicial es del orden de 3,5 mPa.s, y aumenta a 5,5 mPa.s tras 192 h, observándose la aparición de precipitados. Este tipo de suspensiones tiene un tiempo máximo de vida útil de 100 h.

3.2 Caracterización de los recubrimientos

Tras los estudios de estabilidad se prepararon recubrimientos con las suspensiones de SiO_2 y SiO_2 : ZrO_2 más estables sobre portaobjetos de vidrio y sobre el vitrocerámico LAS. Se utilizó el método de inmersión, con una velocidad de extracción 25 cm/min. La Tabla 2 muestra el espesor, índice de refracción y ángulo de contacto de los recubrimientos obtenidos a partir de cada composición, tratados térmicamente a 500 °C/30min y medidos por elipsometría sobre sustrato de vidrio.

Se observa que el espesor de los recubrimientos disminuye al incorporar circonia a los soles de sílice, como resultado de la acumulación de tensiones por diferencia entre los coeficientes de expansión térmica, que limite el espesor

TABLA 2. ESPESORES, ÁNGULO DE CONTACTO E ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE SiO_2 Y $\text{SiO}_2\text{:ZrO}_2$

Composición	Espesor (μm) (± 0.02)	Ángulo de contacto (± 0.5)	Índice de refracción (± 0.05)
Si (188 g/L)	1,4	62	1,37
SiSi_{col} (252 g/L)	2,4	56	1,40
SiZr (130 g/L)	0,4	42	1,53
$\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ (150 g/L)	0,76	49	1,51
SiZr_{col} (225 g/l)	1,7	82	1,45
Vitrocerámico L5	---	67	---

Figura 1. Micrografías MOR del vitrocerámico sinterizado a), y el vitrocerámico recubierto con las suspensiones SiZr b) y SiZr_{col} c).

crítico sin grietas [24, 25]. Sin embargo, la incorporación de sílice o circona coloidal produce el efecto contrario, un aumento del espesor.

En cuanto al índice de refracción la incorporación de circona aumenta el índice de refracción así como la incorporación de Si_{col} a los sales de Si. El índice prácticamente no varía al incorporar sílice coloidal a los de SiZr .

Los recubrimientos obtenidos sobre el vitrocerámico se caracterizaron por microscopía óptica para identificar posibles defectos o fisuras. La Figura 1 muestra una micrografía del vitrocerámico sinterizado y otra del vitrocerámico recubierto con las suspensiones SiZr y SiZr_{col} tras un tratamiento térmico a $500^\circ\text{C}/30$ min.

El recubrimiento de SiZr tiene pequeñas grietas, asociadas al bajo espesor, 430 nm, que no llega a cubrir la rugosidad del vitrocerámico. Sin embargo, el recubrimiento de SiZr_{col} no presenta grietas, está perfectamente adherido y es homogéneo, denso, transparente y brillante.

El ángulo de contacto es una medida cuantitativa asociada a la mojabilidad de una superficie. Para las aplicaciones pensadas para estos recubrimientos es importante tener un ángulo de contacto alto y por tanto una baja mojabilidad, para evitar la adherencia de suciedad sobre la placa vitrocerámica y facilitar su limpieza. La Tabla 2 presenta el ángulo de contacto del vitrocerámico con y sin capa. De todos ellos destaca el recubrimiento de SiZr_{col} por su elevado ángulo de contacto (82°), superior al del vitrocerámico sin recubrir, y por lo tanto, el más adecuado para la aplicación que se busca. El resto de los recubrimientos presenta ángulos más bajos o similares al del vitrocerámico sin recubrir.

Una cualidad importante de estos recubrimientos es su funcionalidad estética, asegurando superficies homogéneas y con ausencia de poros. Todas las capas depositadas sobre el vitrocerámico LAS confieren al sustrato un aspecto vidriado y brillante, sobre todo en el caso de los recubrimientos con circona, debido a su elevado índice de refracción. De esta forma, se asegura un buen acabado de la superficie y no sería necesario someter el material a una etapa final de pulido.

3.3 Caracterización tribológica

La dureza y el módulo elástico de los recubrimientos se determinaron mediante la técnica de indentación y los resultados se muestran en las Figuras 2 y 3. Se observa que los recubrimientos SiZr_{col} , SiZr y SiSi_{col} tienen un comportamiento mecánico similar al del vitrocerámico LAS, con valores de dureza y módulo de elasticidad parecidos. Sin embargo, los recubrimientos de Si y $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ tienen valores iniciales de dureza ($1,5$ y 3 GPa, respectivamente) y módulo de elasticidad más bajos. A medida que la punta penetra en el recubrimiento, estos valores tienden a los del sustrato. Por otro lado, el recubrimiento Si presenta un punto de inflexión en las curvas de dureza y módulo de elasticidad para una profundidad de penetración de alrededor de 1000 nm, lo cual indica que la película ha sufrido un fallo de fractura o adhesión.

La incorporación de partículas de sílice coloidal al sol Si aumenta la dureza y el módulo elástico de los recubrimientos, asociado a la presencia de partículas que refuerzan la matriz y aumentan la conectividad. El aumento de las propiedades tribológicas puede explicarse considerando una estructura que es suma de la red procedente de gelificación de organosilanos y la red creada por las partículas de sílice.

En el caso de los recubrimientos de $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ no se observa ese aumento, lo cual puede explicarse por un lado por su bajo espesor y por la concentración de partículas (SiO_2) incorporada al sol. Altos contenidos de partículas pueden impedir la creación esa red continua, formándose aglomerados, y por tanto, defectos y al mismo tiempo generando una estructura más rígida. Además, la alta desviación estándar obtenida en las mediciones del recubrimiento $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ indica que el recubrimiento es muy rugoso.

Por otro lado, los bajos valores de dureza y módulo elástico de las capas de Si, pueden explicarse considerando el bajo índice de refracción, $1,37$, que indica que su densidad es la menor de todas (cuarzo $n = 1.54$ a $\lambda = 700$ nm).

En cuanto a la incorporación de circona, en todos los casos excepto para el recubrimiento de $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ se observan

valores de dureza y módulo elástico parecidos al sustrato. El recubrimiento de SiZr_{col} tiene valores iniciales ligeramente superiores. En general la incorporación de circona debería aumentar la dureza porque aumentaría la conectividad de la red debido al aumento del número de coordinación [16]. Sin embargo, en determinadas ocasiones lo que sucede es que la incorporación de circona puede aumentar la porosidad de la red y por tanto reducir sus propiedades mecánicas.

Los ensayos de resistencia al rayado se realizaron utilizando un nano-indentador con punta Berkovich y variando la carga entre 1-400 mN. Para comparar los resultados se seleccionó el perfil topográfico para una carga de 200 mN (Figura 4). Los mejores resultados se obtuvieron para el vitrocerámico sin recubrir seguido del vitrocerámico recubierto con SiSi_{col} , SiZr y SiZr_{col} . El peor comportamiento se observó para los recubrimientos de Si y $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$, que además corresponden con los valores más bajos de dureza y módulo de elasticidad. Estos recubrimientos presentan áreas de sección transversal muy grandes, lo que indica un mayor daño causado por la punta del nanoindentador. Además se observa una alta variación en el perfil de los recubrimientos, posiblemente generada por los residuos, indicando la ocurrencia de una fractura lateral durante el ensayo.

Figura 2. Dureza en función de la profundidad para el vitrocerámico desnudo y recubierto con distintas composiciones.

Como se observó en las medidas de dureza y módulo elástico, el recubrimiento de $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ tiene un perfil muy inhomogéneo, que puede asociarse a una elevada rugosidad.

Los recubrimientos que incorporan circona tienen el perfil de profundidad más bajo, lo cual indica una mayor resistencia al rayado.

En la Figura 5 se muestra la variación del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento. El vitrocerámico tiene un coeficiente de fricción (COF) de aproximadamente 0.2 que se mantiene durante todo el ensayo, indicando un desgaste bajo.

Los recubrimientos de SiSi_{col} y SiZr_{col} tienen un comportamiento parecido donde el COF se mantiene prácticamente constante a 0,2, hasta distancias de deslizamiento de 50 y 120 m, respectivamente. El aumento gradual del COF indica una transferencia de materia del recubrimiento a la esfera de WC indicando el desgaste del recubrimiento. En el caso del recubrimiento de SiZr el COF aumenta progresivamente durante todo el ensayo. Por último, los recubrimientos de Si y $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ tienen un comportamiento similar, disminuyendo el COF con la distancia de deslizamiento, desde 0,8 a 0,5. Como en el caso de los recubrimientos de SiSi_{col} y SiZr_{col} el recubrimiento se arranca del sustrato adhiriéndose a la esfera

Figura 3. Módulo de elasticidad en función de la profundidad para el vitrocerámico desnudo y recubierto con distintas composiciones.

Figura 4. Perfil topográfico para el vitrocerámico desnudo y recubierto con distintas composiciones.

Figura 5. Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento del sustrato vitrocerámico desnudo y recubierto con distintas composiciones.

de WC, haciendo que las escamas o esquirlas actúen como lubricante sólido.

Por tanto, el comportamiento mecánico de los sustratos recubiertos no mejora el del sustrato sin recubrir, aunque se obtienen comportamientos similares en al menos dos composiciones, SiSi_{col} y SiZr_{col} . La incorporación de partículas permite aumentar la conectividad de la red y mejorar el comportamiento tribológico de los recubrimientos frente al de los recubrimientos sin partículas.

Por otro lado, todos los recubrimientos actúan ocluyendo la porosidad superficial y confiriendo al sustrato un aspecto homogéneo, liso y brillante que permiten evitar el tratamiento final de pulido y facilitar la limpieza de los sustratos en su posible aplicación como placas vitrocerámicas de inducción.

4. CONCLUSIONES

Se han preparado recubrimientos de distintas composiciones sobre sustratos vitrocerámicos LAS producidos por sinterización. La dureza y el módulo elástico de los recubrimientos de SiSi_{col} , SiZr y SiZr_{col} son similares a las del sustrato vitrocerámico, mientras que las capas de Si y $\text{SiZrSi}_{\text{col}}$ presentan menor resistencia al rayado y elevada rugosidad.

La deposición de recubrimientos no mejora la resistencia al desgaste del vitrocerámico, que presenta un COF de 0,2 que se mantiene constante, un comportamiento similar al obtenido en al menos dos composiciones.

La ventaja más importante ligada a la deposición de recubrimientos es su funcionalidad estética y la oclusión eficiente de la porosidad superficial. Todas las capas depositadas sobre el vitrocerámico LAS le confieren un aspecto homogéneo, liso, vidriado y brillante, sobre todo en el caso de los recubrimientos con circona, debido a su elevado índice de refracción. De esta forma, se asegura un buen acabado de la superficie y no es necesario someter el material a una etapa final de pulido. El elevado ángulo de contacto de algunos recubrimientos mejora sustancialmente su resistencia a la suciedad.

REFERENCIAS

1. Z. Strinad, "Glass-ceramic materials", In *Glass Science and Technology*, Elsevier Science, New York, 8 (1986).
2. E. D. Zanotto, "A bright future for glass-ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 89 [8] 19-27 (2010).
3. W. Pannhorst, "Recent developments for commercial applications of low expansion glass ceramics", *Glass Technol. Pat A*, 45[2] 51-53 (2004).
4. G. Partridge, "Overview of glass-ceramic. PT.1. Development and principal bulk applications", *Glass Technol.*, 35[3] 116-127 (1994).
5. W. Höland, G. Beall, "Glass-ceramic technology", The American Ceramic Society, Ceramic Place, Westerville, Ohio, 735 (2002).
6. W. Pannhorst, "Glass ceramics: state-of-the-art", *J. Non-Cryst. Solids*, 219 198-204 (1997).
7. V. O. Soares, G. R. Paula, O. Peitl Filho, E. D. Zanotto, "Effect of ion exchange on the sinter-crystallization of low expansion $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics", *Glass Technol.*, 52[2] 50-54 (2011).
8. F.C. Serbena, V. O. Soares, O. Peitl Filho, H. Pinto, R. Muccillo, E. D. Zanotto, "Internal Residual Stresses in Sintered and Commercial Low Expansion $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glass-Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, 94 1206-1214 (2011).
9. V. O. Soares, R. C. V. M. Reis, E. D. Zanotto, M. J. Pascual, A. Durán, "Non-isothermal sinter-crystallization of jagged $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass and simulation using a modified form of the Clusters model", *J. Non-Cryst. Solids*, 358 3234-3242 (2012).
10. A. Durán, Y. Castro, M. Aparicio, A. Conde, J. J. Damborenea, "Protection and surface modification of metals by the sol-gel method". *Internat. Mat. Review* 52 (3) 175-192 (2007).
11. J. Gallardo, G. Galliano, A. Durán, "Thermal evolution of hybrid sol-gel silica coatings: a structural analysis", *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 19 393-397 (2000).
12. P. Innocenzi, M. O. Abdirashid, M. Guglielmi, "Structure and properties of sol-gel coatings from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane", *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, 3[1] 47-55 (1994).
13. Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, A. Durán, "Coatings produced by electrophoretic deposition from nano-particulate silica sol-gel suspensions", *Surf. Coat. Tech.*, 182[2-3] 199-203 (2004).
14. W. Zhang, C. Wang, W. Liu, "Characterization and tribological investigation of ol-gel ceramic films on Ti-6Al-4V", *Wear* 260 379-386 (2006).
15. J. Gallardo, A. Durán, I. García, J.P. Celis, M.A. Arenas, A. Conde, "Effect of sintering temperature on the corrosion and wear behavior of protective SiO_2 -based sol-gel coatings", *J. Sol-gel Sci. Techn.*, 27 175-183 (2003).
16. C. M. Chan, G. Z. Cao, H. Fong, M. Sarikaya, "Nano-indentation and adhesion of sol-gel derived hard coatings on polyester", *J. Mater. Res.*, 15 148-154 (2000).
17. D. Grygier, W. Dudzimierz, T. Wiktorczyk, K. Haimann, "Effect of silica precursors-type on mechanical properties of sol-gel coatings", *Acta Bioeng. Biomech.*, 10 27-35 (2008).
18. J. Malzbender, G. With, "Modification of the mechanical properties of a Sol-Gel coating using silica filler nanoparticles", *Adv. Eng. Mater.*, 4 296-300 (2002).
19. S. Yaacoub, S. Calas, J. Jabbour, R. Tauk, D. Zaouk, A. Khoury, P. Etienne, "Study of the mechanical properties of two organic-inorganic hybrid systems: GPTM/colloidal silica and GPTMS/TEOS", *J. Non-Cryst. Solids*, 358 3036-3041 (2012).
20. O. Trabelsi, L. Tighzert, O. Jbara, A. Hadjadj, "Synthesis via sol-gel process and characterization of novel organic-inorganic coatings", *J. Non-Cryst. Solids*, 357 3910-3916 (2011).
21. S. Pellice, Y. Castro, C. Solier, U. Gilbert, A. Durán, "Mechanical glass reinforcement from SiO_2 hybrid coatings". *J. Non-Cryst. Solids*, 348, 172-179 (2004).
22. A. Mehner, J. Dong, T. Prenzel, W. Datchary, D. A. Lucca, "Mechanical and chemical properties of thick sol-gel silica coatings from acid and base catalyzed sols", *J. Sol-gel Sci. Techn.*, 54 355-362 (2010).
23. Y. Castro, M. Aparicio, R. Moreno, A. Durán, "Silica-zirconia sol-gel coatings obtained by different synthesis routes". *J. Sol-gel Sci. Technol.* 35, 41-50 (2006).
24. Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, A. Durán, "Silica-zirconia coatings produced by dipping and EPD from colloidal sol-gel suspensions". *J. Sol-gel Sci. Technol.* 35, 51-55.

Recibido: 22/01/2013

Recibida versión corregida: 06/08/2013

Aceptado: 02/09/2013