

Caracterización mecánica y tribológica de recubrimientos *diamond-like carbon* aplicados por la técnica deposición química de vapor sobre baldosas cerámicas

Jessica Gilabert*, Eulalia Zumaquero, Cristina Machí, Julia Toledo y Maria Pilar Gómez-Tena

Instituto de Tecnología Cerámica (ITC), Asociación de Investigación de las Industrias Cerámicas (AICE), Universitat Jaume I, Castellón, España

INFORMACIÓN DEL ARTÍCULO

Historia del artículo:

Recibido el 5 de agosto de 2015

Aceptado el 10 de septiembre de 2015

On-line el 1 de octubre de 2015

Palabras clave:

Baldosa cerámica

Diamond-like carbon

Deposición química de vapor

Desgaste

Propiedades mecánicas

RESUMEN

Modificar la funcionalidad de las baldosas para mejorar sus prestaciones es un reto continuo para la industria cerámica. Una técnica que está emergiendo como alternativa en los productos cerámicos es el uso de recubrimientos avanzados de bajo espesor aplicados mediante la tecnología de deposición química de vapor (CVD), la cual permite la obtención de recubrimientos con bajo coeficiente de fricción y elevada dureza.

En el presente artículo se estudió la aplicación de un recubrimiento de elevadas prestaciones *diamond-like carbon* (DLC) aplicado por la técnica CVD asistida por plasma (PECVD) sobre baldosas cerámicas esmaltadas, las cuales actuaron como soporte de la aplicación. Se caracterizaron las propiedades del sistema recubrimiento/soporte, tanto mecánicas como tribológicas, llevándose a cabo ensayos de indentación dinámica, ensayos de desgaste y rayado, así como un análisis superficial (microestructura y rugosidad).

Tras la obtención de resultados y su posterior evaluación, se observó una mejora en las propiedades del material cerámico con la aplicación del recubrimiento DLC, tales como la resistencia al desgaste y al rayado, así como su microdureza. No se observaron modificaciones importantes en la rugosidad, con respecto al sustrato original. La mejora de propiedades es limitada cuando las condiciones de desgaste son muy severas.

© 2015 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Mechanical and tribological characterisation of a diamond-like carbon coating applied by chemical vapour deposition on ceramic tiles

ABSTRACT

Modifying ceramic tile functionality in order to improve their performance is a continuous challenge for ceramic industry. One technique emerging as an alternative in the ceramic products is the use of advanced thin coatings applied by means of chemical vapour deposition technology (CVD) which allows obtaining coatings with low friction coefficients and high hardness.

Keywords:

Ceramic tile

Diamond-like carbon

Chemical vapour deposition

* Autor para correspondencia.

Correo electrónico: jessica.gilabert@itc.uji.es (J. Gilabert).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.09.002>

0366-3175/© 2015 SECV. Publicado por Elsevier España, S.L.U. Este es un artículo Open Access bajo la licencia CC BY-NC-ND (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Wear
Mechanical properties

The present study examines the application of a high-performance diamond-like-carbon (DLC) coating by CVD plasma enhanced (PECVD) on a glazed ceramic wall tiles, used as substrate. The mechanical and tribological properties of the uncoated and the PECVD–DLC coated tile were characterised. Dynamic indentation, wear, and scratch tests were carried out, and the surface analysis (microstructure and roughness) of the coating–substrate system was studied.

The results showed that tile wear resistance, scratch resistance, and microhardness improved on applying the DLC coating. No important changes in roughness were observed in comparison with that of the original glazed tile. These properties only improved to a limited extent under very severe wear conditions.

© 2015 SECV. Published by Elsevier España, S.L.U. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Introducción

La búsqueda de nuevas funcionalidades en la cerámica tradicional ha hecho que se exploren nuevas alternativas que modifiquen las propiedades de las baldosas cerámicas, ya sea en volumen o en superficie, para obtener un material que presente mejores prestaciones, tanto desde el punto de vista estético como técnico [1–3].

Una línea de investigación que está en pleno desarrollo por su elevada versatilidad es la aplicación de recubrimientos micrométricos de diferentes naturalezas, ya sea orgánica, polimérica o incluso cerámica, que concedan a los soportes cerámicos determinadas características técnicas en función del uso al que vayan a ser destinados. Como principales recubrimientos que están siendo estudiados dentro del sector cerámico tradicional cabe destacar la utilización de capas finas por la técnica de deposición física (PVD) o química de vapor (CVD) o la aplicación de nanocomposites por la técnica de sol-gel [4,5]. Cada una de estas metodologías aporta propiedades optimizadas sobre el producto y modifican el comportamiento del soporte sobre el que se han depositado.

La técnica de CVD es un proceso químico utilizado para producir materiales duros de alta pureza, con un elevado rendimiento [6–8]. Este tipo de aplicación se emplea habitualmente dentro del sector metálico y metalúrgico [9,10], para producir películas delgadas, del orden de los micrómetros, con elevadas durezas y bajos coeficientes de fricción. Sin embargo, dentro del sector cerámico tradicional se ha considerado como una alternativa puramente decorativa, sin tener en cuenta sus posibilidades técnicas.

Dentro del amplio abanico que presentan las aplicaciones por CVD, en la actualidad existe un gran interés en el desarrollo de capas de diamante, o incluso las de carbono amorfo con alto predominio de enlace con hibridación sp^3 , típico del diamante (estas son las denominadas capas de carbono cuasidiamante o DLC). Esto se debe a sus excelentes propiedades: elevada dureza, bajo coeficiente de fricción, alta estabilidad química y carácter aislante térmico, pero con buenas propiedades de conductividad térmica. Desde el punto de vista tribológico, una de las aplicaciones potenciales más importantes de estos recubrimientos es la protección de las superficies sobre las que se deposita frente al desgaste (recubrimientos duros), ya que es posible conseguir capas

muy duras y de bajo coeficiente de fricción aplicando dicho recubrimiento por la técnica de CVD, concretamente asistida por plasma (PECVD) [6]. Por dicha razón, concretamente, es por lo que se ha decidido seleccionar este material como recubrimiento para soportes cerámicos, ya que, dadas sus características, en caso de funcionar adecuadamente sobre soportes cerámicos tradicionales, sería posible aplicar baldosas cerámicas en fachadas o zonas exteriores que minimicen los efectos de abrasión y desgaste cuando estas son sometidas a agresiones mecánicas externas, y dotarlas de nuevas funcionalidades.

Sin embargo, en la aplicación de cualquier tipo de recubrimiento, debe tenerse en cuenta el riesgo potencial de delaminación que este pueda sufrir sobre el sustrato aplicado [11]. En el caso de baldosas cerámicas, debido al uso al que van a ser destinadas, la aparición de fallos adhesivos o cohesivos que modifiquen su apariencia no es tolerable en ningún caso, debido a que la integridad estética es una característica indispensable cuando las muestras se someten a un uso cotidiano. Por dicha razón, es necesario que los recubrimientos aplicados presenten unas características estéticas y técnicas específicas, como mínimo del mismo orden que las baldosas cerámicas tradicionales [3].

A la hora de caracterizar este tipo de recubrimientos debe tenerse en cuenta que la deposición de capas micrométricas como el DLC aplicadas por CVD requiere de metodologías de ensayo específicas que permitan la caracterización de recubrimientos de bajo espesor, ya que no todos los métodos de ensayo tradicionales son adecuados para la caracterización de recubrimientos. La principal limitación es el espesor de la capa depositada, ya que los recubrimientos presentan aplicaciones de tan solo varias micras, incluso de nanómetros, lo cual implica la utilización de técnicas a micro- o, incluso, nanoescala con el objetivo de ensayar las propiedades del recubrimiento sin que el soporte genere su propia influencia en la respuesta del material [12].

Actualmente una herramienta muy importante que está alcanzando niveles de aplicación muy variados en el campo de la caracterización de pequeños espesores de recubrimientos es la nanoindentación dinámica, la cual aporta información sobre la dureza, módulo de elasticidad y resistencia al desgaste de las superficies ensayadas [12–14]. Otras técnicas de análisis complementarias e igualmente importantes en la caracterización de recubrimientos micrométricos son la

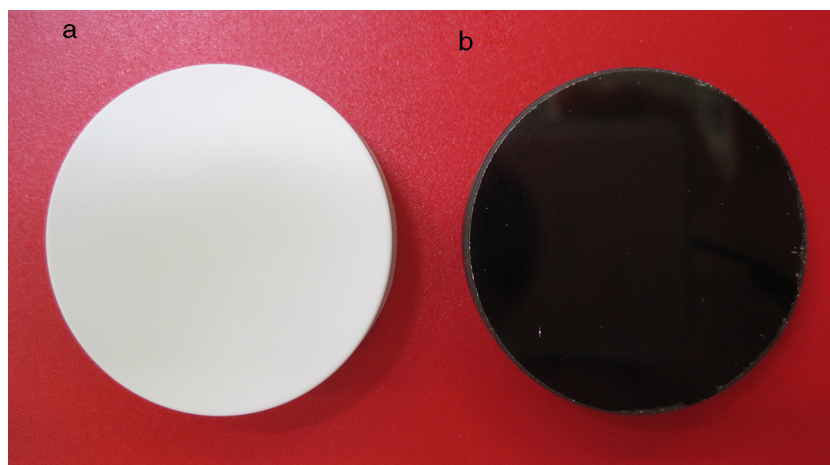


Figura 1 – Ejemplo del tipo de muestras tratadas mediante ensayo: a) sustrato, b) recubrimiento DLC.

determinación del espesor por microabrasión y la rugosidad superficial del material por perfilometría óptica [15].

El presente estudio muestra la respuesta mecánica y tribológica experimentada por una baldosa cerámica tradicional sobre la que se ha aplicado un recubrimiento micrométrico DLC por la técnica de PECVD. El objetivo es estudiar la variación de las características técnicas de la superficie del material recubierto, además de las puramente estéticas. De este modo, se establecería la posibilidad de abrir otras líneas de decoración en el sector cerámico tradicional que permitirían nuevas aplicaciones desde el punto de vista tanto estético como técnico.

Método experimental

Materiales

El recubrimiento nanoestructurado tipo carbono cuasidiamante, conocido como DLC (*diamond-like carbon*) se aplicó mediante la técnica de deposición química de vapor asistida por plasma (cuyas siglas son PECVD o bien también PACVD, ambos términos reconocidos), ya que permite la deposición de capas de carbono libres de trazas metálicas [16].

La deposición del recubrimiento se realizó montando la muestra sobre un cátodo de 6 cm de diámetro refrigerado con agua y alimentado por una fuente de radiofrecuencia de 13,56 MHz, variando el voltaje desde -100 hasta -500 V, ajustando la entrada de energía por radiofrecuencia. El recubrimiento obtenido se aplicó mediante un flujo de gas metano de 10 sccm a 10 Pa de presión durante 30 min. La temperatura del sustrato no fue controlada en continuo, pero se midió mediante un termopar tipo K, el cual indicó que el sustrato no superó los 100 °C. El recubrimiento depositado se referenció como *recubrimiento DLC* en los sucesivos apartados.

Previamente a la deposición del recubrimiento, el sustrato se sometió a un proceso de limpieza en un baño de acetona con ultrasonidos externos y, a continuación, se introdujo en la cámara de vacío para aplicarle un tratamiento superficial más profundo mediante una descarga de flujo de argón. Seguidamente, con el objetivo de favorecer el proceso

de adhesión del recubrimiento, se depositó una capa intermedia de Si (~ 100 nm) aplicada mediante gas silano como precursor.

Como soporte del recubrimiento, se seleccionó una baldosa cerámica tradicional de revestimiento que presentaba un esmalte opaco, denominada en lo sucesivo sustrato. Las dimensiones de las muestras fueron de 40 mm de diámetro y 1 cm de espesor. El esmalte superior de la muestra presentaba un espesor de capa de 200 μ m aproximadamente. En la figura 1 se muestra un ejemplo de la diferencia entre la muestra original (fig. 1a) y con recubrimiento DLC (fig. 1b).

Métodos de ensayo

Tanto la muestra original como con el recubrimiento se caracterizaron tanto física, determinando las propiedades mecánicas (microdureza, módulo de elasticidad) y tribológicas (resistencia al desgaste y adherencia), como microestructuralmente (análisis microestructural, químico, medida del espesor y la rugosidad de la aplicación). Todos los métodos de ensayo se optimizaron para poder ensayar recubrimientos de bajo espesor.

La caracterización del recubrimiento aplicado se inició con el estudio de la microestructura y composición de las muestras, mediante la señal de electrones retrodispersados de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FEG-ESEM Quanta 200F). La observación se realizó con electrones acelerados con un potencial de 10 kV. Adicionalmente, las muestras se analizaron con un equipo de microanálisis por dispersión de energías de rayos X (EDX) conectado al microscopio.

El espesor del recubrimiento se calculó utilizando un equipo de microabrasión Calotest de CSM Instruments, según la norma EN 1071-2:2002, mientras que la medida de la rugosidad del recubrimiento se realizó con un perfilómetro óptico Wyco NT 1100, por interferometría de luz blanca, según la norma ISO/DIS 25178-604:2010, calculando los parámetros característicos de la superficie (R_a y R_z) según la norma ISO/DIS 25178-2:2007. R_a se define como la distancia media pico-valle de la superficie; R_z se define como el valor medio de las alturas absolutas de los 10 picos más altos y de los 5 valles más

profundos de toda el área de medida y R_t es definida como la distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo del mapa topográfico filtrado sobre el área evaluada.

La caracterización mecánica de la superficie original y el recubrimiento se llevó a cabo mediante un ensayo de indentación dinámico utilizando un equipo Nanotest de la firma Micromaterials Ltd., de acuerdo con la norma CEN/TS 1071-7:2003, aplicando una carga máxima de 100 mN durante 10 s con una velocidad de 5 mN/s con un indentador de diamante tipo Berkovich.

Finalmente, durante la caracterización tribológica se determinó tanto la resistencia al rayado como la resistencia al desgaste. La primera se llevó a cabo mediante un equipo de rayado Revetest provisto de un indentador de diamante de geometría cónica (Rockwell) con punta esférica de 200 μm de radio, según la norma EN-1071-3:2005, aplicando una carga progresiva hasta 100 N. Por otro lado, la resistencia al desgaste se determinó calculando la velocidad específica de desgaste (v_e) mediante un tribómetro *pin-on-disc* acoplable al equipo Nanotest de Micromaterials Ltd., aplicando una carga de 500 mN durante 10 min con una velocidad de giro de 120 rpm.

Todos los ensayos se realizaron por triplicado en diferentes probetas para estudiar la homogeneidad de las muestras ensayadas.

Resultados y discusión

Microestructura y espesor del recubrimiento

En la figura 2 se muestran los 2 análisis EDX realizados con el microscopio electrónico de barrido. La muestra de sustrato presentó reflexiones de los elementos característicos de un esmalte cerámico [17]. Se observó como elementos principales Si y Al, responsables de la estructura de la matriz vítrea típica de este tipo de recubrimientos [18]. Además, se observó la presencia de otros elementos como el Na, K y Zn responsables de la fundencia del esmalte y que permiten ajustar la temperatura de sellado con respecto al ciclo térmico del soporte cerámico. Y finalmente, hay que destacar la presencia de Zr, elemento utilizado principalmente para obtener esmaltes opacos de elevada blancura debido a su gran capacidad de generar desvitrificaciones aciculares en la matriz vítrea de silicato de circonio, tal como detallan Escardino [19,20] y Romero [21] en sus correspondientes trabajos.

Al realizar el mismo análisis sobre la muestra con recubrimiento DLC, se observó la aparición de una nueva reflexión de elevada intensidad correspondiente al elemento carbono, lo cual es indicativo de la presencia del recubrimiento depositado [16,21]. En este caso, también cabe destacar la reflexión del elemento Si, la cual se asocia a la capa de Si depositada sobre el sustrato como capa intermedia de adherencia. En estudios anteriores realizados por Dalibon se observó el mismo tipo de señal EDX tras analizar este tipo de recubrimientos [22]. Cabe destacar que, en el caso del recubrimiento, no se observó ninguna señal perteneciente al propio soporte, es decir, que aplicando ambas capas (intermedia de Si y la superior DLC) fue posible anular cualquier señal EDX procedente del soporte en toda la pieza recubierta, lo cual indicó una elevada homogeneidad del espesor de recubrimiento y,

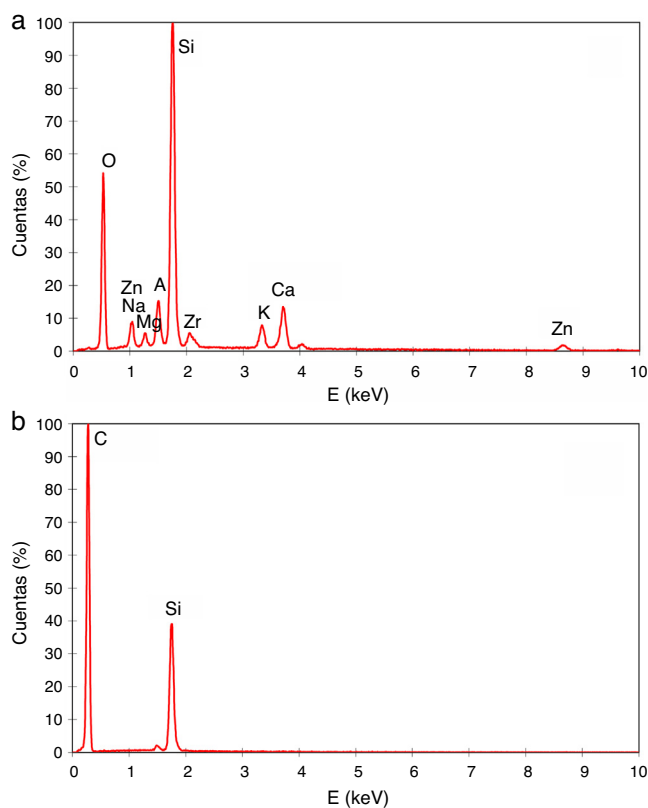


Figura 2 – Microanálisis EDX de las muestras a ensayar: a) sustrato y b) recubrimiento DLC.

por tanto, se verifica que el método de aplicación fue adecuado para este tipo de soportes cerámicos.

Tras la realización del ensayo de microabrasión (fig. 3), se determinó que el espesor del recubrimiento depositado fue de $3,06 \pm 0,15 \mu\text{m}$, mostrando una interfase regular con el propio sustrato como puede observarse en dicha figura. En la micrografía se pueden observar 3 zonas claramente diferenciadas:

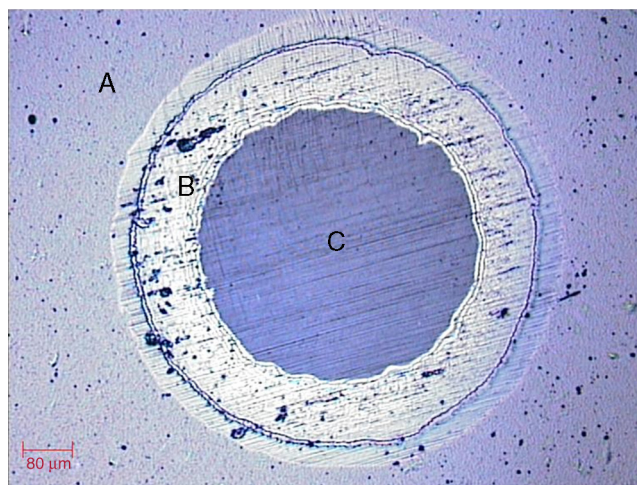


Figura 3 – Micrografía del surco de desgaste por microabrasión para la determinación del espesor de capa: A) superficie del recubrimiento, B) recubrimiento DLC y C) sustrato.

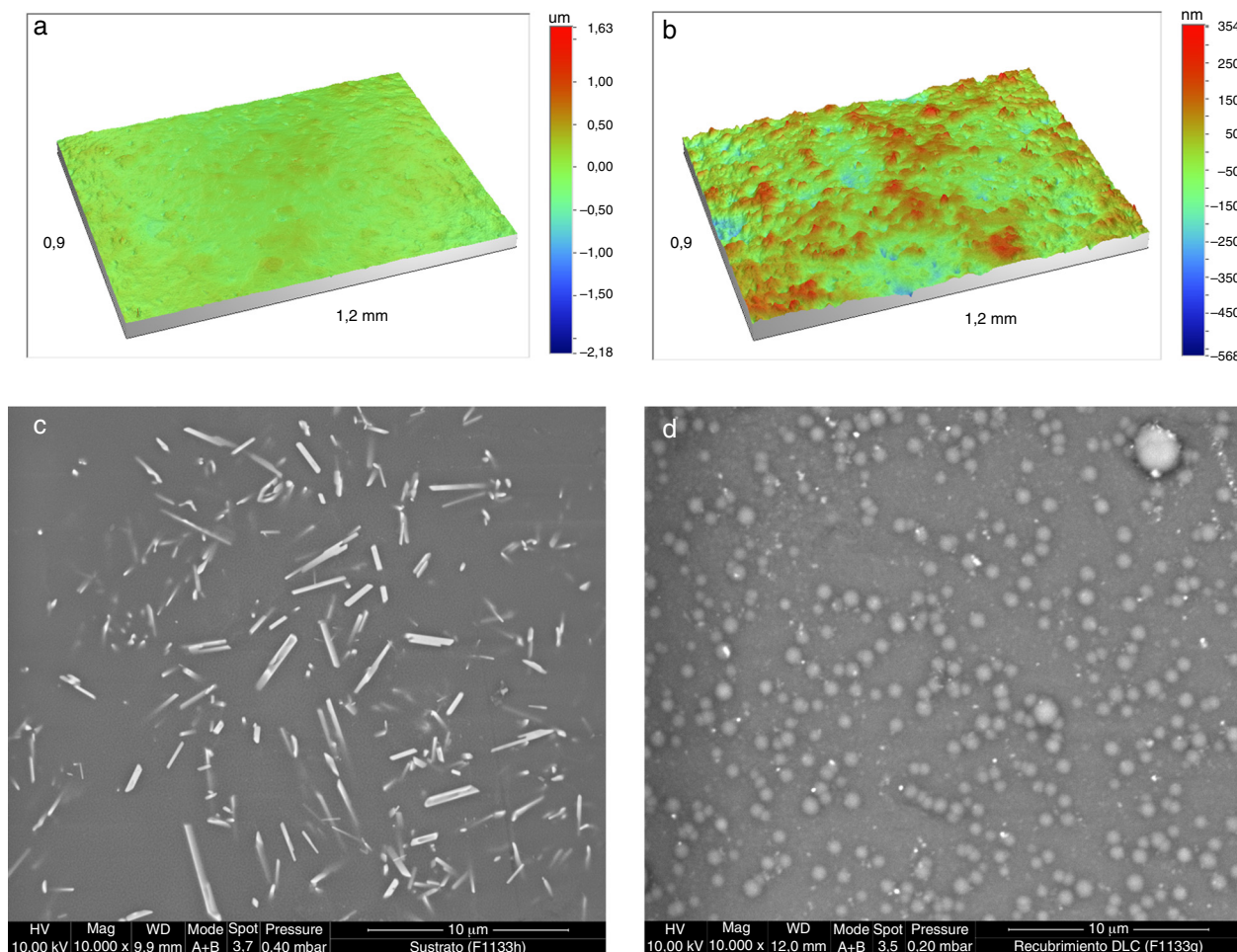


Figura 4 – Análisis superficial de las 2 muestras a ensayar: a) mapa topográfico del sustrato; b) mapa topográfico del recubrimiento DLC; c) micrografía del microscopio electrónico de barrido del sustrato; d) micrografía del microscopio electrónico de barrido del recubrimiento DLC.

zona A, correspondiente a la superficie del recubrimiento; zona B, correspondiente al espesor del recubrimiento a partir del cual se realizan los cálculos; y zona C, superficie del sustrato.

En este caso, a partir de los resultados obtenidos se observó que la técnica de deposición química de vapor permitía la obtención de recubrimientos en superficie de apenas unas pocas micras de espesor, a diferencia de los espesores de esmalte con los que se suele trabajar en el sector cerámico que oscilan alrededor de las 200 μm [23].

Análisis superficial

Tras el ensayo de interferometría con luz blanca se obtuvieron los mapas topográficos en 3D de la superficie del sustrato y del recubrimiento DLC. A partir de estas topografías se calcularon los parámetros de rugosidad más representativos de la superficie del material, S_a , S_z y S_t , los cuales aportaron información tanto de la textura como de su rugosidad superficial de ambas muestras.

Los valores de rugosidad obtenidos para la muestra de sustrato fueron $R_a = 60 \pm 6$ nm, $R_z = 650 \pm 80$ nm y $R_t = 1,1 \pm 0,2$ μm ,

mientras que la muestra con recubrimiento DLC presentó los valores $R_a = 66 \pm 5$ nm, $R_z = 800 \pm 10$ nm y $R_t = 1,3 \pm 0,3$ μm . Analizando los resultados, se observó un ligero aumento de la rugosidad superficial tras la aplicación del recubrimiento DLC, sin embargo, el cambio observado no es sustancial. Esto significa que el recubrimiento reproduce la textura original del sustrato, únicamente modificando su rugosidad en unos pocos nanómetros. La variación de rugosidad no muestra diferencias significativas como para establecer cambios entre el sustrato y el recubrimiento analizados. Dicho comportamiento se debe al hecho de que el recubrimiento apenas posee unas pocas micras de espesor, de modo que no modifica la textura superficial del sustrato, sino que más bien la transcribe. De hecho, si se tienen en cuenta los datos bibliográficos de las características generales de las capas aplicadas por la tecnología CVD, en ellos se destaca que los recubrimientos aplicados por esta técnica no modifican la superficie original del sustrato [24]. De modo que no deben ser utilizados para cubrir superficies con defectos porque no los corrigen ni los eliminan, sino que incluso pueden llegar a potenciarlos.

Sin embargo, cabe señalar que, si bien la aplicación del recubrimiento DLC por PECVD observada a nivel macro no

genera una modificación sustancial de la rugosidad de la superficie original, si se observa la formación de un relieve característico del recubrimiento DLC que no presentaba la muestra originalmente. En este caso, se observó una textura nodular generada durante el crecimiento de la capa DLC, lo que confirió a la superficie una apariencia granular [11,24]. Este fenómeno se observa claramente en la figura 4 donde se han comparado las 2 muestras con y sin recubrimiento, tanto mediante los mapas topográficos obtenidos sobre la superficie por interferometría óptica (fig. 4a y 4b) como a través de imágenes capturadas con el microscopio electrónico de barrido (fig. 4c y 4d).

Al comparar ambas superficies a nivel topográfico, se observó que la figura 4a, correspondiente al sustrato, poseía una textura prácticamente lisa, mientras que la figura 4b, correspondiente al recubrimiento, presentaba imperfecciones nodulares sobre la superficie, evidenciando mayor cantidad de picos y valles. Dicho fenómeno, además de observarse en la superficie, se detectó también a nivel interno a través de la propia capa del recubrimiento. Si se tienen en cuenta las micrografías obtenidas mediante MEB, se aprecia que el fenómeno de crecimiento de los nódulos del recubrimiento es un fenómeno columnar, es decir, se produce una evolución continua de los nódulos a medida que crece el espesor de la capa desde la parte interior hasta la zona superior, creándose por defecto imperfecciones en la superficie del recubrimiento (fig. 4d). La muestra sustrato (fig. 4c), por el contrario, consiste en una matriz vítrea en la que se han producido desvitrificaciones de la fase cristalina denominada circón (silicato de circonio). Dichas cristalizaciones se observan perfectamente en la micrografía como partículas aciculares de tonalidad más clara con respecto a la zona vítrea (zona oscura). Sin embargo, la estructura interna no afecta a la superficie ya que los cristales se mantienen en el interior del esmalte. Por dicha razón, la superficie presenta valores de rugosidad inferiores. La estructura observada en el soporte es característica de los esmaltes cerámicos opacos como es el caso, tal como detalla Escardino en anteriores trabajos [19-21].

El mecanismo de crecimiento dominante de los nódulos y de la textura superficial que se obtiene como resultado se ha estudiado en anteriores trabajos [25], justificándose como imperfecciones características de este recubrimiento que pueden variar en función del sustrato [26], así como de otros parámetros del proceso como la presión del gas y el voltaje de la aplicación [27].

Caracterización mecánica

Para realizar la caracterización mecánica del sistema, se determinó tanto la dureza como el módulo de elasticidad de las 2 muestras ensayadas, mediante un método de indentación dinámica (fig. 5). A partir de los resultados se observó que los parámetros obtenidos para el recubrimiento presentaban la influencia del propio soporte, ya que la profundidad de indentación superó el 10% del espesor total del recubrimiento [22]. Por tanto, el valor obtenido era representativo del sistema recubrimiento-sustrato, lo cual aportó información del comportamiento global de la muestra recubierta, dato más interesante cuando se trata de aplicaciones que pueden utilizarse a nivel industrial.

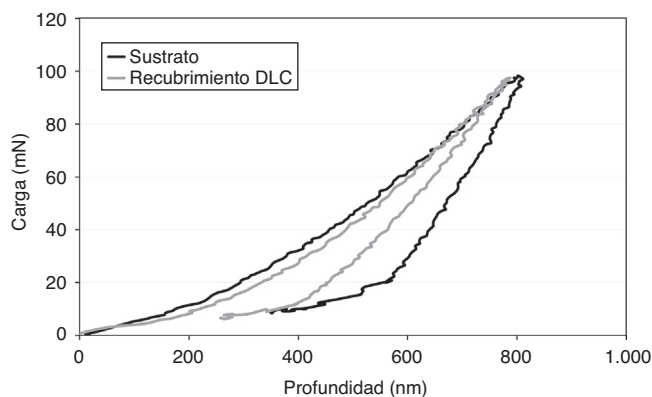


Figura 5 – Curvas de indentación carga/descarga de las 2 muestras ensayadas.

Analizando los gráficos carga-descarga de la figura 5 se observaron diferentes comportamientos entre las muestras. En la curva de carga ambas muestras presentaron un comportamiento similar, sin embargo, durante el tiempo en que la carga máxima se mantuvo constante (fenómeno conocido como *creep*), el sustrato siguió deformando, es decir, fluyó, mientras que el recubrimiento mantuvo su identidad. A partir de la curva de descarga se observó que el sustrato presenta recuperaciones elásticas menores, ya que los valores de profundidad de surco fueron más elevados para valores de carga aplicada idénticos. Esto es indicativo de la mayor rigidez del sustrato.

Los valores de dureza y módulo de elasticidad calculados a partir de la figura 5 del recubrimiento fueron $H = 14,1 \pm 0,8$ GPa y $E = 94 \pm 8$ GPa, mientras que en el sustrato se obtuvieron $H = 10,6 \pm 0,5$ GPa y $E = 102 \pm 8$ GPa. Analizando los resultados, se determinó que el recubrimiento presentaba mayor dureza y menor rigidez que el sustrato, lo que indica que este posee mayor resistencia a la deformación permanente y elasticidad, respectivamente. Los valores obtenidos para el recubrimiento son característicos de este tipo de material, tal como señalan otros autores [28,29]. El aumento de dureza está directamente relacionado con la fracción de enlaces sp^3 C del recubrimiento [30] con respecto a los enlaces desordenados Al-Si de la fase vítrea del soporte.

Sin embargo, cabe destacar que los valores tanto de dureza como de módulo de elasticidad obtenidos se engloban dentro de la zona más baja del intervalo dentro del cual otros autores han clasificado la dureza de los recubrimientos DLC [28]. Esta disminución del valor de dureza podría deberse a 2 causas principalmente: la primera, según Robertson [16], menores durezas estarían relacionadas con un aumento de la cantidad de hidrógeno en la estructura, lo cual significaría que debería optimizarse el proceso de proyección; y en segundo lugar, tras la evaluación de la indentación, esta superó el 10% del espesor del recubrimiento. Por tanto, la dureza podría ser inferior a los valores teóricos debido al efecto directo del soporte sobre el recubrimiento ya que es menos duro y más deformable, y de esta forma se modificarían significativamente los parámetros mecánicos teóricos de la capa de DLC. Todos los datos apuntan a que el segundo fenómeno es el que predomina en este caso, ya que en estudios anteriores se observó el mismo

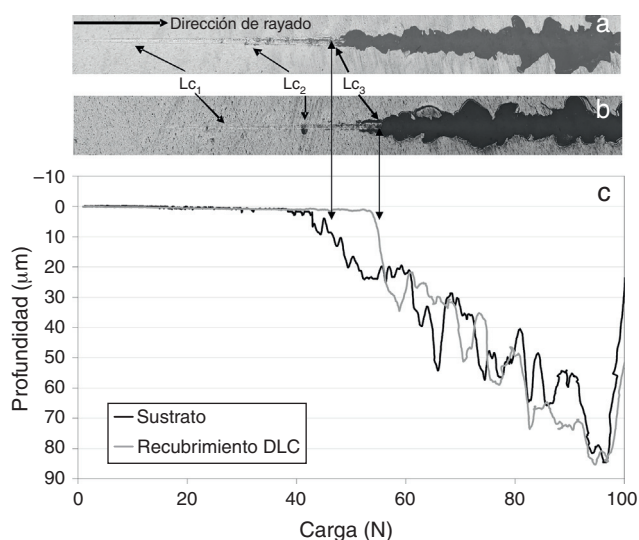


Figura 6 – Ensayo de rayado: a) surco de rayado de la muestra sustrato; b) surco de rayado de la muestra recubrimiento DLC; c) deformación plástica experimentada durante el ensayo de rayado.

comportamiento, aun modificando las condiciones de aplicación del recubrimiento.

Caracterización tribológica

La caracterización tribológica de la muestra sustrato y recubrimiento se llevó a cabo a través de ensayos de adherencia, rayado y desgaste por *pin-on-disc*, para conocer la respuesta del material frente a agresiones mecánicas externas en una o varias direcciones.

Ensayo de rayado y adherencia

En la [figura 6](#) se presentan los resultados obtenidos tras llevar a cabo el ensayo de rayado a carga progresiva. En este caso, las cargas utilizadas fueron más elevadas de lo que suele ser habitual en la determinación de la resistencia al rayado de este tipo de recubrimientos [22,31] debido al hecho de que se buscó la aparición del fallo adhesivo del material con respecto al sustrato.

En la [figura 6](#) se muestra la deformación permanente experimentada por el material a medida que se aplicó la carga, calculándose a partir de los datos de la topografía original y tras el ensayo de rayado, así como las micrografías completas de 2 ensayos de rayado sobre el sustrato ([fig. 6a](#)) y el recubrimiento ([fig. 6b](#)).

El comportamiento frente al rayado de ambas muestras en cuanto a la evolución carga-profundidad fue similar, es decir, tanto el recubrimiento como el soporte presentaron una evolución constante hasta un punto en el que se produjo un punto de inflexión y la profundidad del surco se incrementó de forma apreciablemente constante. La principal diferencia estriba en el momento en el que se produjo el punto de inflexión. De acuerdo con el gráfico de la [figura 6](#), el recubrimiento DLC mantuvo su identidad hasta un valor de carga aproximado de 50 N, a partir del cual el recubrimiento falló, comportándose

del mismo modo que el sustrato. En el caso del sustrato, este empezó a desconcharse a partir de los 40 N, de modo que su resistencia al rayado fue claramente inferior a la que presentó el recubrimiento de DLC.

Con la información aportada por el gráfico y las imágenes del surco de rayado, se determinaron las cargas críticas de rayado (L_c) expresadas en newtons, las cuales aportaron más información de lo que sucedía durante el rayado en las etapas anteriores al punto de inflexión observado. El valor de carga crítica (L_c) se define como el valor de carga normal aplicada a partir del cual se produce un cambio en el mecanismo de rayado. Dichos valores son característicos para cada recubrimiento y dependen de las condiciones ambientales, del método de aplicación y de las características superficiales.

En este caso, se observaron 3 valores de carga crítica definidos del siguiente modo: L_{c1} , aparición de las primeras grietas hercianas sobre el recubrimiento; L_{c2} , primeros desconchados en los bordes del surco, conocidos como *spallations*; L_{c3} , fallo adhesivo del material en el caso del recubrimiento, fallo cohesivo o rotura del material en el caso del sustrato.

Comparando las cargas críticas en ambas muestras, se observó que el recubrimiento DLC protegía la superficie del sustrato frente al inicio de rayado, ya que la aparición de las primeras grietas hercianas (L_{c1}) se retrasó de 9 ± 1 a 28 ± 2 N, en el caso de la muestra recubierta. Si se tiene en cuenta el primer fallo del material, la muestra con recubrimiento DLC presentó sus primeros desconchados (L_{c2}) a 42 ± 3 N a diferencia de la muestra soporte que falló a los 29 ± 3 N. Dicha diferencia aún se hizo más evidente en el caso del fallo adhesivo del material (L_{c3}), el cual se produjo a 54 ± 4 N, bastante más tarde que el fallo cohesivo o fractura total del soporte que se observó a 45 ± 4 N. Estos 2 últimos valores se correspondieron perfectamente con el punto de inflexión observado en la [figura 6](#).

Los resultados obtenidos parecen indicar que los enlaces sp^3C del recubrimiento son sumamente fuertes, tanto como para incrementar la resistencia al rayado del material base, hecho confirmado al observarse un retraso significativo de las cargas L_{c1} y L_{c2} . Además, se confirmó la adecuada adhesión entre las 3 capas *DLC/Si amorfo/esmalte*, a través de la formación de enlaces de anclaje entre este tipo de materiales, ya que el fallo adhesivo del material se retrasó con respecto al propio fallo cohesivo del sustrato. Esto podría significar la formación de nuevos enlaces de elevada atracción entre el Si y el oxígeno de la matriz vítrea del esmalte cerámico, más fuertes incluso que los enlaces Si-O de la propia matriz. Es decir, existe una elevada afinidad de este tipo de recubrimiento sobre los esmaltes cerámicos ya que la capa intermedia de Si ejerce de capa de anclaje entre ambos materiales.

En definitiva, parece observarse que el recubrimiento DLC protege el material base retrasando considerablemente el inicio de rayado (aparición de grietas hercianas) y el fallo del material (fallo adhesivo), evidenciándose adecuada compatibilidad entre los materiales de diferente naturaleza estudiados.

Resistencia al desgaste

En la [figura 7](#) se muestran los resultados obtenidos de cada una de las muestras ensayadas (sustrato y recubrimiento) tras el ensayo de desgaste con un tribómetro *pin-on-disc*. En

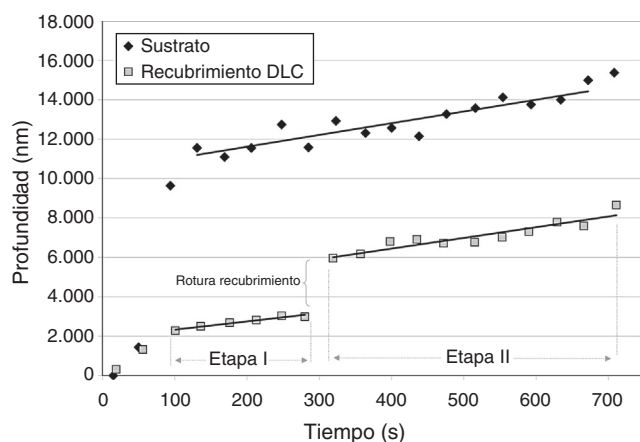


Figura 7 – Evolución del desgaste superficial generado sobre las muestras ensayadas por un tribómetro pin-on-disc.

ella se comparó la evolución de la profundidad del surco de desgaste que experimentaron ambos materiales en función del número de revoluciones aplicadas. En el caso del sustrato, tras un tiempo de adaptación entre el indentador y la muestra (100s aproximadamente), se observó un aumento progresivo y constante del surco de desgaste. La pendiente asociada a dicha evolución presentó un valor de aproximadamente 6 nm/s. En el caso de la muestra con el recubrimiento de DLC, tras pasar el tiempo de adaptación muestra-indentador similar a la muestra original, se observó una primera etapa de desgaste (100-300 s) en la que la pérdida de material presentó una pendiente de 4,2 nm/s aproximadamente. A continuación, se produjo un salto importante de profundidad, seguida por una segunda etapa de desgaste (300-700 s), en la que se produjo un cambio de pendiente de 6 nm/s, aproximadamente.

Analizando el comportamiento de la muestra con recubrimiento, la primera etapa se correspondería con la respuesta al desgaste del recubrimiento, reduciendo la pendiente de desgaste. El salto en la profundidad observado se correspondería con la rotura de la capa de forma súbita y posterior acceso del indentador al sustrato. La profundidad del salto (3 μm aproximadamente) coincidía exactamente con los valores de espesor del recubrimiento calculados por microabrasión. En cuanto a la segunda etapa de desgaste, esta se produjo debido al deslizamiento del indentador directamente sobre el sustrato, momento en el que el recubrimiento ya ha fallado. Por dicha razón, la pendiente de desgaste presentó valores similares a los obtenidos en el ensayo realizado sobre el sustrato directamente.

A partir de las pendientes de desgaste, se calcularon las velocidades específicas de desgaste de cada uno de los materiales como la pérdida de volumen por metro desgastado y carga aplicada. El recubrimiento mostró una velocidad específica de desgaste de $0,055 \pm 0,005 \text{ mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$, mientras que en el sustrato fue de $0,11 \pm 0,01 \text{ mm}^3/\text{m}\cdot\text{N}$, por lo que se confirmó que la resistencia al desgaste de la muestra con recubrimiento, bajo estas condiciones de ensayo, fue bastante superior. El valor obtenido para el sustrato prácticamente dobló el valor absoluto medido.

Teniendo en cuenta el comportamiento general, este fenómeno coincide con otros autores consultados en la bibliografía

como Grill [28] y Erdemir [32], los cuales especificaron que los recubrimientos DLC presentan bajos coeficientes de fricción que se atribuyen a la formación de una capa de transferencia producida por una transformación inducida de la zona superior del recubrimiento. Esta genera una zona de baja tensión de cizalla, lo cual produce un efecto de lubricación que puede fomentarse con la presencia de hidrógeno y restringirse con la presencia de oxígeno o agua [28,31,33]. Sin embargo, hay que destacar que los estudios previos realizados sobre este tipo de recubrimiento se llevaron a cabo principalmente sobre soportes metálicos, no evidenciándose datos bibliográficos de casos de aplicaciones sobre materiales cerámicos, y menos aún sobre esmaltes cerámicos tradicionales.

De acuerdo con la bibliografía consultada, los esmaltes cerámicos tradicionales ya presentan elevadas resistencias al desgaste, necesidad implícita debido al uso al que van a ser destinados (suelo o fachadas) y su coeficiente de fricción es, en general, bastante bajo ($\mu=0,35$ para esmalte cerámico estudiado) [34], del orden del recubrimiento DLC ($\mu=0,25$ en este estudio). De modo que la mejora de la fricción indicada en la bibliografía se observó, confirmando que este tipo de recubrimientos permite mejorar la resistencia al desgaste de esmaltes cerámicos tradicionales debido al efecto de lubricación mencionado por Grill [28] y Erdemir [32], aunque de un modo menos intenso que en materiales metálicos, debido a su ligera diferencia de coeficientes de fricción.

Durante el ensayo, se observó el efecto de delaminación de la capa, no deseable en ningún caso en sistemas con recubrimientos, a tiempos largos de ensayo. Esto se debió principalmente a que el diamante cónico utilizado durante el ensayo penetró en la capa e indujo una deformación plástica en masa sobre el propio sustrato y, como consecuencia, se produjo la consecuente rotura de la capa. Pero se ha de comentar que el ensayo se mantuvo el tiempo suficiente, seleccionando condiciones de ensayo específicas, para observar cuándo se producía dicho fenómeno [35]. En posteriores estudios se estimarán las condiciones de aplicación, interfases y parámetros del sistema más adecuadas para prevenir la elevada deformación plástica del soporte y fractura del recubrimiento, mejorar la adhesión al soporte y retrasar al máximo este tipo de fenómeno.

La aplicación de capas de recubrimientos sobre sustratos cerámicos puede favorecer la obtención de resistencias al desgaste mucho más elevadas y puede actuar como protector de los materiales sobre los que se depositan.

Conclusiones

En este trabajo se estudió la respuesta mecánica y tribológica de un recubrimiento DLC aplicado por PECVD sobre un esmalte cerámico tradicional. Se determinó que es posible depositar capas micrométricas (3 μm) sobre este tipo de soportes que modifiquen considerablemente las propiedades tanto mecánicas como tribológicas. Los microanálisis EDX indicaron la presencia de una capa de carbono homogénea, observándose al mismo tiempo la interfase recubrimiento-soporte de Si. En cuanto al análisis superficial, se observó que la deposición del recubrimiento apenas modifica la rugosidad media del sustrato, y que la técnica de deposición es capaz de transcribir

la textura del soporte de forma precisa. No obstante, cabe señalar que el recubrimiento presenta una estructura nodular durante el crecimiento de la capa DLC. Respecto a la caracterización mecánica, se analizó el sistema de recubrimiento soporte debido a la profundidad indentada, observándose una mejora de la dureza y elasticidad del sistema. Desde el punto de vista tribológico, la mejora de la resistencia al desgaste cuando se aplica el recubrimiento DLC sobre el sustrato cerámico se debió al efecto lubricante que este ejerce al formar una interfase con una baja fuerza de cizalla, pese a no evidenciarse grandes diferencias entre los coeficientes de fricción DLC-esmalte. El tribosistema estudiado demostró ser adecuado para soportar desgaste abrasivo, aunque se produjo delaminación de la capa a tiempos largos de ensayo.

La indentación dinámica ha demostrado ser una metodología de ensayo adecuada para la determinación de propiedades, tanto mecánicas como tribológicas, en recubrimientos micro-métricos, ya que permite distinguir comportamientos entre el recubrimiento DLC y el sustrato de naturaleza cerámica, en este caso.

El presente estudio ha caracterizado la respuesta de los recubrimientos DLC aplicados por PECVD sobre un soporte de naturaleza cerámica, principal diferencia con respecto a los sectores en los que tradicionalmente se depositan este tipo de recubrimientos, en general aplicados sobre metales. Esto ha permitido analizar los fenómenos comunes observados con respecto a la bibliografía existente en soportes metálicos, y las principales diferencias debido a la nueva naturaleza del soporte estudiado.

Como conclusión, la aplicación de recubrimientos DLC mediante PECVD permite la obtención de productos cerámicos con propiedades mejoradas con respecto a los esmaltes cerámicos tradicionales, de modo que incrementa las posibles aplicaciones de estos materiales en zonas exteriores, como fachadas ventiladas, con elevados requerimientos técnicos, además de los puramente estéticos. Mediante esta técnica es posible modificar las propiedades del sustrato cerámico, tanto mecánicas como tribológicas, aplicando una ligera cantidad de material sin modificar en exceso su textura superficial.

Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener ningún conflicto de intereses.

Agradecimientos

Este proyecto ha sido cofinanciado por el IVACE y los Fondos FEDER, dentro del Programa Operativo FEDER de la Comunitat Valenciana 2014-2020, a través del Programa de Ayudas Nominativas establecidas en los presupuestos de la Generalitat para 2015 (PROMECE 2015).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Moreno, Ceramic tiles: Above and beyond traditional applications, *Bol Soc Esp Ceram Vidr.* 45 (2006) 59–64.
- [2] J. Portolés, T. Zamora, G. Silva, Recubrimientos cerámicos que mejoran la seguridad y el confort en espacios públicos. CIVIS'AGORA, *Bol Soc Esp Ceram Vidr.* 48 (2009) 103–106.
- [3] Guía de la baldosa cerámica, 5.ª ed. Valencia: Instituto Valenciano de la Edificación, 2006.
- [4] Y. Bautista, J. González, J. Gilabert, M.J. Ibáñez, V. Sanz, Correlation between the wear resistance, and the scratch resistance, for nanocomposite coatings, *Prog Org Coat.* 70 (2011) 178–185.
- [5] Y. Bautista, M.P. Gómez, C. Ribes, V. Sanz, Relation between the scratch resistance and the chemical structure of organic-inorganic hybrid coatings, *Prog Org Coat.* 70 (2011) 358–364.
- [6] C. Gómez-Aleixandre, J.M. Albella, F. Ojeda, F.J. Martí, Síntesis de materiales cerámicos mediante técnicas CVD, *Bol Soc Esp Ceram Vidr.* 42 (2003) 27–31.
- [7] J.M. Albella, C. Gómez-Aleixandre, F. Ojeda, Deposición de materiales electrocerámicos en capa delgada mediante técnicas de vacío, *Bol Soc Esp Ceram Vidr.* 34 (1995).
- [8] T.C.S. Vandeveld, K. Vandierendonk, M. van Stappen, W.D. Mong, P. Perremans, Cutting applications of DLC, hard carbon and diamond films, *Surf Coat Technol* 113 (1999) 80–85.
- [9] T. Ohana, T. Nakamura, M. Suzuki, A. Tanaka, Y. Koga, Tribological properties and characterization of DLC films deposited by pulsed bias CVD, *Diam Relat Mater* 13 (2004) 1500–1504.
- [10] N. Takahiro, T. Yoshikazu, M. Koji, O. Hisanori, Properties of flexible DLC film deposited by amplitude-modulated, *Tribol Int* 37 (2004) 907–912.
- [11] B.J. Jones, L. Angilano, J.J. Ojeda, Argon plasma treatment techniques on steel and effects on diamond-like carbon structure and delamination, *Diam Relat Mater* 20 (2011) 1030–1035.
- [12] T.H. Zhang, Y. Huan, Nanoindentation and nanoscratch behaviors of DLC coatings on different steel substrates, *Compos Sci Technol* 65 (2005) 1409–1413.
- [13] P.S. Pandurea, V.S. Jattib, T.P. Singh, Finite element simulation of nano-indentation of DLC coated HSS substrate, *Procedia Mater Sci* 6 (2014) 1619–1624.
- [14] X. Li, B.A. Bhushan, A review of nanoindentation continuous stiffness, *Mater Charact* 48 (2002) 11–36.
- [15] M.J. Ibáñez, J. Gilabert, M. Vicent, P. Gómez, A. Muñoz, Determination of the wear resistance of traditional ceramic materials by means of micro-abrasion technique, *Wear* 267 (2009) 2048–2054.
- [16] J. Robertson, Diamond-like amorphous carbon, *Mater Sci Eng R37* (2002) 129–281.
- [17] A. Escardino, Vidriados cerámicos de naturaleza vitrocristalina, *Ceram Inf* 231 (1997) 17–35.
- [18] J.M. Fernández Navaro, El vidrio: constitución, fabricación, propiedades, Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid, 1985.
- [19] A. Escardino, A. Moreno, J.L. Amorós, M.J. Orts, A. Barba, Zirconium glazes used in fast single fired wall tile manufacture. Part 2: empirical model for fitting experimental data from devitrification process, *Br Ceram Trans.* 99 (2000) 72–76.
- [20] A. Escardino, A. Moreno, J.L. Amorós, A. Gozalbo, J. Aparici, L.F. Sánchez, Study of crystalline-phase formation in white zirconium glazes, *Ceram Acta* 8 (1996) 21–34.
- [21] M. Romero, J. Ma Rincón, A. Acosta, Crystallisation of a zirconium-based glaze for ceramic tile coatings, *J Eu Cer Soc.* 23 (2003) 1629–1635.
- [22] E.L. Dalibon, R. Charadia, A. Cabo, V. Trava-Airoldi, S.P. Brühl, Evaluation of the mechanical behaviour of a DLC film on plasma nitrided AISI 420 with different surface finishing, *Surf Coat Technol* 235 (2013) 735–740.
- [23] S. Rossi, E. Scrinzi, Evaluation of the abrasion resistance of enamel coatings, *Chem Eng Process* 68 (2013) 74–80.

- [24] N. Nelson, R.T. Rakowski, J. Franks, P. Woolliams, P. Weaver, B.J. Jones, The effect of substrate geometry and surface orientation on the film structure of DLC deposited using PECVD, *Surf Coat Technol* 254 (2014) 73-78.
- [25] A.P. Mousinho, R.D. Mansano, M.C. Salvadori, Influence of substrate surface topography in the deposition of nanostructured diamond-like carbon films by high density plasma chemical vapor deposition, *Surf Coat Technol*. 203 (2009) 1193-1198.
- [26] X.L. Peng, Z.H. Barber, T.W. Clyne, Surface roughness of diamond-like carbon films prepared using various techniques, *Surf Coat Technol*. 138 (2001) 23-32.
- [27] Z. Sun, Morphological features of diamond-like carbon films deposited by plasma-enhanced CVD, *J Non Cryst Solids* 261 (2000) 211-217.
- [28] A. Grill, Diamond-like carbon: State of the art, *Diamond Relat Mater*. 8 (1999) 428-434.
- [29] J. Robertson, Properties of diamond-like carbon, *Surf Coat Technol* 50 (1992) 185-203.
- [30] A.K. Mallik, N. Dandapat, P. Ghosh, U. Gangul, S. Jana, S. Das, et al., Deposition and characterization of diamond-like nanocomposite coatings grown by plasma enhanced chemical vapour deposition over different substrate materials, *Bull Mater Sci*. 36 (2013) 193-202.
- [31] E.L. Dalibon, V. Trava-Airoldi, L.A. Pereira, A. Cabo, S.P. Brühl, Wear resistance of nitrated and DLC coated PH stainless steel, *Surf Coat Technol* 255 (2014) 22-27.
- [32] A. Erdemir, C. Bindal, J. Pagan, P. Wilbur, Characterization of transfer layers on steel surfaces sliding against diamond-like carbon in dry nitrogen, *Surf Coat Technol*. 76-77 (1995) 559-563.
- [33] A. Erdemir, G.R. Fenske, J. Terry, P. Wilbur, Effect of source gas and deposition method on friction and wear performance of diamond-like carbon films, *Surf Coat Tech*. 94-95 (1997) 525-530.
- [34] A. Escardino, A. Moreno, J.M. Ibáñez, A. Barba, Relación entre las propiedades mecánicas de vidriados cerámicos y su resistencia al desgaste, *Bol Soc Esp Ceram Vidr*. 39 (2000) 209-214.
- [35] N. Vidakis, A. Antoniadis, N. Biladis, The VDI 3198 indentation test evaluation of a reliable qualitative control for layered compounds, *J Mater Process Technol*. 43-144 (2003) 481-485.