UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE
INGENIEROS AERONÁUTICOS**

**RECUBRIMIENTOS AUTOLUBRICANTES
CUASICRISTALINOS TIPO COMPOSITE
DEPOSITADOS MEDIANTE PROYECCIÓN
TÉRMICA PARA APLICACIONES ESPACIALES Y
DE ALTA TEMPERATURA**

TESIS DOCTORAL

Francisco Javier García de Blas Villanueva
Ingeniero Aeronáutico

2016

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID

**ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE
INGENIEROS AERONÁUTICOS**

**RECUBRIMIENTOS AUTOLUBRICANTES
CUASICRISTALINOS TIPO COMPOSITE
DEPOSITADOS MEDIANTE PROYECCIÓN
TÉRMICA PARA APLICACIONES ESPACIALES Y
DE ALTA TEMPERATURA**

TESIS DOCTORAL

Francisco Javier García de Blas Villanueva
Ingeniero Aeronáutico

2016

Director:
José María Badía Pérez
Dr. Ingeniero Aeronáutico

POLITÉCNICA

Tribunal nombrado por el Sr. Rector Magfco. de la Universidad Politécnica de Madrid, el día.....de.....de 20....

Presidente:_____

Vocal: _____

Vocal:_____

Vocal:_____

Secretario:_____

Suplente:_____

Suplente:_____

Realizado el acto de defensa y lectura de la Tesis el día.....de.....de 20 ...
en la E.T.S.I. /Facultad.....

Calificación

EL PRESIDENTE

LOS VOCALES

EL SECRETARIO

Índice

Agradecimientos	v
1 RESUMEN - ABSTRACT	1
1.1 Resumen	1
1.2 Abstract.....	3
2 INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO. OBJETIVOS.....	5
2.1 Necesidad de la ingeniería de superficies en tribología	5
2.2 Propiedades tribológicas: Fricción y desgaste.....	6
2.2.1 Fricción.....	8
2.2.2 Desgaste.....	9
2.3 Procesos de modificación superficial	11
2.3.1 Procesos que no aportan material y que no alteran la composición química superficial del sustrato	12
2.3.1.1 Métodos mecánicos	12
2.3.1.2 Métodos térmicos	13
2.3.2 Procesos con aporte de material y que modifican la composición química superficial del sustrato	13
2.3.2.1 Métodos termoquímicos de difusión	13
2.3.2.2 Métodos de conversión química.....	13
2.3.3 Procesos con aporte de material y que forman una capa o recubrimiento de distinta naturaleza que el material superficial del sustrato	14
2.3.3.1 Métodos que requieren inmersión de las piezas	14
2.3.3.2 Proyección térmica.	15
2.3.3.3 Deposición en fase gaseosa	18
2.3.3.4 Recubrimientos SOL-GEL	19
2.3.3.5 Pinturas	19
2.3.3.6 Láser cladding.....	20
2.4 Recubrimientos empleados en aplicaciones tribológicas	20
2.4.1 Propiedades tribológicas de los recubrimientos	20
2.4.2 Tipos de materiales para su empleo en recubrimientos tribológicos.....	21
2.4.2.1 Recubrimientos blandos	21
2.4.2.2 Recubrimientos duros	23
2.4.3 Recubrimientos lubricantes sólidos para su aplicación en condiciones extremas de presión y temperatura	25
2.4.4 Recubrimientos tipo composite	26
2.5 Objetivos de la tesis.....	26
2.5.1 Novedades de la tesis.....	30
2.5.2 Madurez tecnológica del trabajo desarrollado.....	30
2.6 Referencias bibliográficas del capítulo 2.....	32
2.7 Artículo: “Posibles aplicaciones industriales de los materiales cuasicristalinos y aproximantes, especialmente como barreras térmicas”	37
3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	57
3.1 Materiales seleccionados inicialmente	57
3.1.1 Recubrimiento	57
3.1.1.1 Recubrimiento de referencia.....	57
3.1.1.2 Recubrimiento a desarrollar	57
3.1.2 Sustrato	58
3.1.3 Artículo: "Application of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of use for these materials"	59

5.1.1.3 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a 400 °C.....	174
5.1.1.4 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a 700 °C.....	174
5.1.2 Serie de recubrimientos TH200.....	174
5.1.3 Serie de recubrimientos TH400.....	174
5.1.4 Serie de recubrimientos TH600.....	174
5.1.5 Serie de recubrimientos TH103.....	175
5.1.5.1 Conclusiones a partir de los estudios microestructurales	175
5.1.5.2 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a temperatura ambiente	175
5.1.5.3 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a 400 °C.....	175
5.1.5.4 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a 700 °C.....	175
5.1.5.5 Conclusiones a partir de los estudios sobre la influencia del material del pin, de la carga aplicada y de la velocidad lineal	176
5.1.5.6 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos en vacío	177
5.1.6 Conclusiones más relevantes	177
5.2 Trabajo futuro	179

AGRADECIMIENTOS

Ha habido dos momentos en mi vida que han marcado mi trayectoria académica y profesional. El primero, el día que aprobé la carrera de ingeniería aeronáutica, después de tanto esfuerzo, por fin lo conseguía. El segundo, el día que me comunicaron que había sido seleccionado para trabajar en el INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial). Espero que el día de la lectura y defensa de esta tesis sea el tercer momento...

Muchas personas me han ayudado a andar este camino.

En primer lugar, los profesores y profesoras de la E.T.S.I. Aeronáuticos, en particular, los de la asignatura de Metalotecnia, que me enseñaron que la Aerodinámica, la Mecánica del Vuelo, el Cálculo de Aeronaves eran imprescindibles, sin duda, pero que las aeronaves y vehículos aeroespaciales había que fabricarlos con algún material. Fue mi primer contacto con el Dr. José María Badía Pérez, mi Director de tesis. Muchas gracias, José María, por tu infinita paciencia y por tu acertada orientación, ¡qué ganas tienes de que deje de ser, por fin, doctorando!

Empecé a trabajar en el Área de Materiales Metálicos del INTA en 1992, donde, desde entonces, estoy desarrollando mi carrera profesional. Allí, realmente, empecé a aprender sobre la “vida privada” (naturaleza, condición, estado...) de las aleaciones. Cómo no recordar a mi maestro en la metalurgia, D. Marcelino de la Torre Albarsanz, ¡cuánta sabiduría!, ojalá hubiera podido coincidir muchos más años con él. Quiero agradecer al actual Jefe del Área de Materiales Metálicos, D. Federico Longo Gregorio y al anterior, Dr. Agustín Sánchez Pascual, todo el apoyo recibido. También quiero acordarme de todo el personal de dicha Área, en particular de todos aquellos que han colaborado de una manera especial en el desarrollo de esta tesis: Juan Carlos del Hoyo Gordillo, Alicia Román Gárate, Raúl Muelas Gamo, Carlos de Miguel Giraldo, Antonio del Olmo Velasco y Miguel Almazán Molero. Muchas gracias Juan Carlos por esos últimos gráficos y esas últimas revisiones.

Quisiera agradecer a los proyectos CICYT ESP 98-1341, CICYT ESP 99-0282-C02-01 y CICYT PNE-008/2000-C01, por la financiación parcial del trabajo desarrollado en esta tesis. Gracias al AMTT-ARC (Aerospace and Space Materials Technology Testhouse – Austrian Research Centres) en Seibersdorf, Austria, donde se llevó a cabo la caracterización tribológica en vacío, y, por supuesto al INTA, donde se realizó todo el resto de estudios.

Y, por último, y más importante, mi familia... Siempre estaré agradecido a mis padres, María y Gregorio, por su apoyo incondicional, sobre todo cuando llegaron los momentos duros al inicio de la carrera. Muchas gracias por la confianza que depositasteis en mí, por creer en mí. Parte de esta tesis es vuestra. Me conformo con haberos devuelto la centésima parte de lo que me habéis dado.

Siempre me gustaron las Matemáticas y la Física aplicadas, siempre tuve vocación de ingeniero, pero no tenía claro por qué rama de la ingeniería decidirme. Quiero agradecer a mi hermano, Víctor, la orientación que me brindó para la elección de la ingeniería aeronáutica.

Muchas gracias a mi mujer, Ana, por toda la paciencia que ha tenido durante los muchos años que ha durado esta tesis. Si mi Director de tesis tiene ganas de que deje de ser doctorando, son inimaginables las ganas que tiene mi mujer.

Quiero destacar especialmente a mis dos hijas, siento el tiempo que os robé para la realización de este trabajo. Sin duda, vosotras, Andrea y Elisa, sois las mejores “tesis” que he hecho y que haré en mi vida.

1 RESUMEN - ABSTRACT

1.1 Resumen

Los recubrimientos lubricantes sólidos son requeridos para reducir la fricción y prevenir el desgaste en componentes que operan a altas temperaturas o en vacío (vehículos espaciales, industria química, motores diésel, turbinas aeronáuticas y de generación de energía...). Los lubricantes líquidos pierden sus características cuando las condiciones de presión, temperatura o ambientales son severas (oxidación, inestabilidad térmica, volatilidad,...), por ejemplo los aceites minerales convencionales se descomponen a temperaturas próximas a 200 °C. Por tanto, la única manera de poder conseguir una adecuada lubricación a temperaturas extremas es por medio de sólidos, que cada vez más, se aplican en forma de recubrimientos. Estos recubrimientos podrían ser empleados en componentes de vehículos espaciales reutilizables, donde se pueden alcanzar, en la reentrada en la atmósfera, temperaturas de 700 °C (bisagras, rodamientos, articulaciones y zonas de sellado en las superficies de control, y rodamientos de las turbobombas y las cajas de engranajes). Dichos recubrimientos también deberían ser capaces de proporcionar una lubricación efectiva a bajas temperaturas para las operaciones en tierra, para las operaciones de arranque en frío, incluso en el espacio.

El conjunto de requisitos que tendrían que satisfacer las capas tribológicas relacionadas con estas condiciones extremas es muy diverso, lo que hace que el concepto de capas tipo composite (aquéllas constituidas por varios componentes) sea, en principio, muy adecuado para estas aplicaciones. Recubrimientos composite proyectados térmicamente constituidos por una matriz dura y conteniendo lubricantes sólidos pueden ser una buena solución desde el punto de vista tribológico.

El “Lewis Research Centre” de la NASA ha estado desarrollando recubrimientos autolubricantes tipo composite, constituidos por la combinación de materiales duros como el carburo de cromo, junto con lubricantes sólidos como plata o la eutéctica de fluoruros de calcio y bario, en una matriz de NiCr, para su uso en aplicaciones terrestres a alta temperatura. Estos recubrimientos han sido aplicados mediante proyección térmica, siendo denominados como series PS100, PS200, PS300 y PS400, reduciendo de forma significativa el coeficiente de fricción y mejorando la resistencia al desgaste en un amplio margen de temperaturas.

Otra nueva familia de materiales con comportamiento tribológico prometedor son las aleaciones cuasicristalinas (QC). Presentan características muy atractivas: alta dureza, baja fricción, alto límite elástico de compresión... Son muy frágiles como materiales másicos, por lo que se intentan aplicar en forma de recubrimientos. Se pueden depositar mediante proyección térmica. Algunos de estos materiales cuasicristalinos, como AlCoFeCr, poseen coeficientes de dilatación próximos al de los materiales metálicos, alta estabilidad térmica, baja conductividad térmica y una elevada resistencia a la oxidación y a la corrosión en caliente.

En esta tesis se han desarrollado recubrimientos tipo composite conteniendo cuasicristales como componente antidesgaste, NiCr como componente tenaz, y Ag y la eutéctica de BaF₂-CaF₂, como lubricantes sólidos.

Estos recubrimientos han sido depositados con diferentes composiciones (denominadas TH100, TH103, TH200, TH400, TH600...) mediante distintos procesos de proyección térmica: plasma en aire (PS), plasma en baja presión (LPPS) y combustión a alta velocidad (HVOF). Los recubrimientos se han generado sobre el sustrato X-750, una superaleación base níquel, endurecible por precipitación, con muy buena resistencia mecánica y a la oxidación hasta temperaturas de 870 °C y, además, es empleada en aplicaciones aeroespaciales e industriales.

Los recubrimientos han sido caracterizados microestructuralmente en INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial), mediante SEM-EDS (Scanning Electronic Microscopy-Energy Dispersive Spectroscopy) y XRD (X-Ray Diffraction), y tribológicamente mediante medidas de microdureza y ensayos en tribómetro POD (Pin On Disc) para determinar los coeficientes de fricción y de desgaste. Los recubrimientos han sido ensayados tribológicamente a alta temperatura en INTA y en vacío en AMTT-ARC (Aerospace and Space Materials Technology Testhouse – Austrian Research Centres), en Seibersdorf (Austria). Se ha estudiado la influencia de la carga normal aplicada, la velocidad lineal y el material del pin.

De entre las diferentes series de recubrimientos cuasicristalinos tipo composite desarrolladas, dos de ellas, TH100 y TH103 han presentado una excelente calidad microestructural (baja porosidad, distribución uniforme de fases...) y se han mostrado como excelentes recubrimientos antidesgaste. Sin embargo, estas capas presentan un pobre comportamiento como autolubricantes a temperatura ambiente, aunque mejoran mucho a alta temperatura o en vacío.

Los resultados del trabajo presentado en esta tesis han proporcionado nuevo conocimiento respecto al comportamiento tribológico de recubrimientos autolubricantes cuasicristalinos tipo composite depositados por proyección térmica. Sin embargo, dichos resultados, aunque son muy prometedores, no han puesto de manifiesto el adecuado comportamiento autolubricante que se pretendía y, además, como ocurre en cualquier trabajo de investigación, durante el desarrollo del mismo siempre aparecen nuevas dudas por resolver. Se proponen nuevas líneas de trabajo futuro que complementen los resultados obtenidos y que puedan encaminar hacia la obtención de un recubrimiento que mejore su comportamiento autolubricante.

1.2 Abstract

Solid lubricant coatings are required to reduce friction and prevent wear in components that operate at high temperatures or under vacuum (space vehicles, chemical industry, diesel engines, power generation turbines and aeronautical turbines, for instance). In these cases neither greases nor liquid lubricants can be employed and the only practicable approach to lubrication in such conditions is by means of solids. These are increasingly applied in the form of coatings which should exhibit low shear strength, whilst maintaining their chemical stability at extremes temperatures and in the space environment. In the space field, these coatings would be employed in re-usable space plane applications, such as elevon hinges, where temperatures of 700 °C are reached during re-entry into the Earth's atmosphere. These coatings should also be capable of providing effective lubrication at lower temperatures since "cold start" operation may be necessary, even in the space environment.

The diverse and sometimes conflictive requirements in high temperature and space-related tribological coatings make the concept of composite coatings highly suitable for these applications. Thermal-sprayed composites containing solid lubricants in a hard matrix perform well tribologically.

NASA's Lewis Research Centre had developed self-lubricating composite coatings for terrestrial use, comprising hard materials like chromium carbide as well as solid lubricant additives such as silver and BaF₂-CaF₂ eutectic on a Ni-Cr matrix. These coatings series, named PS100, PS200, PS300 and PS400, are applied by thermal spray and significantly reduce friction coefficients, improving wear resistance over a wide temperature range.

Quasicrystalline alloys (QC) constitute a new family of materials with promising tribological behaviour. Some QC materials exhibit a combination of adequate anti-friction properties: low friction coefficient, high hardness and high yield strength under compression, and can be easily produced as coatings on top of metallic and non-metallic materials. Among these QC alloys, AlCoFeCr has high hardness (700 HV0.1), a thermal expansion coefficient close to that of metals, high thermal stability, low thermal conductivity and good oxidation and hot corrosion resistance. However most QC materials have the disadvantage of being very brittle.

In order to take advantage of the excellent tribological properties of QCs, thick composite lubricant coatings were prepared containing them as the hard phase for wear resistance, Ag and BaF₂-CaF₂ eutectic as lubricating materials and NiCr as the tough component.

These coatings were deposited in different composition mixtures (named TH100, TH103, TH200, TH400, TH600...) by different thermal spray processes: air plasma spray (PS), low pressure plasma spray (LPPS) and high velocity oxy-fuel (HVOF), on X-750 substrates. X-750 is an age-hardenable nickel-base superalloy with very good strength and a good resistance to oxidising combustion gas environments at temperatures up to about 870 °C and it is widely used in aerospace and industrial applications.

Coatings have been characterized microstructurally, at INTA (National Institute for Aerospace Technology), by means of SEM-EDS (Scanning Electronic Microscopy-

Energy Dispersive Spectroscopy) and XRD (X-Ray Diffraction), and tribologically by microhardness measurements and pin-on-disc testing to determine friction coefficients as well as wear resistance. The coatings were tested tribologically at high temperature at INTA and under vacuum at AMTT-ARC (Aerospace and Space Materials Technology Testhouse – Austrian Research Centres), in Seibersdorf (Austria). Different loads, linear speeds and pin materials were studied.

TH100 and TH103 QC alloy matrix composite coatings were deposited by HVOF with excellent microstructural quality (low porosity, uniform phase distribution) and showed to be excellent wear resistant coatings. However these QC alloy matrix composite coatings are poor as a self-lubricant at room temperature but much better at high temperature or in vacuum.

The results from the work performed within the scope of this thesis have provided new knowledge concerning the tribological behavior of self-lubricating quasicrystalline composite coatings deposited by thermal spraying. Although these results are very promising, they have not shown an adequate self-lubricating behavior as was intended, and also, as in any research, the results have in addition raised new questions. Future work is suggested to complement the results of this thesis in order to improve the self-lubricating behaviour of the coatings.

2 INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO. OBJETIVOS

2.1 Necesidad de la ingeniería de superficies en tribología

La tribología se puede definir de diferentes maneras, aunque todas ellas llevan asociados los mismos conceptos:

1. “La tribología es la técnica (conjunto de procedimientos y recursos de que se sirve una ciencia) que estudia el rozamiento entre los cuerpos sólidos, con el fin de producir mejor deslizamiento y menor desgaste de ellos”.¹
2. “La tribología es la ciencia y tecnología que estudia las superficies en contacto con movimiento relativo, y sus fenómenos asociados de fricción, lubricación y desgaste”.²
3. “La tribología es la ciencia y tecnología que estudia las superficies en contacto con movimiento relativo, y sus fenómenos asociados”.³
4. “La tribología es la ciencia y tecnología que estudia las superficies en contacto con movimiento relativo, y sus fenómenos asociados de fricción y desgaste”.⁴
5. “La tribología (del griego *tribos*, "frotar o rozar") es la ciencia que estudia la fricción, el desgaste y la lubricación que tienen lugar durante el contacto entre superficies sólidas en movimiento”.⁵

La sociedad actual experimenta pérdidas astronómicas (en USA, aproximadamente 1-2 % del PIB⁶) debido al fenómeno de desgaste de materiales, componentes, estructuras, etc. Así, la fricción provoca disipación de energía mientras que el desgaste es la causa principal de pérdida de material, y existe por lo tanto una necesidad creciente de reducir o controlar la fricción y el desgaste para extender la vida de las maquinarias y de los sistemas, con la finalidad de lograr que sean más eficientes, para conservar recursos materiales, para ahorrar energía/costes y para mejorar la seguridad.⁷

La tribología ha sido un campo de la ingeniería que ha experimentado un importante avance en los últimos años. La correcta selección de los materiales para cada aplicación industrial, teniendo en cuenta sus propiedades de dureza, resistencia al desgaste y comportamiento en fricción, ha permitido optimizar el comportamiento en servicio de útiles, piezas y componentes sometidos a desgaste y rozamiento. En este sentido, el desarrollo y fabricación de nuevos materiales con propiedades mejoradas, tales como aceros con nuevas composiciones, aleaciones metálicas con excelentes propiedades mecánicas, materiales cerámicos, materiales compuestos o plásticos de última generación, han permitido resolver problemas de rozamiento y desgaste en componentes y con ello aumentar considerablemente la vida en servicio de estas piezas o, en algunos casos, asegurar el funcionamiento correcto de estos componentes sin problemas de desgaste y gripado.

En paralelo al desarrollo de estos nuevos materiales se ha evolucionado en la aplicación de recubrimientos y tratamientos de superficie lubricantes y/o resistentes al

desgaste, los cuales confieren a la superficie del material unas propiedades específicas (resistencia al desgaste, lubricación, resistencia a la corrosión y oxidación,...) que hacen posible la utilización de dicho material base en aplicaciones en las cuales no podría ser empleado sin dicha protección. El rango de recubrimientos y tratamientos de superficie aplicados en la actualidad es muy amplio y, dependiendo de la aplicación concreta y de los materiales involucrados, se puede seleccionar aquel que permita conseguir una mejora más importante en cuanto a vida, rendimiento, coste y calidad de los componentes.

El campo aeroespacial, junto con el militar, ha sido desde sus comienzos uno de los sectores en los que se han aplicado las tecnologías más novedosas y en el que se han desarrollado y utilizado los nuevos materiales con mejores prestaciones. Ello es debido a que las solicitaciones a las que deben enfrentarse estos componentes son, en muchos casos, muy severas debido a las condiciones de uso o al entorno de trabajo (en vacío para los componentes espaciales, temperaturas extremas), a la vez que no puede consentirse un fallo de las piezas en servicio por las consecuencias catastróficas que de ello se pueden derivar. Todo ello ha impulsado la investigación en diseño de componentes y equipamiento, y el desarrollo de nuevos materiales que posteriormente han sido traspasados a otros sectores industriales diferentes a los anteriormente mencionados.

En cuanto al campo de las tecnologías de superficie, el sector aeroespacial también ha impulsado, desarrollado y utilizado tratamientos de superficie y recubrimientos específicos que han permitido resolver gran parte de los problemas de rozamiento y desgaste a que se encuentran sometidos muchos componentes instalados en lanzadores, satélites, plataformas o estaciones espaciales. En concreto, las instalaciones que operan en la órbita terrestre (satélites o plataformas) o las sondas espaciales, llevan instalados mecanismos o componentes (articulaciones, rodamientos, cojinetes,...) que deben funcionar correctamente en condiciones de vacío y expuestos al ataque de oxígeno atómico, radiación y oscilaciones de temperatura durante un determinado tiempo en operación continua. Un fallo en alguno de estos mecanismos, originado en muchos casos por desgaste o gripado de sus piezas, puede conducir a problemas graves de funcionamiento o incluso a la pérdida de la misión. Por todo ello, las soluciones aportadas por los recubrimientos o tratamientos de superficie aplicados han permitido en muchos casos disminuir o minimizar riesgos y, con ello, conseguir un buen funcionamiento del mecanismo espacial.

Sin embargo, las condiciones de funcionamiento de los nuevos componentes en las naves espaciales son cada vez más severas, y durante un periodo de tiempo en funcionamiento más largo. Desafortunadamente, el entorno del espacio es muy específico y los ingenieros de diseño de componentes no pueden beneficiarse directamente de desarrollos llevados a cabo en otros sectores industriales como la aeronáutica. Por todo ello, el desarrollo de recubrimientos o tratamientos de superficie con mejores propiedades de fricción y resistencia al desgaste en dichas condiciones de trabajo es uno de los retos actuales de la ingeniería de superficies para aportar sus soluciones al campo aeroespacial.

2.2 Propiedades tribológicas: Fricción y desgaste

Por regla general, la fricción y el desgaste siempre se citan como temas asociados. Sin embargo, es cierto que aunque no puede haber desgaste sin fricción, puede haber fricción sin o con un desgaste mínimo. En general, el principal objetivo tecnológico en

este campo es el de minimizar tanto la fricción como el desgaste, pero debe tenerse en cuenta que no siempre es así, por ejemplo en los discos para frenos de automóvil que se diseñan para poseer una fricción máxima con un desgaste mínimo, en los discos de lijado que son diseñados para una fricción y desgaste controlados y optimizados, o en el caso de las turbinas, los llamados sellos “abradables” diseñados para que se desgasten, ajustando perfectamente su geometría.

Ni la fricción ni el desgaste se consideran como propiedades de los materiales y es quizás por esto por lo que a estas alturas no se comprenden totalmente y, por lo tanto, no se pueden predecir con exactitud. Ambos fenómenos son el resultado de una multitud de parámetros, intrínsecos y extrínsecos que, en su conjunto, dictan el comportamiento de un sistema compuesto por dos materiales en movimiento relativo y en contacto a través de una superficie común. Aún más, las condiciones locales que determinan los parámetros de control no son necesariamente constantes. Así, la fricción y el desgaste son procesos dinámicos cuyos parámetros son variables con el tiempo.

Los parámetros y factores de los cuales dependen la fricción y el desgaste se pueden resumir de la siguiente manera:

1. Parámetros de control: Área de contacto, interacciones y dinámica de la entrecara.
2. Parámetros externos: Carga, velocidad, capas superficiales si procede y temperatura de la superficie.
3. Materiales: Cerámicos, metálicos, polímeros, compuestos...
4. Propiedades mecánicas de los materiales: Fractura frágil o dúctil, deformación elástica o plástica...
5. Estructura de los materiales: Estructura cristalina y fuerza de enlace.
6. Mecanismos: Abrasión, adherencia, fatiga, fretting, erosión, etc.

Aunque los parámetros de control arriba definidos pueden ser descritos e interpretados cualitativamente, no se comprenden totalmente y mucho menos pueden ser cuantificados correctamente, aunque existen modelos teóricos basados en aproximaciones, hipótesis y descripciones estadísticas. Por ejemplo, es muy difícil obtener estimaciones correctas del área de contacto real, ya que las superficies en contacto poseen por regla general una topografía muy compleja que incluye asperezas. Por su parte, la interacción entre las superficies se refiere a la fuerza del enlace que, por lo general, es del tipo de las fuerzas de Van der Waals y que pueden transformarse en interacciones de tipo enlace metálico que son mucho más fuertes. Evidentemente, estas interacciones dependen de la estructura, la geometría cristalina y la presencia de capas superficiales (de pasivación, por ejemplo) entre otros factores. Ninguno de estos factores/parámetros puede ser definido de forma cuantitativa y no ambigua, y varían con el tiempo al cambiar la magnitud del área real de contacto debido al desgaste. La dinámica de la entrecara implica su interacción con el medioambiente.

2.2.1 Fricción

La fricción se define como la resistencia al movimiento relativo entre dos cuerpos en contacto. El grado de fricción se expresa como un coeficiente μ , que se define como el cociente entre la fuerza tangencial F_T requerida para iniciar (fricción estática) o mantener (fricción dinámica) el movimiento y la fuerza normal F_N que comprime una superficie contra la otra.

$$\mu = \frac{F_T}{F_N}$$

Dowson⁸ y Bowden-Tabor⁹ han descrito, desde un punto de vista histórico, los intentos por explicar científicamente la fricción, y han sido resumidos brevemente por Ludema¹⁰. Guillaume Amontons (1663-1705) y Charles-Augustin de Coulomb (1736-1806) desarrollaron las leyes clásicas de la fricción¹¹, que son:

1. La fuerza de fricción es proporcional a la carga.
2. El coeficiente de fricción es independiente del área de contacto aparente.
3. El coeficiente de fricción estático es mayor que el dinámico.
4. El coeficiente de fricción es independiente de la velocidad de deslizamiento.

Es necesario advertir, que estas leyes son muy genéricas, y aunque son aplicables en muchos casos, existen numerosas condiciones en las que no son ciertas¹², ya que no tienen en cuenta, por ejemplo, el comportamiento plástico de los materiales¹³.

En cuanto a los tipos de fricción, se pueden considerar dos: por deslizamiento (“sliding”) y por rodadura (“rolling”).

La fricción por deslizamiento se debe a varios efectos combinados que incluyen la adhesión entre las superficies, el rayado o desgaste de un material por las asperezas duras del otro y la deformación de dichas asperezas¹⁴. La velocidad relativa del punto de contacto es distinta de cero.

- El tipo de adhesión que interviene en la fricción se debe a la formación y ruptura de enlaces interfaciales que son el resultado de fuerzas interatómicas que dependen del grado de interpenetración de las asperezas y de la composición de la superficie. Para que ocurra un desplazamiento es necesario que el material se cizalle y se produzca una rotura por cizalladura a nivel de los planos más débiles tangenciales a las áreas de contacto real, venciendo así una fuerza que es la componente principal de la fricción.
- Si una de las superficies es más dura que la otra, sus asperezas pueden penetrar y rayar o producir surcos en la superficie más blanda. Esto también puede ocurrir por las

partículas resultantes del desgaste que permanecen sobre la superficie. Así, la resistencia al rayado o a la formación de surcos, se añade a la fuerza de fricción descrita en el párrafo anterior.

- Cuando las asperezas de dos superficies deslizan una sobre otra, entran en contacto entre ellas, y pueden deformarse elástica o plásticamente con el consecuente consumo de energía necesario para que estas deformaciones ocurran.

La fricción por rodadura ocurre cuando las dos superficies en contacto se mueven de tal modo que la velocidad relativa del punto de contacto es cero. Suele ser de menor magnitud que la de deslizamiento pero es también muy compleja porque depende de factores tan diversos como el microdeslizamiento (“microslip”) durante la rodadura, pérdidas de energía por deformaciones plásticas y elásticas, etc¹⁵.

2.2.2 Desgaste

Es el proceso mediante el cual se elimina material de una o varias superficies en contacto. Ocurre cuando dos cuerpos están en movimiento sea deslizándose o rodando. En un sistema tribológico bien diseñado, la pérdida de material es un proceso muy lento pero constante y controlado. Igual que en la fricción, el desgaste es un fenómeno muy complejo por los mecanismos y factores tan dispersos que están implicados en este proceso¹⁶. Existen diferentes tipos de desgaste¹⁷, destacando entre otros los que se describen a continuación:

- El **desgaste por adhesión** se inicia por zonas de adherencia interfacial que se forman en los materiales sólidos en contacto a escala atómica. Es el mecanismo más importante en ausencia de lubricación^{18, 16}. Al aplicar una carga normal, la presión a nivel de las asperezas es extremadamente alta. En algunos casos, se sobrepasa localmente el límite elástico, y las asperezas se deforman plásticamente hasta que el área real de contacto ha aumentado lo suficiente como para aguantar la carga aplicada. Si no hay capas superficiales, las dos superficies se adherirán aunque muy pequeñas cantidades de contaminantes pueden minimizar o inclusive prevenir la adhesión. Sin embargo, el movimiento relativo tangencial a nivel de la entrecara, actúa para dispersar los contaminantes de tal forma que en las áreas de contacto puede tener lugar un fenómeno de microsoldaduras. El deslizamiento continuado causa rotura por cizallamiento y formación de nuevas zonas de unión. La cadena de eventos que conlleva al desgaste incluye varios ciclos de adhesión y cizallamiento de las superficies en contacto y puesto que ambas son influenciadas por los contaminantes y por el medioambiente, es muy difícil relacionar el proceso de desgaste por adhesión exclusivamente con las propiedades de las superficies correspondientes. Se pueden observar sin embargo las siguientes tendencias¹⁹:

1. La adherencia interfacial depende de la estructura electrónica de las superficies^{20, 21, 22}.
2. El desgaste adhesivo es directamente proporcional a la tendencia de los materiales en contacto a formar compuestos intermetálicos o soluciones sólidas^{23, 24}.

3. La estructura cristalina también tiene mucha influencia en el desgaste adhesivo. Por ejemplo, los metales hexagonales sufren menor desgaste adhesivo que los cúbicos centrados en el cuerpo o en las caras. Estas diferencias se deben posiblemente a los distintos modos de deformación de las asperezas en contacto y a los distintos planos de deslizamiento de los sistemas cristalinos^{25, 26}.
4. La orientación cristalina también afecta al desgaste adhesivo: en general, los planos con alta densidad atómica y baja densidad de energía tienen menor desgaste adhesivo²⁷.
5. Cuando el contacto se realiza entre dos materiales disimilares, el proceso de desgaste adhesivo resultará en la transferencia de partículas del material de menor cohesión al de mayor cohesión²⁷.

El mecanismo de pérdida de material o de formación de partículas resultantes del desgaste se explica mediante un proceso repetitivo de adhesión y rotura por cizallamiento¹⁹.

- El **desgaste abrasivo** se puede describir como el daño sufrido por la superficie de un material causado por otro más duro. Existen dos situaciones generales en la que ocurre este tipo de desgaste. En el primer caso, se lleva a cabo sólo entre dos materiales con uno más duro que el otro, como por ejemplo en operaciones mecánicas como lijado, corte y mecanizado. En el segundo, hay un tercer cuerpo, en general en la forma de partículas, atrapado entre las superficies de los cuerpos en contacto y lo suficientemente duro como para desgastar una o las dos superficies. En ambos casos, las asperezas del cuerpo más duro penetran en el o en los más blandos, con el consiguiente flujo plástico del material más blando alrededor de las asperezas del más duro. Cuando se impone un movimiento tangencial, la superficie más dura remueve al material más blando por efecto combinado de generación de microsurcos, microagrietamiento y microcorte²⁸.
- El **desgaste por fatiga** ocurre por cambios repetitivos y periódicos de esfuerzos. El crecimiento de grietas por fatiga resulta de aplicar y eliminar cargas a una superficie de forma periódica. Dicha superficie puede soportar el nivel de esfuerzo una vez pero no si repite muchas veces. La fatiga da lugar al agrietamiento superficial o subsuperficial en sentido paralelo a la superficie, con el consecuente desprendimiento del material²⁹.
- El **desgaste corrosivo** resulta de las interacciones dinámicas entre el medioambiente y los materiales en contacto. En la zona de contacto ocurren reacciones químicas con la consecuente formación de productos, que ocasionan pérdida de material y formación de partículas de desgaste. La oxidación es el proceso más comúnmente implicado en el desgaste corrosivo en el caso de metales. Una capa fina de óxido siempre se forma y puede ser constantemente eliminada por rozamiento y vuelta a formar por más oxidación con la correspondiente pérdida de material³⁰.
- El **desgaste por “fretting”** se debe a un movimiento relativo oscilatorio de alta frecuencia y pequeña amplitud a nivel de las superficies de contacto. Es una

interacción entre adhesión (inicio), corrosión (amplificación) y abrasión (efecto principal)^{31, 32}.

- El **desgaste por erosión**³³ puede ser por partículas sólidas, por fluidos o por cavitación. Se debe al impacto con partículas sólidas, pequeñas gotas de líquido o burbujas de gas y puede llegar a ser el principal factor que limita la vida de ciertos componentes. El impacto de partículas sólidas sobre álabes rotativos, válvulas, juntas y codos de tuberías causa un alto grado de erosión. El mecanismo básico implica el impacto de una partícula con una superficie causando pérdida de material de la superficie impactada. La partícula puede variar en geometría, composición y forma. Por ejemplo, puede ser un átomo o molécula cargada positivamente de una sustancia gaseosa que al chocar con suficiente energía causa la expulsión de átomos o moléculas de la superficie sobre la que impacta (“sputtering”), pero más comúnmente, se trata de micropartículas sólidas o de gotas de líquido. Depende de numerosos factores tales como el tipo de material, la velocidad de impacto, el ángulo, la temperatura, el material de la partícula, su geometría y su tamaño. El desgaste erosivo por cavitación ocurre cuando un sólido y un fluido se encuentran en movimiento relativo y las burbujas que se forman en el fluido se vuelven inestables e implosionan contra la superficie del sólido³⁴, provocando ondas de choque que causan desprendimiento del material superficial. La superficie adquiere así una textura rugosa.

2.3 **Procesos de modificación superficial**^{35, 36, 37}

Una forma de clasificar los diferentes procesos de modificación superficial, entre otras, es:

- Procesos que no aportan material y que no alteran la composición química superficial del sustrato
- Procesos con aporte de material y que modifican la composición química superficial del sustrato
- Procesos con aporte de material y que forman una capa o recubrimiento de distinta naturaleza que el material superficial del sustrato

En la figura 2.1 se muestran espesores típicos obtenidos por distintos métodos, así como la temperatura que suele alcanzar el sustrato.

Fig. 2.1. Espesores y temperaturas de sustrato de diferentes métodos de modificación superficial³⁸

2.3.1 Procesos que no aportan material y que no alteran la composición química superficial del sustrato

Se pueden distinguir diferentes tipos de métodos en función de su naturaleza.

2.3.1.1 Métodos mecánicos

Son aquéllos que modifican las propiedades de la superficie de una pieza mediante una acción mecánica, alterando su estado tensional, bien introduciendo esfuerzos de compresión, o mediante la deformación de los granos generando acritud.

Quizá el método más extendido sea el “shot peening” que consiste en el bombardeo de la superficie de la pieza mediante bolas metálicas, de vidrio,... Este bombardeo induce sobre la superficie un aumento de la tensión a compresión. Su efecto puede alcanzar hasta una profundidad de 0,5 mm., aunque normalmente ronda la mitad. Con esta nueva distribución de esfuerzos se genera una capa paralela a la superficie sobretensionada a compresión, mejorando las propiedades de fatiga, entre otras.

También se puede mencionar un método en el que se genera efecto similar al “shot peening” a partir de ondas de presión generadas por un láser. Este proceso se denomina “laser peening”.

2.3.1.2 Métodos térmicos³⁹

El fin de estos tratamientos es modificar los constituyentes microestructurales pero únicamente de la superficie. Esto implica que estos tratamientos no deben ser muy prolongados en el tiempo y deben ser muy intensos y ser realizados de manera localizada.

El proceso más habitual es el temple: a la llama, por soplete, por inducción electromagnética, mediante bombardeo por haz de electrones, mediante láser... También se emplean tratamientos termomecánicos de afino de grano mediante recristalización.

2.3.2 Procesos con aporte de material y que modifican la composición química superficial del sustrato

Se pueden distinguir diferentes tipos de métodos en función de los procesos químicos y físicos que tienen lugar en ellos.

2.3.2.1 Métodos termoquímicos de difusión

En general se trata de procesos en los que la pieza a recubrir se introduce en contacto con un entorno rico en el material a difundir, y mediante calentamiento se consigue la interdifusión de uno o varios elementos. El contacto puede ser con una superficie sólida, en un baño líquido o mediante una atmósfera gaseosa.

Los efectos que se buscan con este tipo de tratamientos pueden ser varios, como aumentar la resistencia al desgaste de las piezas o su resistencia a la corrosión. Ejemplos del primer caso son la cementación, la nitruración, la carbonitruración, nitrocarburación y la boronización en los aceros. Ejemplos del segundo tipo pueden ser la aluminización, siliconización o la cromización, que aumentan la resistencia a la corrosión a alta temperatura.

También dentro de este tipo de procesos de difusión se puede incluir la implantación iónica que se genera mediante el bombardeo de un haz de iones sobre la superficie a tratar. Si la energía de los iones es suficiente como para que éste se implante en la superficie de la pieza se consigue una modificación de las propiedades de las piezas. En general con este procedimiento se puede mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión.

2.3.2.2 Métodos de conversión química

En este caso el material aportado a la superficie de la pieza no queda adherido como material puro sino como un compuesto de éste, normalmente un óxido.

Todos los metales en contacto con la atmósfera contienen una mayor o menor capa de óxido recubriendo la pieza de forma natural, excepto oro y platino. Esta capa de óxido puede ejercer a su vez una función de protección contra una posterior oxidación o corrosión de la pieza. Con estos procesos lo que se fuerza es un aumento de la capa de óxido con respecto a su estado natural, estabilizando dicha capa y, aumentando, por tanto, la protección de la pieza.

Entre los procesos habituales está el anodizado, que es un proceso electroquímico. Este proceso se aplica mayoritariamente al aluminio pero también se utiliza en otros materiales como el titanio, magnesio, hafnio, tántalo, niobio o cinc, pasivando la superficie. Otros procesos de uso común que también se incluirían dentro de esta categoría son el cromatado y el fosfatado.

2.3.3 Procesos con aporte de material y que forman una capa o recubrimiento de distinta naturaleza que el material superficial del sustrato

Mediante una serie de procesos físicos o químicos es posible aportar todo tipo de materiales sobre un sustrato. Son muchas las técnicas existentes y pueden realizarse en medio acuoso, orgánico, gaseoso, a partir de un material metálico fundido o por compactación de polvos.

2.3.3.1 Métodos que requieren inmersión de las piezas

Los métodos que se describen en este apartado se caracterizan porque requieren sumergir la pieza en un determinado material del que se quieren obtener algunas propiedades ventajosas. Estos procesos se distinguen entre sí por el tipo de material en el que se hace la inmersión (solución o material fundido) y por la necesidad (o no) de aportación de electricidad para llevar a cabo el proceso.

En la inmersión o baño en materiales fundidos (inmersión en caliente) los procesos se llevan a cabo sumergiendo en materiales que tienen el punto de fusión suficientemente bajo como para no afectar internamente a la pieza. En estos procesos, el material se adhiere directamente. Son adecuados para este tipo de métodos el aluminio, el zinc (galvanizado), el estaño y algunas aleaciones como Zn-Al y Al-Si entre otros.

En cuanto a la inmersión en soluciones se podrían distinguir dos procesos distintos, la electrodeposición y el electroless. En la primera se hace pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos a través de un electrolito líquido conductor eléctrico (agua, en general) que contiene cationes del metal o metales a depositar, y la pieza a recubrir se comporta como cátodo. Los materiales que se pueden depositar son Cr (cromado), Cu (cobreado), Cd (cadmiado), Ni (niquelado), Ag (plateado), Au (dorado),... En la segunda no se requieren electrodos ya que la pieza a recubrir se activa para que catalice la

deposición de un metal mediante una reacción electroquímica. Se puede depositar Co-P, Ni-P, Ni-B, etc.

2.3.3.2 Proyección térmica.

La proyección térmica es un término genérico que engloba la aportación de un material que se halla cerca de su punto de fusión, sobre una superficie a recubrir con la ayuda de un gas generado a alta velocidad. Para lo cual, es necesario aplicar una energía térmica y una energía cinética.

La ventaja de estos procesos es que permiten la utilización de un gran número de materiales: metálicos, cerámicos y poliméricos. También admiten la utilización de diferentes formatos de material: polvo, alambre o varilla.

Existen muchos sistemas diferentes para realizar estos procesos, en función de cómo se generen las energías térmica y cinética (figura 2.2).

Fig. 2.2. Energía térmica vs. Energía cinética de diferentes métodos de proyección térmica⁴⁰

A continuación se describen algunos, todos ellos aplicados mediante pistola o antorcha:

- **Mediante llama.** En este sistema se genera una llama debida a la combustión que se produce al entrar en contacto un gas combustible y el oxígeno. La llama funde la varilla o el polvo y las gotas generadas son arrastradas por un gas portador hasta impactar con la superficie (figura 2.3).

Fig 2.3. Esquema de pistolas de proyección mediante llama, a partir de varilla (superior) y polvo (inferior)⁴¹

- **Mediante arco eléctrico.** En éste se introduce alambre de un material conductor por dos vías y se genera una diferencia de potencial entre ambas de manera que genera una chispa que funde los alambres. Por el centro se introduce aire a gran velocidad que arrastra el material fundido hacia la superficie (figura 2.4).

Fig 2.4. Pistola de proyección por arco eléctrico⁴²

- **Mediante Plasma.** Se genera un arco eléctrico de alta intensidad y bajo voltaje entre un cátodo de wolframio y un ánodo de cobre refrigerado interiormente con agua. Entre ambos se introduce un gas normalmente Ar (o mezcla de gases, Ar-He, Ar-H₂,...), el arco que se forma entre los electrodos ioniza el gas generando un plasma. En la zona del plasma se introduce polvo del material a depositar que es arrastrado hasta la pieza. Este es el proceso en el que se alcanza mayor temperatura. El gas intenta expandirse, y al ser confinado por el ánodo, que hace de tobera, aumenta su velocidad (figura 2.5).

Este proceso puede realizarse en atmósfera normal (APS: Air Plasma Spraying), en vacío (VPS: Vacuum Plasma Spraying) o en baja presión (LPPS: Low Pressure Plasma Spraying).

Fig 2.5. Proceso de proyección mediante plasma ⁴²

- **Mediante combustión a alta velocidad (HVOF- High Velocity Oxy-Fuel).** En éste se genera una combustión mediante el contacto entre un combustible y oxígeno. Por el centro de la cámara de combustión se introduce material en polvo que es arrastrado por los gases de combustión que alcanzan velocidades supersónicas, debido al especial diseño de la tobera de salida (figura 2.6).

Fig 2.6. Proceso de proyección mediante HVOF ⁴⁰

- **Mediante detonación.** En este proceso, una mezcla explosiva de combustible, oxígeno y polvo se introduce en un tubo, y mediante una bujía se realiza la ignición. Como resultado de la detonación, se generan ondas de presión y temperatura que

lanzan las partículas de polvo semifundidas sobre la pieza. El tubo se purga con nitrógeno entre cada detonación (figura 2.7).

Fig 2.7. Proceso de proyección mediante detonación. Cortesía de Praxair Surface Technologies

2.3.3.3 Deposición en fase gaseosa

En este apartado se incluyen dos tipos de procesos. Por un lado está la CVD (Chemical Vapour Deposition) y la PVD (Physical Vapour Deposition). Se diferencian entre sí en los procesos que generan el recubrimiento sobre la superficie, que son químicos, en el primer caso y físicos, en el segundo.

La CVD se genera mediante la reacción y/o la descomposición de unos gases precursores sobre la superficie de la pieza a recubrir, dando lugar a un depósito sólido y a compuestos volátiles. Hay diferentes versiones de este tipo de procesos: térmica, que alcanza los 900°C (figura 2.8); mediante plasma que reduce las temperaturas (300-700°C); mediante láser; a partir de organometálicos que son menos estables; en lecho fluidizado, entre otros. Los materiales de recubrimiento suelen ser metales, pero también se pueden utilizar no metales como carbono o silicio, o incluso compuestos, como carburos, nitruros,....

Fig 2.8. Reactor de CVD térmica

La PVD consiste en la evaporación del material de recubrimiento mediante algún método físico, en atmósfera inerte y a presión reducida, de manera que, después, ese vapor puede ser depositado sobre la superficie de la pieza a tratar. Los procesos que generan la evaporación pueden ser de diferente tipo (figura 2.9): térmicos; por inducción; por haz de electrones; por bombardeo sobre el material a evaporar (sputtering),... En algunos casos se genera un plasma y también un gas reactivo de manera que, en este ambiente, reacciona el gas evaporado con el gas reactivo para formar capas de compuestos del precursor.

Fig 2.9. Proceso de PVD térmico (izquierda) y mediante sputtering (derecha)

2.3.3.4 Recubrimientos SOL-GEL

Se denominan reacciones SOL-GEL a las que se llevan a cabo a partir de una solución coloidal (SOL) de óxidos hidratados o hidróxidos, que contiene partículas de tamaño del orden de la micra. Esta dispersión se aplica mediante técnicas de pulverización o inmersión y mediante secado se transforma en un GEL. Se finaliza el proceso con un tratamiento térmico a temperaturas entre los 400 y los 1000 °C, para que se produzca la sinterización del gel.

Éste es un método económico para producir recubrimientos de óxidos y de materiales cerámicos.

2.3.3.5 Pinturas

Las pinturas ofrecen no sólo una función estética sobre las piezas sino también protectivas, como pinturas anticorrosión, y/o funcionales, como pueden ser las pinturas antiadherentes o de camuflaje.

Las pinturas son, básicamente, suspensiones de cargas orgánicas o inorgánicas en aglutinantes y solventes. Los métodos de aplicación son múltiples: mediante pulverización, por brocha, electro-pintado, etc.

Un tipo particular de pinturas de uso habitual en las industrias aeronáutica, energética y química son aquéllas en las que la carga está constituida por partículas metálicas y que se denominan “slurries”. Protegen contra la oxidación y la corrosión tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas. En algunas ocasiones este tipo de pinturas se someten a procesos térmicos de difusión, generando recubrimientos intermetálicos.

2.3.3.6 Láser cladding

Esta técnica de deposición, consistente en la generación de recubrimientos mediante láser, está ganando terreno y, en muchos casos, está sustituyendo a otras técnicas de deposición más convencionales debido a que puede procesar una gran cantidad de metales, lograr espesores uniformes y precisos y consigue además mejoras en las características anticorrosión y desgaste de la pieza final. El láser se emplea para fundir un material aportado en forma de polvo, barra o alambre sobre la superficie de la pieza a recubrir.

2.4 Recubrimientos empleados en aplicaciones tribológicas

2.4.1 Propiedades tribológicas de los recubrimientos⁴³

El comportamiento tribológico de los recubrimientos está influido por:

1. Las condiciones de contacto: carga, velocidad, geometría, temperatura, condiciones ambientales,...
2. Los materiales en contacto: propiedades físicas y químicas del recubrimiento/s y del sustrato/s.
3. La microestructura de contacto: tamaño de grano, densidad y porosidad, que dependen del proceso de generación de recubrimiento empleado.
4. El sistema recubrimiento/sustrato: espesor del recubrimiento, elasticidad y dureza del recubrimiento y del sustrato, rugosidad superficial, compatibilidad química y adhesión entre el recubrimiento y el sustrato.

Debido a la complejidad de los mecanismos tribológicos de contacto es imposible predecir teóricamente los coeficientes de fricción y desgaste de un determinado sistema. Por otra parte, debido a la falta de estandarización de métodos de ensayo tribológico, hay que ser muy cuidadoso al comparar resultados experimentales^{44, 45}, ya que pueden proceder de distintos aparatos, distintas geometrías de contacto, distintos parámetros de ensayo, diferentes condiciones ambientales,... Es fundamental realizar los ensayos con el mismo método, mismos parámetros, mismas condiciones,...

2.4.2 Tipos de materiales para su empleo en recubrimientos tribológicos⁴⁶

Los posibles materiales a emplear en recubrimientos tribológicos se pueden clasificar en dos grandes grupos: recubrimientos blandos y recubrimientos duros. Dentro de los primeros se pueden destacar los recubrimientos “lamelares”, metálicos, poliméricos, algunos óxidos y fluoruros. Entre los segundos, recubrimientos de Cr, de Ni, de Mo, de Cr-Ni, cerámicos (óxidos, carburos, nitruros, boruros, siliciuros)...

2.4.2.1 Recubrimientos blandos⁴⁷

En general, proporcionan una baja fricción y un bajo desgaste, y se han empleado satisfactoriamente en aplicaciones con cargas y velocidades pequeñas, desde temperaturas criogénicas hasta altas temperaturas en aire, hidrógeno, helio y vacío.

Recubrimientos tipo “lamelar”⁴⁸

El término “lamelar” o con red en capas (“layer lattice”) se emplea para describir estructuras cristalinas (figura 2.10) que consisten en planos basales paralelos entre sí, con átomos en disposición hexagonal⁴⁹. El enlace entre planos basales es muy débil, siendo muy sencilla su cizalladura, dando lugar a bajos coeficientes de fricción.

Fig 2.10. Estructura cristalina hexagonal compacta

En este tipo de materiales están el grafito y los dicalcogenuros (disulfuros, diseleniuros y ditelururos de molibdeno, de wolframio, de niobio y de tántalo). Se pueden depositar mediante PVD y CVD, entre otros.

Óxidos blandos⁵⁰

Óxidos blandos, como el PbO, presentan coeficientes de fricción relativamente bajos, especialmente a alta temperatura donde su proceso de deformación pasa de frágil a dúctil, disminuyendo su resistencia a cizalladura. Este tipo de materiales se suelen emplear a elevadas velocidades (6 m/s) ya que el margen de temperaturas, con adecuado comportamiento, es mayor⁵¹.

Fluoruros⁵²

Algunos metales de los grupos I y II forman fluoruros químicamente estables, como CaF₂, BaF₂ y LiF. Estos fluoruros, así como sus eutécticas, tienen un efecto lubricante muy efectivo a temperaturas entre 400 y 900 °C. Presentan una gran plasticidad, una estabilidad química muy buena, tanto en atmósfera oxidante como reductora, un coeficiente de dilatación térmica muy similar a un gran número de aleaciones industriales y un punto de fusión alto (siempre por encima de 800 °C). Estos fluoruros presentan planos de descohesión en su estructura cristalina, lo que proporciona una baja resistencia a cortadura y, por tanto, una buena respuesta como lubricante⁵³, además esta resistencia se ve disminuida al aumentar la temperatura, y producirse la transición frágil-dúctil de los fluoruros⁵⁴. Se suelen depositar mediante proyección térmica.

Polímeros⁵⁵

Los recubrimientos poliméricos se emplean para reducir la fricción y aumentar la resistencia al desgaste y a la corrosión, además pueden aislar térmicamente y eléctricamente. Los más típicos son el Teflón, las poliamidas y las poliimidas. Se suelen emplear en condiciones de carga elevada y baja velocidad, hasta temperaturas relativamente bajas (200-300 °C). Se pueden aplicar mediante PVD (evaporación, sputtering), embebidos en resinas.

Metales blandos⁵⁶

Tienen aplicación tribológica los recubrimientos de metales con baja resistencia a cizalladura, como Au, Ag, Cu, Pb, Sn, In y Al, así como sus aleaciones, especialmente cuando la carga es pequeña, y en distintos ambientes (vacío y alta temperatura). Presentan una gran ductilidad y son muy efectivos cuando domina el desgaste adhesivo. Alguno de estos metales se pueden emplear hasta temperaturas muy próximas a su punto de fusión (Au y Ag) debido a que mantienen una baja resistencia a cizalladura y muestran una gran estabilidad termomecánica a elevada temperatura. Se depositan electrolíticamente, mediante PVD y proyección térmica.

2.4.2.2 Recubrimientos duros⁵⁷

Los recubrimientos duros proporcionan un bajo desgaste y son capaces de soportar cargas y velocidades elevadas, incluso a alta temperatura, durante largos periodos, sin disminuir sus prestaciones. Sin embargo, no presentan una baja fricción. Se suelen emplear como recubrimientos protectores frente al desgaste y a la corrosión.

Aleaciones base hierro⁵⁸

Las aleaciones base hierro (aceros y fundiciones) se emplean en recubrimientos donde el desgaste es muy elevado y es necesaria resistencia a la corrosión y oxidación hasta 650 °C. Aunque presentan peor resistencia al desgaste y a la corrosión que los recubrimientos base níquel y base cobalto, su uso está más extendido debido a su menor coste. Se suelen depositar mediante soldadura (recargue) o mediante proyección térmica (recubrimiento). Como recargue se emplean más los aceros perlíticos. Como recubrimiento, los aceros martensíticos presentan la mejor combinación entre una elevada dureza (resistencia a la abrasión), una suficiente tenacidad (resistencia al impacto) y bajo coste.

Cromo⁵⁹

Los recubrimientos de cromo se depositan electroquímicamente y por PVD, y menos por CVD.

El cromo electroquímico (cromado) tiene un empleo muy extendido, tanto en aplicaciones decorativas, como en aplicaciones protectoras frente al desgaste y la corrosión (cromo duro). Presenta elevada dureza (1000-1100 HV) hasta 400 °C, es fácil y barato de depositar. Sin embargo, durante su procesamiento estos recubrimientos parten de cromo hexavalente que es extremadamente carcinógeno, por lo que están siendo sometidos a fuertes restricciones. Esto produce un incremento notable del coste de producción debido a las medidas de seguridad que se requieren para seguir con su utilización. Es previsible que en la próxima década exista una prohibición explícita de empleo de recubrimientos de cromo o se apliquen tales controles de producción que hagan inviable su uso.

Níquel⁶⁰

Los recubrimientos de níquel se emplean extensivamente en decoración y como protectores del desgaste y de la corrosión medioambiental. Presentan menor dureza que los de cromo, pero tienen una buena ductilidad, conductividad térmica, resistencia a la corrosión y a la oxidación a alta temperatura. Como inconveniente destaca su carácter alergénico.

Se pueden generar mediante electrodeposición y electroless. En el segundo caso son más duros y más resistentes al desgaste, en especial cuando están dopados con P o B.

Molibdeno⁶¹

El Mo se puede depositar electrolíticamente, mediante proyección térmica, PVD y CVD. El más empleado es la proyección térmica por plasma (500-800 HV). Una aplicación típica son los segmentos de pistones.

Aleaciones base cobalto y níquel⁶²

Los recubrimientos de aleaciones base Co y Ni se emplean como protección frente al desgaste en ambientes corrosivos. Se suelen depositar mediante soldadura (recargue) y proyección térmica (recubrimiento), y en menor medida por PVD. Los recubrimientos generados mediante proyección por plasma son más baratos, se puede controlar la composición adecuadamente y el proceso presenta mayor flexibilidad. Es usual emplear estos recubrimientos como matriz en los que se añade como disperso un cerámico (cermet), combinando una óptima relación entre dureza y ductilidad.

Dentro de los recubrimientos base Co, se pueden destacar las “stellitas” y “tribaloys”. Entre los base Ni, los Ni-Cu, los Ni-Al y los Ni-Cr. El último grupo tiene un amplio margen de aplicaciones por encima de 500 °C.

Dentro de este tipo de recubrimientos, hay un grupo especialmente importante, los MCrAlY (M = Ni, Co, Fe o combinaciones de ellos). Presentan unas excelentes propiedades a alta temperatura y se pueden aplicar como protectores frente a la oxidación y corrosión hasta 1200 °C. Se pueden depositar mediante slurry, proyección térmica y PVD. Se suelen emplear en álabes de rotor y estator de turbinas.

Cerámicos

Su principal característica es su elevada resistencia al desgaste. Dentro de este grupo se pueden destacar:

- Óxidos⁶³: Al₂O₃, TiO₂, Cr₂O₃, ZrO₂ y SiO₂. Tienen alta dureza (750-2100 HV), alto punto de fusión y una gran estabilidad química, lo que los hace candidatos en aplicaciones resistentes al desgaste en ambiente corrosivo. Se depositan mediante proyección térmica, PVD y CVD. También se emplean en cermets.
- Carburos⁶⁴: B₄C, SiC, TiC, ZrC, HfC, Cr₃C₂, Mo₂C, WC, VC, NbC y TaC. Presentan una gran dureza. Se depositan mediante proyección térmica y CVD. También se emplean en cermets, especialmente Cr₃C₂ y WC, depositándose con matrices de Ni-Cr, Co, Co-Cr mediante proyección térmica y PVD.

- Nitruros⁶⁵: BN, Si₃N₄, TiN, ZrN y HfN. Presentan una extrema dureza y una elevada resistencia al desgaste. Se depositan mediante PVD y CVD. Se emplean para aumentar la resistencia al desgaste de herramientas de corte y también tienen aplicaciones electrónicas y ópticas.
- Boruros⁶⁶: TiB₂, ZrB₄, HfB₂, CrB₂, Mo₂B₅ y TaB₂. Presentan una alta dureza, un elevado punto de fusión, y gran resistencia a la abrasión y la corrosión. Por otra parte, son bastante frágiles. Se aplican mediante proyección térmica, PVD, CVD y procesos electroquímicos.
- Siliciuros⁶⁷: MoSi₂, TiSi₂, Cr₃Si₂, WSi₂ y TaSi₂. Tienen una gran resistencia a la corrosión y unas buenas propiedades de desgaste y fricción. Se aplican mediante proyección térmica, PVD y CVD.
- Recubrimientos de carbono⁶⁸: DLC (diamond like carbon). Son recubrimientos amorfos de carbono, con hidrógeno (a-C:H) y sin él (a-C). Se depositan mediante PVD (evaporación, sputtering) y CVD (PECVD, Plasma Enhanced CVD). Presentan una altísima dureza, elevada resistividad eléctrica y resistencia dieléctrica, alta conductividad térmica, alta densidad y transparencia óptica. Son candidatos ideales para aplicaciones ópticas y tribológicas.

2.4.3 Recubrimientos lubricantes sólidos para su aplicación en condiciones extremas de presión y temperatura

Dentro de los recubrimientos tribológicos existe un grupo cuyo campo de aplicación es la lubricación sólida. Los lubricantes sólidos o recubrimientos autolubricantes⁶⁹ están compuestos por un material o combinación de varios que se introducen entre dos superficies en contacto y con movimiento relativo, para reducir la fricción y el desgaste.

Las propiedades que caracterizan a los lubricantes sólidos son⁴⁹:

- Baja resistencia a la cizalladura
- Buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato
- Elevada resistencia a la abrasión
- Estabilidad termodinámica en el ambiente de operación (presión, temperatura, corrosión)

En la actualidad se pueden considerar cinco grupos de lubricantes sólidos que podrían tener aplicaciones en condiciones extremas. Estos comprenden los metales blandos¹¹⁶, los sólidos lamelares⁷⁰, polímeros⁷¹, las capas de carbono tipo diamante⁷² y otros sólidos blandos como algunos fluoruros u óxidos⁷³.

Los lubricantes sólidos más empleados por encima de 500 °C, están basados en fluoruros de Ca y Ba, en particular, la eutéctica 32CaF₂-68BaF₂ (% en peso), ya que

presenta el menor punto de fusión (1025 °C), mayor plasticidad y mejor lubricación⁷⁴. Cuando además se necesita una buena lubricación a temperatura ambiente, la lubricidad de $\text{CaF}_2/\text{BaF}_2$ a baja temperatura se puede mejorar añadiendo un metal blando como la plata⁷⁵.

2.4.4 Recubrimientos tipo composite

El diverso y algunas veces contradictorio conjunto de requisitos de comportamiento que se exige a los recubrimientos tribológicos para su empleo en condiciones extremas, hace que los denominados recubrimientos compuestos de composición variable (tipo composite) sean los más adecuados, desde el punto de vista conceptual, para tales aplicaciones⁷⁶.

Estos recubrimientos pueden incluir:

- Lubricante sólido para temperaturas superiores a 500 °C
- Lubricante sólido para temperaturas inferiores a 500 °C
- Material antidesgaste
- Material metálico que aporte tenacidad y que ayude a aproximar el coeficiente de dilatación térmica al del sustrato

Hace aproximadamente 20 años, fueron desarrollados por NASA unos recubrimientos tipo composite para uso a alta temperatura que comprendían materiales duros como el carburo de cromo, así como lubricantes sólidos como la plata y eutécticos de fluoruro de calcio y de bario en una matriz de níquel-cromo. Estos recubrimientos se depositan por proyección térmica y reducen de forma significativa el coeficiente de fricción mejorando la resistencia al desgaste en un amplio rango de temperatura⁷⁷.

Existen gran cantidad de recubrimientos autolubricantes tipo composite: $\text{WC-Co-Cu-BaF}_2/\text{CaF}_2$ ⁷⁸, $\text{Ni-based-WS}_2\text{-CaF}_2$ ⁷⁹, CoCrAlY-MoS_2 ⁸⁰, $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Ag-CaF}_2\text{-Mo}$ ⁸¹, etc.

2.5 Objetivos de la tesis

Dentro del ámbito de la lubricación de componentes metálicos, un campo de especial interés es el de las aplicaciones espaciales en condiciones de alta temperatura⁸². Por ejemplo, en exploraciones planetarias y en la mayoría de satélites de vigilancia militar y astronómica, sus componentes, pueden estar sometidos a períodos de operación a alta temperatura⁸³. Algunos ejemplos de componentes que operan en estas condiciones son válvulas de gases calientes de motores de lanzadores, juntas de rozamiento de superficies de control, cojinetes de turbo-bombas, bisagras de superficies de control (alerón-elevador) y cajas de engranajes de actuadores en lanzaderas espaciales, entre otros⁸⁴.

En la actualidad, la ESA (European Space Agency) está desarrollando un vehículo espacial reutilizable (IXV, Intermediate eXperimental Vehicle)⁸⁵, con un concepto de fuselaje sustentador controlado por pequeños motores y flaps (figuras 2.11 y 2.12), como paso previo a un vehículo espacial reutilizable con alas (proyecto PRIDE, Programme for Reusable In-orbit Demonstrator for Europe, 2018). En dichos vehículos el problema de la temperatura en la reentrada y su influencia sobre las superficies de control sigue siendo crítico.

Fig. 2.11. Vehículo IXV-ESA

Fig. 2.12. Flaps del vehículo IXV

En cuanto a la obtención de lubricación efectiva en el espacio a altas temperaturas (hasta 1000 °C) es muy difícil, incluso en las condiciones ambientales terrestres⁸⁶. Los lubricantes líquidos pierden sus características cuando las condiciones de presión, temperatura o ambientales son severas⁴⁹ (oxidación, inestabilidad térmica, volatilidad,...), por ejemplo los aceites minerales convencionales se descomponen a temperaturas próximas a 200 °C⁸⁷. Por tanto, la única manera de poder conseguir una adecuada lubricación a temperaturas extremas, es por medio de sólidos que, cada vez más,

se aplican en forma de recubrimientos con bajas resistencias de cortadura y manteniendo su estabilidad química a temperaturas extremas y en el medio ambiente espacial⁸⁴.

Los lubricantes sólidos más comúnmente empleados a temperatura ambiente son PTFE (Teflón), grafito y bisulfuro de molibdeno. PTFE y sus compuestos pueden trabajar hasta temperaturas de aproximadamente 280 °C. La capacidad de lubricación del grafito depende de la presencia de vapores adsorbidos de agua o hidrocarburos para asegurar una baja fricción, pero cuando aumenta la temperatura se produce un aumento de la fricción por la eliminación de dichos vapores. En el caso del bisulfuro de molibdeno, se puede mantener una baja fricción hasta aproximadamente 350 °C, temperatura a la que se produce su oxidación, formando MoO_3 , aumentando considerablemente la fricción. Por otra parte, el bisulfuro de tungsteno tiene una mayor resistencia a la oxidación, pudiendo mantener sus propiedades lubricantes hasta 550 °C⁸⁴, si bien éstas son peores que las del bisulfuro de molibdeno.

Según se ha indicado anteriormente, el conjunto de requisitos que tendrían que satisfacer las capas tribológicas relacionadas con condiciones extremas es muy diverso, lo que hace que el concepto de capas tipo composite (aquellas constituidas por varios componentes) sea, en principio, muy adecuado para estas aplicaciones. Recubrimientos composite proyectados térmicamente constituidos por una matriz dura y conteniendo lubricantes sólidos pueden ser una buena solución desde el punto de vista tribológico^{88,89}. La combinación de una alta capacidad de carga, un relativamente bajo coeficiente de desgaste y un gran espesor proporciona una elevada vida útil⁸⁴, y puede ofrecer la única posibilidad de satisfacer los requisitos de las aplicaciones espaciales a alta temperatura⁸³.

El “Lewis Research Centre” de la NASA ha estado desarrollando recubrimientos autolubricantes tipo composite, constituidos por la combinación de materiales duros como el carburo de cromo, junto con lubricantes sólidos como plata o la eutéctica de fluoruros de calcio y bario, en una matriz de Ni-Cr, para su uso en aplicaciones terrestres a alta temperatura⁹⁰. Estos recubrimientos han sido aplicados mediante proyección térmica, siendo denominados como series PS100, PS200, PS300 y PS400, reduciendo de forma significativa el coeficiente de fricción y mejorando la resistencia al desgaste en un amplio margen de temperaturas^{91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99}. Sin embargo, dichos recubrimientos no están pensados para su empleo en vacío.

Otra nueva familia de materiales con comportamiento tribológico prometedor son las aleaciones cuasicristalinas (QC)¹⁰⁰. Los cuasicristales o cristales cuasiperiódicos son aleaciones metálicas que a menudo contienen entre un 60-70% (porcentaje atómico) de aluminio. Exhiben simetrías de rotación (ej: orden 5) incompatibles con la simetría de las redes cristalográficas clásicas. Se pueden formar a partir de más de 100 combinaciones de elementos, siendo termodinámicamente estables varias de esas formas¹⁰¹. Fueron descubiertos por Shechtman¹⁰² en 1982, que fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 2011 por este descubrimiento.

Los cuasicristales presentan características muy atractivas: alta dureza^{103, 104}, baja fricción¹⁰⁵, resistencia a la oxidación y a la corrosión^{106, 107}, baja conductividad eléctrica y térmica^{108, 109}, y propiedades ópticas sorprendentes¹¹⁰.

Son muy frágiles como materiales másicos, por lo que se intentan aplicar en forma de recubrimientos. Se pueden depositar mediante proyección térmica¹¹¹.

En la actualidad existe un único producto en el mercado que aprovecha su resistencia al desgaste, su baja fricción y su baja adhesión: recubrimientos antiadherentes cuasicristalinos mediante proyección por plasma sobre sartenes (empresa francesa Sitram). La optimización de las propiedades de estos recubrimientos para aplicaciones resistentes al desgaste y baja fricción requiere un gran desarrollo tecnológico¹¹².

Algunos de estos materiales cuasicristalinos poseen coeficientes de dilatación próximos al de los materiales metálicos, alta estabilidad térmica, baja conductividad térmica y una elevada resistencia a la oxidación y a la corrosión en caliente. El empleo de barreras térmicas cuasicristalinas por encima de 700 °C y el método de deposición (proyección térmica mediante plasma) han sido objeto de una patente¹¹³.

Sigue siendo un desafío actual encontrar aplicaciones de los materiales cuasicristalinos para aprovechar sus atractivas propiedades.

En el apartado 2.7 se adjunta el artículo **“Posibles aplicaciones industriales de los materiales cuasicristalinos y aproximantes, especialmente como barreras térmicas”** (Revista DYNA, Ingeniería e Industria, ENERO-FEBR. 1998, AÑO LXXIII-1, p.46), donde se describen brevemente la naturaleza y características de los materiales cuasicristalinos, objeto de la tesis, y se recopilan las propiedades que pueden ser más interesantes ante una posible aplicación industrial. Además, el artículo muestra la aplicación de un material cuasicristalino como barrera térmica sobre componentes aeronáuticos, aunque esta aplicación no es objeto de la tesis.

El objetivo de esta tesis es desarrollar, depositar y caracterizar nuevos recubrimientos cuasicristalinos tipo composite con un adecuado comportamiento tribológico. Estos recubrimientos serán obtenidos mediante proyección térmica por plasma y mediante proyección térmica por combustión a alta velocidad (HVOF). Además, serán diseñados para que dicho comportamiento tribológico se mantenga a temperaturas extremas, y por lo tanto, pudieran ser empleados en componentes utilizados en lanzaderas espaciales, como bisagras, rodamientos, articulaciones y zonas de sellado en las superficies de control, y rodamientos de las turbo-bombas y las cajas de engranajes, donde se pueden alcanzar, en la reentrada en la atmósfera, temperaturas de 700 °C^{84, 114}. El calentamiento aerodinámico, que ocurre durante la reentrada, se produce a altitudes inferiores a 100 km donde la composición de la atmósfera es similar a la existente al nivel del mar⁸⁴. Estos recubrimientos también deben ser capaces de proporcionar una lubricación efectiva a bajas temperaturas para los ensayos en tierra, para las operaciones de arranque en frío¹¹⁴ incluso en el espacio. Por tanto, estos recubrimientos tienen que poseer unas adecuadas características tribológicas a alta temperatura y en condiciones espaciales, si bien ambas situaciones no se dan simultáneamente.

Los recubrimientos objeto de investigación y desarrollo en esta tesis, estarán constituidos por lubricantes sólidos tales como WS₂ (sólido “lamellar”¹¹⁵), Cu, Ag o In (metales blandos¹¹⁶), PTFE (polímeros¹¹⁷), CaF₂ y BaF₂ (sólidos blandos¹¹⁸), un componente tenaz (80Ni20Cr, 80Ni20Al...) y un material duro resistente al desgaste (cuasicristal).

2.5.1 Novedades de la tesis

El trabajo desarrollado para la realización de esta tesis, dentro del campo de los recubrimientos autolubrificantes tipo composite depositados mediante proyección térmica, aporta dos novedades:

- Empleo de **materiales cuasicristalinos** como uno de los componentes del recubrimiento composite.
- Caracterización tribológica de los recubrimientos **en vacío**, además de a alta temperatura.

2.5.2 Madurez tecnológica del trabajo desarrollado

Para establecer la madurez tecnológica del trabajo desarrollado en esta tesis, se ha empleado la escala TRL (Technology Readiness Level). Se trata de una escala usada internacionalmente por empresas y agencias gubernamentales, que fue iniciada por la NASA, y que en la actualidad se emplea, por ejemplo, dentro del marco Horizon 2020.

Esta escala está formada por nueve niveles que van desde el nivel TRL 1, que corresponde al nivel más bajo de madurez tecnológica, hasta el TRL 9 que consistiría en la aplicación real de la tecnología en su forma definitiva y en condiciones de la misión operativa, tabla 2.1.

TRL		DESCRIPCIÓN
1	INVESTIGACIÓN BÁSICA	La investigación científica inicial se ha completado. Los principios básicos de la idea han sido cualitativamente postulados y observados. Los esquemas del proceso han sido identificados. No hay pruebas experimentales y los análisis detallados están todavía disponibles.
2	FORMULACIÓN DE LA TECNOLOGÍA	El concepto de la tecnología, su aplicación y su puesta en práctica han sido formulados. Se perfila el plan de desarrollo. Estudios y pequeños experimentos proporcionan una “prueba de concepto” para los conceptos de la tecnología.
3	INVESTIGACIÓN APLICADA	Los primeros ensayos de laboratorio se han completado. El concepto y los procesos han sido demostrados a escala de laboratorio o experimentos de mesa. El potencial de los materiales y cuestiones de ampliación de escala han sido identificados.
4	UNIDAD DE DESARROLLO DE PROTOTIPO A PEQUEÑA ESCALA	Los componentes de la tecnología han sido identificados. Una unidad de desarrollo de prototipo ha sido construida en laboratorio y en entorno controlado. Las operaciones han proporcionado datos para identificar el potencial de ampliación y cuestiones operativas. Las medidas validan las predicciones analíticas de los distintos elementos de la tecnología. La simulación de los procesos ha sido validada. Se han desarrollado evaluaciones del ciclo de vida preliminares y modelos de evaluación económica.
5	UNIDAD DE DESARROLLO DE PROTOTIPO A GRAN ESCALA	La tecnología se ha calificado a través de pruebas en el entorno previsto, simulada o real. El Nuevo hardware está listo para el primer uso. Se refina el modelado de los procesos (técnica y económicamente). Se han validado evaluaciones del ciclo de vida y modelos de evaluación económica. Cuando sea relevante para su posterior ampliación, se han identificado los siguientes conceptos: Salud y seguridad, limitaciones ambientales, regulación y disponibilidad de recursos.

6	SISTEMA PROTOTIPO	Los componentes y los procesos se han ampliado para demostrar el potencial industrial y su integración en el sistema energético. El hardware se ha modificado y ampliado. La mayoría de los problemas identificados anteriormente se han resuelto. Se ha identificado y modelado el sistema a escala comercial completa. La evaluación del ciclo de vida y la evaluación económica se han perfeccionado.
7	SISTEMA DE DEMOSTRACIÓN	Se ha demostrado que la tecnología funciona y opera a escala pre-comercial. Se han identificado las cuestiones de fabricación y operacionales finales. Se han resuelto cuestiones tecnológicas menores. La evaluación del ciclo de vida y la evaluación económica se han perfeccionado.
8	PRIMER SISTEMA DE TIPO COMERCIAL	Se ha demostrado que la tecnología funciona a nivel comercial a través de una aplicación a gran escala. Todas las cuestiones operacionales y de fabricación han sido resueltas.
9	APLICACIÓN COMERCIAL COMPLETA	La tecnología ha sido completamente desarrollada y está disponible comercialmente para cualquier consumidor.

Tabla. 2.1. TRL¹¹⁹

De acuerdo con la descripción de los diferentes TRL, la madurez tecnológica del trabajo desarrollado en esta tesis se corresponde con los niveles TRL 1-3.

El trabajo incluido en esta tesis se ha desarrollado en paralelo con el proyecto denominado TriboLab “Desarrollo de un experimento de tribología en la Estación Espacial Internacional”, constituido por tres fases, fase I (CICYT ESP 98-1341), fase II (CICYT ESP 99-0282-C02-01) y fase III (CICYT PNE-008/2000-C01). El proyecto consistía en el diseño y fabricación de un instrumento de ensayo tribológico (Área de Estructuras y Mecanismos del INTA), que se integraría en EuTEF (European Technology Exposure Facility) de la ISS (Estación Espacial Internacional). En dicho instrumento se ensayarían recubrimientos generados por los experimentadores (INASMET, CNES).

Al inicio del proyecto no estaba previsto el ensayo de los recubrimientos que se describen en esta tesis en el instrumento TriboLab. Una vez iniciado el proyecto se incluyó la posibilidad de que dichos recubrimientos fueran ensayados en el mismo, aun siendo conscientes de que su madurez tecnológica inicial era muy baja. Lamentablemente, al final no pudieron ser ensayados porque en el momento de la integración y lanzamiento del TriboLab los recubrimientos no estaban suficientemente optimizados y, sobre todo, porque debido a problemas de espacio y volumen en la EuTEF, se disminuyeron el número de posiciones de probetas de ensayo.

En el año 2015 ha sido solicitado un proyecto dentro del marco HORIZON 2020, denominado SELECTIVE (Self-healing ceramics for aeronautic and land transport in severe operating conditions, Proposal number: 685711-1, Topic: NMP-19-2015, Call: H2020-NMP-2015-two-stage). En dicho proyecto, entre otras líneas de investigación, estaba prevista la continuación del trabajo desarrollado en esta tesis. Lamentablemente, el proyecto no ha sido concedido.

2.6 Referencias bibliográficas del capítulo 2

- ¹ DRAE <http://buscon.rae.es/draeI/SrvltGUIBusUsual?TIPO_HTML=2&TIPO_BUS=3&LEMA=tribolog%EDa>
- ² *ASM Handbook, Vol 18, Friction, lubrication and wear technology*, USA, ASM International, 1992. p. 20
- ³ *Tribology for Spacecraft*, UK, ESTL, 1992. p. 2-1
- ⁴ Holmberg, K.; Matthews, A. *Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Tribology Series, 28. Dowson, D. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 1
- ⁵ Wikipedia <<http://es.wikipedia.org/wiki/Tribolog%C3%ADa>>
- ⁶ Zum Gahr, K-H. *Microstructure and Wear of Materials*. Tribology Series, 10. Elsevier, 1987.
- ⁷ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 2.1
- ⁸ D. Dowson, *History of Tribology*, Longman, 1979
- ⁹ F.P. Bowden and D. Tabor, *The Friction and Lubrication of Solids, Part II*, Clarendon Press, Oxford, 1964, Chapter XXIV
- ¹⁰ K.C. Ludema, Friction, A Study in the Prevention of Seizure, *ASTM Stand. News*, May 1987, p 54-58
- ¹¹ *Tribology for Spacecraft*, UK, ESTL, 1992. p. 2-7
- ¹² *ASM Handbook, Vol 18, Friction, lubrication and wear technology*, USA, ASM International, 1992. p. 25
- ¹³ *ASM Handbook, Vol 18, Friction, lubrication and wear technology*, USA, ASM International, 1992. p. 31
- ¹⁴ *ASM Handbook, Vol 18, Friction, lubrication and wear technology*, USA, ASM International, 1992. p. 31-34
- ¹⁵ *ASM Handbook, Vol 18, Friction, lubrication and wear technology*, USA, ASM International, 1992. p. 37
- ¹⁶ *Tribology for Spacecraft*, UK, ESTL, 1992. p. 2-9
- ¹⁷ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 2.13-2.25
- ¹⁸ *ASM Handbook, Vol 18, Friction, lubrication and wear technology*, USA, ASM International, 1992. p. 236
- ¹⁹ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 2.16
- ²⁰ Bucley, D.H., "Adhesion of metals to clean iron surface studied with LEED and Auger emission spectroscopy", *Wear*, 1972, vol 20, p. 89-109
- ²¹ Czichos, H., "The mechanism of the metallic adhesion bond", *J. Phys. Appl. Phys.*, 1972, vol 5, p. 1890-1897
- ²² Ohmac, N. et al, "Influence of electronic structure on the friction in vacuum of 3rd transition metals in contact with copper", *Tribology International*, 1980, vol 13, p. 177-180
- ²³ Rabinowicz, E., "Wear coefficients-metals", en Peterson, M.B., Winer, W.O. (ed). *Wear control handbook*. New York, ASME, 1980. p. 475-506
- ²⁴ Rabinowicz, E., "Wear coefficients", en Booser, E.R. (ed). *Handbook of lubrication: Theory and practice of tribology*, vol 2: Theory and design. Boca Raton, CRC Press. 1984. p. 201-208

- ²⁵ Bucley, D.H., Jonson, R.L., "The influence of cristal structure and some properties of hexagonal metal son friction and adhesion", *Wear*, 1968, vol 11, p. 405-419
- ²⁶ Habig, K.H., "On the dependence of adhesión and dry friction of metal son structure ans orientation", *Mater. Prufung.*, vol 10, 1968, p. 417
- ²⁷ Bucley, D.H., *Surface effects in adhesión, friction, wear, and lubrication*. Amsterdam: Elsevier, 1981
- ²⁸ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 2.18
- ²⁹ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 2.19
- ³⁰ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 2.20
- ³¹ Sproles, E.S., Duquette, D.J., "The mechanism of material removal in fretting", *Wear*, 1978, vol 49, p. 339-352
- ³² Waterhouse, R.B., "Fretting wear", *Wear*, 1984, vol 100, p. 107-118
- ³³ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 2.21-2.24
- ³⁴ Hammit, F.G., "Cavitation and liquid impact erosion", en Peterson, M.B., Winer, W.O. (ed). *Wear control handbook*. New York, ASME, 1980. p. 161-230
- ³⁵ *ASM Handbook, Vol 18, Friction, lubrication and wear technology*, USA, ASM International, 1992, p. 829-878
- ³⁶ *ASM Handbook, Vol 5, Surface Engineering*, USA, ASM International, 1994. 1039 p. ISBN: 0-87170-377-7
- ³⁷ *Handbook of Thermal Spray Technology*, USA, ASM Internacional, 2005. 38 p. ISBN: 0-87170-795-0
- ³⁸ Tanner, B. "Thermal Spray". 3 issue. Sulzer Metco, 2005. p. 5
- ³⁹ *ASM Handbook, Vol 4, Heat Treating*, USA, ASM International, 1991. p. 264-265
- ⁴⁰ Tanner, B. "Thermal Spray". 3 issue. Sulzer Metco, 2005. p. 10
- ⁴¹ Tanner, B. "Thermal Spray". 3 issue. Sulzer Metco, 2005. p. 8
- ⁴² Tanner, B. "Thermal Spray". 3 issue. Sulzer Metco, 2005. p. 9
- ⁴³ Holmberg, K.; Matthews, A. *Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Tribology Series, 28. Dowson, D. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 125-126
- ⁴⁴ Singer, L.L.; "Solid lubricating films for extreme environments". *Materials Research Society Symposium Proceedings- Materials Research Society*. 1989, vol 140, p. 215-226
- ⁴⁵ Sudarshan, T.S.; *Wear resistant coatings*. S.A.Paris, 1992. 195 p. Tech Trends, International Reports on Advanced Technologies 128
- ⁴⁶ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. Cap. 13-14
- ⁴⁷ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. Cap. 13
- ⁴⁸ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 13.4
- ⁴⁹ *ASM Handbook, Vol 18, Friction, lubrication and wear technology*, USA, ASM International, 1992. p. 113
- ⁵⁰ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 13.32
- ⁵¹ Sliney, H.E., "Solid lubricant materilas for high temperaturas - A review", *Tribology International*, vol. 15, p. 303-314

- ⁵² Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 13.36
- ⁵³ Jianhui Yuan et al. "Microstructure and tribological properties of plasma sprayed WC-Co-Cu-BaF₂/CaF₂ self lubricating wear resistant coatings", *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, p. 4938-4944
- ⁵⁴ Zhang Xiao-feng et al. "Microstructure and properties of HVOF sprayed Ni-based submicron WS₂/CaF₂ self-lubricating composite coatings", *Trans. Met. Soc. China*, 2009, vol. 19, p. 85-92
- ⁵⁵ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 13.50-13.51
- ⁵⁶ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 13.58-13.59
- ⁵⁷ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. Cap. 14
- ⁵⁸ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.1-14.5
- ⁵⁹ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.1 y 14.5
- ⁶⁰ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.1, 14.3 y 14.14
- ⁶¹ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.3 y 14.19
- ⁶² Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.3 y 14.21-14.27
- ⁶³ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.3, 14.30 y 14.32
- ⁶⁴ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.49-14.75
- ⁶⁵ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.75-14.99
- ⁶⁶ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.99
- ⁶⁷ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.102
- ⁶⁸ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 14.103
- ⁶⁹ *ASM Handbook, Vol 18, Friction, lubrication and wear technology*, USA, ASM International, 1992. p. 17
- ⁷⁰ Endo, T., *Wear*, 1995, vol 190, p. 219
- ⁷¹ K. Nakayama, T. Dekura y T. Kobayashi, *Wear*, 1996, vol 192, p. 178
- ⁷² Donnet, C., *Proc. 7th Europ. Space Mechanisms and Trib. Symp.*, (Noordwick, The Netherland), 1997, SP-410.
- ⁷³ K.M. Olson y H.E. Sliney, *NASA TN D-3793*, 1967.
- ⁷⁴ Bhushan, B.; Gupta, B.K. *Handbook of Tribology: Materials, coatings and surface treatments*. New York: McGraw-Hill, 1991. p. 13.36
- ⁷⁵ *Tribology for Spacecraft*, UK, ESTL, 1992. p. 6-10
- ⁷⁶ B. Wielage et al. "Manufacture and properties of composite coatings: An introduction", *Journal of Thermal Spray Technology*, 1999, vol. 8(4), p. 512-516
- ⁷⁷ DellaCorte, C.; Edmons, B.J., *NASA TM-107056*, 1996

- ⁷⁸ Jianhui Yuan et al. “Microstructure and tribological properties of plasma sprayed WC-Co-Cu-BaF₂/CaF₂ self lubricating wear resistant coatings”, *Applied Surface Science*, 2010, vol. 256, p. 4938-4944
- ⁷⁹ Zhang Xiao-feng et al. “Microstructure and properties of HVOF sprayed Ni-based submicron WS₂/CaF₂ self-lubricating composite coatings”, *Trans. Met. Soc. China*, 2009, vol. 19, p. 85-92
- ⁸⁰ Kyungmok Kim, A.M. Korsunsky. “Dissipated energy and fretting damage in CoCrAl_y-MoS₂ coatings”, *Tribology International*, 2010, vol. 43, p. 676-684
- ⁸¹ Lingqian Kong et al. “Effect of Mo and Ag on the friction and wear behaviour of ZrO₂(Y₂O₃)-Ag-CaF₂-Mo composites from 20 °C to 1000 °C”, *Tribology International*, 78 (2014) 7-13
- ⁸² C. Donnet. “Advanced solid lubricant coatings for high vacuum environments”. *Surface and Coatings Technology*, 80, 151-156 (1996)
- ⁸³ P.D. Fleischauer and M.R. Hilton. Applications of space tribology in the USA. *Tribology International*, 23, 2, 135-139 (1990)
- ⁸⁴ E.W.Roberts, M.J.Anderson, S.G.Gould, “Solid lubricating coatings: Their performances and applicability at temperature extremes”. *Protective Coatings and Thin Films*, p 135, Kluwer Academic Publishers, (1997)
- ⁸⁵ http://www.esa.int/Our_Activities/Launchers/IXV (2015)
- ⁸⁶ R.L. Fusaro, “Lubrication of space systems”. *Lubrication Engineering*, 51, 3, 182-194 (1995)
- ⁸⁷ *Tribology for Spacecraft*, UK, ESTL, 1992. p. 6-9
- ⁸⁸ Huang, C. et al, “Preparation and characterization of atmospheric plasma-sprayed NiCr/Cr₃C₂-BaF₂-CaF₂ composite coating”. *Surface and Coatings Technology*, 203 (2009), 3058-3065, Elsevier
- ⁸⁹ Zhang, X. et al, “Microstructure and properties of HVOF sprayed Ni-based submicron WS₂/CaF₂ self-lubricating composite coating”. *Transactions of nonferrous metals society of China*, 19 (2009), 85-92, Elsevier
- ⁹⁰ H.E. Sliney. *Carbide, fluoride, silver self-lubricating composite*. US Patent 4.728.448. March 1st, (1988)
- ⁹¹ C. DellaCorte and H.E. Sliney. “Composition optimisation of self-lubricating chromium carbide based composites for use to 760 °C”. *ASLE Transactions*, 30, 1, pp. 77-83, Jan 1987.
- ⁹² C.DellaCorte, B.J.Edmonds, “*Preliminary evaluation of PS300: A new self-lubricating high temperature composite coating for use to 800°C*”. NASA TM-107056 (1996)
- ⁹³ C. DellaCorte, “The effect of counter face on the tribological performance of a high temperature solid lubricant composite from 25 to 650 °C”, *Surface and Coating Technology*, 86-87, 486-492 (1996)
- ⁹⁴ C.DellaCorte, “*Tribological evaluation of PS300: A new chrome oxide based solid lubricant coating sliding against Al₂O₃ from 25 to 650°C*”. NASA TM-107163 (1996)
- ⁹⁵ C.DellaCorte and J.A. Fellenstein, “The effect of Compositional Tailoring on the Thermal Expansion and Tribological Properties of PS300: A Solid Lubricant Composite Coating”, *Tribology Transactions*, 40, 4, 639-642 (1997)
- ⁹⁶ C.DellaCorte, “Tribological Composition Optimisation of Chromium-Carbide-Based Solid Lubricant Coatings for Foil Gas Bearings at Temperatures to 650 °C”, *Surface and Coating Technology*, 36, 87-97 (1988)
- ⁹⁷ W.Wang. “Application of a high temperature self-lubricating composite coating on steam turbine components”. *Surface and Coating Technology*, 177-178, 12-17 (2004)
- ⁹⁸ E.Balic, T. Blanchet. “Thrust-washer tribological evaluation of PS304 coatings against Rene 41”. *Wear*, 259, 876-881 (2005)

- ⁹⁹ DellaCorte, C.; Edmons, B.J., *NASA TM-215678*, 2009
- ¹⁰⁰ S.S.Kan, J.M.Dubois, *Philosophical Magazine B*, 66, 151 (1992)
- ¹⁰¹ Thiel, P.A. “Quasicrystals. Reaching maturity for technological applications”. *E-MRS Materials Today*. 1999, vol 2, núm. 3, p. 3-7
- ¹⁰² Shechtman, D. et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, vol 53 (20), p. 1951
- ¹⁰³ Hornbogen, E.; Schandl, M. *Metallk.*, 1992. vol 83, p. 128
- ¹⁰⁴ Koster, U. et al. *Journal Non-Cryst. Solids*, 1993, vol 153/154, p. 446
- ¹⁰⁵ Kang, S.S.; Dubois, J.M.; Von Stebut, J. *Journal of Material Research*, 1993, vol 8 (10), p. 2471
- ¹⁰⁶ Chang, S-L. et al. *Surface Science*, 1995, vol 337, p. 135
- ¹⁰⁷ Sordélet, D.J. et al. *Proceedings ICQ5, (Avignon, France)*, 1995, p. 778
- ¹⁰⁸ Dubois, J.M. et al. *Ann. Chim. Phys*, 1994, vol 19, p. 3
- ¹⁰⁹ Klein, T. et al. *Euro-phys. Lett.*, 1990, vol 13 (2), p. 129
- ¹¹⁰ Homes, C.C. et al. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, vol 67 (19), p. 2479
- ¹¹¹ Yingqing Fu et al. “HVOF sprayed Al-Cu-Cr quasicrystalline coatings from coarse feedstock powders”. *Surface and Coating Technology* 252 (2014) 29-34, Elsevier
- ¹¹² Thiel, P.A. “Quasicrystals. Reaching maturity for technological applications”. *E-MRS Materilas Today*. 1999, vol 2, núm. 3, p. 7
- ¹¹³ A.Sánchez, J. García de Blas, M. De la Torre, J.M. Algaba, J.M. Dubois and P. Archambault, *Recubrimientos cuasicristalinos tipo barrera térmica para la protección de componentes de las zonas calientes de turbinas*. Spanish Patent P9602084, October 4th, (1996)
- ¹¹⁴ M.J. Anderson and E.W. Roberts, “An Assessment of Solid Lubricant Films for Use in High Temperature Space Applications”, ESA SP-334, 379-384, April 1993
- ¹¹⁵ T.Endo, T.Iijima, Y.Kaneko, Y.Miyakawa, M.Nishimura, *Wear*, 190, 219 (1995)
- ¹¹⁶ E.W.Roberts, *Tribology International*, 23, 95 (1990)
- ¹¹⁷ K.Nakayama, T.Dekura, T.Kobayashi, *Wear*, 192, 178 (1996)
- ¹¹⁸ K.M.Olson, H.E.Sliney, NASA TN D-3793 (1967)
- ¹¹⁹ Guía básica HORIZON 2020, Oficina de Proyectos Europeos, Vicerrectorado de Investigación, Universidad Politécnica de Madrid

2.7 Artículo: “Posibles aplicaciones industriales de los materiales cuasicristalinos y aproximantes, especialmente como barreras térmicas”

En el artículo “Posibles aplicaciones industriales de los materiales cuasicristalinos y aproximantes, especialmente como barreras térmicas” (Revista DYNA, Ingeniería e Industria, ENERO-FEBR. 1998, AÑO LXXIII-1, p.46) se describe brevemente la naturaleza y características de los materiales cuasicristalinos, se recopilan las propiedades que pueden ser más interesantes ante una posible aplicación industrial. En este artículo se muestra la aplicación de un material cuasicristalino como barrera térmica sobre componentes aeronáuticos, aunque esta aplicación no es objeto de la tesis.

POSIBLES APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS MATERIALES CUASICRISTALINOS Y APROXIMANTES, ESPECIALMENTE COMO BARRERAS TÉRMICAS

Francisco Javier García de Blas Villanueva
Agustín Sánchez Pascual
Pilar Vallés González
*Área de Materiales Metálicos del INTA**

Introducción

Las **barreras térmicas** son un tipo de recubrimientos que, por su baja conductividad térmica, dificultan la conducción de calor entre el medio ambiente y el sustrato al que protegen, siendo tanto más eficaces cuanto mayor sea la diferencia de temperatura que permitan mantener entre el medio externo y el sustrato metálico al que protegen.

Una buena barrera térmica debe tener, aparte de la baja conductividad térmica, una serie de características que básicamente son las siguientes: Ser resistentes a la oxidación y corrosión en caliente del medio circundante, ser impermeables al paso de gases a la superficie del metal, ser estables microestructuralmente a las altas temperaturas de operación, presentar una buena adherencia mecánica y/o química frente al sustrato que protegen, ser resistentes a la erosión y tener, a su vez, un coeficiente de dilatación térmica próximo al del sustrato, para minimizar las tensiones de dilatación diferencial que pueden ser causa de su desprendimiento.

Las barreras térmicas clásicas son mixtas y están constituidas por un material cerámico de baja conductividad térmica (generalmente circonita estabilizada con ytria) que es un buen aislante térmico, pero que no ofrece protección contra la oxidación al metal base, presentando unos coeficientes de dilatación térmica y unas características de adherencia al sustrato tan desfavorables que obligan al empleo de un recubrimiento intermedio, generalmente una aleación metálica tipo **MCrAlY** que actúa como material de anclaje de la circonita al sustrato y como protector frente a la oxidación y a la corrosión.

En la actualidad se han encontrado unos materiales metálicos con características próximas a las de los materiales cerámicos, denominados materiales cuasicristalinos, que presentan *per se* la mayor parte de las características que debe reunir una barrera térmica, aparte de otras propiedades que les pueden hacer atractivos para otros tipos de aplicaciones industriales.

En el presente artículo se describe brevemente la naturaleza y propiedades de los materiales cuasicristalinos, se recopilan las propiedades que pueden ser más interesantes

de cara a una posible aplicación industrial y se describe la experiencia del **INTA** en su aplicación como barreras térmicas sobre componentes aeronáuticos en el marco del Proyecto **BRITE EURAM 5188** recientemente finalizado.

Materiales cuasicristalinos. Propiedades

Figura 1: Imagen de difracción observada por Shechtman en una aleación $Al_{86}Mn_{14}$ solidificada rápidamente

En 1982 **Shechtman**¹ observaba por Microscopía Electrónica de Transmisión el diagrama de difracción de una aleación $Al_{86}Mn_{14}$ solidificada rápidamente (Figura 1) que exhibía la particularidad de presentar simetría de rotación de orden 5, incompatible con la simetría de las redes cristalográficas clásicas. Aunque en principio pensó que esta observación tenía que ser fruto de una serie de fenómenos que se producían en paralelo, la repetición de la observación con idénticos resultados le hizo llegar a la conclusión de que se encontraba ante una nueva forma de condensación de la materia distinta a la cristalina y a la amorfa.

Esta tercera posibilidad de presentarse la materia es la que da lugar a lo que hoy se conoce como orden cuasicristalino de los sólidos.

Tras estas primeras experiencias de **Shechtman** se ha descubierto una gran cantidad de estructuras cuasicristalinas de órdenes 5, 7 y superiores, igualmente prohibidas por la cristalografía clásica, ya que no pueden presentar simetría traslacional de largo alcance. Estas estructuras corresponden generalmente a aleaciones metálicas, la mayor parte de las cuales contienen Aluminio.

Muchos de estos cuasicristales son estructuralmente metaestables y sólo pueden obtenerse por un enfriamiento rápido a partir del estado líquido, como es el caso del - $Al_{77}Mn_{23}$, Al_4Fe , Al_7Co , etc., pero otros tales como el $AlLiCu$, $AlFeCu$ o $AlPdMn$ son perfectamente estables y se pueden obtener por solidificación lenta presentando meta-lúrgicamente la morfología dodecaédrica para aleaciones icosaédricas o la decaprisísmica

para aleaciones decagonales observada por varios investigadores, entre los que puede citarse a **A.P. Tsai** ² a quien corresponden las micrografías obtenidas por **MEB** que se presentan en la figura 2.

Figura 2: Micrografías MEB de cuasicristales estables: a) Aleación Al-Fe-Cu icosaédrica. b) Aleación Al-Ni-Co decagonal

La obtención de cuasicristales, en régimen de enfriamiento lento a partir del estado líquido, es la demostración experimental de que la periodicidad de traslación no es un requisito necesario para la existencia de fases termodinámicamente estables de aleaciones.

Son muchas las explicaciones que desde 1982 se han dado en relación con este estado de la materia, encontrándose entre ellas las publicadas por **Burns** y **Glacer** ³ y por **Vainshtem** ⁴ que dedican un capítulo de sus publicaciones a dar una explicación bastante elemental y comprensible acerca de la naturaleza de los cuasicristales.

Stephen y **Goldman** ⁵ citan que todas las investigaciones acerca de la estructura a escala atómica de estos materiales convergen en señalar que los compuestos de naturaleza cuasicristalina no están constituidos por una sola celdilla elemental que se repite indefinidamente, y mencionan y comentan ampliamente los trabajos de **Penrose** ⁶, en los que se sugiere que los cuasicristales pueden estar formados por dos o más celdillas unitarias diferentes que se acoplan en virtud de reglas específicas.

Con su modelo, **Penrose** da cuenta precisa de algunas de las propiedades básicas observadas en los cuasicristales, pero encuentra dificultades para explicar la conexión de tales reglas con los procesos reales de crecimiento atómico.

En la figura 3 puede verse el mosaico de **Penrose** en dos dimensiones (a), apreciándose en el mismo la simetría de orden 5. Dicho mosaico puede ser construido con los dos tipos de rombo que aparecen en la parte (b) de esta figura y tiene una cuasiperiodicidad específica al poderse formar con unas reglas fijas de colocación de los rombos. De una forma análoga a como se puede llenar un plano con una distribución de rombos distribuidos con una cierta periodicidad, se puede cubrir también el espacio tridimensional con los romboedros que se muestran en (c).

Figura 3: a) Mosaico de Penrose en el que todo el espacio bidimensional está ocupado por los dos tipos de rombos, b) y c) Romboedros con los que se puede cubrir el espacio tridimensional

En los romboedros de esta figura se han marcado con círculos grandes las posiciones que ocuparían los átomos de Mn en una estructura real Mn_xAl_y y con círculos pequeños y triángulos, las posiciones que podrían ocupar los átomos de Al en dicha estructura.

De entre otros estudios sobre llenado del espacio y explicaciones más amplias del mismo se puede citar el de **Katz y Duneau** ⁷ que establecen un modelo para los cuasicristales por el método de corte y proyección.

Como la cuasiperiodicidad puede ser bastante bien interpretada por el mencionado método de corte y proyección, vamos a considerarla en el caso más simple de red de una dimensión.

En la figura 4 puede verse que sobre una red cuadrada bidimensional se puede trazar lo que podríamos considerar como un espacio físico unidimensional, ($E//$) y un espacio perpendicular al mismo ($E\perp$) a través del cual se pueden proyectar sobre las rectas ($X//$) los puntos del espacio bidimensional comprendidos dentro de una banda de rectas paralelas. Si se elige para la pendiente de $E//$ un valor $\tau = (1 + \sqrt{5})/2$ irracional se tendrá una secuencia de puntos separados por tramos cortos y largos (B) y (A), que será una secuencia de **Fibonacci** no periódica en el espacio unidimensional, cuya periodicidad puede encontrarse en la red bidimensional de origen, totalmente periódica.

Figura 4: 1) Distribución cuasiperiódica de puntos sobre la recta de pendiente irracional, obtenidos al proyectar sobre ella los puntos de una red bidimensional periódica. 2), 3) y 4) Distribución de puntos aproximantes de la 1 y obtenida al trazar rectas de pendiente próxima a la irracionalidad con secuencia periódica de puntos de proyección

Una red de pendiente próxima a esta pendiente irracional conducirá a que la recta del espacio paralelo pase por dos puntos más o menos alejados entre sí, lo que originará una secuencia de tramos B y A que será repetitiva entre puntos equidistantes. Es lo que podría interpretarse como una red aproximante, que es cristalina, con una estructura muy próxima a la cuasicristalina y de propiedades muy parecidas.

Si sobre los rombos el mosaico de **Penrose** se trazan las líneas indicadas en la figura 5 se obtiene una secuencia de rectas separadas con una secuencia de **Fibonacci** como la indicada, que como se ve tiene una simetría de orden 5. Esto mismo trasladado al espacio originará una red de planos paralelos que sería la causante de los fuertes picos de difracción observados en los materiales cuasicristalinos.

Figura 5: Líneas que, trazadas sobre los rombos que llenan el plano al construir el mosaico de Penrose, permiten obtener rectas paralelas de separación cuasiperiódica que entre sí guardan una simetría de giro de orden 5

Las relaciones de periodicidad que dan lugar a picos de difracción tan nítidos en estructuras cuasiperiódicas hay que buscarlas en un espacio de más de tres dimensiones, en el que el espacio tridimensional puede ser considerado como una proyección. Esto da lugar al nacimiento de la cristalografía multidimensional que es explicada con bastante detalle en las obras de **Gratias**⁸ y **Janot**⁹.

Kelton¹⁰, **Bratkowsky** y colaboradores¹¹ y **Dubois** y **Janot**¹² hacen estudios en los que tratan de dar una explicación de distribuciones geométricas que conducirían a estructuras que originarían los diagramas de difracción observados para estos materiales y las relacionan con la estabilidad estructural de algunas de estos cuasicristales.

Consideraciones en relación con las propiedades superficiales observadas para estos materiales, comentadas por **Cynthia J. Jenks** y **Patricia A. Thiel**¹³ y otros estudios relacionados con la determinación de las densidades electrónicas de estas estructuras permiten prever una distribución de estados electrónicos como el que se presenta en la figura 6 con una pseudo-discontinuidad entre las bandas de valencia y de conducción al nivel de Fermi en el que la densidad electrónica es muy débil lo que permite justificar la baja conductividad eléctrica de estos materiales y la baja conductividad térmica a temperaturas superiores a 300K, donde la conductividad térmica está ligada a la movilidad electrónica.

Figura 6: Pseudodiscontinuidad entre las bandas de valencia y conducción que se da en los cuasicristales originando una baja densidad electrónica al nivel de Fermi que justifica la baja conductividad de estos materiales

Aparte de la baja conductividad térmica, todos los materiales cuasicristalinos o “aproximantes” tienen la propiedad común de ser extremadamente duros y frágiles a temperatura ambiente, como consecuencia de la complejidad de sus grandes celdas unitarias en las que el movimiento de las dislocaciones se hace muy difícil. Esta situación cambia a altas temperaturas en las que la difusión atómica se ve favorecida y el movimiento de las dislocaciones es gobernado por mecanismos de esta naturaleza^{14,15}. También muestran estos materiales un coeficiente de fricción muy bajo y una marcada anisotropía en relación con sus propiedades mecánicas, sufriendo durante los ensayos de fricción un diferente nivel de rayado según que el desplazamiento superficial relativo se produzca en la dirección del eje decagonal o en otra dirección distinta.

Desde el punto de vista de sus propiedades térmicas en estudios diversos, entre los que se encuentran el de **Dubois** y col.¹⁶ y el de **P. Archambault** y **C. Janot**¹⁷ llegan a la conclusión de que la difusividad térmica de materiales cuasicristalinos y aproximantes es muy pequeña en comparación con la de los metales convencionales y las aleaciones, justificando esta baja difusividad desde el punto de vista de consideraciones energéticas ligadas al estado electrónico de las estructuras cristalinas. En la tabla I pueden

compararse los valores de difusividad y conductividad térmica del Al, la aleación IN100, la aleación $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, el Al_2O_3 y la mezcla $\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$ usada habitualmente como barrera térmica, y se puede apreciar que los parámetros térmicos están más próximos a los de la circonita-ítria que a los del Al o la propia aleación IN100.

MATERIAL	Densidad (ρ) kg/m^3	Calor específico (C_p) $\text{J/kg}\cdot\text{K}$	Difusividad (α) mm^2/s	Conductividad térmica ($\lambda = \rho \cdot C_p \cdot \alpha$) $\text{W/m}\cdot\text{K}$
Al fcc	2700	900	$1 \cdot 10^{-4}$	243
IN100	7750	480	$3 \cdot 10^{-6}$	11.2
Al_2O_3	3800	1050	$8.5 \cdot 10^{-6}$	34
$\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$	3770	610	$1 \cdot 10^{-6}$	2.3
$\text{ZrO}_2 - 8\% \text{Y}_2\text{O}_3$	5700	400	$0.8 \cdot 10^{-6}$	1.8

TABLA I: Difusividad y conductividad térmica de la aleación “aproximante” $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ y de algunos otros materiales seleccionados a efectos de comparación, a temperatura ambiente

Posibles aplicaciones de los materiales cuasicristalinos

Hasta el momento presente se han realizado más estudios tendentes a interpretar la naturaleza y formación de los materiales cuasicristalinos que a encontrar aplicaciones prácticas de uso de los mismos, aunque las particulares propiedades de estos materiales permitan concebir para ellos unas aplicaciones potenciales.

Quizá el mayor freno al uso de los cuasicristales derive de la complejidad de su estructura y de la dificultad que entraña el ligar sus propiedades a la misma, ya que todos los estudios en este sentido son muy teóricos y requieren de profundos conocimientos cristalográficos.

No obstante, la observación en la constancia de las propiedades de los cuasicristales y la repetibilidad de las mismas cuando se obtienen por idénticos procedimientos, puede permitir un empleo más amplio de los mismos, relacionado con lo que de ellos puede esperarse, más que en el conocimiento de su propia naturaleza.

En general, las aplicaciones concebidas para este tipo de materiales son aquéllas en las cuales son aplicados como recubrimientos protectores, generalmente ofreciendo una protección térmica o actuando como materiales antifricción y/o antioxidantes^{18,19,20}, habiendo sido el objeto de uno de nuestros recientes trabajos la obtención de recubrimientos a partir de una aleación “aproximante” que mantienen sus propiedades hasta la proximidad de los 1000°C , lo cual ha dado origen al depósito de una patente²¹.

Aparte de la aplicación como recubrimientos no se conoce la existencia de ningún producto basado en materiales cuasicristalinos que esté comercializado, lo cual no debe sorprendernos si pensamos en lo reciente de su descubrimiento y en que el mayor esfuerzo

de estudio de estos materiales se ha centrado hasta el momento en el conocimiento de sus propiedades básicas.

Una de las aplicaciones futuras que presumiblemente se esperan de estos materiales es la de emplearlos como partículas endurecedoras de aleaciones reforzadas por partículas. Su empleo directo como lingote es inviable debido a su elevada fragilidad.

La otra aplicación prevista para estos materiales, en la que han empezado a dar sus frutos es en la modificación superficial, permitiendo obtener materiales con una excelente resistencia al desgaste y muy bajo coeficiente de fricción. A título de ejemplo puede decirse que recubrimientos de AlCuFe presentan coeficientes de fricción comparables a los de un indentador de diamante deslizando sobre una película de diamante.

Actualmente está en proceso de investigación la utilización de Ti-Ni-Zr y Zr-Ni-Cu-Al como acumuladores de hidrógeno y también están siendo tenidas en consideración otras aleaciones cuasicristalinas para aplicaciones catalíticas y magnéticas y en algunos casos, debido a las propiedades ópticas, a los efectos de absorción de luz, actuando así como “ahorradores de energía”.

En la tabla II se recogen las aplicaciones de algunos tipos de aleaciones cuasicristalinas en base a ciertas propiedades particulares de las mismas.

Propiedades	Aplicaciones	Aleaciones cuasicristalinas
Resistividad térmica elevada	<ul style="list-style-type: none"> · Sensores de temperatura · Cabezales magnéticos · Termopares · Semiconductores 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Al-Cu-Fe ^(22,23) ➤ Al-Pd-Re ^(24,25,26) (muy crítica la composición y preparación) ➤ Al-Cu-Ru ⁽²⁷⁾ (menos dependiente de la composición y preparación)
Conductividad óptica	<ul style="list-style-type: none"> · Películas delgadas formando sandwich con película dieléctrica sobre Cu. 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Al-Cu-Fe ⁽²⁸⁾
Absorbancia en el visible y UV cercano	<ul style="list-style-type: none"> · Recubrimientos de placas de energía solar 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Al-Cu-Fe ^(29,30,31)
Aislantes termicos	<ul style="list-style-type: none"> · Barreras térmicas (motores de aviones, coches, turbinas vapor..) 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Al-Co-Cr-Fe ^(16,22,32,33,34)
Aceleración enfriamiento en con-	<ul style="list-style-type: none"> · Recubrimientos de Al y Ni 	<ul style="list-style-type: none"> ^(35,36)

tacto con líquidos susceptibles de vaporización como el agua		
Resistencia a la corrosión, elevada dureza, baja energía superficial (adherencia)	· Recubrimientos de sartenes y utensilios de cocina, moldes poliméricos, reactores químicos,	➤ Al-Cu-Fe-Cr ^(37,38,39,40)
Resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción	· Recubrimientos de partes mecánicas en contacto	➤ Al-B-Cu-Fe ^(14,41) ➤ Al-Pd-Mn ⁽⁴²⁾
Actividades catalíticas	·	➤ Al-Pd-Mn ⁽⁴³⁾
Dureza y propiedades mecánicas	· Reforzamiento de partes blandas por sinterización ó incorporación en forma de polvo. Herramientas de cirugía, prótesis)	➤ Al-Cu-Cr ^(44,45)
Baja tensión superficial	· Obtención de polvos de muy pequeño tamaño, producción de barras por extrusión. Mejoramiento de características en componentes aeronáuticos	➤ Al-Li-Cu-Mg ⁽⁴⁶⁾ ➤ Al-Mn-Ce ➤ Al-Mn-Co ⁽⁴⁷⁾
Absorción y almacenamiento de hidrógeno	· Producción de combustible no contaminante	➤ Ti-Ni-Zr ^(48,49) ➤ Zr-Cu-Ni-Al ⁽⁵⁰⁾ ➤ Y-Mg-Zn

TABLA II: Aplicaciones de algunos tipos de aleaciones cuasicristalinas

La aleación aproximante $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ (SNMI: Cristome BT1) empleada como barrera térmica

En el INTA se ha desarrollado un trabajo consistente en la aplicación de un recubrimiento de la aleación “aproximante” $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ sobre álabes de turbina, que actuara como una barrera térmica en virtud de su baja conductividad y elevada dureza, unidos a una cierta ductilidad no existente en los materiales cerámicos empleados hasta el momento actual como barreras clásicas.

El recubrimiento se aplicó por la técnica de proyección térmica mediante plasma. Con esta técnica el material a proyectar, en forma de polvo, es arrastrado por un gas hasta el punto de inyección en la parte interna o externa de la boquilla y se le hace llegar a un chorro de plasma, que le calienta a unos 15000 K, llevándole a un estado fundido o

semifundido, proyectándolo sobre la superficie del sustrato. Este proceso puede realizarse al aire o en una cámara con atmósfera controlada. La proyección por plasma es uno de los métodos más empleados industrialmente para generar recubrimientos en piezas de empleo aeronáutico, especialmente barreras térmicas, debido a las múltiples posibilidades que ofrece tanto desde el punto de vista del material que puede ser proyectado (metales o cerámicos), como desde el del tipo de la atmósfera utilizable (aire, atmósfera inerte, presión reducida, etc.).

En nuestros laboratorios la proyección se hizo mediante una antorcha soportada por un brazo robotizado de seis ejes, fijando la pieza en una mesa con dos grados de libertad e introduciendo todo el conjunto en una cámara de vacío, cuando la proyección se hizo a presión reducida. El conjunto de los elementos de proyección empleados y un croquis de la antorcha se muestran en la figura 7.

Figura 7: Unidad de proyección por plasma a presión reducida del INTA

Las características típicas de los recubrimientos proyectados son las que se muestran en la figura 8 y el aspecto de los obtenidos en nuestros laboratorios es el que se muestra en la figura 9, en la cual se presentan dos tipos de deposiciones: una obtenida en aire y otra en atmósfera controlada a presión reducida. Como puede verse los depósitos obtenidos en aire son más porosos que los obtenidos a presión reducida, lo cual puede ser ventajoso en algunos casos (efectos catalíticos, retención de gases, etc.). No obstante la calidad de los depósitos puede ser modificada ampliamente variando de forma adecuada los parámetros de proyección.

Figura 8: Características típicas de los recubrimientos proyectados

Figura 9: Depósitos obtenidos por proyección mediante plasma: a) en aire, b) a baja presión

El material empleado como recubrimiento es estable en su forma de *aproximante* hexagonal hasta 1100 °C, conservando hasta los 950 °C, al menos, unos parámetros térmicos muy aceptables. En la figura 10, pueden verse los obtenidos en la **Universidad de Nancy** sobre la aleación que fue objeto de estudio, en un intervalo de temperatura de 20 a 800 °C.

Figura 10: Parámetros térmicos de los recubrimientos

El problema práctico del recubrimiento que estamos considerando es que presenta una marcada difusión con el sustrato (aleación **IN100**) a temperaturas altas de funcionamiento (figura 11). A la temperatura de ensayo fijada por nosotros (950 °C), de interés práctico para el empleo en turbinas, la difusión afecta a todo el recubrimiento en menos de 200 horas, variando éste de composición y transformándose en una fase cúbica que ya no presenta las características térmicas de interés para su empleo como barrera térmica, puesto que la conductividad térmica se hace del orden de 20 veces superior a la típica de la fase hexagonal. El problema de difusión se aminora cuando se emplea una capa intermedia que actúa como barrera de difusión entre el sustrato y el recubrimiento, habiendo encontrado en nuestros laboratorios que una capa de NiAl con Y_2O_3 permitía

mantener una capa externa de recubrimiento de características cuasicristalinas de más del 50% del espesor total, en un tiempo de funcionamiento superior a las 500 horas.

Figura 11: Difusión de elementos entre recubrimientos

Tanto el recubrimiento originalmente aplicado, como el de transformación por difusión, por ser alúmina-formadores, presentan una buenas características de resistencia a la oxidación cíclica en caliente como puede verse en las curvas de la figura 12, donde se compara la variación de masa por unidad de superficie de los recubrimientos frente a la aleación sin protección.

Figura 12: Curvas de variación de masa por unidad de superficie correspondiente a los ensayos de oxidación cíclica del recubrimiento de la aleación $Al_{17}Co_{13}Fe_8Cr_8$ (CT-1, CT-2 y CT-3)

Conclusiones

Como puede verse, la aleación aproximante $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, por su baja conductividad, que mantiene hasta muy elevadas temperaturas, se presenta como una alternativa a las barreras térmicas convencionales, presentando frente a aquellas la ventaja de ser una aleación metálica de coeficiente de dilatación similar al de los substratos a proteger que ofrece a su vez una protección directa frente a la oxidación y corrosión en caliente, sin necesidad de capas intermedias. El principal problema que presenta esta aleación es el consecuente con la difusión de elementos entre substrato y capa que hace perder a ésta última las características de baja conductividad típicas de los materiales cuasicristalinos. Esta desventaja se ha obviado en parte con la aplicación de barreras intermedias a la difusión, siendo ahora objeto de estudio la optimización de este tipo de barreras, especialmente la de NiAl con Ytria empleada en nuestros trabajos.

En la actualidad se tienen muy pocos datos respecto al comportamiento catalítico de los materiales cuasicristalinos y a sus características de difusividad atómica a más baja temperatura. No obstante, al presentar características de barrera térmica y unas propiedades superficiales muy particulares, se pretende estudiar el efecto catalítico de algunas composiciones cuasicristalinas y mezclas, en distintas condiciones de proyección, bien sea como depósito único o como soporte de catalizadores clásicos, siendo éste el objetivo de un proyecto en vías de ejecución.

Asimismo y como consecuencia de la alta dureza y bajo coeficiente de fricción de estos materiales, se está analizando la posibilidad de aplicación de algunos de ellos como lubricantes sólidos, bien sea solos o mezclados con otro tipo de materiales.

* *En la parte experimental del presente trabajo ha intervenido todo el personal del Área de Materiales Metálicos del INTA, encuadrándose el trabajo realizado en el marco del proyecto **BRITE-EURAM 5188**, recientemente terminado, y en el que han colaborado L'Ecole de Mines, el CNRS, la ONERA, Gaz de France, PSA y SNMI por parte de Francia, así como la FIAT italiana.*

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- 1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias y J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53** 1951 (1984)
 - 2) A.P. Tsai, *MRS Bulletin*, (November, 1997) p. 43.
 - 3) G. Burns y A.M. Glaser, "Space groups for Solid State Scientist", Ed. Academic Press (1990)
 - 4) B.K. Vainshteim, "Fundamentals of Crystals. Symmetry and methods of structural crystallography", Ed. Springer-Verlag (1994)
 - 5) A.I. Goldman y P.W. Stephens, *Phys. Rev.*, **B 37**, 2828 (1974)
 - 6) R. Penrose, *Bull. Inst. Math. Appl.*, **10**, 266 (1974)
 - 7) A. Katz y M. Duneau, *La Recherche*, Junio (1985)

- 8) F. Hippert y D. Gratias, "Lectures on quasicrystals", Les Editions de Physique de Ulis, (1994)
- 9) C. Janot, "Quasicrystals. A primer", Oxford Science Publications (1994)
- 10) K.F. Kelton, International Materials Reviews, **38**, 105 (1993)
- 11) A.M. Bratkovsky, Yu.A. Danilov y G.I. Kuznetsov, Phys. Met. Metall., **68**, 1 (1989)
- 12) J.M. Dubois y C. C. Janot, Philosophical Magazine B, **61**, 649 (1990)
- 13) Cynthia J. Jenks and Patricia A. Thiel, MRS Bulletin, (November 1997) p.55
- 14) S.S. Kan y J.M. Dubois, Philosophical Magazine A, **66**, 151 (1992)
- 15) R. Wittmann, K. Urban, M. Schandl y E. Hornbogen, J. Mater. Res., **6**, 1165 (1994)
- 16) J.M. Dubois y col., J. Mater. Res., **8**, 1 (1993)
- 17) P. Archambault y C. Janot, MRS Bulletin, (November 1997), p. 48
- 18) J.M. Dubois, Patente Europea N° O 356 287 B1 (1994)
- 19) J.M. Dubois y A. Pianelly, Demande Internationale de Brevet WO 92/13111 (1992)
- 20) J.M. Dubois, P. Archambault y B. Colletet, Demande Internationale de Brevet WO 93/13237 (1993)
- 21) A. Sánchez Pascual, M. De la Torre Albarsanz, J.M. Algaba Gonzalo, J. García de Blas Villanueva, J.M. Dubois y P. Archambault. Solicitud de patente P9602084 (1996)
- 22) Klein T. and Symko O.G., Phys. Rev. Lett. 73-16 (1994) 2248.
- 23) Inoue A., Masumoto T. and Nagahora J., Japanese Patent n_ 20662692 (1992).
- 24) Takeda M., Tamura R., Sakairi Y. And Kimura K., Proc.ICQ6, ibid. 12.
- 25) Cyrit-Lacmann F., Grenet T., Berger C., Fourcaudot G. and Gignous C., French Patent n_ 9503938 (1995).
- 26) Honda Y., Edagawa K., Yoshioda A., Hashimoto T. and Takeuchi S., Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) 4929; Berger C., Grenet T., Lindqvist P., Grieco J. C., Fourcaudot G. and Cyrot Lackmann F., Sol. St. Comm. 87-11 (1993) 977.
- 27) Tamura R., Waseda A., Kimura K. And Ino H., Phys. Rev. B 50-13 (1994) 9640.
- 28) Eisenhammer T., ibid. 6, p. 304.
- 29) Dubois J.M. and Machizaud F., French Patent n_ 9503939 (1995).
- 30) Eisenhammer T. and Lazarov M., German Patent n_ 4425140 (1994).
- 31) Eisenhammer T., Thin Solid Films, 270 (1995) 1.
- 32) Industries et Techniques, (1997), July issue : "Des quiscristaux dans un moteur d'avion" (Quasicrystals in an aircraft engine).
- 33) Agüero A., Algaba J.M., Alvarez J., García de Blas F.J., Sánchez Pascual a., Torre Albarsanz M. de la and Valles P., Proc. Int. Conf. On Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego (1997), to be published.
- 34) Dubois J.M., Archambault P. and Colletet B., French Patent n_ 9115866 (1991); Dubois J.M. and Cathonnet P., French Patent n_ 9215659 (1992).
- 35) Moreaux F., Chevrier J. C. and Beck G., Int. J. Multiphase Flow 2 (1995) 183.
- 36) Archambault P., ibid. 6, p. 232.

- 37) Dubois J.M., Proner A., Bucaille B., Cathonnet P., Dong C., Richard V., Pianelli A., Massiani y., A_t-Yaazza S. and Belin-Ferré E., *Ann. Chimie Fr.*, 19 (1994) 3.
- 38) Sordelet D.J., Besser M.F. and Anderson I.E., *J. Thermal Spray Techn.*, 5-2 (1996) 161.
- 39) Klein T. and Symko D.G., *appl. Phys. Lett.*, 64-4 (1994) 431.
- 40) CNRS Info n_ 196 (1990) 5 ; *Le Monde* 09-03-90(1990); *French Advances in Science and Technology* 4-3 (1990) 3; *Technology Review*, January issue (1991) 19.
- 41) Stebut J.von, Strobel C. and Dubois J.M., *ibid.* 34, p. 704.
- 42) Gellman A.J., *ibid.* 75 ; Ko J.S. and Gellman A.J., *prepint* (1997).
- 43) Nosaki K., Masumoto T., Inoue A. and Yamaguchi T., *Japanese Patent n_ 26559193* (1993).
- 44) Tsai a.P., Aoki K., Inoue A. and Masumoto T., *J. Mater. Reseach* 8-1 (1993) 5.
- 45) Yuhong Q., Zhanping Z., Zukun H. and Dong C., *Preprint* (1997).
- 46) Sainfort P. and Dubost B., *4th Int. Conf. On Al-Li, Paris* (1987).
- 47) Inoue a., Kimura H. and Kita K., *ibid.* 6, p. 256.
- 48) Kelton K.F., Viano A.M., Stroud R.M., Majzoub E.H., Gibbons P.C., Misture S.T., Goldman A.I. and Kramer M.J., *ibid.* 6, p. 272.
- 49) Gibbons P.C. and Kelton K.F., *Proc. ICQ6*, *ibid.* 12.
- 50) Köster U., Zander D., Meinhardt J., Eliz N. and Eliezer D., *Proc. ICQ&*, *ibid.* 12.

3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales seleccionados inicialmente

3.1.1 Recubrimiento

3.1.1.1 Recubrimiento de referencia

El punto de partida, a efectos de comparar propiedades y tratar de mejorarlas, fue el recubrimiento composite **PS212** desarrollado y proporcionado por la NASA. Este producto está pensado para su utilización como lubricante sólido, tanto a baja como a alta temperatura, aunque no en condiciones de vacío. Generalmente, este recubrimiento de la NASA es proyectado mediante APS (plasma en aire), aunque también mediante HVOF e incluso se emplea como producto pulvimetalúrgico.

La composición del **PS212**, expresado su porcentaje en peso, es:

- Matriz:
 - 7% (82Ni18Al), componente tenaz
 - 21% (40Co27Ni18Cr3,5Si3B2,5Fe0,2C), componente tenaz
- Disperso:
 - 42% 80Cr₃C₂20Ni, combinación componente duro, antidesgaste y tenaz
 - 15% Ag, componente autolubricante hasta 500 °C
 - 15% (38CaF₂ + 62BaF₂), componente autolubricante por encima de 500 °C

3.1.1.2 Recubrimiento a desarrollar

El recubrimiento composite inicial seleccionado, manteniendo la estructura del **PS212**, denominado **TH100**, fue:

- Matriz:
 - 15% (80Ni20Cr), componente tenaz. Suministrado por SULZER-METCO (METCO 43F-NS, fabricado por atomización). Granulometría < 56 µm
- Disperso:
 - 65% Cristome BT1 (HEXA13), componente antidesgaste y autolubricante, proporcionado por SNMI. Granulometría entre 20 y 53 µm
 - 10% Ag, componente autolubricante hasta 500 °C, de SEMP. Granulometría < 56 µm
 - 10% (38CaF₂ + 62BaF₂), componente autolubricante por encima de 500 °C. Los fluoruros fue suministrados por ALDRICH. Granulometría < 45 µm

Como componentes autolubricantes se mantuvieron los del polvo **PS212**, esto es, Ag y la eutéctica de fluoruros de Ca y de Ba. Para la matriz tenaz se seleccionó la aleación 80Ni20Cr, que muestra una buena resistencia a la oxidación y a la corrosión hasta 980°C, siendo además muy similar su composición respecto al sustrato empleado.

La elección del candidato inicial como componente antidesgaste fue un cuasicristal ya utilizado anteriormente en INTA, cuyas características eran adecuadas a la aplicación prevista: comportamiento antidesgaste con cierta tenacidad y mantenimiento de sus propiedades hasta temperaturas altas. Dicho cuasicristal fue el Cristome BT1 ó HEXA13 ($\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$, expresado en porcentaje atómico) que sustituiría al $80\text{Cr}_3\text{C}_220\text{Ni}$ del **PS212**.

En el apartado **3.1.3**, se incorpora el artículo "**Application of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of use for these materials**" (**Materials Research Society. Symposium Proceedings Volume 553. Quasicrystals. pp 447-458. MRS, Warrendale, Pennsylvania, 1999**), donde se analizan las propiedades del cuasicristal seleccionado para este trabajo y se introduce su posible empleo en aplicaciones tribológicas como son las correspondientes a esta tesis. El volumen 553 (Cuasicristales) de MRS ha sido reeditado en el año 2014, por el interés y actualidad de los resultados presentados en dicho volumen.

En función de los resultados obtenidos durante el desarrollo de los recubrimientos, la composición de los mismos se fue variando, modificando la cantidad de lubricantes empleados, sustituyendo alguno de los lubricantes o sustituyendo el cuasicristal.

3.1.2 Sustrato

El sustrato inicial elegido fue una superaleación base Ni, INCONEL X-750, que es empleada en aplicaciones similares. Su composición en peso es Ni-15Cr-7Fe-2,5Ti-1Nb-0,7Al. Fue suministrado por TECHNALLOY.

Es una superaleación con una elevada resistencia a la oxidación hasta 800 °C y buena hasta 1000 °C, además posee una alta resistencia mecánica hasta 540 °C, y elevada resistencia a la fluencia hasta 800 °C, incluso hasta 1000 °C si la pieza no está muy exigida mecánicamente. Es endurecible mediante tratamiento térmico de solubilización y precipitación.

Además es la superaleación elegida como referencia en los trabajos desarrollados por la NASA con el polvo **PS212**, lo cual resulta más interesante a efectos comparativos de los resultados obtenidos en el trabajo de esta tesis.

3.1.3 Artículo: "Application of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of use for these materials"

En el artículo **"Application of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of use for these materials"** (Materials Research Society. Symposium Proceedings Volume 553. Quasicrystals. pp 447-458. MRS, Warrendale, Pennsylvania, 1999), se analizan las propiedades del cuasicristal seleccionado para este trabajo y se introduce su posible empleo en aplicaciones tribológicas como son las correspondientes a esta tesis.

APPLICATION OF QUASICRYSTALLINE MATERIALS AS THERMAL BARRIERS IN AERONAUTICS AND FUTURE PERSPECTIVES OF USE FOR THESE MATERIALS

A. Sánchez, F. J. García de Blas, J.M. Algaba, J. Alvarez, P. Vallés, M.C. García-Poggio, A. Agüero, Área de Materiales Metálicos, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial "Esteban Terradas" (INTA), 28850 Torrejón de Ardoz, Madrid, ESPAÑA. E-mail: sanchezpa@inta.es

ABSTRACT

Quasicrystalline materials (**QCs**) have very interesting properties which make them good candidates to be used as coatings resistant to wear, high temperature oxidation, corrosion, etc. The potential application of $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ (**QC1**), a quasicrystalline approximant alloy, as a thermal barrier coating (**TBC**) for components of aeronautical and power generation turbines was explored in our laboratories and the results are presented in this paper. **QC1** is stable at 1000°C and has a thermal conductivity similar to that of yttria stabilized zirconia (**YSZ**), the most commonly used material for **TBCs**. **QC1** powders were low pressure plasma sprayed on IN100 superalloy and coatings of excellent quality were obtained after a series of optimization experiments.

The "as deposited" coatings were characterized by XRD, SEM and TEM and the results indicated that the coatings retained the same microstructure and phase composition as the bulk material. However, when coated specimens were heat treated at 950°C, interdiffusion between coating and substrate took place resulting in the transformation of the **QC** approximant phase. To avoid or retard this process, the effect of several diffusion barrier layers, deposited between substrate and coating, was studied and the results showed that some of these barriers were quite efficient in slowing the diffusion process. Extensive cyclic oxidation and hot corrosion studies were carried out, showing promising results for this new type of **TBC** coatings. A short term ground engine test was carried out with coated blades.

INTRODUCTION

Thermal barrier coatings (**TBC**) are materials that, due to their low thermal conductivity, reduce the heat conduction between the environment and the substrate they protect.

In addition to low thermal conductivity, a good **TBC** should provide resistance to oxidation and high temperature corrosion, have microstructural stability at high temperatures, good adherence to the substrate, and a thermal expansion coefficient compatible to that of the substrate.

Classic **TBCs** in aeronautics are usually composed of porous ceramic materials such as yttria stabilized zirconia (**YSZ**) which is a good thermal insulator, but does not offer protection from oxidation and hot corrosion. Moreover, its thermal expansion

coefficient is quite different from that of the most commonly used superalloys and its properties of adherence to the substrate are also so unfavorable that an intermediate coating is required. This coating is generally a metallic alloy, such as **MCrAlY** (**M** = Ni, Co, Fe) that acts as a bonding layer between **YSZ** and the substrate and, in addition, offers protection from oxidation and hot corrosion.

Recently discovered quasicrystalline materials (**QC**)¹, are metal alloys, some of them with high structural stability², but with properties similar to those of ceramic materials. They are therefore very attractive for a number of industrial applications and excellent candidates for **TBCs**. These materials show five- and seven-fold and even superior symmetries which were forbidden by traditional crystallography. In general **QCs** contain mostly Al and other metals such as Cu, Pd, Cr, Fe, Mn, Co, etc. and their properties are very different from those of classical metal alloys. Related materials called **QC** approximants, which contain crystalline phases with large lattice parameters, have also been observed together with pure **QCs**, and they exhibit very similar properties. Considerations about superficial properties observed in these materials, and other studies related with the determination of electronic densities of these structures (deep pseudogap at Fermi energy levels) justify the low electric and thermal conductivities of these materials³.

Quasicrystals and their approximants have the property of being extremely hard and brittle at room temperature, as a result of the complexity of the large unitary cells where the movement of the dislocations becomes very difficult. This situation changes at high temperatures when movement of dislocations is governed by atomic diffusion^{4,5}. These materials show also a very low friction coefficient and have a high degree of anisotropy, thus influencing their mechanical properties.

Since the potential industrial use of **QCs** as bulk materials is difficult due to their high fragility, they are being widely studied as protective coatings mostly for wear, oxidation and corrosion protection^{6,7,8}. Moreover, other applications have also been explored as powders, such as in catalysis and as reinforcing particles for metal matrix composites (MMC). In Table I some of the **QC** applications, related with our current work lines, are shown.

Table I - Selected properties and potential applications

Properties	Applications	QC Alloys
Low thermal conductivity	· Thermal barriers (aircraft and power generation turbines, diesel engines, automotive industry, etc.)	➤ Al-Co-Cr-Fe ^{9,10,11,12,13}
Corrosion resistance, high hardness, low surface energy (adherence)	· Non-stick coatings for frying pans, cooking utensils, polymeric molds, chemical reactors, etc.	➤ Al-Cu-Fe-Cr ^(14,15,16,17)
Wear resistance, low friction coefficient	· Coatings for tools and dies.	➤ Al-B-Cu-Fe ^(4,18) ➤ Al-Pd-Mn ⁽¹⁹⁾

Catalytic activity	· Catalyst (as ultrafine particles) for methanol oxidation	➤ Al-Pd, Al-Pd-B, Al-Pd-Fe, Al-Pd-Mn, Al-Pd-Cr, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Co, Al-Pd-Co ⁽²⁰⁾
Hardness and mechanical properties	· Reinforcing soft metallic alloys (MMC) for surgical tools, medical prosthesis, etc.	➤ Al-Cu-Cr ^(21,22)

In studies about the thermal properties of the materials with quasicrystalline characteristics such as those of J.M. Dubois and col.¹² and P. Archambault and C. Janot²³, it can be observed that their thermal diffusivity is lower than that of the conventional metal and alloy.

In this work, the potential application of $\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$ (**QC1**), a quasicrystalline approximant alloy, as a thermal barrier coating (**TBC**) for components of aeronautical and power generation turbines was explored. This material was first developed by J.M Dubois and collaborators at the “*Institut National Polytechnique de Lorraine: Laboratoire de Science et Génie des Matériaux Métalliques (CNRS URA 159), Ecole des Mines, Parc de Saurupt*” (**INPL**) and was characterized at their laboratories. The properties of this alloy are shown in Table II, where typical metallic and ceramic materials are added for comparison purposes. It can be seen that the thermal properties of **QC1** are closer to the properties of a ceramic material than to those of the metals. In addition to the thermal properties already mentioned, the **INPL**²⁴ mentioned for this alloy a thermal expansion coefficient of $15.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ close to that of the IN100 alloy²⁵ ($13.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 100°C , 15.5 at 870°C). The deposition of **QC1** was carried out by plasma spray which was chosen due to its flexibility when compared to other deposition techniques.

Table II – Thermal characteristics of the QC1 alloy in comparison with other materials

Material	Density (ρ) Kg/m^3	Specific Heat (C_p) $\text{J/Kg}\cdot\text{K}$	Diffusivity (α) mm^2/s	Thermal Conductivity ($\lambda = \rho \cdot C_p \cdot \alpha$) $\text{w/m}\cdot\text{K}$
Al fcc	2700	900	$1 \cdot 10^{-4}$	243
IN100	7750	480	$3 \cdot 10^{-6}$	11.2
Al_2O_3	3800	1050	$8.5 \cdot 10^{-6}$	3.4
QC1	3770	610	$1 \cdot 10^{-6}$	2.3
ZrO_2 - 8% Y_2O_3	5700	400	$0.8 \cdot 10^{-6}$	1.8

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Materials

QC1 powders were obtained from SNMI (registered as CRISTOME BT1) in two grain size fractions: 25-63 μm and 63-106 μm . Their composition as determined by Atomic Absorption and EDS is shown in **table III**.

Table III – QC1 Powder compositions (% at.)

POWDERS	Al	Co	Fe	Cr	O ₂ (ppm)
25-63 μm	72.3	12.3	7.9	7.3	438
63-109 μm	71.2	12.9	8.0	7.8	460

IN100 was cast in-house by vacuum induction melting and 17x13x2 mm³ coupons were machined to be used as substrates. In order to generate base-line characterization data, a QC1 ingot was cast by vacuum induction melting. NiAl (45-106 μm) was obtained from Praxair and Y₂O₃ (5-25 μm) from SNMI.

Deposition

The coatings were produced in a full-scale PC controlled deposition unit (SNMI) consisting of a DC plasma torch (TS6) mounted on a 6 axes robot (ABB) and fed by a dual vibration powder feeder. The low pressure plasma spray (LPPS) chamber has a diameter of 1.8 m and 3 m of length. The substrates were Al₂O₃ grit blasted and ultrasonically cleaned in acetone prior to mounting in the sample holder. The samples that were coated under reduced pressure were also sputter cleaned in the LPPS chamber prior to preheating and coating.

Characterization

The microstructure of the coatings was determined by scanning electron microscopy (SEM) (JEOL JSM-840 equipped with a KEVEX EDS microanalysis system), transmission electron microscopy (TEM) (PHILIPS CM20, equipped with an EDAX EDS microanalysis system) and X-ray diffraction (XRD) (PHILIPS PW1050/37 X-ray generator) using copper radiation and KCl as reference.

Cyclic Oxidation Testing

Each oxidation cycle consisted of a 6 min. heating ramp to 950°C, and a 60 min hold at this temperature followed by 3 min of forced air cooling at 150°C. The test pieces were removed from the treatment furnaces at intervals and were weighed and visually inspected in order to observe the first signs of cracking. The pieces were then characterized by optical and electron microscopy and by XRD.

Ground engine test

The test was carried out at the ITP facilities in Torrejón de Ardoz, Spain employing a GE J79 engine model 15/15A that had been run in an aircraft for 615 h after the last overhaul. The maximum dry thrust was 10,900 pounds (48,500 N). It was decided not to run in reheat because fuel consumption increases largely and variations in core engine conditions are negligible. The only instrumentation fitted to the engine was the serial one.

Due to economic considerations, the duration of the test was limited and for this reason a highly demanding cycle, that produces heavy gradient temperatures and mechanical and thermal stresses in the turbine, was chosen (figure 1). In this manner the effect of the test conditions on the blades is equivalent to a larger period of time during a standard mission.

Figure 1.- Work cycles for the ground engine test

RESULTS

Characterization of the QC1 ingot

The composition of the cast ingot was determined by atomic absorption and X-ray fluorescence (Al: 72%, Co 12.5%, Fe 7.5% y Cr 8%). Figure 2 illustrates the XRD diagram which is identical to that of the material prepared at INPL also shown in this figure. The TEM analysis showed a hexagonal phase type Al_5Co_2 with lattice parameters $a = 7.65 \text{ \AA}$ and $c = 7.59 \text{ \AA}$, and a bcc phase, type Al_9Cr_4 , with lattice parameters $a = 9.3 \text{ \AA}$.

Figure 2.- Diffraction diagram of the **INTA** ingots in comparison with the **INPL** diffraction diagram of the **QC1** alloy

QC1 coatings sprayed on IN100

The approximant alloy **QC1** ($\text{Al}_{71}\text{Co}_{13}\text{Fe}_8\text{Cr}_8$) was selected since it offers a good compromise between high melting temperature and low thermal diffusivity. Powder of this alloy produced by vacuum atomization in various grain size ranges was sprayed in our laboratories. The DTA of these powders, obtained at **INPL** and presented in figure 3 shows that they are thermally stable up to their melting temperature of approximately 1000°C.

Figure 3.- DTA of the **QC1** alloy powders used (Obtained by **INPL**)

A series of experiments designed to optimize the quality of the coatings was performed with the purpose of obtaining very adherent layers, with the same chemical composition of the original powders, with a minimum porosity and with uniform morphology and thickness. Variations of the following projection parameters were carried out:

- Powder grain size distribution	25-63 μm and 63-106 μm
- Powder feed flow	1.8-2.2 Kg/h
- Plasma current intensity	600-850 A
- Substrate-torch distance	100-140 mm
- Substrate temperature	600-950°C
- Plasma gases	Ar/He/H ₂

Moreover, experiments were carried out at normal atmosphere and under low pressure (100-200 mbar).

Optimized, homogenous deposits of 200 μm thickness with a porosity level of less than 2% were obtained under low pressure. The chemical compositions determined by EDS were practically identical at 20 μm from the surface, at 20 μm from the interface with the substrate and at the mid-point between surface and interface, coinciding with the starting powders composition (table III). The XRD pattern of the coating agrees with that obtained by INPL (figure 3) for bulk **QC1**, and the thermal characteristic properties measured by INPL and the “*Office National d’Etudes et Recherches Aeronautiques* in Paris (**ONERA**) are illustrated in figure 4. The TEM analysis was also the same as that of the cast ingot.

Figure 4.- Thermal characteristics of the QC1 alloy

Figure 5a shows a scanning electron micrograph of a cross section of the coating. Heat treatment at 950°C for 24 hours under argon flow induced coating-substrate interdiffusion as can be observed in figure 5b where 4 layers can be clearly identified.

Figure 5.- Cross section micrograph of the QC1 coating

6. The composition variations near the interface are shown in the EDS maps in figure

Figure 6.- Analytical maps of the coating after thermal treatment at 900 °C

XRD analysis showed that the top layer (1) still contained the original hexagonal approximant, but that the layer lying directly underneath it (2) had a significantly lower Al concentration with the consequent increase in Fe, Cr and Co as well as some Ni from the substrate, and no longer contained quasicrystalline approximant phase, which apparently is being transformed into a β -NiAl type cubic phase.

The diffusion of Al into the substrate gave rise to layer 3 with various phases including β -NiAl, and a fine subjacent layer 4 with numerous precipitated particles containing Cr and Ti.

Maintaining the temperature at 950°C for longer periods of time caused layer 2 to continue growing at the expense of layer 1 and after 250 hours no original **QC1** coating remained. The XRD pattern of the resulting coating is shown in figure 7, and it can be compared with that of a synthetically prepared alloy with a similar composition ($\text{Al}_{50}\text{Ni}_{30}\text{Co}_{10}\text{Fe}_2\text{Cr}_8$). The thermal conductivity of this alloy was obtained by INPL and is ten times greater than that of the original **QC1**, alloy indicating that the remaining coating can no longer behave as a thermal barrier.

Figure 7.- Diffraction diagram of the coating transformed by diffusion

Stability of the QC1 coating without substrate

To determine if the degradation of the QC approximant phase was only due to interdiffusion and not to transformation by heat, QC1 was sprayed on steel substrates without surface preparation so that the deposit could be easily separated from them. After separation, these deposits were heat treated at 950°C for over 500 h under argon flow. Microstructural, composition and XRD analyses were carried out on the deposits before and after heat treatment and the results indicated that the heat treatment did not affect neither the microstructure nor the composition of the material, confirming that the degradation observed on coated samples was strictly due to interdiffusion.

Effect of diffusion barriers

In order to reduce or eliminate interdiffusion between the substrate and the QC coatings at high temperature, various layers which could act as a diffusion barrier (DB), were applied to the substrate prior to spraying the QC1 alloy. Several barriers were tested and among them, dispersions of QC1 with 30% (wt) of Y_2O_3 , and of NiAl with 30% (wt) of Y_2O_3 showed the most promising behavior.

The powders were mixed by manually stirring prior to deposition. DBs $10 \pm 5 \mu m$ thick were deposited followed by 200 μm of QC1 sprayed under the optimized conditions after which the samples were subjected to heat treatment at 950°C under argon flow. The evolution of the microstructure of the QC1/NiAl+ Y_2O_3 coating through time can be seen in figure 8, and in figure 9 the thickness of the remaining QC layer has been plotted as a function of time for the two DB coating systems as well as for the coating with no DB. The NiAl+ Y_2O_3 layer allows some initial slow interdiffusion (as compared to the system without DB) up to 150 h. Beyond this point the interdiffusion seems to stop. The QC+ Y_2O_3 also had a retarding effect, but did not prevent interdiffusion.

Figure 8.- Cross micrographs of the coating with and without diffusion barriers after different exposition times at 950 °C

Figure 9.- Remaining QC1 mean thickness versus thermal cycles

Cyclic oxidation

Figure 10 shows the weight loss of coated and uncoated coupons as a function of the number of cycles at 950° C. The **QC1** coated samples can withstand more than 800 cycles following a parabolic kinetic law, while the uncoated coupons show a typical behavior of cyclic oxidation failure, reaching a maximum value of mass gain at around 300 cycles and then lose weight. Coatings with and without an intermediate **DB** exhibited the same behavior, showing that although the initial coating interdiffuses in the absence of diffusion barriers, the newly generated material is also a very good coating against high temperature oxidation. The coatings containing **DBs** did not show evidence of degradation or cracking.

Figure 10.- Cyclic oxidation behavior at 950 °C of IN100 samples with and without QC1 coating

Ground engine test

Cyclic oxidation testing does not allow to perform behavior studies of coatings under the action of shear stresses parallel to the coating-substrate interface, combined with thermal cycling. For this reason a short term ground engine test was carried out using a **GE J79** engine (figure 11).

Figure 11.- GE J79 engine prepared for ground test

A robot program was developed in order to coat stage 1 and 2 blades with **QC1** and a **DBs** in order to ensure coating thickness uniformity. Since the blade temperature could not be measured during the engine test, the coated blades were painted with thermotropic paints (Thermidex Multichange type OA 126 for the airfoil and OG6 for the root) as shown in figure 12.

Figure 12.- Coated blades before and after ground engine test

The test was carried out for a duration of approximately 12 hours under very severe working cycles as shown in the experimental section.

Thirty one working cycles were performed without functional anomalies. Upon disassembling the blades, the thermotropic paint indicated that the temperatures of the stage 1 airfoil reached 1000°C at the tip, 900°C at the section nearest the root, and 400°C at the root. The airfoils at stage 2 reached 900°C.

Cross section micrographs of the coated blades did not show any evidence of crack formation nor shearing as can be seen in figure 13.

Figure 13.- Cross section micrographs of one blade after ground engine test

CONCLUSIONS AND FUTURE WORK

- 1) QC coatings of excellent quality were deposited by **LPPS**. The porosity of the deposits at the optimal conditions of projection was lower than 2% and the adhesion to the substrate was very good. The chemical composition, XRD diagram and the corresponding low thermal conductivity of the powders employed for the deposition are maintained in the “as sprayed” coating.
- 2) In the absence of a substrate, the **QC1** deposited material is stable up to 950 °C for at least 500 h.
- 3) The coatings lose their QC properties by interdiffusion with IN100 at 950 °C. The coating resulting from inter-diffusion is protective in cyclic oxidation conditions but does not behave as a thermal barrier.
- 4) Applied DB layers reduce interdiffusion and consequently the QC1 coating maintains its thermal barrier property for longer periods of time.
- 5) The possibility of using QC1/DB coatings as thermal barriers as well as their easy application by means of LPPS provide clear advantages in comparison to traditional YSZ. The use of QC materials as thermal barriers at temperatures above 700 °C and the deposition method have been therefore the subject of a Spanish patent application¹³.
- 6) J79 stage 1 and 2 blades were successfully coated with QC1 and DBs by LPPS.
- 7) A ground engine test was carried out for 12 hours and 15 min (31 engine cycles), and no catastrophic failure of the coatings was observed. No evidence of crack formation nor shear could be observed.

Hot corrosion test is presently carried out at 900° in air-0.25v% SO₂ flow with the samples salted with a mixture of Na₂SO₄:MgSO₄ (60:40 wt%). Preliminary results show an improved behavior of the **QC1** coating when compared with commercial chrome aluminide coatings. Work is ongoing.

At present, further work is being carried out at **INTA**’s laboratories in order to explore other potential industrial applications of **QC** materials as coatings in the fields of surface modification, catalysis and particle reinforced MMC. In a project financed by the Spanish Interministerial Commission of Science and Technology (**CICYT**), the tribological properties of different **QC** coatings are being evaluated. In another project also financed by **CICYT**, **QC** materials are being studied as coatings for molten carbonate fuel cell separator plates. Finally, the catalytic behavior of **QC** coatings containing Pd and/or Cu for the reduction of NO_x effluents from gas turbines, is being explored with funds from the Madrid Provincial Government (**CAM**). A proposal aimed at exploring the use of **QC** particles for reinforcing Al-Li alloys is being presently prepared.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work received support from the Commission of the European Community within the Brite/Euram program under contract **BE 5188**.

The authors are grateful to all the partners of the Project **BE 5188** (Société Nouvelle de Metallisation Industries (**SNMI**), Ecole de Mines de Nancy (**INPL**), Centre National de la Recherche Scientifique (**CECM**), Office National d'Etudes et Recherches Aérospatiales (**ONERA**), Gaz de France (**GDF**), Centro Ricerche **FIAT** and **PSA** Peugeot Citroën) as well as to many other people who also contributed in some way to this work. They express their gratefulness most especially to Dr. J.M. Dubois who introduced them in the world of quasicrystals and gave them his support and experience in this field. Also they thank him and Dr. P.Thiele for the opportunity they were given to participate in the MRS 98 Fall Meeting and thus make the results of their work known.

REFERENCES

- 1) D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1951 (1984)
- 2) A.P. Tsai, *MRS Bulletin*, **22**, 43 (1997).
- 3) D.J. Srodelet and J.M. Dubois, *MRS Bulletin* **22**, 34 (1997).
- 4) S.S. Kan and J.M. Dubois, *Philosophical Magazine A*, **66**, 151 (1992)
- 5) R. Wittmann, K. Urban, M. Schandl and E. Hornbogen, *J. Mater. Res.*, **6**, 1165 (1994)
- 6) J.M. Dubois, *European Patent N° O 356 287 B1* (1994)
- 7) J.M. Dubois and A. Pianelly, *Demande Internationale de Brevet WO 92/13111* (1992)
- 8) J.M. Dubois, P. Archambault and B. Colletet, *Demande Internationale de Brevet WO 93/13237* (1993)
- 9) *Industries et Techniques*, (1997), July issue: "Des quasicristaux dans un moteur d'avion" (*Quasicrystals in an air-craft engine*).
- 10) Agüero A., Algaba J.M., Alvarez J., García de Blas F.J., Sánchez Pascual a., Torre Albarsanz M. de la and Valles P., *Proc. Int. Conf. On Metallurgical Coatings and Thin Films, San Diego* (1997), to be published.
- 11) Dubois J.M., Archambault P. and Colletet B., *French Patent n° 9115866* (1991); Dubois J.M. and Cathonnet P., *French Patent n° 9215659* (1992).
- 12) J.M. Dubois and col., *J. Mater. Res.*, **8**, 1 (1993)
- 13) A. Sánchez Pascual, M. de la Torre Albarsanz, J.M. Algaba Gonzalo, F.J. García de Blas, J.M. Dubois and P. Archambault, *Spanish Patent Application P9602084* (October 8, 1996)
- 14) Dubois J.M., Proner A., Bucaille B., Cathonnet P., Dong C., Richard V., Pianelli A., Massiani and A. t-Yaazza S. and Belin-Ferré E., *Ann. Chimie Fr.*, **19**, 3 (1994).
- 15) Srodelet D.J., Besser M.F. and Anderson I.E., *J. Thermal Spray Techn.*, **5-2**, 161 (1996).
- 16) Klein T. and Symko D.G., *appl. Phys. Lett.*, **64-4**, 431 (1994).
- 17) *CNRS Info n° 196* (1990) 5; *Le Monde* 09-03-90(1990); *French Advances in Science and Technology* **4-3**, 3 (1990); *Technology Review*, January issue (1991) 19.
- 18) Stebut J.von, Strobel C. and Dubois J.M., *ibid.* **34**, p. 704.

-
- 19) Gellman A.J., *ibid.* 75; Ko J.S. and Gellman A.J., *preprint* (1997).
 - 20) Masumoto, Tsuyoshi; Inoue, Akihisa; YKK Corporation; Honda Giken Kogyo Kabushiki Kaisha, *European Patent EP 0 645 464 A2* (26.09.94).
 - 21) Tsai a.P., Aoki K., Inoue A. and Masumoto T., *J. Mater. Reseach* **8-1**, 5 (1993).
 - 22) Yuhong Q., Zhanping Z., Zukun H. and Dong C., *Preprint* (1997).
 - 23) P. Archambault and C. Janot, *MRS Bulletin*, (November 1997), p. 48
 - 24) *BRITE EURAM Project 5188. Final Thechnical Report (Confidential)*, 1997
 - 25) *ASM Metals Handbook, Vol.1*, ASM International, Ohio, 1990, p. 983

3.2 Técnicas experimentales empleadas

Todo el trabajo experimental fue desarrollado en el Área de Materiales Metálicos del INTA (Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial), excepto la caracterización tribológica en vacío que fue llevada a cabo en AMTT-ARC (Aerospace and Space Materials Technology Testhouse – Austrian Research Centres) en Seibersdorf, Austria, bajo el contrato PRI-CT-1999-00024.

3.2.1 Generación de un recubrimiento mediante proyección térmica

Antes de describir las distintas técnicas, es importante explicar cómo se genera un recubrimiento mediante proyección térmica. En la figura 3.1, se muestra el proceso.

Fig. 3.1. Esquema general de generación de un recubrimiento mediante proyección térmica¹

Se parte del material que va a formar el recubrimiento, en este caso en forma de polvo, al que se le aplica una energía térmica que consigue fundir parcialmente dicho material. Mediante la energía cinética adecuada se logra impulsar las partículas “semifundidas” que impactan sobre el sustrato, extendiéndose sobre el mismo y acumulándose unas sobre otras generando el recubrimiento. La adherencia del recubrimiento al sustrato es exclusivamente mecánica, anclándose las primeras partículas en las irregularidades existentes en la superficie del sustrato.

El resultado final, en el caso más general, es un recubrimiento con una microestructura como la indicada en la figura 3.2.

Fig. 3.2. Microestructura típica de un recubrimiento generado mediante proyección térmica²

En la figura, se pueden destacar los siguientes componentes:

- (a) Partículas sin fundir. Se producen cuando la energía térmica aplicada no es suficiente para semifundir las partículas, normalmente por el excesivo tamaño de éstas. Es importante que no haya mucha dispersión en el tamaño de las partículas de partida.
- (b) Óxidos. Tienen lugar por el contacto de las partículas con el aire durante su trayecto hasta el sustrato.
- (c) Suciedad. Algunas impurezas pueden quedar atrapadas entre las partículas durante el trayecto de éstas últimas.
- (d) Partículas finas. Al ser partículas tan pequeñas, durante su trayecto se “resolidifican”.
- (e) Poros. Son espacios que pueden quedar entre las distintas partículas.

3.2.2 Etapas del proceso de generación del recubrimiento mediante proyección térmica

Las etapas que se siguen al generar el recubrimiento son las siguientes:

- Preparación superficial de las muestras a recubrir
- Fijación de las muestras a la mesa de proyección con el utillaje adecuado
- Selección de los parámetros de proyección
 - De los gases: caudal y presión de cada gas
 - Eléctricos (en el caso de proyección por plasma)
 - Del polvo: gasto másico, caudal del gas portador
 - Cinemáticos: distancia de proyección, velocidades relativas entre la antorcha/pistola y la pieza
- Aplicación del recubrimiento
- Postprocesado del recubrimiento

3.2.3 Preparación superficial

Teniendo en cuenta que el anclaje del recubrimiento al sustrato es mecánico, es imprescindible una adecuada preparación superficial, que consiga su limpieza y la

generación de una rugosidad suficiente para que las primeras partículas se puedan anclar. Para obtener dicha preparación se utilizó la chorreadora de succión TCV-8, fabricada por Abrasivos y Maquinaria, S.A., que se muestra en la figura 3.3, empleándose como abrasivo corindón blanco de tamaño 350-420 μm , a una distancia de 80-100 mm durante un tiempo de 10-15 s.

Fig. 3.3. Chorreadora

Posteriormente, para eliminar el posible corindón que pudiera permanecer en la superficie todas las muestras se limpiaron en un baño de ultrasonidos, con acetona, durante 110-130 segundos. Se empleó un equipo P SELECTA ULTRASONS.

3.2.4 Técnicas de generación de recubrimientos

3.2.4.1 Equipo de proyección térmica mediante plasma

Se utilizó un equipo PS 4 AC de SNMI³.

El esquema de la instalación, figura 3.4, es:

Fig. 3.4. Elementos de la instalación de proyección térmica por plasma

Una fotografía de la instalación se puede observar en la figura 3.5:

Fig. 3.5. Instalación de proyección térmica mediante plasma

La instalación consiste en:

- Antorcha de proyección TS6. Es el elemento donde se transforma la energía eléctrica en energías térmica y cinética. Su configuración es fundamental en la calidad del recubrimiento obtenido. Permite trabajar con distintos gases como Ar, He, H₂. Su diseño está basado en una estructura coaxial de tal modo que el ánodo y el cátodo estén perfectamente alineados. En la figura 3.6 se muestra una sección longitudinal de la antorcha.

Fig. 3.6. Sección longitudinal de la antorcha TS6

El gas generador de plasma (J) penetra en la antorcha y se distribuye por la cámara de expansión (D), de donde sale bordeando la superficie externa cilíndrica del cátodo (C) que ayuda a refrigerar. El gas llega al espacio anular cátodo-ánodo (C) donde es ionizado gracias al arco y campo eléctricos existentes entre el cátodo (A) y el ánodo (E). El cátodo está fabricado en wolframio aleado con torio y el ánodo en cobre. Los electrodos son alimentados eléctricamente y refrigerados por agua, con una entrada de polaridad positiva (I) y una salida de polaridad negativa (H). El agua refrigera sucesivamente el ánodo (E) y el cátodo (A) a través de un conducto que comunica estos elementos.

El gas plasmágeno, fuertemente calentado y acelerado bajo el efecto de la expansión causada por el importante incremento de temperatura, es dirigido hacia el orificio cilíndrico (F) del ánodo (E) de donde sale en forma de columna. El polvo a proyectar es introducido mediante los inyectores (G) en la columna de plasma, donde es parcialmente fundido y acelerado hacia el sustrato.

- Generador de corriente continua GE1000. Suministra a la antorcha una corriente de intensidad estable. Sus características son:
 - Intensidad máxima: 1000 A
 - Precisión de la intensidad: $\pm 1\%$ máx. para una variación de $\pm 10\%$ de la tensión de alimentación
 - Tensión de vacío: 140 V
 - Potencia útil disponible: 80 kW
- Armario de control. Controla todo el sistema (eléctrico, de agua, de gases,...) mediante un autómata SIEMENS 115 U.
- Distribuidor de polvo DUO (figura 18). Permite obtener gastos máscicos de polvo regulares y repetitivos en un rango comprendido entre 0,1 y 20 kg/hora según los diferentes tipos de polvo. La precisión del gasto es $\pm 5\%$. La granulometría admitida por el distribuidor se encuentra comprendida entre 5 y 200 μm .

El distribuidor asegura el almacenamiento, la dosificación y el transporte del polvo.

Fig. 3.7. Distribuidor de polvo

El polvo, figura 3.7, es almacenado en una tolva (1) de 3 litros de capacidad. En la parte inferior de la tolva se encuentra situado un dispositivo obturador (2) que permite la circulación a dos canales superpuestos (3a-3b). Un vibrador-percutor (4) situado en la base (5) asegura que el gasto de polvo se realice de forma correcta y homogénea.

El elemento dinámico de la dosificación del polvo es un conjunto vibrante compuesto por dos canales superpuestos (3a-3b) fijado sobre unas galgas (J). Un electroimán (8) hace vibrar dichos canales. Estas vibraciones aportan al polvo un movimiento lineal que le dirigen primero hacia el orificio de salida del canal (3a) y después hacia el canal (3b).

El polvo es transportado mediante un gas portador (Ar).

El funcionamiento del distribuidor precisa una alimentación eléctrica y de gas. La alimentación eléctrica varía entre 0 y 220 V, siendo proporcional la vibración al voltaje.

- Mesa de control. Permite controlar y registrar todos los parámetros del proceso (gases, magnitudes eléctricas, temperaturas,...) mediante un sistema de pantallas interactivas (figura 3.8).

Fig. 3.8. Pantallas de control

- Grupo de refrigeración. Hace circular agua y líquido de refrigeración por la antorcha y por la cámara de vacío, respectivamente. Funciona en circuito cerrado con un

intercambiador de calor. Aproximadamente un 40-50 % de la energía suministrada a la antorcha es disipada en este circuito.

- Armario de distribución. Distribuye la energía eléctrica necesaria para todos los elementos de la instalación: generador, grupo de refrigeración, armario de control, mesa de control, conjunto robotizado, grupo de vacío, iluminación,...
- Conjunto robotizado (figuras 3.9 y 3.10). Está compuesto por un robot ABB IRB 1500 de 6 ejes y de una mesa giratoria multiposicional con 2 ejes. Los diferentes parámetros del movimiento de la pieza y de la antorcha (velocidad, distancias,...) son establecidos en una consola de control y en el mando del robot.

Fig. 3.9. Esquema del conjunto mesa-robot

Fig. 3.10. Conjunto robotizado

- Cámara de vacío (figura 3.11). Tiene un diámetro de 1,80 m y una longitud de 3 m. Está equipada con filtros, grupos de bombeo, reguladores de presión y sondas de adquisición de datos. La cámara es de doble pared para su adecuada refrigeración. Se puede regular la presión entre 1 y 1000 kPa.

Fig. 3.11. Cámara de vacío y armario de control del grupo de vacío

3.2.4.2 Equipo de proyección mediante combustión a alta velocidad (HVOF)

Se empleó un equipo A-3120/DiamondJet de SULZER METCO⁴.

El esquema de la instalación, figura 3.12, es:

Fig. 3.12. Esquema de la instalación HVOF

La instalación consiste en:

- Pistola de proyección DJ2700 (figuras 3.13 y 3.14). Es el componente principal del sistema de proyección. A partir de un flujo controlado de oxígeno/combustible (propileno) y aire comprimido, el material se funde y se acelera desde la pistola hasta el sustrato a una velocidad muy alta (hipersónica).

Fig. 3.13. Sección longitudinal de la pistola DJ2700

La pistola se refrigera mediante un sistema híbrido agua/aire. El polvo se inyecta de manera coaxial. El proceso de combustión se inicia mediante una bujía.

Fig. 3.14. Pistola DJ2700 montada en el robot

Las características principales de la pistola son:

- Velocidad de salida de gases máxima: 2140 m/s
- Presión de combustión: 6,9 bar
- Capacidad calorífica: 113 kW
- Capacidad de refrigeración por agua: 8,8 kW
- Gasto másico máximo: 40 kg/hora

- Armario de control A-3000. Controla todo el sistema (eléctrico, de gases,...) mediante un autómata ALLEN BRADLEY PLC5.
- Sistema de distribución de polvo TWIN-10 (figura 3.15). Está formado por 2 distribuidores interconectados.

Fig. 3.15. Sistema de distribuidores TWIN-10

Cada uno de ellos tiene una parte para el almacenamiento y otra para la regulación.

Fig. 3.16. Esquema del distribuidor

Los distintos componentes del distribuidor, figura 3.16, son los siguientes:

1. Motor del agitador
2. Cubierta
3. Embrague
4. Plato de retención
5. Contenedor
6. Regulador
7. Agitador
8. Tubo de compensación de presión
9. Separador
10. Disco regulador
11. Eje con embrague
12. Tapa
13. Soporte del elemento de succión
14. Elemento de succión
15. Caja

El polvo se introduce en el contenedor (5), donde es agitado (7). Es succionado por el elemento (14) en función de la velocidad de giro del disco regulador (10).

- Consola de control (figura 3.17). Permite controlar y registrar todos los parámetros del proceso (gases, magnitudes eléctricas, temperaturas,...) mediante un sistema de pantallas interactivas.

Fig. 3.17. Consola y pantallas de control

- Grupo de refrigeración. Se emplea el mismo equipo que para la instalación de proyección térmica mediante plasma.
- Conjunto robotizado (figuras 3.18 y 3.19). Similar al del equipo de proyección térmica mediante plasma. Está compuesto por un robot ABB IRB 2400 de 6 ejes y de una mesa giratoria multiposicional con 2 ejes. Los diferentes parámetros del movimiento de la pieza y de la pistola (velocidad, distancias,...) son establecidos en una consola de control y en el mando del robot.

Fig. 3.18. Esquema del conjunto mesa-robot

Fig. 3.19. Conjunto robotizado

- Cabina insonorizada. Permite el alojamiento en su interior del conjunto robotizado y su visualización durante la operación de proyección. Sus dimensiones son 6x3x3 m³. Dispone de un sistema controlado de aspiración-filtración, figura 3.20, que garantiza una máxima cantidad de polvo en el aire de 10 mg/m³ y la ausencia de metales tóxicos de acuerdo con la normativa europea. El máximo nivel de ruido a 1 metro de las paredes es de 80 dB.

Fig. 3.20. Sistema de aspiración-extracción

3.2.4.3 Parámetros de proyección empleados en la generación de los recubrimientos

Para la generación y optimización de los diferentes recubrimientos se emplearon los valores de los parámetros que a continuación se indican.

En el caso de la proyección térmica mediante plasma (APS y LPPS):

- Gases plasmágenos:
 - Argón: 40-50 l/min
 - Helio: 15-20 l/min
 - Hidrógeno: 1-8 l/min
- Intensidad: 450-850 A
- Gasto másico del polvo: 0,4-2,5 kg/h
- Distancia de proyección: 80-160 mm
- Velocidad de proyección: 500 mm/s
- Número de pasadas: 1-8
- Presión: 200 mbar Ar, presión ambiente

En la proyección térmica por combustión a alta velocidad (HVOF):

- Gases:
 - Oxígeno: 180-400 l/min
 - Propileno: 65-100 l/min
 - Nitrógeno: 166-400 l/min
- Gasto másico del polvo: 0,6-3,2 kg/h
- Distancia de proyección: 200-300 mm
- Velocidad de proyección: 150-500 mm/s
- Número de pasadas: 1-18

3.2.5 Técnicas de fabricación, caracterización y ensayo

3.2.5.1 Fabricación del polvo

Todos los componentes son suministrados comercialmente excepto la eutéctica $38\text{CaF}_2 + 62\text{BaF}_2$. Para su fabricación se parte de los fluoruros, que sí se proporcionan comercialmente, se mezclan en un agitador mecánico modelo 099A RD9924 (figura 3.21), marca IBERLABO, se introducen en un horno mediante un crisol cerámico donde son calentados a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de fusión de la eutéctica, $1025\text{ }^\circ\text{C}$). Posteriormente son enfriados, y mediante un molino de discos marca SIEBTECHNIK, modelo T100, figura 3.22, son convertidos en polvo y tamizados según se indica en el apartado siguiente, seleccionando una granulometría menor de $45\text{ }\mu\text{m}$.

Fig. 3.21. Agitador mecánico

a) b)
Fig. 3.22. a) Molino de discos, b) Discos

Los distintos componentes del polvo son calentados para la eliminación de humedad y mezclados en el agitador mecánico previamente a su empleo (control de calidad, proyección...).

3.2.5.2 Granulometría del polvo

El objetivo es conocer el tamaño de las partículas del polvo así como su distribución. Se aplica la norma ASTM B214 “Standard Test Method for Sieve Analysis of Metal Powders”, específica para el tamizado de polvos metálicos. Según la norma el tamaño de la muestra ha de ser de 100 gr. para polvos metálicos con una densidad aparente mayor que $1,5 \text{ gr./cm}^3$.

El tamizado se realiza con una tamizadora marca FRITSCH Analysette modelo 03502 (figura 3.23).

Fig. 3.23. Tamizadora

Se emplearon tamices marca CISA de acero inoxidable, con las siguientes luces de malla: 25, 37, 44, 56, 63, 75 y $90 \mu\text{m}$.

El tamizado se realiza de la siguiente manera: se apilan los tamices en la tamizadora en orden de menor a mayor luz, de forma que el tamiz para grano más basto sea el superior y el de grano más fino sea el inferior, se vierte la muestra sobre el tamiz superior y se tapa. Se sujeta el conjunto fuertemente a la tamizadora y se deja que ésta vibre durante 15 minutos. Después se recoge el polvo que ha quedado en cada tamiz y se pesa.

Los polvos resultantes en cada tamiz se pesan con una balanza electrónica de precisión de sensibilidad 0,0001 gr., marca ER 120-A.

3.2.5.3 Preparación metalográfica de las muestras

Para una adecuada preparación de las muestras es necesario que el corte, embutición, lijado y pulido no afecten a la integridad del recubrimiento^{5, 6, 7, 8}.

Corte

Las probetas son cortadas transversalmente al recubrimiento, teniendo cuidado de que no se rompa ni se desconche la capa, para lo que el sentido de corte debe ser desde la capa hacia el sustrato, estando la capa a compresión, para que no se desprenda.

Se utiliza una Cortadora marca Buehler Isomet, 456 - IS - 15436 (figura 3.24), con un disco de diamante, refrigerado con un líquido marca Buehler Isocut Fluid.

Fig. 3.24. Cortadora

Embutición

Las probetas se embuten en resina para poder manejarlas cómodamente y mejorar el resultado de la preparación. Las muestras exigen para su estudio una limpieza de los bordes perfecta o que la capa esté protegida, por lo que la embutición se hace obligatoria.

Existen dos formas de embutir las muestras: en caliente y en frío. En la embutición en caliente se colocan las muestras con la resina en polvo, y se aplica presión y temperatura para que la resina cure, por lo que se pueden producir tensiones en el enfriamiento que lleguen a romper y desprender el recubrimiento. Para evitar esto las muestras se embuten en frío.

Para obtener el mejor resultado posible las muestras deben estar limpias: la superficie debe estar libre de aceites y otras suciedades para que la resina se adhiera lo mejor posible a la muestra.

En la embutición en frío se emplean resinas epoxy. Las resinas epoxy sufren menor contracción en el enfriamiento que las resinas acrílicas y las poliéster. Su tiempo de curado es relativamente largo, unos 30 minutos, pero su adherencia a la mayor parte de los materiales es excelente. Las resinas epoxy polimerizan gracias a una reacción química; una vez endurecidas, al ser termoendurecibles, no les afecta ni la temperatura moderada ni los productos químicos. También se emplean para la impregnación en vacío de materiales porosos.

Se empleó Buehler Plastic Kit para el embutido en frío de las probetas. Se colocan las probetas con las caras recubiertas enfrentadas en un molde donde se vierte la mezcla líquida de la resina hasta que cubre las piezas. Se deja curar durante 30 minutos a temperatura ambiente.

Las caras recubiertas se montan con las caras enfrentadas debido a que la preparación mecánica de las muestras se hace de forma automática en una lijadora y después en una pulidora, donde no se puede controlar que el sentido del lijado y del pulido sea a compresión, que es la forma de que no se desprenda el recubrimiento. Por eso poniendo una cara frente a otra se asegura que por lo menos una de las caras está bien lijada o pulida y pueda estudiarse adecuadamente.

Lijado

El objetivo del lijado es hacer desaparecer los defectos y deformaciones de la superficie después del cortado, para obtener una superficie plana y con un mínimo de defectos que después serán eliminados en el pulido.

Se emplean papeles con partículas abrasivas fijas relativamente grandes que hacen rápida la eliminación del material.

En este caso el lijado se llevó a cabo en una lijadora - pulidora MOTOPOL 2000 (figura 3.25), las lijas que se emplearon son de SiC, marca EUROCOMERCIAL y los tamaños son los siguientes: 180, 240, 400, 800, 1200 y 2500, cada una de las lijas durante 1 minuto. La velocidad de giro del portamuestras era de 150 r.p.m. en sentido horario y la presión de lijado era de 31 N. Como líquido refrigerante se empleó agua.

Fig. 3.25. Lijadora-pulidora

Pulido

Como en el lijado, lo que se pretende es hacer desaparecer los defectos introducidos por las etapas previas. Por lo que se deben realizar pulidos con partículas abrasivas cada vez más finas.

Se realiza con paños de pulir. En este caso las partículas abrasivas no están fijas al paño, sino que se van adicionando al paño. Las primeras etapas se realizan con paños de poca elasticidad y tamaños de grano grandes, mientras que para el pulido final se emplean paños muy elásticos y tamaños de grano muy pequeños con un lubricante de alta viscosidad.

Los tiempos de pulido deben ser cortos, sobre todo en el pulido final, ya que se puede producir relieve y un redondeo de los bordes, todo ello debido a la elasticidad de los paños.

El pulido de las muestras se ha realizado en la lijadora-pulidora MOTOPOL 2000 (figura 34), con un paño microcloth EUROCOMERCIAL, y un lubricante con partículas de sílice OP-S Suspension Struers, durante 6 minutos.

3.2.5.4 Microscopía

Se empleó un microscopio óptico de la marca LEITZ WETZLAR modelo MM6 (figura 3.26) para la observación de la microestructura de las muestras. El microscopio permite observar las muestras hasta 500 aumentos. Una lámpara de alta presión LEITZ XENON suministra una iluminación consistente y uniforme a la muestra.

Se puede conectar el microscopio a una cámara fotográfica LEITZ WETZLAR ORTHOMAT para obtener fotos de las imágenes. También se pueden ver estas imágenes a través de una cámara de vídeo HITACHI CCTV KP C501, en un monitor JVC, y ser imprimida por un vídeo impresora HITACHI ED-250 P.

Fig. 3.26. Microscopio óptico

Las imágenes obtenidas también pueden ser estudiadas mediante un analizador digital de imágenes AMS-OPTOMAX V, donde se puede hacer un análisis más conciso de la microestructura, como medida cuantitativa de la porosidad, medida del porcentaje de determinado componente en la superficie, etc.

Para la observación a mayores aumentos y el microanálisis semicuantitativo de constituyentes se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL, modelo JSM-840, con un equipo de análisis por dispersión de energías (EDS) de la marca KEVEX (figura 3.27).

Fig. 3.27. Microscopio electrónico de barrido

3.2.5.5 Difracción de Rayos X

La identificación y cuantificación de las fases cristalinas de las muestras se realizó mediante un difractómetro de la firma PHILIPS PW3710 (figura 3.28), constituido por un goniómetro PW1050/37, una unidad electrónica de control PW3710/00, un detector proporcional de Xe PW3011/00 y un generador de alta tensión para excitación de la radiación $K\alpha$ del Co empleada como radiación principal.

La identificación de los difractogramas se llevó a cabo mediante un software específico de PHILIPS, conteniendo un paquete analítico PC-ADP, cualitativo y cuantitativo (PW1877/42), la base de datos JCPDS PDF-1 (PW1894/42) y un programa de búsqueda automática de fases en la base de datos (PW1876/42).

Fig. 3.28. Difractómetro de Rayos-X

3.2.5.6 Microdureza

Para la realización de las medidas de microdureza se utilizó un equipo FUTURE TECH OPL FM7 (figura 3.29), con una capacidad de carga entre 0,01 y 1 Kg.

Fig. 3.29. Microdurómetro

3.2.5.7 Perfilometría

Para la determinación de la rugosidad superficial y de la huella de desgaste después de los ensayos de Pin on Disc, se empleó un perfilómetro Taylor Hobson Form Talysurf Series 2 (figura 3.30), que incorpora un conjunto posicionador X-Y-Z de alta precisión.

Fig. 3.30. Perfilómetro

3.2.5.8 Ensayos tribológicos mediante “Pin On Disc” (POD)

El ensayo de Pin on Disc fue el empleado para determinar las características tribológicas de fricción y desgaste de los recubrimientos desarrollados. El ensayo consiste en provocar el rozamiento entre un pin de un determinado diámetro y material, y de forma esférica en este caso (“Ball on Disc”), al que se le aplica una carga, y que se apoya sobre una muestra en forma de disco que gira a una determinada velocidad, figura 3.31. El

resultado es el coeficiente de fricción, μ , entre la bola y el disco en función del tiempo transcurrido, de la distancia recorrida, o en función del número de ciclos (vueltas).

Fig. 3.31. Esquema de un tribómetro POD

Posteriormente, la huella de desgaste resultante, tanto en el disco como en la bola, es:

- Observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para establecer sus caracteres micromorfológicos.
- Analizada mediante dispersión de energías (EDS) para determinar semicuantitativamente los elementos presentes.
- Medida mediante perfilometría para calcular el coeficiente de desgaste (k), que es el volumen desgastado (en mm^3) dividido por la longitud recorrida (en m) y por la carga aplicada (en N).

$$k = \frac{V (\text{mm}^3)}{L (\text{m}) \cdot F_N (\text{N})}$$

El desgaste se considera:

- Bajo, si $k \sim 1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mm}^3}{\text{m} \cdot \text{N}}$
- Moderado, si $k \sim 1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mm}^3}{\text{m} \cdot \text{N}}$
- Alto, si $k \sim 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mm}^3}{\text{m} \cdot \text{N}}$

Fig. 3.32. Tribómetro POD

El ensayo, llevado a cabo en **INTA**, se realizó en un tribómetro de alta temperatura CSEM-HT (figura 3.32). El equipo permite la selección de la carga aplicada (hasta 10 N), de la velocidad de giro (hasta 500 rpm) y de la temperatura del ensayo (hasta 800 °C). El ensayo cumple las normas ASTM G99 “Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus” y DIN 50324 “Measuring Friction and Wear: Model Experiments on Sliding Friction in Solids (Ball on Disc System)”. Se pueden emplear bolas de distintos materiales. A la hora de comparar los resultados es conveniente calcular la velocidad lineal en el punto de contacto (a partir de la velocidad de giro y el radio del ensayo) y la presión en el punto de contacto (a partir de la carga aplicada y de las características geométricas y elásticas del conjunto bola-disco). Para que dos ensayos se realicen en las mismas condiciones hay que mantener la misma velocidad lineal (no de giro) y la misma presión de contacto (no la carga), además del resto de parámetros (materiales, temperatura...).

Como ya se indicó anteriormente, el ensayo tribológico en vacío se realizó en AMTT-ARC (Aerospace and Space Materials Technology Testhouse – Austrian Research Centres) en Seibersdorf, Austria, en un tribómetro de vacío de la marca CSEM.

En los ensayos de Pin-on-Disk, para caracterizar adecuadamente los recubrimientos desarrollados, se variaron la velocidad lineal (1,5 cm/s y 15 cm/s), la carga normal (1, 2, 5 y 10 N), la temperatura (ambiente, 400 °C y 700 °C) y el material de la bola (X-750, Al₂O₃, AISI440C y 100Cr6).

Los ensayos se llevaron a cabo de la siguiente manera:

- Generación del recubrimiento sobre el disco. Junto con los discos proyectados, se recubría una probeta testigo en las mismas condiciones para comprobar su calidad microestructural.
- Pulido del recubrimiento hasta obtener una rugosidad superficial, $R_a < 0,25 \mu\text{m}$, excepto en los ensayos preliminares.
- Limpieza mediante alcohol isopropílico aplicado con algodón sobre la probeta montada en el ensayo, para eliminar la posible suciedad incorporada durante la manipulación de la misma.
- Realización de 3 ensayos en las mismas condiciones.

- Pin (bola) sin recubrir, con una rugosidad superficial, $R_a < 0,25 \mu\text{m}$.
- Los resultados del coeficiente de fricción se representan en función del número de ciclos en vez de la distancia recorrida. Al tratarse de un ensayo cíclico, parece más interesante dicha representación desde el punto de vista de las posibles conclusiones que se pudieran inducir.
- Los ensayos se realizan, en general, hasta 6.000 vueltas para asegurar, por una parte, que las condiciones tribológicas del sistema disco-bola son estables y, por otra, que el número de vueltas es suficiente para provocar un desgaste representativo, si éste tiene lugar.
- Durante los ensayos se mide la humedad relativa.

Las fórmulas empleadas en el cálculo de la velocidad lineal y de la presión de contacto (o presión Hertziana) son:

- Velocidad lineal:

$$v = \frac{2\pi}{60 * 1000} * r * \omega$$

v , velocidad lineal expresada en ms^{-1}

r , radio de la huella del ensayo expresado en mm

ω , revoluciones por minuto

- Presión de contacto⁹:

Aplicando la teoría de Hertz¹⁰ al problema del contacto entre 2 cuerpos elásticos curvos, con las hipótesis de 1) deformación elástica, 2) condiciones estáticas y 3) superficies idealmente suaves (sin asperezas), la presión de contacto máxima resulta ser:

$$P_{C \max} = \frac{3}{2} * \frac{L}{1000 * \pi * a^2}$$

$P_{C \max}$, presión de contacto máxima, expresada en GPa

L , carga aplicada en Newtons

a , radio del círculo de contacto expresado en mm, siendo igual a:

$$a = \left(\frac{3}{4} * \frac{L * R'}{E'} \right)^{\frac{1}{3}}, \text{ en donde:}$$

R' , radio equivalente de curvatura en mm:

$$\frac{1}{R'} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$$

R_1 , radio de curvatura de la bola en mm

R_2 , radio de curvatura del disco, igual a infinito, por tanto:

$$R' = R_1$$

E' , módulo elástico equivalente en MPa, siendo:

$$\frac{1}{E'} = \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}$$

E_1 , módulo elástico del material de la bola en MPa

E_2 , módulo elástico del material del disco en MPa

ν_1 , coeficiente de Poisson del material de la bola

ν_2 , coeficiente de Poisson del material del disco

El ensayo de POD es relativamente sencillo y permite sacar importantes conclusiones del comportamiento tribológico de una pareja de materiales (bola-disco) en un primer escalón. Tiene buena repetitividad de resultados en un mismo laboratorio, sin embargo, la variación de la reproducibilidad entre diferentes laboratorios puede ser grande. Esto es debido a que el coeficiente de fricción es el resultado de interacciones físicas y químicas de un sistema discreto, que es muy difícil repetir de un laboratorio a otro debido al gran número de parámetros que pueden influir. La fricción y el desgaste son consecuencia de fenómenos de contacto superficial con propiedades que en sí mismas exhiben alguna variabilidad, como formación de grietas y composición, asperezas superficiales... Por ejemplo, se ha comprobado que incluso las características de vibración del equipo empleado puede tener una marcada influencia en los resultados de fricción y desgaste. Por tanto, es imprescindible en los ensayos de POD, en general en todos los ensayos tribológicos, controlar y monitorizar al máximo sus parámetros, para intentar asegurar idénticas condiciones de ensayo cuando se comparan recubrimientos distintos¹¹.

Como conclusión, el ensayo de POD es de gran utilidad para comparar resultados tribológicos de diferentes recubrimientos en un mismo laboratorio, pero hay que ser muy cauteloso a la hora de comparar con resultados de otros laboratorios.

3.3 Referencias bibliográficas del capítulo 3

-
- ¹ Davis, J.R.. *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, Thermal Spray Society, 2005. ISBN: 0-87170-795-0, pag 31, 43
- ² Davis, J.R.. *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, Thermal Spray Society, 2005. ISBN: 0-87170-795-0, pag 121
- ³ Plasma Spraying Operating Manual. SNMI. 1995
- ⁴ Documentation to HVOF Coating System A-3120/DJ. N° 1.000.176.10. SULZER METCO. 1999
- ⁵ Blann, G.A. "The important role of microstructural evaluation in each phase of thermally sprayed coatings application". Proceedings of the International Thermal Spray Conference & Exposition. pp. 959-966. Orlando, Florida, USA, 28 May-5 June 1992
- ⁶ Blann, G.A; Diaz, D.J. "The development of ASTM Standards for metallographic preparation practices of thermally sprayed coatings. Proceedings of the 7th National Thermal Spray Conference, pp. 721-725. Boston, Massachusetts, 1994
- ⁷ Blann, G.A. "The effects of manual vs. semi-automatic metallographic specimen preparation of thermally sprayed coatings". Thermal Spray: a united forum for scientific and technological advances. Ed. C.C.Berndt. ASM International, Materials Park, Ohio, USA, 1997, pp. 965-969.
- ⁸ Blann, G.A. "Microetching techniques for revealing thermally sprayed coating microstructures". Proceedings of the Fourth Forum National Thermal Spray Conference, Pittsburg, PA, USA, 4-10 May, 1991, pp. 175-186
- ⁹ *Tribology for Spacecraft*, UK, ESTL, 1992. p. 2-4
- ¹⁰ Hertz, H.R. 1882, *Ueber die Beruehrung elastischer Koerper (On Contact Between Elastic Bodies)*, in *Gesammelte Werke (Collected Works)*, vol. 1, Leipzig, Germany, 1895
- ¹¹ Holmberg, K.; Matthews, A. *Coatings Tribology: Properties, Techniques and Applications in Surface Engineering*. Tribology Series, 28. Dowson, D. Amsterdam: Elsevier, 1994. p. 294

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se adjuntan tres artículos y un póster que contienen los resultados más relevantes obtenidos en el trabajo desarrollado en esta tesis, junto con las discusiones y conclusiones respectivas. Los resultados mostrados en este apartado son consecuencia de más de trescientas probetas recubiertas, analizadas y ensayadas.

No obstante, también se incorpora la evolución de la investigación seguida para hacer más comprensible el trabajo realizado, mostrando las líneas descartadas, y aquellas que tuvieron continuidad, y que están incorporadas en los artículos.

Finalmente, se añaden los últimos resultados obtenidos, que aún no han sido publicados.

4.1 Proyección térmica y caracterización de la serie de recubrimientos TH100

A continuación se adjuntan un artículo y un póster donde se muestran la caracterización microestructural y tribológica de la serie de recubrimientos **TH100**.

4.1.1 Artículo “Development and qualification of new solid lubricant coatings. A tribology experiment at the TriboLAB onto EuTEF”

Se trata de un artículo conjunto, donde se presentan dos líneas de investigación distintas, una de capa delgada, desarrollada por INASMET (magnetron sputtered films) y que no es objeto de esta tesis, junto con el trabajo de capa gruesa generada mediante proyección térmica (thermal spray coatings) que sí corresponde con el trabajo de esta tesis. En el artículo se muestra la caracterización microestructural de los recubrimientos **TH100** sobre acero al carbono (primeras series) y sobre la superaleación X-750 (series optimizadas), generados mediante APS (Air Plasma Spraying) y HVOF (High Velocity Oxy-Fuel).

Development and qualification of new solid lubricant coatings. A tribology experiment at the TriboLAB onto EuTEF. Proceedings of 8th Int. Symp. on "Materials in a Space Environment" & 5th Int. Conf. on "Protection of Materials and Structures from LEO Space Environment". Arcachon, France, 5 – 9 June 2000.

DEVELOPMENT AND QUALIFICATION OF NEW SOLID LUBRICANT COATINGS. A TRIBOLOGY EXPERIMENT AT THE TRIBOLAB ONTO EUTEF.

J. Ignacio OÑATE, Marta BRIZUELA, Alberto GARCÍA-LUIS and J. Luis VIVIENTE ^a
F. Javier GARCÍA DE BLAS, Alina AGÜERO, Federico LONGO and Alicia ROMAN ^b

^a INASMET. Camino de Portuete 12. 20009 San Sebastián (SPAIN).

^b INTA. Ctra. de Ajalvir km 4. 28850 Torrejón de Ardoz (SPAIN)

ABSTRACT - A recent study has identified that a significant number of satellite failures and anomalies, including those caused during qualification testing of mechanisms, were caused by lubrication related problems. Solid lubrication is, owing to lower vapour pressures, better boundary lubrication properties, relative insensitivity to radiation effects and wider temperature range of operation, still a preferred option for a number of space mechanisms. However, actual solid lubricants wear out and do not provide effective protection for long life mechanisms. A longer life and reduced wear debris is desirable to improve mechanism reliability.

The present work reports on early results on the development of a new generation of solid lubricant coatings by the use of state of the art magnetron sputtering technology and thermal spraying processes. These coatings after a proper qualification procedure under laboratory ground conditions will be finally tested at the TriboLAB instrument that will be integrated onto the EuTEF facility at the International Space Station (ISS).

Metal alloyed MoS₂ solid lubricant films have been produced by a magnetron sputtering PVD process. Tribotests carried out under vacuum in a ball-on-disc tribometer with MoS₂ coated AISI 440C steel discs have shown very low friction coefficients of 0.01 and long endurance, in excess of 300,000 revolutions at about a max. 0.8 GPa contact stress. These films also exhibited low friction coefficients (about 0.10) and good durability under atmospheric conditions at RT and up to 50 to 60 % RH. The thick composite lubricant coatings consisting of AlCoFeCr, NiCr, Ag and BaF₂-CaF₂ were deposited by plasma spray and HVOF on X-750 Ni-base superalloy. These coatings have been characterised by EDS-SEM as well as hardness measurements. The best coatings from preliminary experiments have been produced by HVOF process; these show very low porosity, a more uniform phase distribution and hardness levels of 635 HV_{0.2}. Anticipated high temperature applications of former coatings might include elevon hinges for re-usable space planes.

1. INTRODUCTION

It has been recognised that failures in space have been often caused in recent years not to a malfunction in complex electronics, but to breakdowns in mechanical systems. A study carried out at the Lewis Research Centre - NASA [1] revealed that a significant number

of satellite failures and anomalies during operation and qualification testing were caused by tribological problems. Many of these problems have been reviewed in a recent work by Borrien [2]. The demands placed on lubricants continue to multiply since mission duration, as well as size and complexity of space vehicles and systems have increased in a way that today space lubricants are being pushed to their limits, and many aerospace application requirements exceed the available lubrication and wear reduction technologies. Therefore, today the challenges are to develop lubricant systems that can survive not only longer mechanism lifetimes but also increased levels of ground testing and tighter pointing control to name a few [3]. These requirements demand, in the case of solid lubrication, coatings that are longer lasting in both vacuum and atmospheric conditions.

MoS₂ has been the most widely used lamellar compound solid lubricant film for space applications, since the pioneering work of Spalvins [4] and subsequent developments of magnetron sputtered MoS₂ thin films [5]. In particular when this coating is deposited by PVD (e.g. by magnetron sputtering) it is highly suitable for application on precision mechanisms and a uniform coverage, excellent adhesion and low friction properties can be guaranteed [6]. However, there has been an interest in further improving MoS₂ films by enhancing their endurance life and resistance under atmospheric humid conditions. This would also extend their ground test capability and alleviate storage conditions without undue performance or degradation of the coating. Additionally, it would extend spin off applications in a range of ground industrial situations; such as in wear components or tooling [7, 8]. Possible ways of achieving this goal are by film densification to reduce porosity, hence avoiding large-scale film debris generation early in wear of space mechanisms, and incorporation of getter materials to inhibit oxidation of MoS₂. Modern PVD technology allows the production of metal alloyed MoS₂ coatings with or without the combination of inner layers of harder ceramic materials that can increase wear resistance and endurance life whilst maintaining low friction coefficient values [9].

When there is a need of improving lubrication at high temperatures (e.g. in hot gas valves on launcher engines, control surface rub seals, turbo-pump bearings, elevon hinges and actuator gearboxes on re-usable space planes, among others [10]); the only practicable approach is by means of solid lubrication. Thermal sprayed self-lubricating composites, such as those developed over 10 years ago by NASA's Lewis Research Centre [11] perform well tribologically, offering a good combination of wear and friction properties over a wide temperature range. Another new family of coating materials with promising tribological behaviour is that of quasicrystalline alloys (QC), that exhibit a combination of low friction coefficient, high hardness and high yield strength under compression [12]. Among these QC alloys, AlCoFeCr has a high hardness (~700 HV_{0.1}), a thermal expansion coefficient close to that of metals, high thermal stability, low thermal conductivity and good oxidation and hot corrosion resistance [13]. The aim of this work is to produce thick composite coatings by thermal spraying processes based on a combination of AlCoFeCr, NiCr, Ag and the BaF₂-CaF₂ eutectic. These should have enhanced tribological properties and excellent adhesion to substrate, to be useful in elevon hinges for re-usable space plane applications, where temperatures of 700 °C are reached during re-entry into the Earth's atmosphere [14]. These coatings should also be capable of providing effective lubrication at lower temperatures since "cold start" operation may be necessary, even in the space environment.

This work reports on the first series of laboratory experiments conducted with metal alloyed MoS₂ solid lubricant films and the former composite alloys, that after ground qualification will eventually be tested in the TriboLAB – Tribotester instrument [15] onto the EuTEF at the International Space Station (ISS). The TriboLAB is designed to perform tests at basic tribometer and component level by having two axles equipped with ball-on-disk and angular bearing tests respectively.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Magnetron sputtered films.

Films were deposited on previously hardened and tempered AISI 440C bearing steel discs of 45 mm diameter and 5 mm thick with a surface finish of 0.01 μm Ra. A CemeCon CC800/8 magnetron sputtering PVD unit was used for the deposition work. The Ti doped MoS₂ was deposited by dc magnetron sputtering from four targets (1 to 2 targets of MoS₂ and 1 to 2 targets of Ti) in a 99.999 % pure Ar discharge at a pressure of 0.5 to 0.7 Pa at a variable Ar flow of 200 to 300 sccm. The Ti cathode power varied from 160 to 1500 W and the MoS₂ cathode power from 100 to 300 W. The substrate bias voltage induced by a RF power operating at a frequency of 13.56 MHz was varied from 0 to 75 V.

Hardness of MoS₂ thin films was measured with a Fischerscope H100 dynamic microprobe apparatus using a conventional Vickers indenter at loads up to a maximum of 10 mN [16]. Electron probe microanalysis (EPMA) and Small Area X-ray photoelectron spectroscopy (SAXPS) combined with 4 keV Ar⁺ sputtering were conducted to obtain compositional and chemical analysis. The EPMA experiments were carried at 7.5 kV to account for the limited film thickness. SAXPS analysis were performed in a Microlab MKII VG spectrometer with Al K α radiation at 34 mA and 13 kV under a pressure of less than 2×10^{-9} mbar (without Ar). For each sample, survey and detailed spectra (Ti 2p, Mo 3d, S 2p, O 1s and C 1s) were recorded.

Wear and friction tests were performed in two types of ball-on-disk tribotesters. The first one was a Falex ISC 320 tribometer under atmospheric conditions with a controlled humidity cabinet. A 1 N load was applied to an AISI 52100 steel ball of 10 mm in dia. with a constant sliding speed of 0.1 m/s. These experiments were performed as a preliminary screening method to select MoS₂ films with good dry lubricant characteristics. CSEM equipment was the second tribometer to carry out tests under vacuum ($< 10^{-5}$ mbar), applying a load of 5 N to an AISI 440C steel ball of 6 mm dia. at a constant sliding speed of 0.5 m/s. A calculated estimate of Hertzian contact stress under these conditions is 0.75 GPa. Each tests run until a friction coefficient of 0.2 was reached.

2.2. Thermal spray coatings

Coatings were deposited by a PC controlled plasma-spraying unit (SNMI) and by HVOF equipment (Diamond Jet Hybrid from SULZER-METCO). The selected substrates were low-C steel for the first runs and X-750 Ni-base superalloy for the optimisation runs. The coatings consisted of a series of AlCoFeCr/NiCr/Ag/BaF₂-CaF₂ composites named TH100.

Microstructures of the coatings were observed by SEM (JEOL JSM-840 equipped with a KEVEX EDS micro-analyser). Indentation hardness measurements were made with a Vickers indenter under a 200 g load on polished cross-sections.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Magnetron sputtered films

Dynamic hardness values obtained from the films demonstrated that a wide range of results could be obtained dependant on deposition conditions. The hardness oscillated in these films from 3600 to 10000 N/mm² at the max. load of 10 mN. These values still correspond to typical data of a soft material such as a MoS₂ film. Hardness of the films increased with Ti content in agreement with the results of Teer et al [8]. A summary of mechanical properties and chemical compositions obtained is presented in Table I.

The EPMA analyses show for all the coatings a S/Mo atomic ratio varying from 1.3 to 1.6 and a Ti content that varies from 7.26 to 11.46 % at. In a previous study conducted by Moser et al [17] on the effect of MoS_x composition on tribological behaviour, the authors concluded that films exhibiting lubricating characteristics had a composition of $x > 1.2$. Therefore, it can be anticipated that films produced in this work should also have a lubricating behaviour.

XPS analysis showed a preferential sputtering of S making difficult an accurate stoichiometric determination of the S/Mo ratio. Anyway, similar S/Mo ratios to those obtained by EPMA have been obtained applying, at the outermost analysis, the linear relationship between S/Mo and (Mo 3d_{5/2} – S 2p_{3/2}) binding energy determined by M.A. Barker et al.[18]. XPS spectra obtained from the Mo 3d, S 2p and Ti 2p region at selected sputtering times (0, 1, 8, 108 and 144 min) in sample MoS₂/Ti 25939 (Fig. 1.A and 1.C) demonstrated that a high Mo-S bonding contribution is created. For instance, the peak positions of the S 2p_{3/2} spectra (Fig. 1.B) stays around 162.1 eV through all the thin film, which mainly correspond to Mo-S bonds (MoS₂: S 2p_{3/2} ~162.35 eV). Furthermore, the Mo 3d spectrum for the outer layer (0 m, Fig. 1.A) shows three main contributions: Mo-S bonds (3d_{5/2} ~228,6 eV; and 3d_{3/2} ~231,8 eV), M-O bonds (MoO₃: 3d_{5/2} ~232.8 eV; and 3d_{3/2} ~236 eV; low MoO₂ contribution could not be disregarded) and S 2s. Due to the film stoichiometry (S/Mo ~1.5) the Mo-S peak contribution has a lower binding energy (BE) than in MoS₂ (Mo 3d_{5/2} ~229.25 eV). After sputtering a shift to lowest BEs is produced and a steady value is quickly achieved without noticeable oxide contribution. The shift in the Mo 3d peak position to lower binding energies reflects the changing electrostatic environment around Mo atoms caused by the loss of neighbouring S atoms to which is bonded. On the other hand, the Ti 2p spectra (Fig. 1.C), where Ti 2p_{3/2} lines for TiO₂ (~458.7 eV), TiS₂ (~456.4 eV) and Ti⁰ (~454.0 eV) are drawn, show two possible contributions inside the coating: Ti-O and Ti-S bonds. Furthermore, TiO contributions (Ti ~454.9 eV) are found, maybe due to the preferential sputtering of the oxygen. When the titanium interlayer is reached (144 m) a metallic contribution is found.

Table I: Hardness, elastic recovery and chemical composition of Ti alloyed MoS₂ films

Sample Ref.	Hardness at 10mN (N/mm ²)	% Elastic recovery	Ti (% At.)	S/Mo ratio
MoS ₂ /Ti 25932	5120 +/- 386	31.51 +/- 2.30	7.261	1.628
MoS ₂ /Ti 25935	3748 +/- 061	27.26 +/- 0.24	8.767	1.498
MoS ₂ /Ti 25936	4642 +/- 118	28.14 +/- 0.43	7.395	1.336
MoS ₂ /Ti 25939	7961 +/- 247	34.09 +/- 1.42	11.432	1.525
MoS ₂ /Ti 25940	5799 +/- 255	32.17 +/- 1.29	7.820	1.368

Fig. 1. - XPS spectra from sample 25939 at different sputtering times (0, 1, 8, 108 and 144 min): A) Mo 3d; B) S 2p and C) Ti 2p. A reference spectrum from MoS₂ is included in A and B.

Wear and friction testing results of representative films are presented in Table II. This table includes data obtained of the mean coefficient of friction when tested under air at a relative humidity of 50%. The friction coefficient was about 0.1 and in some cases 0.07 under these humidity conditions. These friction results appear to be better than those obtained by Matsumoto et al [19] when testing pure MoS₂ under different humidity conditions. Tests at higher relative humidity than 50% RH were also performed for some of the coatings. These showed a higher friction coefficient of about 0.2 for a relative humidity of 70% and a value of 0.6 for 85% RH.

Table II also presents the vacuum tribology data, including the mean coefficient of friction, wear rate of disc and ball as well as the endurance life in wear cycles of films before the onset of failure. The failure was determined when the test reached a friction coefficient higher than 0.2 for a prolonged time, due to delamination or depletion of the film and its lubricating protection.

The evolution of the friction coefficient in most cases was similar, with a marginal higher friction at start up and during the running in process. A steady state low friction value was then achieved until the friction coefficient raised to the cut off value set up at 0.2. Figure 2 shows a characteristic plot of the variation of the friction coefficient of a MoS₂ film as a function of turns. This graph depicts the evolution of three curves of the maximum, mean and minimum coefficient of friction. In some cases, a sudden rise of the friction coefficient up to 0.05 or 0.1 is observed soon returning to the lowest value. This might correspond to entrapped harder wear debris or film starting to break, but the transferred MoS₂ film to the counterface ball material acts as a lubricant reservoir, reducing again friction values. The transfer film on the ball surface was clearly seen by SEM analyses.

The morphology of the films, as seen by SEM, was very smooth without showing the typical columnar structure of more conventional films produced by sputtering.

Table II. Summary of representative tribology results of Ti alloyed MoS₂ thin films.

Sample Ref.	Friction under air RH 50 % μ_{mean}	Friction and wear under vacuum			
		Endurance (m)	Friction μ_{mean}	Ball wear rate (mm ³ /Nm)	Disc wear rate (mm ³ /Nm)
MoS ₂ /Ti 25932	0.14	19980	0.02	8.5×10^{-7}	4.5×10^{-7}
MoS ₂ /Ti 25934	0.1	2	0.07	1.9×10^{-9}	2.3×10^{-4}
MoS ₂ /Ti 25935	0.07	29025	0.01	0	3.5×10^{-7}
MoS ₂ /Ti 25936	0.07	43950	0.01	3.8×10^{-7}	2.7×10^{-7}
MoS ₂ /Ti 25938	0.15	1410	0.02	5.5×10^{-7}	3.1×10^{-6}
MoS ₂ /Ti 25939	0.1	19890	0.01	6.3×10^{-9}	1.7×10^{-7}
MoS ₂ /Ti 25940	0.07	26475	0.01	2.9×10^{-7}	6.2×10^{-8}
MoS ₂ /Ti 25941	0.13	8400	0.03	3.2×10^{-9}	5.2×10^{-7}

Fig. 2: Variation of friction coefficient as a function of number of revolutions for a MoS₂ film (Sample AISI 440C + MoS₂/Ti 25936)

3.2. Thermal spray films

Several series of samples were coated with both HVOF and APS to optimise the microstructure. SEM images of polished cross-sections of as-sprayed coatings, corresponding to both deposition techniques, are shown in Figures 3 (APS, TH100-1) and 4 (HVOF, TH100-2).

The TH100-1 coating, with a thickness of about 100 μm , shows pores and many cracks and oxidation lines along the splat boundaries (Figure 3). The TH100-2 coating is denser than its APS analogue, with a level of porosity close to 0 and very good adhesion to the substrate. It was also very uniform and about 400 μm thick (Figure 4). EDS analyses carried out on each different phase observed in coatings corresponded with AlCoFeCr (1), NiCr (2), Ag (3) and the BaF₂-CaF₂ eutectic (4) for both layers (Figures 3 and 4).

Fig. 3: SEM image of APS coating

Note: (1) AlCoFeCr, (2) NiCr, (3) Ag, (4) BaF₂-CaF₂ eutectic.

Fig. 4: SEM image of HVOF coating

The EDS mapping carried out on these samples (see Figs. 5 and 6) show that HVOF coating has a more uniform phase distribution of NiCr, Ag and the fluorides eutectic in an AlCoFeCr matrix, as well as lack of intergranular oxidation typical of APS deposited coatings. Indentation Vickers hardness results (HV_{0.2}) were 200 and 635 for the APS and HVOF coatings respectively, which can probably be explained by the difference in the coating density and homogeneity. The hardness of HVOF coating is close to that of QC alloy or coating (~700 HV_{0.1}) and higher than that of the NASA PS212 coating (~300-400 HV) [20]. Tribology tests are in progress with these coatings.

Fig. 5: EDS mapping of APS coating

Fig. 6: EDS mapping of HVOF coating

5. CONCLUSIONS

The following conclusions can be drawn from the work performed on alloyed MoS₂ thin films:

- The initial results presented in this work show that MoS₂ films alloyed with titanium are dense and smooth, with a hardness value under load up to about 10000 N/mm², for max. loading of 10 mN, which still corresponds to the hardness value of a soft

lubricant film. The elastic recovery of the indentation on these thin films is about 30%. Hardness of films increases with Ti content.

- Ti alloyed MoS₂ films present a relatively low and stable friction coefficient of about 0.07 - 0.1 when tested under atmospheric conditions and relative humidity below 50-60 %. Higher relative humidity conditions led to degradation in the performance of these films, raising the friction coefficient up to values of 0.2 to 0.6.
- When tested under vacuum the best MoS₂ films exhibit very low and stable friction coefficients near 0.01 for long periods of time. Endurance life of these films at contact stress 0.75 GPa can be as high as about 350,000 wear cycles, before the onset of failure.
- As it occurs with other MoS₂ films, there is transference of material to the counterface ball during wear testing, therefore providing low friction behaviour during tribological tests.

Concerning the work done on thermal spray coatings:

- QC alloy matrix composite coatings have been deposited by APS and HVOF. The HVOF deposited layer exhibits excellent microstructural quality and a promising hardness level, which is higher than in the case of other high T solid lubricant coatings, such as NASA PS212.
- Tribo-tests are in progress to determine the usefulness of these coatings for the intended high T space application. More detailed characterisation including XRD analyses of the starting powders and the coatings is being carried out in order to determine if the different phases as well as their orientation (in particular, the quasicrystalline one) are maintained in the coating.

6. ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been financed by CICYT under project ESP99-0282-C02-02. The partial assistance of Basque Government (Dep. of Research and Education) under project PI-1998-31 is also acknowledged by INASMET. Vacuum tribology has been performed at AMTT-ARC, under contract ERBFMGECT980141 of TMR Program from European Commission. The authors at INTA wish to acknowledge the valuable contribution from the personnel at Metallic Materials Area.

REFERENCES

- [1] W. Shapiro, F. Murray, R. Howarth and R. Fusaro. Space Mechanisms Lessons Learned Study. Vols. I and II. *NASA TM-107046 and TM-107047*. NASA, 1995.
- [2] Borrien. Tribological Problems in spacecrafts. *82nd Meeting of the AGRAD SMP on "Tribology for Aerospace Systems"*, Sesimbra, Portugal 6-7 May 1996. CP-589, 10.1-10.9

- [3] P. L. Conley (ed.). *Space vehicle mechanisms. Elements of successful design*. John Wiley and Sons Inc. (NY), 1998. ISBN 0-471-12141-X.
- [4] T. Spalvins. *ASLE Transactions* Vol 14, 1971, p. 267.
- [5] E.W. Roberts. Toward and optimised MoS₂ film. *Proceedings of the 20th AMS, NASACP-2423*, 1986.
- [6] E.W. Roberts and W.B. Price. Advances in MoS₂ film technology for space applications. *Proceedings of the 6th European Space Mechanisms and Tribology Symposium*. Zurich, ESA-SP-374, August 1995, pp. 273-278.
- [7] J. Rechberger, P. Brunner, R. Dubach. *Surface and Coatings Technology*, 62 (1993) 393-398.
- [8] D. G. Teer, J. Hampshire, V. Fox, V. Bellido-Gonzalez. *Surface and Coatings Technology* 94-95 (1997) 572-577.
- [9] R. Gilmore, M.A. Baker, P.N. Gibson, W. Gissler, M. Stoiber, P. Losbichler and C. Mitterer. *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998) 345-351
- [10] E.W. Roberts, M.J. Anderson, S.G. Gould, *Protective Coatings and Thin Films*, p 135, Kluwer Academic Publishers, (1997).
- [11] C. DellaCorte and H.E. Sliney. *ASLE Transactions*, 30, 1, pp. 77-83, Jan 1987.
- [12] J.M. Dubois, S.S. Kang and J. Von Stebut, *J. Mater. Sci. Lett.* 10, 537 (1991).
- [13] A. Sánchez; J. García de Blas, J.M. Algaba, J. Álvarez, P. Vallés, M.C. García-Poggio; A. Agüero. *Materials Research Society. Symposium Proceedings Volume 553. Quasicrystals*. pp 447-458. MRS, Warrendale, Pennsylvania.
- [14] M.J. Anderson and E.W. Roberts. An Assessment of Solid Lubricant Films for Use in High Temperature Space Applications, *ESA SP-334*, 379-384, April 1993.
- [15] J. Gómez-Elvira, J.I. Oñate, J. Marcos, R. Rowntree and A. Agüero. TRIBOLAB, an experiment on space tribology. *Proceedings of the 2nd European Symposium on Utilisation of the International Space Station*. ESTEC, Noordwijk, The Netherlands. 16-18 November 1998 (ESA SP-433, February 1999), pp. 177-182.
- [16] García, V. Bellido, N. Flaño and J. I. Oñate. *Diamond and Related Mat.*, 1 (1992) 350.
- [17] Moser, F. Levy and F. Bussy. *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (2), Mar/Apr 1994, pp. 494-500.
- [18] M.A. Baker, R. Gilmore, C. Lenardi, W. Gissler. *Applied Surface Science* 150 (1999) 255.
- [19] Matsumoto and M. Suzuki. Tribological performance of sputtered MoS₂ films in various environment – influence of oxygen concentration, water vapor and gas species. *Proc. Of the 8th European Space Mechanisms and Tribology Symp.*, Toulouse, France, 29 Sep – 1 Oct. 1999. ESA SP-438, Sept. 1999.
- [20] H.E. Sliney, W.R. Loomis and C. DellaCorte, *Surface and Coating Technology*, 76-77, 407-414 (1995).

4.1.2 Póster “High Temperature Self Lubricant Quasicrystalline Composite Coatings”

A continuación se presentan los resultados preliminares más relevantes de la caracterización microestructural y tribológica de la serie de recubrimientos **TH100**.

POSTER

Poster: High Temperature Self Lubricant Quasicrystalline Composite Coatings'' (International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, April 30, 2001, Session FP-1-43, abstract 634)

HIGH TEMPERATURE SELF LUBRICANT QUASICRYSTALLINE COMPOSITE COATINGS

F.J. García de Blas (garciadbj@inta.es), A. Agüero, F. Longo, A. Román & A. Sánchez
Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial. Área de Materiales Metálicos

Abstract

Lubrication at temperature extremes is difficult and can only be achieved by employing self lubricant solid films. The PS100-300 generations of composite coatings developed by NASA constitute one of the best examples of the few coating materials that are effective at temperatures as high as 1000°C and that are also wear resistant. These coatings are deposited by atmospheric plasma spray (APS) and comprise a hard component such as CrC, solid lubricant additives such as Ag and the BaF₂-CaF₂ eutectic on a NiCr matrix. Another family of materials with promising tribological properties is that of quasicrystalline alloys (QC), which in general are hard (700 HV_{0.1}), have low friction coefficients and high chemical stability. Thick composite coatings based on the QC material AlCoFeCr, NiCr, Ag and BaF₂-CaF₂ (named TH100) have been deposited by APS and high velocity oxy-fuel spray (HVOF).

Preliminary results will be presented including characterisation by means of SEM-EDS and XRD, micro-hardness measurements and pin-on-disc testing to determine friction coefficients as well as wear resistance. The HVOF deposited coatings have a hardness of 635 HV_{0.2} and are uniform and dense, presenting less defects such as oxidation along splat boundaries than the equivalent coatings deposited by APS (200 HV_{0.2}) and show a promising tribological results. High temperature and under vacuum pin-on-disc tests are in progress, as well as the deposition of the coatings by LPPS (Low Pressure Plasma Spray). Optimum coatings will be tested at the TriboLAB instrument that will be integrated onto EuTEF facility at the International Space Station.

INTRODUCTION

Future developments are necessary to improve lubrication in extreme conditions such as high temperatures. To date, the achievement of effective lubrication at very high temperatures (up to 1000 °C) has proved elusive and difficult. Liquid lubricants (oils and greases) fail at elevated temperatures because of oxidation, thermal instability or evaporative loss. Therefore, the only practicable approach to lubrication at temperature extremes is by means of solids, and these are increasingly applied in the form of coatings which should exhibit low shear strengths, whilst maintaining their chemical stability at temperature extremes and in the space environment. Thermal-sprayed composites containing solid lubricants in a hard matrix perform well tribologically and can offer the only means of meeting extreme temperature requirements.

Over 10 years ago NASA's Lewis Research Centre developed self-lubricating composite coatings for terrestrial use, comprising hard materials like chromium carbide

as well as solid lubricant additives such as silver and BaF₂-CaF₂ eutectic on a Ni-Cr matrix. These coating series, designated as PS100, PS200 and PS300, are applied by plasma spray and significantly reduce friction coefficients, improving wear resistance over a wide temperature range.

Another new family of materials with promising tribological behaviour is that of quasicrystalline alloys (QC). These materials exhibit a combination of adequate anti-friction properties: low friction coefficient, high hardness and high yield strength under compression, and can be easily produced as coatings on top of metallic and non-metallic materials. Among these QC alloys, AlCoFeCr has a high hardness (~700 HV_{0.1}), a thermal expansion coefficient close to that of metals, high thermal stability, low thermal conductivity and good oxidation and hot corrosion resistance, and it has been successfully deposited by plasma spray and a thermal barrier coating above 700 °C has been established in our laboratories.

The aim of this work is to produce thick composite coatings based on a combination of AlCoFeCr, NiCr, Ag and the BaF₂-CaF₂ eutectic with enhanced tribological properties, and at the same time excellent adhesion to the substrate. The coatings are applied by air plasma spray (APS) and by high velocity oxy-fuel (HVOF) processes and will be designed to withstand extreme temperatures as well as the LEO environment. If successful, these coatings could be employed in re-usable spaceplane applications, such as elevon hinges, where temperatures of 700 °C are reached during re-entry into the Earth's atmosphere. Preliminary results will be presented including characterisation by means of SEM-EDS and XRD, microhardness measurements and pin-on-disc testing to determine friction coefficients as well as wear resistance.

EXPERIMENTAL

COATINGS

- TH100: AlCoFeCr QC (SNMI) + NiCr (METCO) + Ag(SEMP) + CaF₂-BaF₂ (ALDRICH), applied by APS & HVOF

SUBSTRATE

- Ni superalloy X-750 (TECHNALLY), grit blasted

DEPOSITION UNITS

- SULZER-METCO Diamond Jet Hybrid HVOF
- SNMI plasma-spraying unit (APS & LPPS)

Each one mounted on a 6-axes robot (ABB) with a 2-axes turntable

CHARACTERISATION

- SEM JEOL JSM-840 / KEVEX EDS Micro-analyser
- X-RAY Diffraction Spectrometer PW3710

- Hardness Vickers Indentor (200 g)
- CSEM High Temperature Tribometer

MICROSTRUCTURAL RESULTS

HVOF COMPOSITE COATING – TH100

HV_{0.2} = 635

SEM micrograph

SEM-EDS mapping

- 1: AlCoFeCr QC
- 2: NiCr
- 3: Ag
- 4: Eutectic BaF₂-CaF₂
- 5: Complex oxides

X-Ray Diffraction pattern

- Low porosity, uniform phase distribution.
- QC phase is maintained in the coating.
- High hardness.

APS COMPOSITE COATING – TH100

$HV_{0.2} = 200$

SEM micrograph

SEM-EDS mapping

- 1: AlCoFeCr QC
- 2: NiCr
- 3: Ag
- 4: Eutectic BaF_2 - CaF_2
- 5: Complex oxides

X-Ray Diffraction pattern

- High porosity.
- No uniformity of the components distribution.
- Low hardness.

TRIBOLOGICAL RESULTS

FRICITION COEFFICIENT vs. NUMBER OF CYCLES

- Results from 3 different POD tests with the same conditions.
- The friction coefficient is low at the start but increases with the number of cycles up to high values.

WEAR ANALYSIS HVOF COMPOSITE COATING - TH 100

SEM micrograph of the pin scar

SEM micrograph of the track on the surface disc

SEM micrograph of the cross section of the track

- Black particles on the pin scar are debris of CaF_2 - BaF_2 eutectic. No “transfer film” is observed.
- On the track, less amount of the solid lubricant elements, Ag and CaF_2 - BaF_2 eutectic, are presented. Probably, they have been transferred to the pin.
- On the surface disc, the track is not clearly marked as can be confirmed on the cross section.
- No wear of the coating is shown.

CONCLUSIONS

- TH100 QC alloy matrix composite coatings have been deposited by HVOF with excellent microstructural quality (low porosity, uniform phase distribution).
- The main phases are maintained in the coating (in particular, AlCoFeCr QC for TH100).
- Hardness level (635 HV_{0.2}, of TH100-HVOF) is higher than that of other high temperature solid lubricant coatings, such as NASA PS212-APS (30-40 HRC ~ 300-400 HV).
- TH100 preliminary tribological results at room temperature are very promising.
- No “transfer film” from the coating was observed on the pin scar, only some solid lubricant particles were detected.
- According to the preliminary tribological results, TH100 coating is better as anti-wear than as lubricant.
- Current development is been focused in increasing the solid lubricant component in order to decrease the friction coefficient and extend the endurance life.
- Pin on disc tests at high temperature and under vacuum are in progress as well as the deposition of the coatings by LPPS.
- Optimum coatings will be tested at the TriboLAB instrument that will be integrated onto EuTEF facility at the International Space Station.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been partly financed by CICYT (Science and Technology Commission from SPAIN) under Projects MAT 97-1060, ESP 98-1341 and ESP 99-0282-C02-01

4.2 Proyección térmica y caracterización de la serie de recubrimientos TH200

La conclusión fundamental de la primera serie de recubrimientos **TH100** es que presenta un comportamiento tribológico a temperatura ambiente como antidesgaste más que como autolubricante, por lo que se decide sustituir el lubricante sólido para baja temperatura, Ag, por un dicalcogenuro como WS_2 , que es un buen lubricante sólido a temperatura ambiente. Esta serie de recubrimientos se denominó **TH200**.

El recubrimiento **TH200** estaba constituido por:

- Matriz:
 - 15% (80Ni20Cr), componente tenaz. Suministrado por SULZER-METCO (METCO 43F-NS, fabricado por atomización). Granulometría $< 56 \mu m$
- Disperso:
 - 65% Cristome BT1 (HEXA13), componente antidesgaste y autolubricante, proporcionado por SNMI. Granulometría entre 20 y $53 \mu m$
 - 10% **WS_2** , componente autolubricante hasta 500 °C, de AEE. Granulometría $< 45 \mu m$
 - 10% ($38CaF_2 + 62BaF_2$), componente autolubricante por encima de 500 °C. Los fluoruros fue suministrados por ALDRICH. Granulometría $< 45 \mu m$

Después de realizar varias series de recubrimientos, no se consiguió obtener una capa compacta, presentaba mucha porosidad y poca cohesión, por lo que esta línea fue descartada.

4.3 Proyección térmica y caracterización de la serie de recubrimientos TH400

Para mejorar el comportamiento autolubricante, se decidió sustituir el componente antidesgaste del recubrimiento, cuasicristal Cristome BT1 ($Al_{71}Co_{13}Fe_8Cr_8$, expresado en porcentaje atómico), por otro cuasicristal cuyo buen comportamiento autolubricante a temperatura ambiente era conocido, ICO25B3 ($Al_{59,5}Cu_{25}Fe_{12,5}B_3$, expresado en porcentaje atómico), aunque se ignoraba su comportamiento a alta temperatura. Este recubrimiento se denominó **TH400**.

El recubrimiento **TH400** estaba constituido por:

- Matriz:
 - 15% (80Ni20Cr), componente tenaz. Suministrado por SULZER-METCO (METCO 43F-NS, fabricado por atomización). Granulometría $< 56 \mu m$
- Disperso:
 - 65% **$ICO25B3$** , componente antidesgaste y autolubricante, proporcionado por SNMI. Granulometría entre 25 y $63 \mu m$
 - 10% Ag, componente autolubricante hasta 500 °C, de SEMP. Granulometría $< 56 \mu m$
 - 10% ($38CaF_2 + 62BaF_2$), componente autolubricante por encima de 500 °C. Los fluoruros fue suministrados por ALDRICH. Granulometría $< 45 \mu m$

Al igual que con la serie anterior, no se consiguió obtener una capa con la suficiente calidad microestructural como para que fuera ensayada tribológicamente. Los recubrimientos fueron generados mediante APS (Air Plasma Spraying) y HVOF (High Velocity Oxy-Fuel), obteniéndose un reparto muy heterogéneo de los componentes, una alta porosidad, mala adherencia (APS) y grietas transversales con separación de la entrecara (HVOF).

4.4 Proyección térmica y caracterización de la serie de recubrimientos TH103

A la vista de los resultados obtenidos con las series **TH200** y **TH400**, se decidió continuar con la serie **TH100**, disminuyendo el componente cuasicristalino Cristome BT1 (antidesgaste) y aumentando los lubricantes sólidos. Este recubrimiento se denominó **TH103**.

El recubrimiento **TH103** estaba constituido por:

- Matriz:
 - 15% (80Ni20Cr), componente tenaz. Suministrado por SULZER-METCO (METCO 43F-NS, fabricado por atomización). Granulometría < 56 µm
- Disperso:
 - **55%** Cristome BT1 (HEXA13), componente antidesgaste y autolubricante, proporcionado por SNMI. Granulometría entre 20 y 53 µm
 - **15%** Ag, componente autolubricante hasta 500 °C, de SEMP. Granulometría < 56 µm
 - **15%** (38CaF₂ + 62BaF₂), componente autolubricante por encima de 500 °C. Los fluoruros fue suministrados por ALDRICH. Granulometría < 45 µm

4.4.1 Artículo: “Characterisation of Tribological Quasicrystalline Composite Coatings”

En el artículo “**Characterisation of Tribological Quasicrystalline Composite Coatings**” (**Proceedings of International Thermal Spray Conference 2002, 419-423, Essen, Germany**), se muestra la caracterización microestructural de la serie de recubrimientos **TH103** (HVOF) y se compara con la serie **TH100** (HVOF y LPPS). También se presenta la influencia de la temperatura (ambiente y 400 °C) en los ensayos tribológicos del **TH100** y el efecto del material del pin sobre los ensayos del **TH103**.

Characterisation of Tribological Quasicrystalline Composite Coatings

A. Román, A. Agüero, C. de Miguel, F. J. García de Blas, F. Longo, R. Muelas, A. Sánchez

National Institute of Aerospace Technology, Torrejón de Ardoz / Spain

Solid lubricant coatings are required to reduce friction and prevent wear in components that operate at high temperatures or under vacuum. Composite coatings can be tailored to fulfil all the requirements needed to work in such conditions: thermal-sprayed composites containing solid lubricants in a hard matrix perform well tribologically.

Quasicrystalline alloys (QC) constitute a new family of materials with promising tribological behaviour. Some QC materials exhibit a combination of adequate anti-friction properties: low friction coefficient, high hardness and high yield strength under compression. Among these, AlCoFeCr has a thermal expansion coefficient close to that of metals, high thermal stability, low thermal conductivity and good oxidation and hot corrosion resistance. However, they are very brittle.

Thick composite lubricant coatings containing QCs as the hard phase were deposited by PS and HVOF. The coatings also comprise lubricating materials and a tough component. Coatings have been characterized microstructurally by SEM-EDS techniques, and tribologically by hardness measurements and by pin-on-disc tribometer.

The present work reports about the preliminary results of the development of a new generation of solid lubricant coatings. After optimisation and qualification under on-ground conditions, these coatings will be tested at a tribometer exposed to the Low Earth Orbit environment (TriboLAB) that will be integrated at the International Space Station (ISS).

1 Introduction

Solid lubricant coatings are required to reduce friction and prevent wear in components that operate at high temperatures or under vacuum (space vehicles, chemical industry, diesel engines, power generation turbines and aeronautical turbines, for instance). In these cases neither greases nor liquid lubricants can be employed and the only practicable approach to lubrication in such conditions is by means of solids. These are increasingly applied in the form of coatings which should exhibit low shear strength, whilst maintaining their chemical stability at extremes temperatures and in the space environment [1].

The diverse and sometimes conflictive requirements in high temperature and space-related tribological coatings make the concept of composite coatings highly suitable for these applications. Thermal-sprayed composites containing solid lubricants in a hard matrix perform well tribologically [2, 3].

NASA's Lewis Research Centre had developed self-lubricating composite coatings for terrestrial use, comprising hard materials like chromium carbide as well as solid lubricant additives such as silver and $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ eutectic on a Ni-Cr matrix [4]. These coatings series, named PS200 and PS300, are applied by plasma spray and significantly reduce friction coefficients, improving wear resistance over a wide temperature range [5, 6, 7, 8, 9, 10].

Quasicrystalline alloys (QC) [11] constitute a new family of materials with promising tribological behaviour. Some QC materials exhibit a combination of adequate anti-friction properties: low friction coefficient, high hardness and high yield strength under compression [12, 13], and can be easily produced as coatings on top of metallic and non-metallic materials. Among these QC alloys, AlCoFeCr has high hardness (700 $\text{HV}_{0.1}$), a thermal expansion coefficient close to that of metals, high thermal stability, low thermal conductivity and good oxidation and hot corrosion resistance [14]. However most QC materials have the disadvantage of being very brittle.

In order to take advantage of the excellent tribological properties of QCs, thick composite lubricant coatings were prepared containing them as the hard phase for wear resistance, Ag and $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ eutectic as lubricating materials and NiCr as the tough component. Those coatings were deposited in different composition mixtures by two different thermal spray processes: plasma spray (PS) and high velocity oxy-fuel (HVOF), on X-750 substrates. X-750 is an age-hardenable nickel-base superalloy with very good strength and a good resistance to oxidising combustion gas environments at temperatures up to about 870 °C and it is widely used in aerospace and industrial applications.

The differences in microstructure and phase distribution in two different composite powders deposited by plasma spray and HVOF have been analysed by SEM-EDS (Scanning Electronic Microscopy – Energy Dispersive Spectroscopy). Hardness was also measured as well as friction coefficients and the wear resistance by means of a pin-on-disc tribometer.

This work reports on the first series of laboratory experiments conducted with the thermal sprayed thick QC composite coatings, which after on-ground optimisation and qualification will eventually be tested in a tribometer (TriboLAB instrument) that will be integrated onto the EuTEF (European Technology Exposure Facility) at the International Space Station (ISS).

2 Experimental

2.1 Materials

Composite powders of two different compositions were developed, both made by mixing quasicrystalline alloy AlCoFeCr powder (SNMI Cristome BT1, 20-53 μm) as the hard phase for wear resistance, NiCr (Sulzer Metco 43F-NS, < 56 μm) as the tough component, and Ag (SEMP, < 56 μm) and $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ eutectic (in house made from Aldrich BaF_2 and Aldrich CaF_2 , < 45 μm) as lubricating materials.

2.2 Deposition

The coatings were deposited by PC controlled plasma –spraying unit (SNMI) and by high velocity oxy-fuel equipment (Diamond Jet Hybrid model A-3120 from Sulzer Metco).

2.3 Characterisation

Microstructures of the coatings were observed by SEM (JEOL JSM-840 equipped with a KEVEX EDS microanalyser).

Indentation hardness measurements were made with a Vickers indenter under a 200 g-load, on polished cross-sections.

2.4 Wear Test

The pin-on-disc tests were carried out on a CSEM variable temperature tribometer employing a 1 N load and a linear velocity of 1.5 cm/sec. Two different roughness and three different pin materials (X-750, 440C and Al_2O_3) were used. 440C is a stainless steel widely used in space applications and Al_2O_3 is a ceramic material with potential uses in high temperature tribological applications.

3 Results and Discussion

3.1 Microstructure of the coatings

Several optimisation series both for LPPS and HVOF were carried out in order to reduce porosity and improve uniformity and adherence employing a coating composition labelled as TH100 with a content of 20 wt % in solid lubricants. The best coatings obtained for each deposition technique were studied by SEM-EDS. The differences in coating microstructure and phase distribution obtained by LPPS and HVOF can be seen in the figures 1 and 2 respectively.

Fig. 1. Mapping of the LPPS TH100 coating

LPPS TH100 coating, figure 1, has a non-uniform microstructure with large splats of NiCr and QC, although the distribution of the lubricant materials, Ag and BaF₂-CaF₂ eutectic, is fairly good throughout the coating thickness. The coating porosity is 5% and has good adherence.

HVOF TH100 coating, figure 2, has a finer and more uniform microstructure, with a more homogeneous phase. NiCr splats are still present but with smaller size and they are more uniformly distributed throughout the coating. The adherence is good and the porosity of the coating is 2%.

Fig. 2. Mapping of the HVOF TH100 coating

TH103, a higher lubricant (30 wt %) content composite powder was also deposited by HVOF as the results obtained with TH100 indicated that it this technique results in better quality coatings than LPPS (figure 3).

As in TH100, the microstructure of the coating is very uniform, it has a good distribution of all the phases, good adherence and porosity < 2%. NiCr small splats are also present.

Fig. 3. Mapping of the HVOF TH103 coating.

3.2 Tribological behaviour of the coatings

Microhardness values ranging from 550 to 750 HV_{0.2} were obtained for the LPPS TH100 coating, probably due to the heterogeneity in the phase distribution. In contrast the HVOF coatings exhibited a hardness range of 700-725 HV_{0.2}, higher and much narrower than that of the LPPS equivalent, confirming the influence of the coating microstructure and uniformity on its properties. As expected, the microhardness of HVOF TH103 was lower (600-625 HV_{0.2}) than that of HVOF TH100 due to its lower content of hard phases.

Interestingly, the microhardness of both TH100 and TH103 composite coatings are higher than that of other high temperature solid lubricant coatings, such as NASA PS212-APS (30-40 HRC ~ 300-400 HV) [15].

The wear coefficient of the coated discs and pins (K_d and K_p respectively), was calculated dividing the measured worn volume (mm³) by the load applied (N) and the sliding distance (m). Table 1 contains K for the tested coatings under different conditions as well as the Hertzian Pressures, P_{Hertz} calculated dividing the applied load by the contact surface (GPa).

Table 1. Pin-on-disc wear data.

COATING	R_a (μm)	Pin	T(°C)	K_d	K_p	P_{Hertz}
LPPS TH100	1,4	X-750	RT	ND	28.0	0.66
HVOF TH100	1,4	X-750	RT	ND	6.23	0.66
HVOF TH100	1,4	X-750	400	ND	9.89	0.66
HVOF TH103	1,4	X-750	RT	ND	4.70	0.66
HVOF TH103	0,6	X-750	RT	ND	0.79	0.66
HVOF TH103	0,6	Al ₂ O ₃	RT	ND	ND	0.63
HVOF TH103	0,6	440C	RT	ND	0.59	0.76

K : wear coefficient, d: disc, p: pin (10⁻⁶ mm³/N.m)

P_{Hertz} : hertzian pressure (GPa), N. D.: non detectable

R_a : roughness average

The friction coefficients of HVOF TH100 at room temperature and 400 °C are shown in figure 4 as a function of the number of cycles employing an X-750 pin.

Fig. 4. HVOF TH100 friction coefficient at room temperature and at 400 °C.

At room temperature, the friction coefficient was unexpectedly high, but there was no evidence of wear on the disc while the X-750 pin had significantly worn out and there was transfer of the pin material onto the coating surface, as observed by SEM-EDS (figure 5).

Fig. 5. a) X-750 pin scar and b) wear track disc (light areas, X-750), after pin on disc test, at R.T.

This may explain the high friction coefficient, which is the same of that uncoated X-750 (0.9) also measured employing an X-750 pin. After an initial period, the friction eventually occurs between the pin material and the same material transferred to the disc.

The room temperature friction coefficient of the LPPS TH100 coating was the same as that of the HVOF equivalent but K_p was higher for the LPPS coating (see table 1). This observation may be explained by the heterogeneity in the phase distribution of this coating.

The friction coefficient of HVOF TH100 is much lower at 400 °C than at room temperature, illustrating the superior performance of the high temperature lubricant, $\text{BaF}_2\text{-CaF}_2$ eutectic with respect to that of the low temperature lubricating Ag. As at room temperature, there was no evidence of wear on the coating but in this case some coating material could be observed on the pin scar surface (figure 6, dark areas) which could explain the lower friction coefficient.

Fig. 6. Pin scar at 400 °C. Dark areas, coating material.

TH100 is therefore an excellent wear resistant coating specially when compared to NASA's PS 300 which has a K_d of 66 and a K_p of 39 [6]. However TH100 is very poor as a self-lubricant at room temperature but better at 400 °C.

To improve the self-lubricant behaviour of these coatings, another composite powder was developed increasing the total solid lubricant content from 20 to 30 wt %. However, this coating (TH103), exhibited the same friction coefficient as TH100 indicating that the increment in lubricating phases was insufficient. Interestingly, although it had lower hardness, there was still not evidence of wear on the coating. New compositions including different self-lubricant materials are being investigated presently.

The effects of the pin roughness and pin material were also studied on the wear behaviour of HVOF TH103. As shown on table 1 for lower roughness, K_p was significantly lower. However, the friction coefficient was the same for both pins.

Figure 7 illustrates the friction coefficients for X-750, Al₂O₃ and 440C pins on a HVOF TH103 coated X-750 disc.

Fig. 7. HVOF TH103 friction coefficient against three different pin materials

Not surprisingly, there was no evidence of wear in the Al₂O₃ pin which is the hardest (1100 HV), and the 440C pin with a lower hardness (760 HV) did experience a smaller degree of wear than X-750 (400 HV). Regarding the friction coefficient, it appears to depend on P_{Hertz} (see Table 1) with the pair HVOF TH103-Al₂O₃ experiencing the lowest friction coefficient while 440C the highest.

4 Conclusions

TH100 and TH103 QC alloy matrix composite coatings have been deposited by LPPS and HVOF. LPPS deposited coatings have a non-uniform phase distribution and more porosity than the equivalent HVOF coatings. These are that are very uniform, with a finer grain microstructure and lower porosity.

The coatings hardness is higher than NASA's PS solid lubricant coatings and depends on the coatings microstructure and lubricant phase content. Both TH100 and TH103 studied compositions are extremely wear resistant and even when harder pin materials were employed (Al₂O₃), there was no evidence or wear in the studied experimental conditions. However, these coatings only provide an intermediate degree of lubrication at 400 °C and are very poor lubricants at RT.

Current development is focused in improving the lubricant performance of the coating by increasing the low temperature solid lubricant component, Ag, or adding new self-lubricant additives. Higher temperature behaviour will also be explored.

The best coatings after on-ground optimisation and qualification (vacuum pin-on-disc tests included) will eventually be tested in a tribometer (TriboLAB instrument) that will be integrated onto de EuTEF (European Technology Exposure Facility) at the International Space Station (ISS).

5 Literature

- [1] E. W. Roberts, M. J. Anderson, S. G. Gould, *Protective Coatings and Thin Films*, p.135, Kluwer Academic Publishers (1997)
- [2] C. DellaCorte, "The evaluation of a modified chrome oxide based high temperature solid lubricant coating for foil gas bearings ©" *Tribology Transactions*, vol. 43 (2000), 2, 257-262
- [3] C. DellaCorte and J. A. Fellenstein "Preliminary tuft testing of metallic bristles versus PS212, PS300 and HVOF300" NASA TM-107522, June 1998
- [4] H. E. Sliney, "Carbide, fluoride, silver self-lubricating composite". US Patent 4.728.448, March 1st, 1988
- [5] C. DellaCorte, H. E. Sliney, "Composition optimisation of self-lubricating chromium carbide based composites for use to 760 °C". *ASLE Transactions*, 30, 1, pp. 77-83, Jan 1987
- [6] C. DellaCorte, B. J. Edmonds, NASA TM-107056 (1996)
- [7] C. DellaCorte, "The effect of counter face on the tribological performance of a high temperature solid lubricant composite from 25 to 650 °C", *Surface and Coating Technology*, 86-87, 486-492 (1996)
- [8] C. DellaCorte, NASA TM-107163 (1996)
- [9] C. DellaCorte, J. A. Fellenstein, "The effect of compositional tailoring on the thermal expansion and tribological properties of PS300: A solid lubricant composite coating". *Tribology Transactions*, 40, 4, 639-642 (1997)
- [10] C. DellaCorte, "Tribological composition optimisation of chromium-carbide-based solid lubricant coatings for foil gas bearings at temperatures to 650 °C". *Surface and Coating Technology*, 36, 87-97 (1988)
- [11] S. S. Kang, J. M. Dubois, *Philosophical Magazine B*, 66, 151 (1992)
- [12] J. M. Dubois, S. S. Kang and J. Von Stebut, *Journal of Material Science, Lett.* 10, 537 (1991)
- [13] B. R. Lawn and V. R. Howes, *Journal of Material Science* 16, 2745 (1981)
- [14] A. Sánchez, F. J. García de Blas, J. M. Algaba, J. Álvarez, P. Vallés, M. C. García-Poggio, A. Agüero, "Application of quasicrystalline materials as thermal barriers in aeronautics and future perspectives of use for these materials". *Materials Research Society. Symposium Proceedings Volume 553. Quasicrystals*. pp 447-458. MRS, Warrendale, Pennsylvania (1999)
- [15] H. E. Sliney, W. R. Loonis, C. DellaCorte, *Surface and Coating Technology*, 76-77, 407-414 (1995)

4.5 Proyección térmica y caracterización de la serie de recubrimientos TH600

Los resultados obtenidos con la serie de recubrimientos **TH103**, fueron mejores que los de la serie **TH100**, sin embargo aún mantenían un mejor comportamiento antidesgaste que autolubricante a temperatura ambiente. Se decidió disminuir el componente cuasicristalino y añadir otro lubricante sólido a baja temperatura, pero manteniendo la plata. Esta nueva serie de recubrimientos se denominó **TH600**.

El recubrimiento **TH600** estaba constituido por:

- Matriz:
 - 15% (80Ni20Cr), componente tenaz. Suministrado por SULZER-METCO (METCO 43F-NS, fabricado por atomización). Granulometría < 56 μm
- Disperso:
 - **45%** Cristome BT1 (HEXA13), componente antidesgaste y autolubricante, proporcionado por SNMI. Granulometría entre 20 y 53 μm
 - 15% Ag, componente autolubricante hasta 500 °C, de SEMP. Granulometría < 56 μm
 - 15% (38CaF₂ + 62BaF₂), componente autolubricante por encima de 500 °C. Los fluoruros fue suministrados por ALDRICH. Granulometría < 45 μm
 - 10% **WS₂**, componente autolubricante hasta 500 °C, de AEE. Granulometría < 45 μm

Este recubrimiento fue proyectado térmicamente mediante HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) y mediante LPPS (Low Pressure Plasma Spray). Por ninguno de los dos procesos se consiguió mantener el componente WS₂ en el recubrimiento proyectado, y cuando se modificaban los parámetros de proyección para conseguirlo, se obtenía una elevada porosidad y una gran heterogeneidad entre los componentes, por lo que se decidió abandonar esta línea de investigación.

4.6 Proyección térmica y caracterización tribológica en vacío de la serie de recubrimientos TH103. Influencia de la presión de contacto, la velocidad lineal y el material del pin

Los mejores resultados obtenidos corresponden a la serie **TH103**, por lo que fue la serie seleccionada para ser ensayada en vacío en AMTT-ARC (Aerospace and Space Materials Technology Testhouse – Austrian Research Centres) en Seibersdorf, Austria.

4.6.1 Artículo: “Vacuum Tribological Behaviour of Self Lubricant Quasicrystalline Composite Coatings”

En este artículo “Vacuum Tribological Behaviour of Self Lubricant Quasicrystalline Composite Coatings” (Tribotest Journal 11-2, December 2004 (11) 103-111 ISSN1354-4063, nuevo nombre: Lubrication Science journal), se estudia la

influencia de la presión de contacto, del material del pin y de la velocidad lineal en los ensayos tribológicos en vacío sobre la serie **TH103**.

VACUUM TRIBOLOGICAL BEHAVIOUR OF SELF LUBRICANT QUASICRYSTALLINE COMPOSITE COATINGS

F.J. García de Blas, A. Román, C. de Miguel, F. Longo, R. Muelas, A. Agüero
National Institute of Aerospace Technology (INTA), Spain

Abstract

High temperature resistant self-lubricant coatings are needed in space vehicles for components that operate at high temperatures and/or under vacuum. Thick composite lubricant coatings containing quasicrystalline alloys (QC) as the hard phase for wear resistance, have been deposited by thermal spray. The coatings also comprise lubricating materials (silver and BaF₂-CaF₂ eutectic) and NiCr as the tough component. This paper describes the vacuum tribological properties of TH103, a coating belonging to this family, with excellent microstructural quality. The coating was deposited by HVOF and tested under vacuum on a pin-on-disc tribometer. Different loads, linear speeds and pin materials were studied. The pin scars and disc wear tracks were characterized by EDS-SEM. A minimum mean steady friction coefficient of 0.32 was obtained employing a X-750 Ni superalloy pin in vacuum conditions under 10 N load and 15 cm/s linear speed, showing moderate wear of the disc and low wear of the pin.

Keywords

Quasicrystalline alloys, composite powder, self-lubricant coatings, vacuum pin-on disc test, HVOF, friction, wear.

1.Introduction

High temperature resistant self-lubricant coatings are needed in space vehicles for components that operate at high temperatures and/or under vacuum. These coatings should exhibit low shear strength, maintaining their chemical stability at extremes temperatures and in the space environment¹.

An in-space instrument (TriboLAB) capable of evaluating some tribological properties as well as the durability of solid lubricant coatings has been built as part of a joint spanish-british effort supported by the European Space Agency (ESA)². This instrument will be integrated onto EuTEF (European Technology Exposure Facility) at the International Space Station. The coatings presented in this work are being optimised to be tested at TriboLAB. If successful, these coatings could be employed in re-usable space plane applications, such as elevon hinges, where temperatures of 700 °C are reached during re-entry into the Earth's atmosphere¹. These coatings should also be capable of providing effective lubrication at lower temperatures since "cold start" operation may be necessary³, even in the space environment.

Self lubricant composite coatings containing solid lubricants in a hard matrix can be designed for adequate behaviour in the above mentioned conditions. For instance, NASA's Lewis Research Centre has developed self lubricating composite coatings for terrestrial use comprising hard materials like chromium carbide and solid lubricant additives such as silver and BaF₂-CaF₂ eutectic on a NiCr matrix. These coatings are applied by plasma and HVOF thermal spray and significantly reduce friction coefficient improving wear resistance over a wide temperature range^{4,5,6}.

Thick composite lubricant coatings containing quasicrystalline alloys (QC) as the hard phase for wear resistance have been deposited by plasma spray and HVOF. QCs show promising tribological characteristics⁷ exhibiting a combination of adequate anti-friction properties: low friction coefficient, high hardness and high yield strength under compression^{8,9}, thermal expansion coefficients close to that of metals, high thermal stability, low thermal conductivity and good oxidation and hot corrosion resistance¹⁰. The coatings also comprise lubricating materials (silver and BaF₂-CaF₂ eutectic) and NiCr as the tough component.

Composite coatings with different composition have been developed and optimised in order to improve the microstructure of the coatings and the tribological behaviour^{2,11,12}. This paper describes the vacuum tribological properties of TH103 (AlCoFeCr, NiCr, Ag, CaF₂, BaF₂), deposited by HVOF, which so far has shown the best tribological properties. As previously described, TH103 exhibits excellent microstructural quality (low porosity and uniform phase distribution) and the main phases present in the powder are maintained in the coating². The coating was tested under vacuum on a pin-on-disc tribometer at AMTT-ARC (Aerospace and Space Materials Technology Testhouse – Austrian Research Centres), in Seibersdorf (Austria). Different loads, linear speeds and pin materials were studied.

2.Experimental

2.1.Materials

The discs substrate was X-750 Ni superalloy.

The spray powder for TH103 was prepared by mixing AlCoFeCr powder (SNMI Cristome BT1, 20-53 µm), NiCr (Sulzer Metco 43F-NS, < 56 µm), Ag (SEMP, < 56 µm) and BaF₂-CaF₂ eutectic (in house made from Aldrich fluorides, < 45 µm)

2.2.Deposition

The coating was deposited by a Sulzer Metco Diamond Jet Hybrid unit (model A-3120) mounted on a 6 axes robot (ABB) and fed by a twin rotation powder feeder.

2.3.Characterisation

The samples were characterised by optical and electron microscopy (JEOL JSM-840 equipped with a KEVEX EDS microanalyser).

Hardness measurements were carried out with a Future-Tech Vickers indenter under a 200 g-load, on polished cross-sections.

2.4. Wear tests

The coating was tested on an ultra high vacuum pin-on-disc tribometer at AMTT-ARC (Aerospace and Space Materials Technology Testhouse – Austrian Research Centres), in Seibersdorf (Austria), employing four different loads: 1, 2, 5 and 10 N, and two linear speeds: 1.5 and 15 cm/sec at 10^{-5} mbar. Three different pin materials (X-750, 100Cr6 and Al_2O_3) were used.

The roughness of the pins and discs and the pin scars and disc wear tracks were measured with a Taylor-Hobson pneumo-profilometer with a 2 microns diamond cone stylus tip.

The pin scars and disc wear tracks produced from the pin-on-disc tests were also studied by EDS-SEM.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure of the coating

Several composite coatings were developed and optimised in order to improve the microstructure of the coatings and the tribological behaviour^{2,11,12}. Among these coatings, HVOF TH103 showed the best microstructure as can be observed in figure 1.

Figure 1. Microstructure of HVOF TH103 coating as sprayed

HVOF TH103 coating shows excellent microstructural quality (low porosity and uniform phase distribution) and the main phases present in the powder are maintained in the coating².

3.2. Tribological behaviour of the coating

Microhardness of the coating ranges from 600 to 625 $\text{HV}_{0.2}$, confirming previous results¹¹.

Table 1 shows the wear and friction coefficients (k and μ) for the tested coating under different conditions as well as the Hertzian Pressures, P_{Hertz} , calculated dividing the applied load by the contact surface. The wear coefficients of the coated discs and pins (k_d and k_p respectively) were calculated dividing the measured worn volume by the load applied and the sliding distance.

Three different pin materials (X-750 Ni superalloy, 100Cr6 steel and Al_2O_3) were used. 100Cr6 steel is commonly used in tribological applications and Al_2O_3 is a ceramic material with potential uses in high temperature tribological applications.

Pin material	L (N)	P_{Hertz} (GPa)	V (cm/s)	Cycles	μ_{st}	k_d	k_p
						(10 ⁻⁶ mm ³ /N.m)	
(*)X-750	1	0.66	1.5	6167	0.80	N.D.	8.6
X-750	1	0.66	1.5	6006	0.67	407	10.4
X-750	5	1.14	1.5	6003	0.59	509	10.5
X-750	10	1.43	1.5	3071	0.49	400	36.7
Al_2O_3	2	1.00	1.5	6005	0.65	305	2.9
100Cr6	2	0.82	1.5	1817	0.57	339	2.1
X-750	2	0.84	1.5	1612	0.57	290	3.5
X-750	5	1.14	1.5	6003	0.59	509	10.5
X-750	10	1.43	1.5	3071	0.49	400	36.7
X-750	10	1.43	15	39875	0.32	76.2	1.0
X-750	5	1.14	15	31810	0.50	539	11.3

Table 1. Vacuum pin-on-disc test wear data of HVOF TH103 coating

(*) Test at atmospheric pressure; P_{Hertz} : hertzian pressure; μ_{st} : mean steady friction coefficient;

k_d : disc wear coefficient, k_p : pin wear coefficient; N. D.: non detectable

The friction coefficient for the X-750 material rubbing against a X-750 pin, on a pin-on-disc test, is 0.9 under atmospheric conditions, whereas for a TH103 coated disc also rubbing against an X-750 pin the friction coefficient decreases to 0.8, indicating that the coating behaves as a lubricant.

3.2.1. Influence of pressure and applied load

Figure 2 shows the load influence on the friction coefficient of HVOF TH103 coating as a function of the number of cycles employing X-750 pins. The friction coefficient at atmospheric pressure and under 1 N load is also included in order to compare the friction coefficient behaviour at atmospheric pressure and in vacuum.

Figure 2. HVOF TH103 coating friction coefficient for different loads employing X-750 pins at 1.5 cm/s linear speed.

SEM-EDS mapping of the test pins indicate that at atmospheric pressure no coating transfer has taken place to the pin¹¹, whereas under vacuum, for all three loads some coating material has been transferred to the pin forming a self lubricant transfer film on its surface as can be seen in figure 3. This could very well explain the lower friction coefficients obtained in vacuum. Other authors have indicated that oxidation of the coating may prevent film transfer at atmospheric pressure explaining also the absence of wear on the coated disc¹³, however, debris from the pin was found on the disk track at atmospheric pressure.

Figure 3. Mapping of the X-750 pin scar, test carried out at 1 N normal applied load. It shows transfer film with debris from the coating on the pin scar.

Regarding the load influence, as showed figure 2, the friction coefficient decreases as the applied load increases under vacuum. This effect, already observed for metal-MoS₂ composite coatings, is not fully understood¹⁴ but could be due to a higher amount of self-lubricant transfer from the coated disc to the pin at higher applied loads or to a higher lubricated contact surface. There is no evidence of transfer of material from the pin to the disc for the three applied loads (figure 4) and the discs suffer moderate/high wear (10^{-4} mm³/N·m) but only related to coating loss and never reaching the substrate. The pins showed moderate wear (10^{-5} mm³/N·m).

Figure 4. Mapping of the HVOF TH103 coating wear track disc after pin-on-disc test in vacuum showing no evidence of pin material on it.

3.2.2. Influence of pin materials

Figure 5 shows the friction coefficients of three different pin materials (Al_2O_3 , X-750 and 100Cr6) rubbing against coated discs.

Figure 5. Influence of the pin material on the friction coefficient of HVOF TH103 coating at 2 N load and 1.5 cm/s linear speed under vacuum.

Both X-750 and 100Cr6 pins exhibited the same friction coefficient although 100Cr6 is harder than X-750 (700 HV vs. 400 HV), probably indicating that the lubrication provided by the coating overcomes the expected higher wear from a harder material. The pin scars and the wear track discs of both pins are very similar (figures 3 and 4 respectively).

On the other hand, the Al_2O_3 pin, with a much higher hardness (1100 HV), shows a higher friction coefficient.

The three disc wear coefficients (table 1) are moderate/high ($10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$), while the pins exhibit low wear, $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. X-750 and 100Cr6 pins are protected by the lubrication provided by the coating whereas the Al_2O_3 pin has low wear due to its high hardness and therefore better wear resistance behaviour.

3.2.3. Influence of the linear speed

The influence of the linear speed employing X-750 pins at two different normal loads (5 and 10 N) is shown in figure 6.

Figure 6. Influence of the linear speed on the friction coefficient of HVOF TH103 coating at different loads under vacuum

Under 5 N, increasing the linear speed results in a reduction of the friction coefficient, but the wear coefficients of both discs and pins remain very similar (moderate/high wear for the discs, $10^{-4} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$, and moderate wear for the pins, $10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$). Under a 10 N applied load, incrementing the linear speed also causes a lower friction coefficient, which tends to decrease as a function of the number of cycles, reaching a value of 0.32 after 40,000 cycles. Moreover, the wear coefficient of both disc and pin are significantly reduced to moderate ($10^{-5} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) and low ($10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$) respectively.

A larger amount of lubricant material transferred to the pin due to the higher pressure can account for the lower coefficients of friction and wear as can be seen in figure 7 as compared to figure 3. Moreover, no pin material debris was found on the disc worn track. In addition, the higher speed will likely cause a local increase in temperature, and previous results with this type of coating have shown significant reduction of the friction coefficient at high temperatures¹¹.

Figure 7. Mapping of the X-750 pin scar from test under 10 N load at 15 cm/s linear speed. It shows complete transfer film without debris on the pin scar.

These results can be interpreted by a mechanism implying an initial transfer of lubricant material from the coating to the pin until proper efficient lubrication is obtained, explaining the reduction on the friction coefficient as a function of the cycles. Once the amount of transferred material is enough to cause good lubrication between the pin and the disc, the disc wear stops or becomes insignificant. Table 2 shows the disc worn track cross section areas for the experiments carried out under 10 N and 15 cm/s as a function of the number of cycles. Initially, the worn track cross-section grows in size while coating material is being transferred from the disc to the pin, then from 12,000 to 40,000 cycles, there is no significant difference between the disc track cross-section sizes, indicating insignificant or undetectable wear of the disc.

Number of cycles	Disc worn track area (mm ²)
3,000	1.2×10^{-2}
12,000	3.7×10^{-2}
40,000	3.0×10^{-2}

Table 2. Disc worn track cross section areas for the experiments carried out under 10 N and 15 cm/s as a function of the number of cycles.

4. Conclusions

The results of pin-on-disc testing indicate that the HVOF TH103 self lubricant quasicrystalline composite coating improves the tribological behaviour of X-750 and it is a better self lubricant in vacuum than at atmospheric pressure conditions. This is due to the generation of a transfer film over the pin scar under vacuum, whereas at atmospheric pressure no transfer of material from the coating to the pin takes place and the coating behaves as a wear resistance material rather than as a lubricant.

Increasing the normal applied load results in a reduction in the friction coefficient, probably due to a transfer of higher amounts of coating material from the disc to the pin or to a higher lubricated contact surface.

Very hard pin materials such as Al_2O_3 cause an increase in the friction coefficient of TH103.

A friction coefficient of 0.32 is attained under a 10 N applied normal load and at 15 cm/s linear speed after 40,000 cycles. Results are indicative of an initial coating transfer from the disc to the pin thereby “coating the pin” until very good lubrication is obtained. No significant disc wear takes place after transfer of a critical amount of coating is attained under these conditions.

In any of the tests carried out with the coated specimens the wear scar reached the substrate material.

Future work will be focused in understanding the transfer mechanism in a vacuum pin-on-disc test and the possible influence of the oxygen content in the starting powders in the coating tribological properties.

The best coatings after on-ground optimisation and qualification will eventually be tested in a tribometer (TriboLAB instrument) that will be integrated onto de EuTEF (European Technology Exposure Facility) at the International Space Station (ISS).

5.Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the valuable contribution from the personnel at the Metallic Materials Area of INTA.

The vacuum pin-on-disc tests had been carried out in the Aerospace and Space Materials Technology Testhouse – Austrian Research Centres (AMTT-ARC) in Seibersdorf (Austria) under MRI contract n. PRI-CT-1999-00024.

This work has being partly financed by Spanish Ministry of Science and Technology of Spain under project PNE-008/2000-C-01.

6.References

¹ Roberts, E.W., Anderson, M.J., Gould, S.G., “Protective Coatings and Thin Films”, p.135, Kluwer Academic Publishers (1997)

² Oñate, J.I., Brizuela, M., García-Luis, A., Viviente, J.L., García de Blas, F.J., Agüero, A., Longo, F., Román, A., “Development and qualification of new solid lubricant coatings. A tribology experiment at the TriboLAB onto EuTEF”. Proceedings of 8th International Symposium on Materials in a Space Environment and 5th International Conference on Protection of Materials and Structures from the LEO Space Environment, Arcachon (France), 5-9 June 2000, Ed. CNES

³ Anderson, M.J., Roberts, E.W., “An Assessment of Solid Lubricant Films for Use in High Temperature Space Applications”, ESA SP-334, 379-384, April 1993

- ⁴ DellaCorte, C., "The Evaluation of a Modified Chrome Oxide Based High Temperature Solid Lubricant Coating for Foil Gas Bearings©", Tribology Transactions, vol. 43 (2000), 2, 257-262
- ⁵ DellaCorte C., Fellenstein, J.A., "Preliminary Tuft Testing of Metallic Bristles Versus PS212, PS300 and HVOF300" NASA TM-107522, June 1998
- ⁶ Stanford, M.K., DellaCorte, C., "Water Atomization of Barium Fluoride-Calcium Fluoride for Enhanced Flow Characteristics of PS304 Feedstock Powder Blend", NASA TM-2003-212125, February 2003
- ⁷ Kang, S.S., Dubois, J.M., Philosophical Magazine B, 66, 151 (1992)
- ⁸ Dubois, J.M., Kang, S.S., Von Stebut, J., J. Mater. Sci. Lett. 10, 537 (1991)
- ⁹ Lawn, B.R., Howes, V.R., J. Mater. Sci. 16, 2745 (1981)
- ¹⁰ Sánchez, A., García de Blas, F.J., Algaba, J.M., Álvarez, J., Vallés, P., García-Poggio, M.C., Agüero, A., "Application of Quasicrystalline Materials as Thermal Barriers in Aeronautics and Future Perspectives of Use for these Materials", Materials Research Society, Symposium Proceedings Volume 553, Quasicrystals, 447-458, MRS, Warrendale, Pennsylvania.
- ¹¹ Román, A., Agüero, A., de Miguel, C., García de Blas, F.J., Longo, F., Muelas, R., Sánchez, A., "Characterisation of Tribological Quasicrystalline Composite Coatings" Proceedings of International Thermal Spray Conference 2002, 419-423, Essen (Germany).
- ¹² García de Blas, F.J., Agüero, A., Longo, F., Román, A., Sánchez, A., "High Temperature Self Lubricant Quasicrystalline Composite Coatings", poster presented at the International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, April 30, 2001.
- ¹³ Donnet, C., "Advanced Solid Lubricant Coatings for High Vacuum Environments", Surface and Coatings Technology, vol. 151-156, (1996) p. 80.
- ¹⁴ Fox, V.C., Renevier, N., Teer, D.G., Hampshire, J., Rigato, V., "The Structure of Tribologically Improved MoS₂-Metal Composite Coatings and their Industrial Applications", Surface and Coatings Technology, vol. 116-119 (1999) p. 492-497.

4.7 Resultados y discusión de trabajos no publicados

Con posterioridad a los trabajos publicados, se continuó con las líneas de investigación desarrolladas, por una parte mediante la caracterización tribológica a alta temperatura (700 °C) de las series **TH100** y **TH103**, y por otra completando el comportamiento tribológico de la serie **TH103** mediante el estudio de la influencia de la presión de contacto, de la velocidad lineal y de la temperatura.

A continuación se muestran los principales resultados obtenidos.

4.7.1 Caracterización tribológica a alta temperatura de las series de recubrimientos TH100 y TH103. Temperatura ambiente, 400°C y 700 °C

En el **apartado 4.4** se presentaron los resultados tribológicos de la serie **TH100** hasta 400 °C. En éste se muestran los resultados completados con los ensayos a temperatura ambiente, a 400 °C y a 700 °C de las series **TH100** y **TH103**.

Todos los ensayos se llevaron a cabo con una carga normal aplicada de 1 N, lo que equivale a una presión de contacto de 0,66 GPa, y con una velocidad lineal de 1,5 cm/s.

Los resultados están indicados en la tabla 4.1, donde:

- R_a , es el parámetro de rugosidad media expresado en μm
- K_d y K_p , los coeficientes de desgaste del disco y del pin, respectivamente, expresados en $\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$

Disco			Pin		Parámetros		Cond. Amb.		Resultados (K , $10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$)			
Sust.	Rec.	$R_a (\mu)$	Mat.	$R_a (\mu)$	L (N)	V (cm/s)	T (°C)	H (%)	Ciclos	μmedio	K_d	K_p
X-750	TH100	0,10	X-750	0,15	1	1,5	Amb.	49	6167	0,90	N.D.	11,5
X-750	TH100	0,10	X-750	0,02	1	1,5	400	49	5521	0,50	N.D.	9,9
X-750	TH100	0,10	X-750	0,11	1	1,5	700	54	5969	0,52	197	10
X-750	TH103	0,12	X-750	0,07	1	1,5	Amb	54	6167	0,76	N.D.	8,6
X-750	TH103	0,12	X-750	0,14	1	1,5	400	52	6000	0,46	N.D.	11,4
X-750	TH103	0,12	X-750	0,16	1	1,5	700	49	5970	0,45	N.D.	9

N.D.: No detectable

Tabla 4.1. Resultados del ensayo tribológico

En ambas series, figuras 4.1 y 4.2, aumentar la temperatura hasta 400 °C implica una acusada disminución del coeficiente de fricción. Se obtienen los mismos resultados que en el **apartado 4.4**: se forma una capa transferida parcial (figuras 4.4 y 4.7) que disminuye la fuerza de rozamiento entre el disco y el pin, capa que no se presenta a temperatura ambiente, figuras 4.3 y 4.6. Sin embargo, este comportamiento no mejora al aumentar la temperatura hasta 700 °C, no se consigue que la capa transferida cubra completamente la zona de contacto del pin, figuras 4.5 y 4.8, y, por tanto, no continúa la disminución del coeficiente de fricción. Probablemente el aumento de temperatura hasta 400 °C favorezca la formación de una capa parcial transferida, sin embargo, al aumentar

la temperatura hasta 700 °C puede aparecer la formación de algunos óxidos que dificulta el aumento de dicha capa transferida para que se convierta en una capa continua.

Figura 4.1. TH100, Ensayo POD, influencia de la temperatura

Figura 4.2. TH103, Ensayo POD, influencia de la temperatura

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin

Figura 4.3. TH100, Ensayo POD, temp. Amb., 1 N, 1,5 cm/s. Ausencia de capa transferida

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin. Presencia de elementos del recubrimiento TH100

Figura 4.4. TH100, Ensayo POD, 400 °C, 1 N, 1,5 cm/s. Presencia de capa transferida parcial

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin. Presencia de elementos del recubrimiento TH100

Figura 4.5. TH100, Ensayo POD, 700 °C, 1 N, 1,5 cm/s. Presencia de capa transferida parcial

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin

Figura 4.6. TH103, Ensayo POD, temp. Amb., 1 N, 1,5 cm/s. Ausencia de capa transferida

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin. Presencia de elementos del recubrimiento TH103

Figura 4.7. TH103, Ensayo POD, 400 °C, 1 N, 1,5 cm/s. Presencia de capa transferida parcial

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin. Presencia de elementos del recubrimiento TH103

Figura 4.8. TH103, Ensayo POD, 700 °C, 1 N, 1,5 cm/s. Presencia de capa transferida parcial

El coeficiente de fricción, a igual temperatura, de la serie **TH103** es inferior al correspondiente de la serie **TH100**, figuras 4.9 a 4.11, consecuencia lógica de añadir más

cantidad de componentes autolubricantes, lo que facilita la formación de la capa transferida (transfer film) de lubricante sólido del disco al pin.

Figura 4.9. Ensayo POD a temperatura ambiente, TH100 vs TH103

Figura 4.10. Ensayo POD a 400 °C, TH100 vs TH103

Figura 4.11. Ensayo POD a 700 °C, TH100 vs TH103

Respecto al desgaste, ambas series se comportan como un excelente recubrimiento antidesgaste. En el pin, el desgaste es bajo-moderado, mientras que en los discos es indetectable, excepto en la serie **TH100** a 700 °C, en donde la elevada temperatura podría favorecer la formación de óxidos y su posterior desprendimiento, contribuyendo a un aumento del desgaste del recubrimiento. Sería conveniente, como trabajo futuro, la realización de un estudio complementario que permitiera la confirmación de esta hipótesis.

La serie de recubrimientos **TH103** mejora los resultados tribológicos de la serie **TH100**, pero todavía se sigue comportando más como un recubrimiento antidesgaste que como un recubrimiento autolubricante.

La serie **TH103** es un excelente recubrimiento antidesgaste a cualquier temperatura, un pobre recubrimiento autolubricante a temperatura ambiente, y un prometedor recubrimiento autolubricante a 400 °C y a 700 °C.

4.7.2 Caracterización tribológica de la serie de recubrimientos TH103. Influencia de la presión de contacto, de la velocidad lineal y de la temperatura

Para completar la caracterización tribológica de la serie **TH103**, se llevaron a cabo el mismo tipo de ensayos que se realizaron en vacío, analizando la influencia de la presión de contacto, la velocidad lineal y la temperatura.

Los resultados están indicados en la tabla 4.2, donde:

- R_a , es el parámetro de rugosidad media expresado en μm
- K_d y K_p , los coeficientes de desgaste del disco y del pin, respectivamente, expresados en $\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$

Disco			Pin (Ø 6 mm)		Parámetros			Cond. Amb.		Resultados (K, 10 ⁻⁶ mm ³ /Nm)			
Sust.	Rec.	Ra (μ)	Mat.	Ra (μ)	L (N)	Phertz (GPa)	V (cm/s)	T (°C)	H.R. %	Ciclos	μmedio	Kd	Kp
X-750	TH103	0,12	X-750	0,17	1	0,66	1,5	Amb	40	6000	0,83	N.D.	21
X-750	TH103	0,15	X-750	0,10	10	1,43	1,5	Amb	25	6001	0,82	15	34
X-750	TH103	0,17	X-750	0,20	10	1,43	15	Amb	27	6001	0,52	14	11
X-750	TH103	0,16	X-750	0,04	1	0,66	1,5	400	40	6001	0,49	196	24
X-750	TH103	0,13	X-750	0,11	10	1,43	15	400	40	6000	0,41	89	8
X-750	TH103	0,12	X-750	0,17	1	0,66	1,5	700	35	6000	0,48	319	22
X-750	TH103	0,15	X-750	0,06	10	1,43	15	700	40	6003	0,42	226	5

N.D.: No detectable

Tabla 4.2. Resultados del ensayo tribológico

La influencia de la temperatura en los resultados del ensayo tribológico manteniendo constante la carga (1 N) y la velocidad (1,5 cm/s), ya ha sido analizada en el apartado anterior. Los resultados obtenidos en este apartado, como cabía esperar, son congruentes con los obtenidos en el apartado anterior, existe repetitividad de dichos resultados. Es decir, al aumentar la temperatura a 400 °C, disminuye el coeficiente de fricción. Un aumento hasta 700 °C mantiene el coeficiente obtenido a 400 °C.

A temperatura ambiente, un aumento de la carga aplicada de 1 N a 10 N, manteniendo constante la velocidad lineal de 1,5 cm/s, provoca una muy ligera disminución del coeficiente de fricción, que podría deberse a un aumento de la superficie de contacto y, por tanto, la cantidad de los lubricantes sólidos presentes en dicho contacto sea mayor, figura 4.12. Continuando con la discusión a temperatura ambiente y manteniendo la carga constante, 10 N, un incremento de la velocidad de 1,5 cm/s a 15 cm/s, provoca una acusada disminución del coeficiente de fricción. Este hecho puede deberse a que, además del efecto comentado anteriormente, el aumento de velocidad produce un aumento local de la temperatura, cuyos efectos ya han sido analizados, mejorando su comportamiento como lubricante. En la figura 4.13 se observa la ausencia de capa transferida, en la 4.14 aparece alguna pequeña zona de elementos del recubrimiento y en la figura 4.15 ya se aprecia la presencia de plata, que es el lubricante sólido a baja temperatura.

Figura 4.12. TH103, Ensayo POD a temp. Amb., influencia de la presión de contacto y de la velocidad lineal

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin

Figura 4.13. TH103, Ensayo POD, temp. Amb., 1 N, 1,5 cm/s. Ausencia de capa transferida

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin

Figura 4.14. TH103, Ensayo POD, temp. Amb., 10 N, 1,5 cm/s. Presencia de pequeñas bandas con elementos del recubrimiento

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin

Figura 4.15. TH103, Ensayo POD, temp. Amb., 10 N, 15 cm/s. Presencia de elementos del recubrimiento aunque de manera ligera

El efecto descrito de la disminución del coeficiente de fricción al aumentar la velocidad lineal de 1,5 cm/s a 15 cm/s, se repite a 400 °C y a 700 °C, figuras 4.16 y 4.21. Se puede deducir que este efecto no depende de la temperatura. El aumento de temperatura a 400 °C y a 700 °C implica la presencia de una capa transferida parcial, ya analizado anteriormente.

Figura 4.16. TH103, Ensayo POD a 400 °C, influencia de la presión de contacto y de la velocidad lineal

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin

Figura 4.17. TH103, Ensayo POD, 400 °C, 1 N, 1,5 cm/s. Presencia de capa transferida parcial

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin

Figura 4.18. TH103, Ensayo POD, 400 °C, 10 N, 15 cm/s. Presencia de capa transferida parcial

Figura 4.19. TH103, Ensayo POD a 700 °C, influencia de la presión de contacto y de la velocidad lineal

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin

Figura 4.20. TH103, Ensayo POD, 700 °C, 1 N, 1,5 cm/s. Presencia de capa transferida parcial

a) Huella en el pin. Imagen SEM

b) Mapping SEM-EDS de la huella en el pin

Figura 4.21. TH103, Ensayo POD, 700 °C, 10 N, 15 cm/s. Presencia de capa transferida parcial

Aún más, si se comparan los resultados de los ensayos “Temperatura ambiente, 10 N, 15 cm/s” con “400 °C, 1 N, 1,5 cm/s”, se observa que son muy similares, figura 4.22. Se podría considerar equivalente el efecto de un incremento de la velocidad lineal (un orden de magnitud) y el incremento de la temperatura (400 °C).

Figura 4.22. TH103, Ensayo POD, comparativa “Temperatura ambiente, 10 N, 15 cm/s” vs “400 °C, 1 N, 1,5 cm/s”

Respecto al desgaste, éste aumenta de bajo a moderado con la presión de contacto y la velocidad lineal, y de bajo a alto con la temperatura. Seguramente este efecto está asociado a la mayor formación/desprendimiento de óxidos que puede ocurrir a mayor temperatura.

4.7.3 Comparación de resultados tribológicos de la serie TH103 a presión ambiente y en vacío

En la tabla 4.3 y en las figuras 4.23 a 4.25, se comparan los resultados presentados en el apartado anterior con los mostrados en el **apartado 4.6**. Los ensayos a presión ambiente se realizaron en **INTA** y los ensayos en vacío se llevaron a cabo en **AMTT-ARC** (Austria). Como ya se indicó en el **apartado 3.2.5.8**, a la hora de comparar resultados de ensayos de “Pin On Disc” entre diferentes laboratorios, hay que ser muy cauteloso por la posible falta de reproducibilidad entre los mismos. En este caso se han controlado y monitorizado al máximo sus parámetros, para intentar asegurar idénticas condiciones de ensayo.

Parámetros			Cond. Amb.		Resultados (K, 10^{-6} mm ³ /Nm)			
L (N)	P _{hertz} (GPa)	V (cm/s)	P (mbar)	T (°C)	Ciclos	μ_{medio}	K _d	K _p
1	0,66	1,5	Amb	Amb	6000	0,83	N.D.	21
10	1,43	1,5	Amb	Amb	6001	0,82	15	34
10	1,43	15	Amb	Amb	6001	0,52	14	11
1	0,66	1,5	10 ⁻⁵	Amb	6006	0,67	407	10,4
10	1,43	1,5	10 ⁻⁵	Amb	3071	0,49	400	36,7
10	1,43	15	10 ⁻⁵	Amb	12438	0,44	303	1,0

N.D.: No detectable

Tabla 4.3. Comparación de resultados a presión ambiente y en vacío

Figura 4.23. TH103, Ensayo POD, 1 N, 1,5 cm/s, presión ambiente vs vacío

Figura 4.24. TH103, Ensayo POD, 10 N, 1,5 cm/s, presión ambiente vs vacío

Figura 4.25. TH103, Ensayo POD, 10 N, 15 cm/s, presión ambiente vs vacío

De los resultados comparados se puede inducir que a igualdad de presión de contacto y de velocidad lineal, el coeficiente de fricción es significativamente menor en vacío que a presión ambiente, probablemente debido a la dificultad/ausencia de formación de óxidos en vacío y, por tanto, por la mayor facilidad de formación de la capa transferida del disco al pin. Sin embargo, los coeficientes de desgaste del disco son bastante superiores en vacío que a presión ambiente. Este fenómeno puede estar asociado a un gran desgaste inicial en el disco, cuyo material eliminado se deposita sobre el pin formando la capa transferida, contribuyendo así a la disminución del coeficiente de fricción.

5 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO

5.1 Conclusiones

Los resultados presentados en esta tesis han permitido obtener las siguientes conclusiones.

5.1.1 Serie de recubrimientos TH100

5.1.1.1 Conclusiones a partir de los estudios microestructurales

- La serie de recubrimientos **TH100** ha sido depositada mediante APS (Air Plasma Spraying), LPPS (Low Pressure Plasma Spraying) y HVOF.
- La capa depositada mediante APS **TH100** presenta una alta porosidad, heterogeneidad en la distribución de los componentes y baja dureza.
- El recubrimiento generado mediante LPPS no tiene una distribución homogénea de fases y muestra más porosidad que el depositado mediante HVOF.
- Los recubrimientos generados mediante HVOF presentan una excelente calidad microestructural (baja porosidad, distribución uniforme de fases).
- La fase principal, AlCoFeCr QC (Cristome BT1), se mantiene en la capa depositada.
- El resultado de dureza ($635 \text{ HV}_{0.2}$) de **TH100-HVOF** es mayor que los de otros posibles candidatos para este tipo de aplicaciones, como la serie NASA **PS212-APS** (30-40 HRC ~ 300-400 HV).

5.1.1.2 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a temperatura ambiente

- El coeficiente de fricción obtenido en los ensayos a temperatura ambiente, 0,8-0,9, es muy alto. En estos ensayos el material del pin (X-750) se transfirió al recubrimiento, permaneciendo adherido al mismo, terminando el ensayo rozando X-750 con X-750, dando lugar a coeficientes de fricción elevados, propios del par X-750/X-750.
- No se produce una capa transferida “transfer film” del recubrimiento del disco al pin.
- El desgaste es bajo en el pin e indetectable en el disco.

5.1.1.3 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a 400 °C

- El coeficiente de fricción de la serie HVOF **TH100** es mucho menor a 400 °C que a temperatura ambiente.
- Al igual que sucede a temperatura ambiente, no hay evidencia de desgaste del recubrimiento medido mediante perfilometría.
- Sobre el pin se observa la presencia de una capa transferida parcial.

5.1.1.4 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a 700 °C

- El coeficiente de fricción de la serie HVOF **TH100** es similar a 700 °C que a 400 °C.
- El recubrimiento presenta un desgaste moderado, no así el pin, cuyo desgaste es bajo.
- Al igual que a 400 °C, sobre el pin se observa la presencia de una capa transferida parcial.
- *La serie **TH100** es por lo tanto un excelente recubrimiento antidesgaste, sobre todo a temperatura ambiente y 400 °C. Sin embargo, **TH100** es un mediocre recubrimiento autolubricante a temperatura ambiente, aunque bastante mejor a 400 °C y 700 °C.*

5.1.2 Serie de recubrimientos TH200

- Después de realizar varias series de recubrimientos, no se consigue obtener una capa compacta, presenta mucha porosidad y poca cohesión.

5.1.3 Serie de recubrimientos TH400

- Al igual que con la serie anterior, no se consigue obtener una capa con la suficiente calidad microestructural como para que sea ensayada tribológicamente. Los recubrimientos fueron generados mediante APS (Air Plasma Spraying) y HVOF (High Velocity Oxy-Fuel), obteniéndose un reparto muy heterogéneo de los componentes, una alta porosidad, mala adherencia (APS) y grietas transversales con separación de la entrecara (HVOF).

5.1.4 Serie de recubrimientos TH600

- Este recubrimiento fue proyectado térmicamente mediante HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) y mediante LPPS (Low Pressure Plasma Spray). Por ninguno de los dos procesos se consigue mantener el componente WS₂ en el recubrimiento proyectado,

y cuando se modifican los parámetros de proyección para conseguirlo, se obtiene una elevada porosidad y una gran heterogeneidad entre los componentes.

5.1.5 Serie de recubrimientos TH103

5.1.5.1 Conclusiones a partir de los estudios microestructurales

- La serie **TH103** ha sido depositada mediante LPPS y HVOF.
- El recubrimiento generado mediante LPPS no tiene una distribución homogénea de fases y muestra más porosidad que el depositado mediante HVOF.
- Las capas generadas mediante HVOF presentan una distribución uniforme de fases, una estructura de partículas más fina y baja porosidad.
- La fase principal, AlCoFeCr QC (Cristome BT1), se mantiene en la capa depositada.
- Los resultados de dureza (600-625 HV_{0,2}, of **TH103**-HVOF) son mayores que los de otros posibles candidatos para este tipo de aplicaciones, como la serie NASA **PS212**-APS (30-40 HRC ~ 300-400 HV).

5.1.5.2 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a temperatura ambiente

- Los resultados tribológicos a temperatura ambiente de la serie **TH103** (coeficiente de fricción, 0,75-0,8, coeficiente de desgaste del pin, $8-9 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{m N}$, e indetectable para el disco) son mejores que los de la serie **TH100**.
- No se produce una capa transferida “transfer film” del recubrimiento del disco al pin.

5.1.5.3 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a 400 °C

- El coeficiente de fricción de la serie HVOF **TH103** es mucho menor a 400 °C que a temperatura ambiente.
- Al igual que sucede a temperatura ambiente, no hay evidencia de desgaste del recubrimiento cuando se mide mediante perfilometría.
- Sobre el pin se observa la presencia de una capa transferida parcial.

5.1.5.4 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos a 700 °C

- El coeficiente de fricción de la serie HVOF **TH103** es similar a 700 °C que a 400 °C.

- El recubrimiento no presenta ningún desgaste medible mediante perfilometría.
- Al igual que a 400 °C, sobre el pin se observa la presencia de una capa transferida parcial.
- *La serie **TH103** es por lo tanto un excelente recubrimiento antidesgaste, a cualquier temperatura. Sin embargo, **TH103** es un pobre recubrimiento autolubrificante a temperatura ambiente, aunque bastante mejor a 400 °C y 700 °C.*
- *La serie **TH103** se comporta tribológicamente mejor, en las condiciones ensayadas, que la serie **TH100**.*

5.1.5.5 Conclusiones a partir de los estudios sobre la influencia del material del pin, de la carga aplicada y de la velocidad lineal

- En el pin de Al₂O₃, el de mayor dureza (1100 HV), no hubo evidencias de desgaste. Los otros dos pines, 440C (760 HV) y X-750 (400 HV) presentaron un pequeño desgaste, ligeramente mayor en el más blando. En cualquier caso, los resultados obtenidos son prácticamente los mismos. Cuanto mayor es la dureza del material del pin, parece que menor es su desgaste, aunque las diferencias no son significativas.
- En relación con el coeficiente de fricción y con la influencia del material del pin, en todos los casos es bastante elevado dicho coeficiente y bastante similar. No existen diferencias suficientes en los resultados como para obtener conclusiones determinantes.
- La serie **TH103** es muy resistente al desgaste, incluso cuando se emplean pines muy duros (Al₂O₃). Mediante perfilometría no se detecta desgaste en el disco en ninguno de los casos.
- Aumentar la carga aplicada de 1 N a 10 N, a cualquier temperatura, implica una disminución moderada del coeficiente de fricción, probablemente sea debido a una mayor transferencia de material del recubrimiento del disco al pin, o a una mayor superficie de contacto con presencia de lubricantes sólidos.
- Aumentar la velocidad lineal de 1,5 cm/s a 15 cm/s supone una acusada disminución del coeficiente de fricción a temperatura ambiente, y una ligera disminución a 400 °C y a 700 °C, debido seguramente a un moderado aumento local de la temperatura.
- Tiene el mismo efecto sobre el coeficiente de fricción aumentar la temperatura a 400 °C, que aumentar la carga aplicada de 1 N a 10 N simultáneamente con aumentar la velocidad lineal de 1,5 cm/s a 15 cm/s.

5.1.5.6 Conclusiones a partir de los estudios tribológicos en vacío

- Los resultados de los ensayos de P.O.D. (Pin On Disc) indican que la serie HVOF **TH103** mejora el comportamiento tribológico del material X-750, y que sus características como autolubricante son mejores en vacío que en condiciones de presión ambiente. Esto es debido a la generación, en vacío, de una capa transferida sobre el pin, que no se presenta a presión atmosférica, comportándose más como un material antidesgaste que autolubricante. Como algunos autores señalan, la posible oxidación presente en condiciones ambientales puede dificultar la creación de la capa transferida.
- Al igual que ocurría en condiciones ambientales, aumentar la carga aplicada, implica una disminución moderada del coeficiente de fricción, probablemente sea debido a una mayor transferencia de material del recubrimiento del disco al pin, o a una mayor superficie de contacto con presencia de lubricantes sólidos.
- Del mismo modo, aumentar la velocidad lineal supone una disminución del coeficiente de fricción, debido probablemente a un moderado aumento local de la temperatura.
- Respecto a la influencia de material del pin en vacío, como ocurría en condiciones ambientales, y con los parámetros de ensayo elegidos, el coeficiente de fricción es muy similar en todos los casos, por lo que no se pueden inducir conclusiones representativas.
- Los coeficientes de desgaste de los discos, obtenidos en los ensayos llevados a cabo en vacío, son bastante superiores a los obtenidos en condiciones ambientales, sin embargo, como ya se ha indicado, el coeficiente de fricción es significativamente menor. El desgaste generado a los 3.000 ciclos se mantiene sensiblemente constante hasta los 40.000. Estos resultados pueden indicar la existencia de un elevado desgaste inicial del disco, cuyo material eliminado se transfiere al pin, generando una capa de lubricante sólido que contribuye a que el coeficiente de fricción sea bajo (0,32, con 10 N y 15 cm/s) y el desgaste prácticamente no varíe a partir de ese momento.

5.1.6 Conclusiones más relevantes

- La serie **TH103** es por lo tanto un excelente recubrimiento antidesgaste en todas las condiciones ensayadas. Sin embargo, dicha serie **TH103** es un pobre recubrimiento autolubricante a temperatura ambiente, aunque bastante mejor tanto a 400 °C como a 700 °C y como en vacío.
- La serie **TH103**, en las condiciones ensayadas, se comporta tribológicamente mejor que la serie **TH100**.
- En ninguno de los ensayos realizados con las series **TH100** y **TH103**, la huella de desgaste alcanzó el sustrato del disco, incluso en los que más desgaste sufrieron.

- Un aumento de la temperatura, hasta 400 °C, mejora el comportamiento autolubricante de los recubrimientos **TH100** y **TH103**. Sin embargo, aumentar la temperatura hasta 700 °C, mantiene las características autolubricantes, no las mejora.
- Un incremento de la presión de contacto mejora ligeramente las características autolubricantes de los recubrimientos **TH100** y **TH103**.
- Un aumento de la velocidad lineal mejora considerablemente el carácter autolubricantes de los recubrimientos **TH100** y **TH103**.
- Las condiciones de vacío mejoran el comportamiento autolubricante del recubrimiento **TH103**.
- Aumentar el contenido en lubricantes sólidos, mejora las características tribológicas de los recubrimientos. En cualquier caso, la cantidad de lubricante sólido existente en los recubrimientos, tanto **TH103** como **TH100**, es insuficiente para conseguir un adecuado comportamiento autolubricante.
- Las cantidades seleccionadas de lubricante sólido han sido elegidas a partir de los componentes del recubrimiento **PS212**, expresando su contenido en porcentaje en peso. En el contacto tribológico de dos materiales, lo más importante sería cuánto lubricante sólido puede entrar en contacto entre ambos materiales, es decir, cuánto lubricante existe por unidad de superficie (realmente, por unidad de volumen).

Si se consideran los porcentajes en volumen de los componentes autolubricantes y se comparan con los porcentajes en peso, se obtiene:

Serie de recubrimientos **PS212**:

- Peso: 15 % Ag + 15 % (BaF₂-CaF₂)
- Volumen: 8,9 % Ag + 22,3 % (BaF₂-CaF₂)

Serie de recubrimientos **TH100**:

- Peso: 10 % Ag + 10 % (BaF₂-CaF₂)
- Volumen: 3,9 % Ag + 9,7 % (BaF₂-CaF₂)

Serie de recubrimientos **TH103**

- Peso: 15 % Ag + 15 % (BaF₂-CaF₂)
- Volumen: 6,1 % Ag + 15,2 % (BaF₂-CaF₂)

Teniendo en cuenta el porcentaje en volumen, en las series **TH100** y **TH103** se ha empleado menos cantidad de lubricante sólido que en el recubrimiento de referencia **PS212**.

5.2 Trabajo futuro

Los resultados del trabajo presentado en esta tesis han proporcionado nuevo conocimiento respecto al comportamiento tribológico de recubrimientos autolubricantes cuasicristalinos tipo composite depositados por proyección térmica. Sin embargo, dichos resultados, aunque son muy prometedores, no han puesto de manifiesto el adecuado comportamiento autolubricante que se pretendía y, además, como ocurre en cualquier trabajo de investigación, durante el desarrollo del mismo siempre aparecen nuevas dudas por resolver. A continuación se plantean líneas de trabajo futuro que complementarían los resultados obtenidos y podrían encaminar hacia la mejora del comportamiento autolubricante de los recubrimientos desarrollados en esta tesis.

Teniendo en cuenta el mejor comportamiento como antidesgaste que como autolubricante:

- Aumento de los componentes lubricantes sólidos de la serie **TH103**, considerando su porcentaje en volumen.
- Continuación con las líneas descartadas (**TH200**, **TH400** y **TH600**) y planteamiento de otras nuevas que avancen en ese sentido.

Considerando que lo más importante es la cantidad de lubricante que entra en contacto entre los dos elementos (disco-pin), aumentar el contenido superficial de autolubricante mediante el empleo de capas graduadas o de multicapas, de tal modo que en la capa exterior haya mayor cantidad de lubricante sólido.

Si lo que se pretende es conseguir una capa transferida, “transfer film”, del recubrimiento hacia el pin, ¿por qué no emplear configuraciones de ensayo tribológico que permita recubrir la contraprobeta (“nuevo pin”)? Esta sería una nueva línea a desarrollar.

Para acercarse más a las posibles aplicaciones planteadas, y, de este modo, aumentar la madurez tecnológica del desarrollo (TRL), se podría plantear la realización del siguiente tipo de ensayos:

- Con movimiento alternativo (reciprocating test).
- Con configuración tipo cojinete.

Teniendo en cuenta la posible influencia de los fenómenos de oxidación en el comportamiento tribológico de los recubrimientos desarrollados, sería conveniente la realización de estudios de formación de óxidos, tanto en los discos como en los pines, que ayudaran en la comprensión de dicho comportamiento y, de este modo, permitieran su posible mejora.

Por último, también sería necesaria la realización de un estudio que determine el tipo de desgaste presentado por el disco y el pin, para, una vez conocido dicho mecanismo, poder modificar las series de recubrimientos desarrolladas mejorando su comportamiento tribológico.