



IMPACTO DE LA ADICIÓN DE Al_2O_3 SOBRE LA ESTABILIDAD DE LOS REGÍMENES DE LUBRICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE BASE NÍQUEL DEPOSITADOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA (OF) Y REFUNDIDOS POR LLAMA

D.L. CANO¹, K.A. HABIB¹, EMILIO RAYÓN²

¹Universidad Jaume I

Departamento de Ingeniería de sistemas Industriales y Diseño
Av. Vicent Sos Baynat, s/n 12071, Castellón de la Plana, Castellón, España

²Universitat Politècnica de Valencia

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM)
Camino de Vera, s/n 46022, Valencia, Valencia, España

(Recibido 9 de agosto de 2023, para publicación 26 de septiembre de 2023)

Resumen - Este trabajo tiene como objeto estudiar la influencia de las adiciones del 10% de Al_2O_3 micrométrica en recubrimientos de NiCrBSi (10.1% y 15.25% Cr) y NiCrBSi/WC (60/40%, 15.25% Cr) depositados mediante proyección térmica (OF) y refundidos por llama oxiacetilénica, sobre las propiedades mecánicas, comportamiento tribológico y su efecto sobre los regímenes de lubricación que conforman la curva de Stribeck utilizando el sistema pin-on-disc. Se ha establecido un modelo matemático del tipo exponencial que define los regímenes de lubricación de la curva de Stribeck debido a su alto ajuste de correlación entre el coeficiente de rozamiento y el parámetro Schipper (Z). Las adiciones de Al_2O_3 a los recubrimientos de NiCrBSi presentan mayor estabilidad en la capa de lubricación a elevadas presiones aparentes evitando los contactos entre las asperezas del par rozante mientras que en los recubrimientos de NiCrBSi/WC, 60/40% con un 15.25% Cr y 10% de Al_2O_3 mejora su comportamiento tribológico en todo el rango de presiones y velocidades utilizadas. Esto puede ser por el endurecimiento de la superficie debido a las tensiones locales provocadas por la distribución de las partículas de Al_2O_3 sobre la matriz blanda de Ni-Cr y la formación de precipitados duros de menor tamaño (carburos y boruros) que favorece el desarrollo de una capa de lubricación capaz de aislar las dos superficies del par rozante.

Palabras clave – NiCrBSi, Al_2O_3 micrométrica, proyección térmica, refusión, curva de Stribeck.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos autofundentes base níquel, son actualmente muy utilizados en la industria por sus buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste abrasivo, alta resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas como ambientales y su buena resistencia a la oxidación [1]. Estas aleaciones (NiCrBSi), son altamente empleados en componentes de maquinaria cuyas superficies están sometidas a unas condiciones de trabajo severas, como pueden ser: turbinas, intercambiadores de calor, calderas de carbón, émbolos, anillos de pistón, placas de desgaste, ejes de bombas, máquinas agrícolas, etc. [2].

En los últimos años se han utilizado diversas técnicas de deposición de este tipo de recubrimientos tales como son, la proyección térmica por llama (OF), alta velocidad (HVOF), plasma (PS), etc. Los inconvenientes de estos procesos de proyección, dependiendo de cada técnica utilizada, se pueden obtener recubrimientos con una baja o moderada adherencia entre el sustrato y el recubrimiento, porosidad, partículas no fundidas o semifundidas, baja cohesión entre los splats (partículas depositadas) y la formación de capas intermedias de óxidos que pueden perjudicar las propiedades de los recubrimientos [3,4]. Existen otras técnicas de deposición que mejoran considerablemente la calidad de los depósitos con respecto a otras técnicas (OF, HVOF y PS), como es el láser Cladding [5].

Para mejorar la calidad de estos recubrimientos tras los procesos de proyección térmica, se realizan diversos procesos de postratamiento térmico, la más utilizada es la fusión por llama oxiacetilénica. La refusión tras los procesos de proyección térmica tiene como objetivo obtener un recubrimiento final de mayor calidad, es decir, mayor adherencia entre el sustrato y el recubrimiento mediante un mecanismo metalúr-

gico, reducir la porosidad por lo tanto aumenta su densidad, refundir las partículas no fundidas, aumentar la cohesión entre los splats y aumentar la homogeneización de las fases formadas [6]. Existen diversos métodos de refusión que se utilizan actualmente en la industria como pueden ser el refundido por resistencia eléctrica, por láser, mediante horno, etc. La calidad resultante de cada recubrimiento dependerá de cada una de las técnicas de refusión utilizada que es función de cada aplicación [7]. Las propiedades mecánicas, resistencia al desgaste en medios abrasivos y resistencia a la corrosión ambiental como a altas temperaturas de los recubrimientos comerciales actuales a base níquel se han mejorado mediante adicciones de cargas cerámicas a escala nano y micro como pueden ser: Al_2O_3 , WC, TC, Cr_2C_3 , SiC, Zr, etc. [8-11].

La curva de Stribeck es una herramienta fundamental en el análisis del comportamiento tribológico en medios lubricados que se utiliza ampliamente para describir los diferentes regímenes de lubricación, zona I lubricación límite (BL), zona II lubricación mixta (ML) y zona III lubricación hidrodinámica (HL) [6]. Teniendo en cuenta que los regímenes de lubricación de las uniones cinemáticas de los componentes de maquinaria trabajan normalmente en medios lubricados y en regímenes de lubricación límite y mixta, es decir, que existe contacto parcial entre las asperezas de las dos superficies según el número de lubricación de Schipper ($Z = \frac{\eta \cdot v}{P_a \cdot R_a}$) [12].

La curva de Stribeck está definido por la correlación que existe entre el coeficiente de rozamiento resultante entre la interacción de las dos superficies en movimiento relativo entre sí, la viscosidad dinámica del aceite lubricante (Kg/ms), velocidad de deslizamiento (m/s), presión aparente (Kg/m^2) y la rugosidad superficial media inicial del par rozante (m). En trabajos recientes, se ha modificado el número de lubricación de Schipper (Z) introduciendo la rugosidad final en vez de la rugosidad inicial media [13, 14]. Los estudios anteriores consultados en la bibliografía sobre estos tipos de recubrimientos de NiCrBSi, en general están centradas sobre la microestructura, propiedades mecánicas, desgaste en medios abrasivos y resistencia a la corrosión, sin tener en cuenta la interacción entre los recubrimientos y el aceite lubricante de las uniones cinemáticas.

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la influencia de las adiciones de la Al_2O_3 a escala micrométrica sobre la estabilidad de la capa de lubricación y como afecta sobre la microestructura, propiedades mecánicas y regímenes de lubricación que conforma la curva de Stribeck.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se ha utilizado como sustrato un pin cilíndrico de acero inoxidable austenítico AISI 304 con unas dimensiones de 18 mm de longitud y 8 mm de diámetro según la norma ASTM G99 y con la siguiente composición química (wt%): 0.07 C, 1 Si, 17 ÷ 19.5 Cr, 8 ÷ 10.6 Ni, 2 Mn, 0.045 P y finalmente 0.016 S. Se han empleado polvos comerciales de la marca Castolin Eutectic que se depositaron en uno de los extremos del pin. Los recubrimientos comerciales utilizados son: NiCrBSi, 10.1% Cr Eutalloy PE 3307, con un tamaño de partículas de $125 \div 45 \mu\text{m}$, 4.3 gr/Cm^3 de densidad y una dureza de los polvos $330 \text{ HV}_{30\text{gf}}$, NiCrBSi, 15.25% Cr Eutalloy PE 3309, con un tamaño de partículas de $125 \div 45 \mu\text{m}$, 4.3 gr/Cm^3 de densidad y $714 \text{ HV}_{30\text{gf}}$ y NiCrBSi/WC 60/40% con un contenido en Cr del 15.25% Eutalloy PE 1238, con un tamaño de partículas de $125 \div 38 \mu\text{m}$, 4.7 gr/Cm^3 de densidad y $765 \text{ HV}_{30\text{gf}}$. En la Tabla 1, se muestran la composición química de los polvos comerciales.

Tabla 1. Composición química de los polvos de NiCrBSi.

Polvos	C	Si	B	Cr	Fe	Ni	WC
PE 3307	0.4	3.1	1.6	10.1	2.8	81.94	**
PE 3309	0.4	3.1	1.6	15.2	2.8	76.04	**
PE 1238	0.75	4.18	3.14	15.2	3.88	32.95	40

Los recubrimientos utilizados en este trabajo se han identificado con las siguientes nomenclaturas:

- R1-NiCrBSi (10.1% Cr).
- R2-NiCrBSi (15,25% Cr).
- R3-NiCrBSi/WC, 60/40% (15.25% Cr).
- R1'-NiCrBSi (10.1% Cr) + 10% Al₂O₃.
- R2'-NiCrBSi (15.25% Cr) + 10% Al₂O₃.
- R3'-NiCrBSi/WC 60/40% (15.25% Cr) + 10% Al₂O₃.

En los ensayos tribológicos se ha seleccionado un disco de 5 mm de espesor y 100 mm de diámetro de acero F-5220 templado en aceite y revenido con una composición química (wt%): 0.97 C, 0.25 Si, 0.6 Cr, 1.1 Mn, 0.035 P, 0.035 S, 0.6 W y 0.1 V, con una dureza de 930 HV200gf y Ra de 0.8 μm .

Se ha utilizado cargas cerámicas micrométrica de Al₂O₃ de la marca PLAXAIR (ALO-101), con un tamaño medio de partículas de 45 μm , una densidad 3.95 gr/cm³ y una dureza Vickers de 1500 \div 1650 Kgf/mm², Fig. 1.

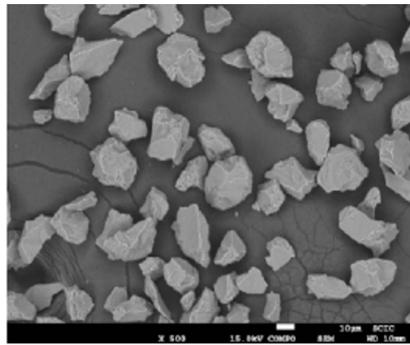


Fig. 1. Micrografía SEM de la morfología de las partículas de Al₂O₃ micrométrica.

2.2. Proyección térmica y refusión

Se depositaron polvos comerciales autofundentes de NiCrBSi y modificados con el 10% de Al₂O₃ micrométrica sobre el extremo de un pin de acero inoxidable austenítico AISI 304 a través de un soplete de proyección de llama oxiacetilénica CDS-8000 (Castolin Eutectic). Los parámetros del proceso de proyección térmica por OF se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de proyección térmica (OF).

Velocidad pistola (mm/s)	67.5
Nº de pasadas de proyección en sección transversal	5
Distancia de proyección (mm)	120
Presión del acetileno (bar)	0.7
Presión del oxígeno (bar)	4
Presión del aire (bar)	2.5
Tipo de llama	Neutra

Antes del proceso de deposición, las superficies de los pins han sido limpiadas y preparadas mediante un proceso de granallado utilizando partículas de corindón del 99.6% de pureza, un tamaño de grano de malla 36, distancia vertical de 0.2 m y presión de aire inferior a 6 kg/cm² durante 1 min con un ángulo de incidencia de aproximadamente 45° obteniendo una rugosidad superficial media de 5.1 \pm 0.5 μm y una profundidad de rugosidad media (definida como la vertical distancia entre el pico más alto y el valle más profundo) de 28.3 \pm 2.4 μm .

Tras el proceso de proyección térmica por OF, los recubrimientos depositados se han sometido a un postratamiento térmico de refusión utilizando un soplete de llama oxiacetilénica (CASTOFUSE de Castolin Eutectic) con una velocidad de escaneo de aproximadamente 150 mm/min, temperatura de trabajo entre $927 \div 1127^\circ\text{C}$ y una distancia constante de 30 mm de la antorcha. El soplete de oxiacetileno se mantuvo sobre el revestimiento hasta que se alcanzó la temperatura de fusión (rojo brillante) y se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente (22°C). Después de la refundición, se ha realizado un proceso de desbaste y pulido hasta alcanzar un espesor del recubrimiento de aproximadamente 1.5 mm.

2.3. Caracterización de los recubrimientos

El estudio de la microestructura en la sección transversal tras los procesos de preparación metalográfica se ha analizado utilizando técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) mediante el equipo JEOL 7001F EDX-WDX Oxford.

Se ha trazado un perfil de durezas Vickers (HV/200/15) en la sección transversal del recubrimiento hasta llegar al sustrato con un microdurómetro Micromet 1 de la marca Buehler obteniendo como resultado un valor medio del perfil de durezas del recubrimiento con una desviación del 5%.

Los ensayos tribológicos en medios lubricados se han realizado en un banco tribológico (Plint & Parters TE79/P) usando el sistema pin-on-disc. Se ha empleado un aceite lubricante Cut-Max 110 Houghton Ibérica S.A suministrándose directamente en la zona de contacto hasta alcanzar 10 ml del aceite lubricante. El aceite lubricante tiene una viscosidad cinemática a 40°C de 100 ± 0.1 cSt y una densidad a 25°C de 0.880 g/cm³. Los parámetros seleccionados en los ensayos tribológicos se recogen en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros ensayos tribológicos (Curva de Stribeck).

Parámetros	Valor
Carga (N)	3, 6, 9, 15 y 20
Radio deslizamiento (mm)	35
Velocidad deslizamiento (m/s)	0.04, 0.07, 0.11, 0.14, 0.18 y 0.21
Tiempo deslizamiento (s)	660
Distancia recorrida (m)	600
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	18
Humedad relativa (%)	64

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización de la microestructura

En la Fig. 2, se muestran las micrografías SEM de la sección transversal de los recubrimientos comerciales de NiCrBSi y con adiciones del 10% de Al₂O₃ depositados mediante proyección térmica OF y refundidos por llama oxiacetilénica sobre un sustrato AISI 304. En el proceso de proyección térmica, las partículas metálicas son aceleradas mediante aire comprimido, oxígeno y los gases del acetileno a altas temperaturas, de aproximadamente 3200°C , impactando estas gotas fundidas o semifundidas/no fundidas sobre la superficie del sustrato, las gotas fundidas se esparcen y solidifican para formar salpicaduras (Splats) mientras que las gotitas semifundidas /no fundidas se enfriaron rápidamente y se incrustaron en el recubrimiento [15]. Existen otros defectos ocasionados tras los procesos de proyección térmica como la porosidad, inclusiones de óxidos, la baja adherencia entre el recubrimiento-sustrato y la baja cohesión entre los splats. La mayor parte de estos defectos se eliminan o se reducen en función de las técnicas de refusión utilizadas [7]. En general, todos los recubrimientos presentan una homogeneidad bastante buena, ya que no se aprecian los límites de los splats que estos desaparecieron a consecuencia del proceso de refusión, además no se observan ningún tipo de agrietamiento o delaminación, presentan una buena adhesión metalúrgica y continuidad de la interfase entre los recubrimientos y el sustrato, por lo tanto podemos decir que los parámetros utilizados en los procesos de proyección térmica en estos tipos de recubrimientos son los correctos.

La porosidad de los recubrimientos se ha cuantificado usando el software Image-J. El recubrimiento R1 presenta una porosidad del 2.3% (Fig. 2a), R2 del 0.85%, (Fig. 2b) y R3 del 1.7% (Fig. 2c), mientras en los recubrimientos con adiciones del 10% de Al_2O_3 , se puede observar la buena distribución de las cargas cerámicas sobre la matriz blanda de Ni-Cr obteniendo una porosidad en R1' del 2.11% (Fig. 2a¹), R2' del 1.038% (Fig. 2b¹) y R3' del 1.85% (Fig. 2c¹).

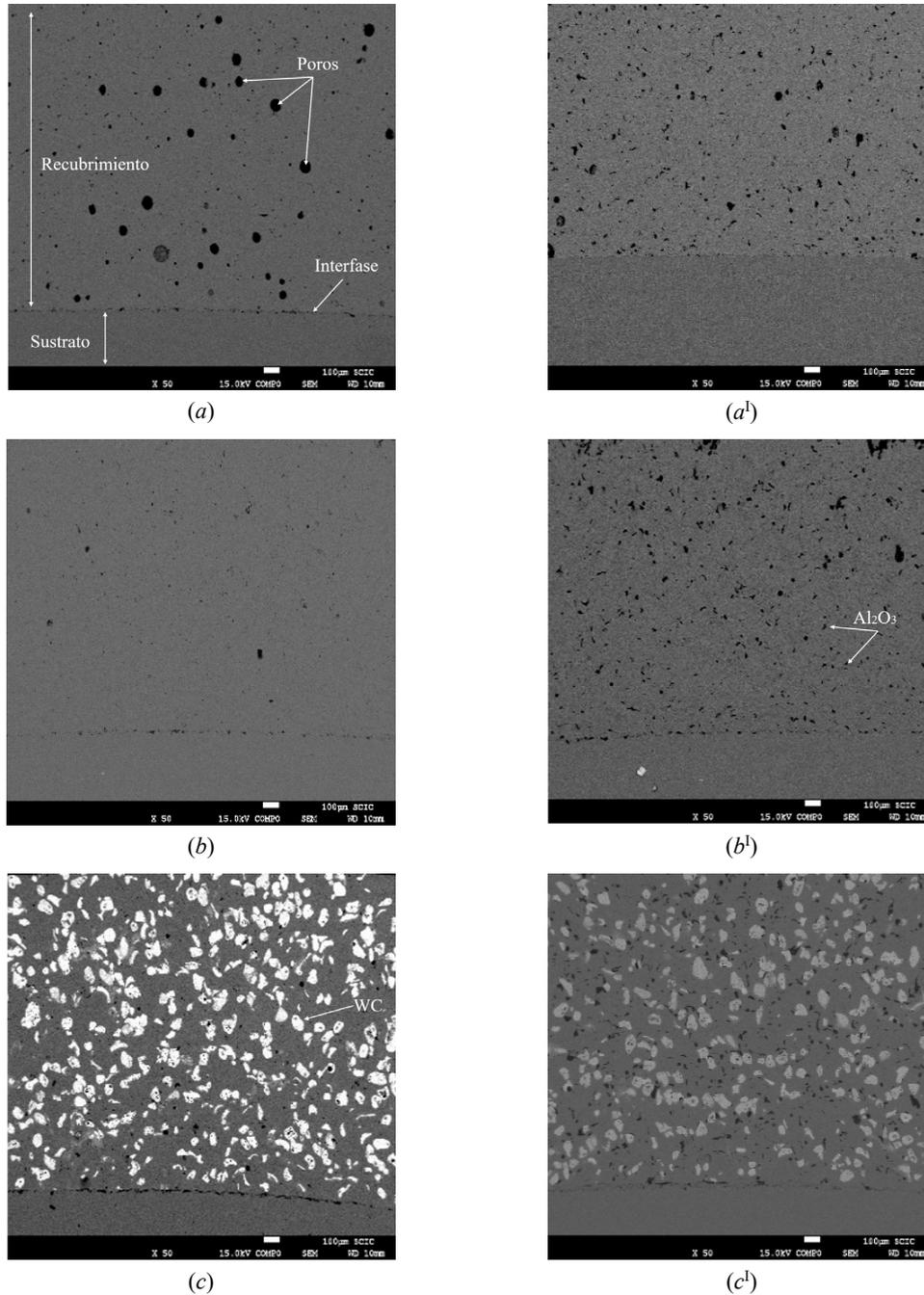


Fig. 2. Micrografías SEM de la sección transversal de los recubrimientos: a) R1, a¹) R1', b) R2, b¹) R2', c) R3 y c¹) R3'.

La Al_2O_3 tiene el siguiente comportamiento sobre los recubrimientos comerciales de NiCrBSi como se muestran en la Fig. 3 [8]:

- Fortalecer la matriz blanda de Ni-Cr de los recubrimientos R1-NiCrBSi (10.1% Cr), R2-NiCrBSi (15.25% Cr) y R3-NiCrBSi/WC 60/40% (15.25% Cr).

- La Al_2O_3 son partículas cerámicas con un alto punto de fusión (2072°C), que actúa como nucleante y disipador de calor aumentando el grado de subenfriamiento donde el gradiente de temperatura (G) es muy bajo y la velocidad de solidificación (v) es relativamente alta, teniendo una baja relación G/v . Tras el proceso de refusión, la Al_2O_3 disipa parte de la energía de los elementos con mayor actividad térmica, es decir, con menor punto de fusión, aumentando así el grado de subenfriamiento en el recubrimiento limitando el crecimiento de los precipitados duros. La distribución, tamaño y morfología de los precipitados duros dependerán de la composición química de cada recubrimiento, Fig. 3a y b.
- La morfología irregular que presentan las partículas de Al_2O_3 favorece la concentración de tensiones en las zonas locales alrededor de los vértices aumentando la dureza de la matriz blanda de N-Cr, Fig. 3c.

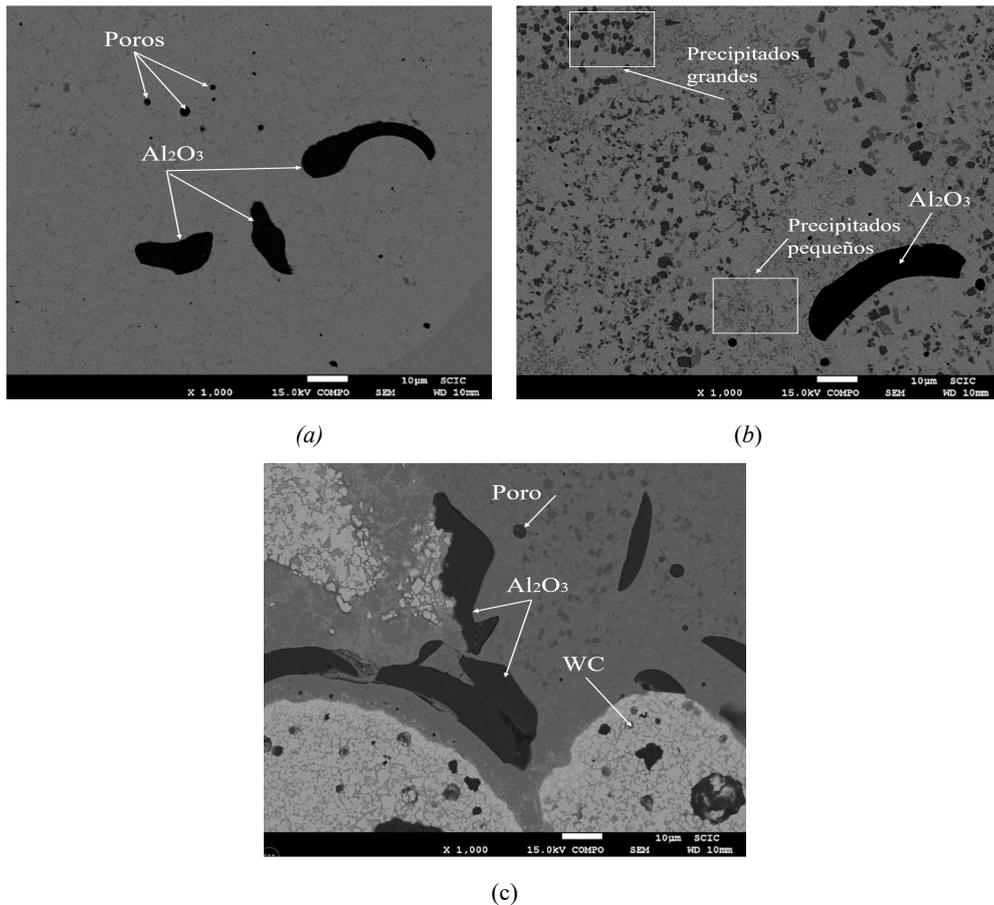


Fig. 3. Micrografías SEM: a) Recubrimiento R1', b) recubrimiento R2' y c) recubrimiento R3'.

En la Fig. 4 se muestra el análisis de SEM-EDX del recubrimiento R2 NiCrBSi, 15%Cr donde se han identificado los diferentes tipos de precipitados duros formados, morfología y tamaño dispersos sobre la matriz blanda de Ni-Cr, dependiendo de la composición química de cada recubrimiento pueden formar los siguientes precipitados duros: carburos (Cr_3C_2 , Cr_7C_3 y Cr_{23}C_6), o boruros (CrB , Cr_2B , Cr_3B_4 y Ni_3B) así como otras fases ($\text{B}_2\text{Fe}_{15}\text{Si}_3$, $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$, etc.) [15-17].

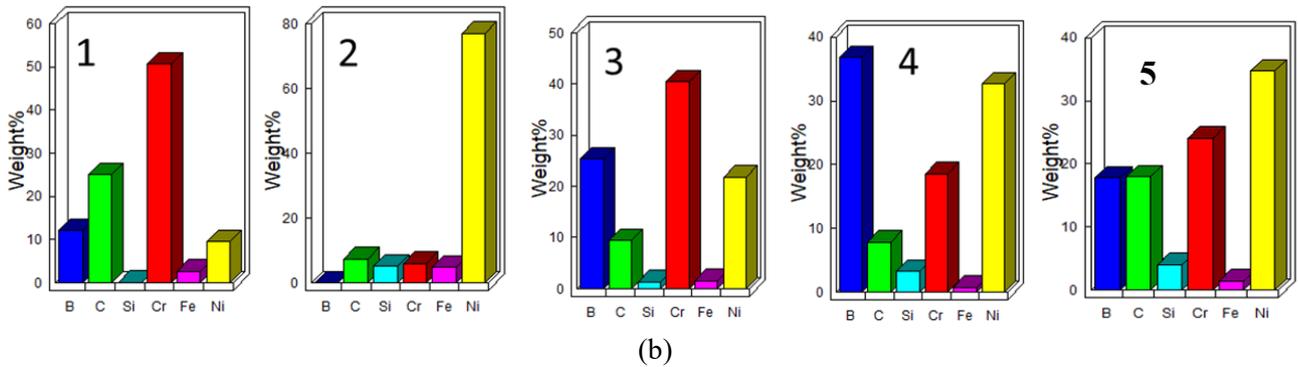
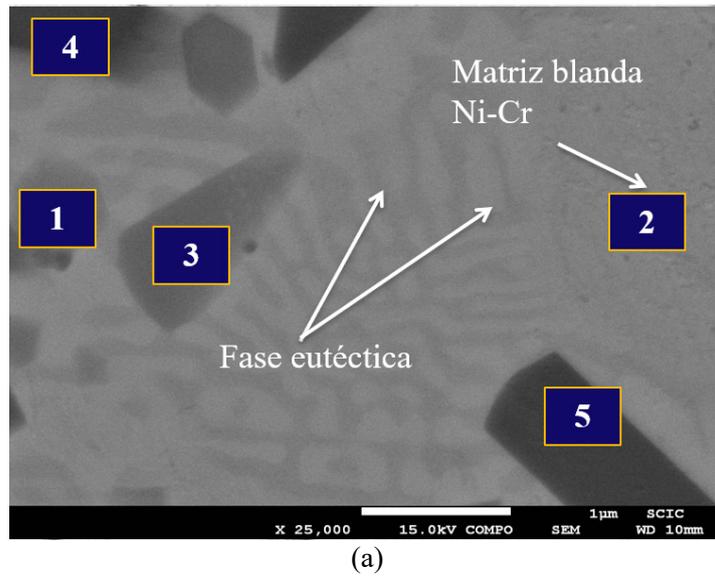


Fig. 4. SEM-EDS: a) análisis de la sección transversal pulida de los diferentes precipitados formados tras los procesos de refusión de los recubrimientos de NiCrBSi depositados por OF y b) espectros (EDX) de las fases formadas de los recubrimientos de NiCrBSi.

En la Fig. 5a y b, se muestra el análisis (SEM-EDX) del recubrimiento R3-NiCrBSi/WC 60/40%, donde se puede observar con detalle la micrografía SEM (Fig. 5b), las partículas de WC no se han fundido completamente debido a su alta temperatura de fusión de 2870°C y una densidad de 15,63 g/cm³ que son muy superiores a los del polvo de NiCrBSi, las partículas de mayor tamaño de WC fluyeron sobre la matriz de NiCrBSi hacia la capa intermedia debido a su alta densidad con respecto al del NiCrBSi como se puede ver en la Fig. 2c [16]. En la tabla 4 se recogen los resultados del análisis semicuantitativo (EDX), donde se puede identificar las partículas de WC sobre la matriz de cobalto. Las fases duras que pueden formar sobre la matriz de NiCrBSi corresponden al WC y W₂C [18, 19].

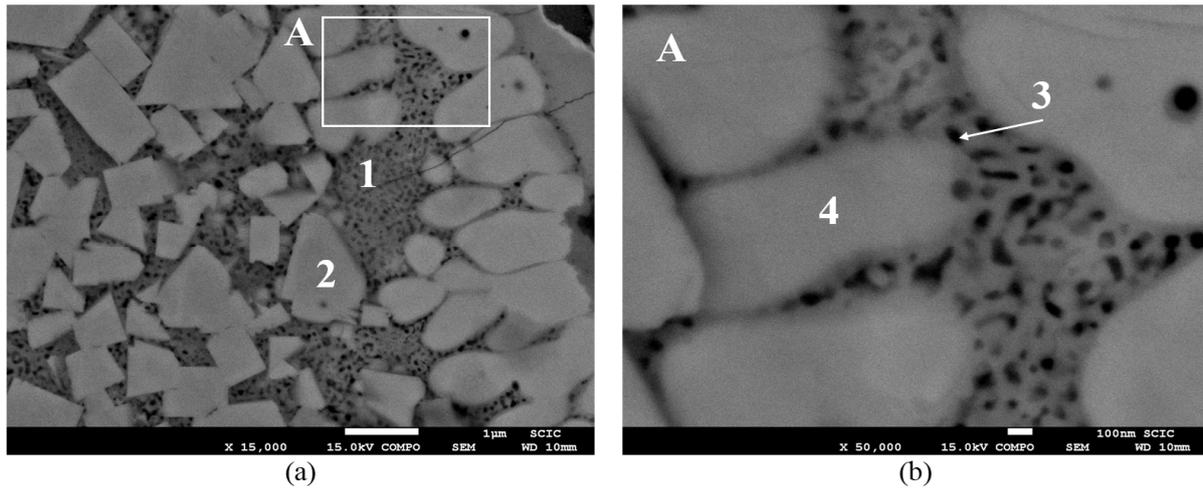


Fig. 5. Micrografía SEM del recubrimiento R3-NiCrBSi/WC, 60/40%, (15,25% Cr). a) Micrografía SEM a x15000 y b) Detalle a x50000.

Tabla 4. Análisis semicuantitativos EDX de la estequiometría del recubrimiento R3-NiCrBSi/WC, 60/40% (15,25%Cr).

Espectro	Elementos (%)							
	Ni	Cr	B	Si	Fe	C	W	Co
1	(--)	(--)	(--)	(--)	(--)	22.72	53.88	18.64
2	(--)	(--)	(--)	(--)	(--)	19.22	80.78	(--)
3	(--)	(--)	(--)	(--)	(--)	18.12	58.61	18.64
4	(--)	(--)	(--)	(--)	(--)	21.44	70.87	7.68

3.2. Caracterización mecánica

La Fig. 6 muestra una comparativa del perfil de durezas Vickers a lo largo de la sección transversal del recubrimiento hasta el sustrato de los recubrimientos comerciales de NiCrBSi (R1, R2 y R3) y con adiciones del 10% de Al_2O_3 (R1', R2' y R3'). Las partículas de Al_2O_3 fortalece la matriz blanda de Ni-Cr mejorando las propiedades mecánicas y resistencia al desgaste abrasivo de los recubrimientos de NiCrBSi [8] y facilita la formación de pequeños precipitados duros (carburos y boruros) debido al subenfriamiento tras el postratamiento térmico.

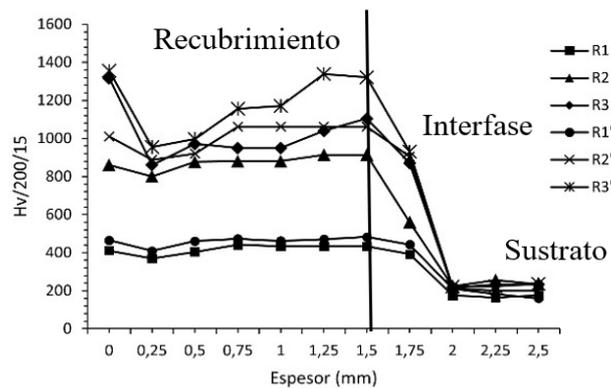


Fig. 6. Comparativa del perfil de durezas Vickers en la sección transversal del recubrimiento hasta el sustrato.

El recubrimiento R1' tiene una dureza media de $468 \pm 21 \text{ HV}_{200\text{gf}}$, ha incrementado su dureza hasta un 8.34% con respecto al recubrimiento sin adiciones de R1 ($428 \pm 24 \text{ HV}_{200\text{gf}}$), R2' tiene una dureza media de $995 \pm 69 \text{ HV}_{200\text{gf}}$ un 10.75% mayor con respecto al recubrimiento R2 ($888 \pm 35 \text{ HV}_{200\text{gf}}$) mientras que

el recubrimiento R3' tiene una dureza media de $1165 \pm 141 \text{ HV}_{200\text{gf}}$ incrementando su dureza hasta un 13.30% con respecto a R3 ($1010 \pm 129 \text{ HV}_{200\text{gf}}$).

3.3. Comportamiento tribológico

La Curva de Stribeck está comprendida principalmente por tres zonas diferenciadas, I zona límite, II zona mixta y III zona hidrodinámica. El régimen de lubricación mixta promedia la parte de la superficie que se encuentra en régimen hidrodinámico con aquella que se encuentra en régimen de capa límite, de contacto entre las dos superficies. La influencia sobre el coeficiente de rozamiento está forzada por la superficie que se halla en régimen de capa límite, afectada por los fenómenos interferenciales y/o cohesivos. El comportamiento interferencial y / o cohesivo puede analizarse con la observación de la evolución del coeficiente de rozamiento con las presiones. Cuando el coeficiente de rozamiento aumenta con el incremento de la presión aplicada, se produce el inicio del rozamiento cohesivo, cuando existe cohesión superficial, el desgaste crece drásticamente iniciándose procesos de gripado.

En la Fig. 7 se muestra la variación de durezas Vickers de los pares rozantes ensayados entre los recubrimientos comerciales (R1, R2 y R3) y con adiciones del 10% de Al_2O_3 (R1', R2' y R3') con respecto al disco de acero F-5220 templado en aceite y revenido con una dureza de $930 \text{ HV}_{200\text{gf}}$.

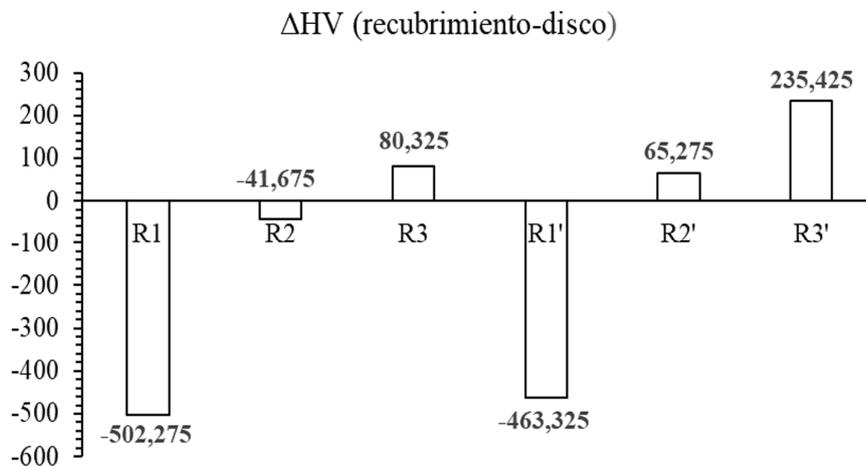


Fig. 7. Variación de microdurezas Vickers de los pares rozantes ensayados, recubrimiento-disco.

Es bastante aceptable la correlación del tipo exponencial (Ec.1) para los pares rozantes ensayados por su alto orden con respecto el índice de correlación R^2 que oscilan entre el 90%, el modelo resultante es el siguiente:

$$\mu = \mu_0 \cdot e^{-n \cdot Z} \quad (1)$$

Una función exponencial puede estar conformada por la interacción de dos mecanismos. En nuestro caso se puede hipotetizar que estos mecanismos de fricción corresponden a los extremos de la lubricación mixta, es decir: 1) La lubricación hidrodinámica como extremo inferior, 2) Lubricación límite como extremo superior.

Por lo tanto, el camino de la exponencial hasta alcanzar el régimen hidrodinámico, dependen de los indicadores utilizados para el análisis del comportamiento cohesivo de los diferentes pares rozantes.

En este sentido se han utilizado los siguientes indicadores:

- El coeficiente de rozamiento en el origen, (μ_0) para $Z=0$. Por extrapolación este puede ser considerado como el coeficiente de rozamiento en la zona de lubricación límite. En este sentido, valores mayores de (μ_0) son un indicativo de mayor tendencia a los mecanismos de cohesión entre los pares rotantes ensayados.
- La pendiente de la función exponencial en el origen (m_{Z0}). Una menor pendiente puede significar una mayor influencia de la lubricación límite y, por tanto, mayor comportamiento cohesivo.

- El exponente de la función (n_c), indica la tendencia directa alcanzar las abscisas, dominio del régimen hidrodinámico, altos valores del exponente indican una mayor cohesión entre el par rozante.
- La variable de Schipper (Z_{h0}) en la que se puede considerar el inicio de la lubricación hidrodinámica, en este sentido valores altos correspondientes a la variable (Z_{h0}) significa un mayor dominio del comportamiento cohesivo, puesto que requieren mayores flujos de lubricantes para eliminar toda posible acción cohesiva. Considerando un valor del coeficiente de rozamiento en el inicio de la zona hidrodinámica de $\mu_{Z_{h0}}=0.01$, se puede extrapolar en cada par rozante el valor teórico de la variable en el inicio de la zona hidrodinámica el cual se ha definido como forma normalizada (Z_{h0}) obtenida de forma experimental en la ecuación general del tipo exponencial de la curva de Stribeck, Fig. 6. En la Figura 6a, se muestra la comparativa de los regímenes de lubricación de los recubrimientos comerciales, donde el recubrimiento R3, desarrolla un coeficiente de rozamiento máximo y mínimo entre $0.130 \div 0.072$, R2 de $0.118 \div 0.063$ y R1 de $0.106 \div 0.059$ obteniendo valores constantes del parámetro de Schipper (Z) en todos los pares rozantes ensayados de 7.36 y 0.184. En la figura 6b, se muestra la comparativa de los recubrimientos con adiciones del 10% de Al_2O_3 , donde el recubrimiento R3', alcanza valores máximos y mínimos de rozamiento entre $(0.133 \div 0.072)$, R2' ($0.119 \div 0.070$) y R1' ($0.109 \div 0.071$) siendo el parámetro de Schipper (Z) constante, 7.36 y 0.184.

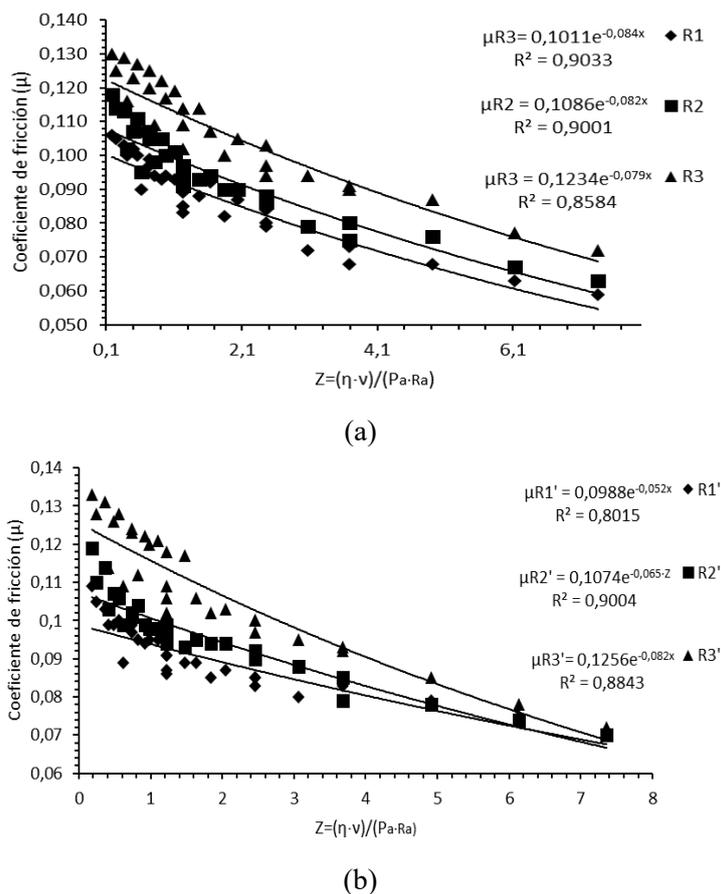


Fig. 8. Comparativa de los regímenes de lubricación (curva de Stribeck): a) Recubrimientos de NiCrBSi (R1, R2 y R3) y b) recubrimientos de NiCrBSi con adiciones del 10% de Al_2O_3 (R1', R2' y R3').

Los recubrimientos con adiciones de Al_2O_3 , presentan mayor estabilidad y continuidad en la capa de lubricación con el incremento de la velocidad de deslizamiento siendo capaz de aislar las dos superficies en

contacto convergiendo los valores del coeficiente de rozamiento alcanzando mínimas variaciones en los valores del coeficiente de rozamiento entre los pares rozantes.

En la tabla 5, se han cuantificado los valores de μ_0 , n_e , $m_{Z_{h0}}$, y Z_{h0} resultantes de la correlación exponencial (Fig. 8) para los pares rozantes ensayados (recubrimiento-disco). Podemos decir que los recubrimientos R1 y R1' seguidos de R2 y R2', tienen mayor tendencia a la cohesión por su mayor exponente (n_e) alejándose del eje de abscisas y por otro lado, el parámetro Z_{h0} teórico en el origen hidrodinámico, considerando un coeficiente de rozamiento de 0.01, son altos con respecto al resto de recubrimientos teniendo un mayor rango en la lubricación mixta, que está comprendida entre el inicio de la lubricación mixta y la hidrodinámica, y por lo consiguiente, en la lubricación mixta existe contacto entre las asperezas de las dos superficies en movimiento del par rozante. La tasa de desgaste entre el par rozante dependerá de las propiedades mecánicas de estas.

En el caso de los recubrimientos R3 y R3', los valores del coeficiente de rozamiento estático (μ_0), parámetro (Z_{h0}) en el origen del régimen hidrodinámico, pendiente ($m_{Z_{h0}}$) y el exponente (n_e) son similares como lo es su tendencia en la curva de Stribeck.

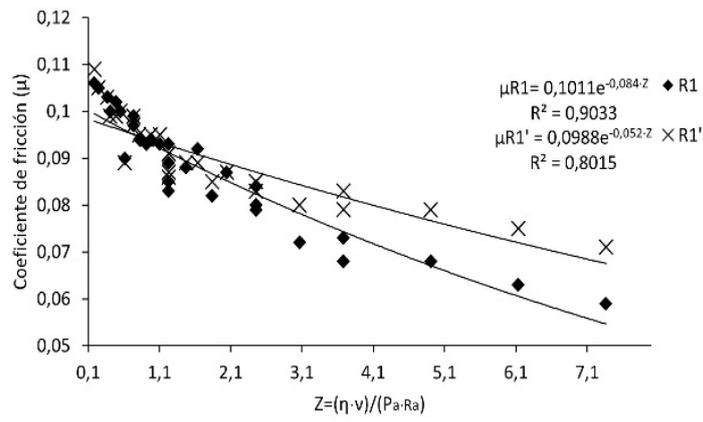
Tabla 5. Valores de μ_0 , n_e , $P_{Z_{h0}}$ y Z_{h0} de la correlación de Stribeck para los pares rozantes: acero F-5220 templado en aceite y revenido y los recubrimientos R1, R2, R3, R1', R2' y R3'.

Par rozante	μ_0	n_e	$m_{Z_{h0}}$	Z_{h0}
R1- Acero F-5220	0.1011	-0.084	-0.0067	31.43
R2- Acero F-5220	0.1086	-0.082	-0.0071	29.08
R3- Acero F-5220	0.1236	-0.079	-0.0079	27.54
R1'-Acero F-5220	0.0988	-0.052	-0.0045	48.35
R2'-Acero F-5220	0.1074	-0.065	-0.0058	36.69
R3'-Acero F-5220	0.1257	-0.082	-0.0082	28.23

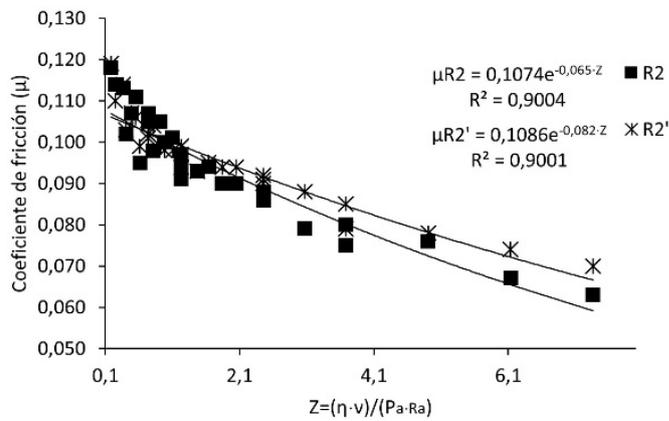
Los recubrimientos R1' (NiCrBSi, 10.1%Cr + 10% Al₂O₃) y R2' (NiCrBSi, 15.25% Cr + 10% Al₂O₃) presentan mayor estabilidad y continuidad de la capa de lubricación a elevadas presiones aparentes aplicadas con respecto a los recubrimientos R1 y R2 hasta alcanzar valores en el parámetro de Schipper de $Z=1.1$, a partir de ahí, los valores del coeficiente de rozamiento de los recubrimientos R1 y R2 divergen con respecto a R1' y R2' alcanzado valores en la variación del coeficiente de rozamiento de $\Delta\mu_{R1-R1'}=0.012$ y $\Delta\mu_{R2-R2'}=0.007$ para un parámetro Z constante de 7.36 mientras la ΔZ para un valor constante del coeficiente de rozamiento de 0.08 es de $\Delta Z_{R1-R1'}=1.6$ y $\Delta Z_{R2-R2'}=0.9$, Fig. 9a y b.

El recubrimiento R3' mejora su comportamiento tribológico en todo el rango de presiones y velocidades desarrollando una capa de mayor estabilidad y continuidad capaz de aislar las dos superficies en contacto alcanzando variaciones mínimas en los valores del coeficiente de rozamiento para una $Z=7.36$ mientras que para un valor constante en el valor del coeficiente de rozamiento de 0.08 la $\Delta Z_{R3-R3'} \approx 0$, Fig. 9c.

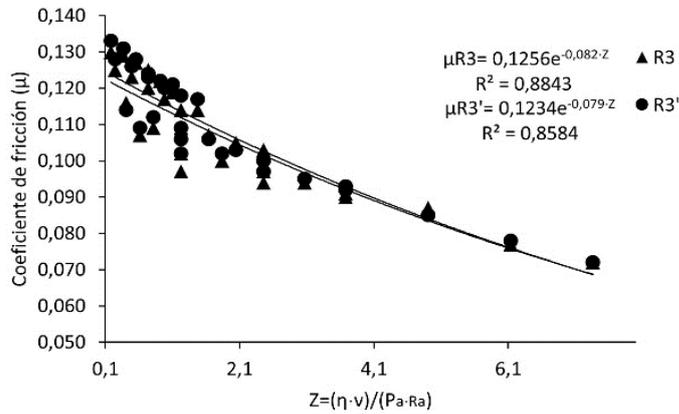
Esto puede ser debido a las interacciones que existen entre el aceite lubricante y el grado de endurecimiento de la superficie y distribución de las partículas de Al₂O₃ sobre la matriz blanda de Ni-Cr, siendo estas zonas más activas energéticamente reaccionando con el aceite lubricante hasta llegar a desarrollar una capa de lubricante de mayor estabilidad y continuidad entre las dos superficies que pueden ser de carácter físicas y/o Naturaleza química [10,14].



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. Comparativa de los regímenes de lubricación de la curva de Stribeck de los pares rozantes ensayados: a) Correlación R1-R1', b) R2-R2' y c) R3-R3'.

4. CONCLUSIONES

- Las adiciones de Al₂O₃ micrométrica fortalecen la matriz blanda de Ni-Cr de los recubrimientos. Las partículas de Al₂O₃ actúa como nucleante aumentando el grado de subenfriamiento tras los procesos de refusión por llama oxiacetilénica formando precipitados duros de menor tamaño (carburos y boruros).
- La morfología irregular que presentan las partículas de Al₂O₃ favorece la concentración de tensiones en zonas locales desarrolladas en los vértices agudos de las partículas aumentando la dureza en la matriz blanda de Ni-Cr.
- La adición del 10% de Al₂O₃ mejoran las propiedades mecánicas de lo recubrimientos comerciales de NiCrBSi. El recubrimiento R1' ha aumentado su dureza en un 8.34% con respecto R1, R2' en un 10.74% con respecto a R2 y R3' en un 13.30% con respecto a R3.
- La Al₂O₃ mejora considerablemente la capacidad de carga aplicada a bajas velocidades de deslizamiento desarrollando una capa de lubricación de mayor estabilidad. Esto puede ser causado por el grado de endurecimiento de la superficie y distribución de las partículas de Al₂O₃ sobre la matriz blanda de Ni-Cr reaccionando la superficie con el aceite lubricante.

AGRADECIMIENTOS

MGS (David Leal Cano) apoyado por el contrato postdoctoral Margarita Salas MGS/2021/10 (UP2021-021) financiado por la Unión Europea NextGenerationEU.

REFERENCIAS

- [1] Rodríguez, J. *et al.*, “An experimental study of the wear performance of NiCrBSi thermal spray coatings”. *Wear*, 255.7-12: 950-955 (2003)
- [2] Ming, Q., Lim, L.C., Chen, Z.D., “Laser cladding of nickel-based hardfacing alloy”s. *Surface and Coatings Technology*, **106**(2-3), 174-182 (1998)
- [3] Sharma, P., Majumdar, J.D., “Surface characterization and mechanical properties’ evaluation of boride-dispersed nickel-based coatings deposited on copper through thermal spray routes”. *Journal of thermal spray technology*, **21**(5), 800-809 (2012)
- [4] Planche, M.P. *et al.*, “Relationships between NiCrBSi particle characteristics and corresponding coating properties using different thermal spraying processes”. *Surface and Coatings Technology*, **200**(7), 2465-2473 (2005)
- [5] Gómez-del Río, T. *et al.*, “Influence of the deposition techniques on the mechanical properties and microstructure of NiCrBSi coatings”. *Journal of materials processing technology*, **204**(1-3), 304-312 (2008)
- [6] Habib, K.A. *et al.*, “Effect of post-coating technique on microstructure, microhardness and the mixed lubrication regime parameters of thermally-sprayed NiCrBSi coatings”. *Surface and Coatings Technology*, 358, 824-832 (2019)
- [7] Houdková, Š. *et al.*, “Properties of NiCrBSi coating, as sprayed and remelted by different technologies”. *Surface and Coatings Technology*, 253, 14-26 (2014)
- [8] Habib, K.A. *et al.*, “Influence of Al₂O₃ particle size on microstructure, mechanical properties and abrasive wear behavior of flame-sprayed and remelted NiCrBSi coatings”. *Journal of Materials Engineering and Performance*, **26**(4), 1647-1656 (2017)
- [9] Xiao, J.-K. *et al.*, “Microstructure, wear and corrosion behaviors of plasma sprayed NiCrBSi-Zr coating”. *Surface and Coatings Technology*, 360, 172-180 (2019)
- [10] Määttä, A., Kanerva, U., Vuoristo, P., “Structure and tribological characteristics of HVOF coatings sprayed from powder blends of Cr3C2-25NiCr and NiCrBSi alloy”. *Journal of thermal spray technology*, **20**(1), 366-371 (2011)

- [11] Fals, H.C. *et al.* “A new approach of abrasive wear performance of flame sprayed NiCrSiBFeC/SiC composite coating”. *Wear*, 477, 203887 (2021)
- [12] Schipper, D.J., Hoevenaar, A.J., De Laat. B., Bakx. S., Keijer, J.T., “A lubrication number for mechanical seals”. *Fluid Sealing* (Springer, Dordrecht), 467-476 (1992)
- [13] Habib, K.A. *et al.*, “Effect of debris size on the tribological performance of thermally sprayed coatings”. *Tribology International*, 143, 106025 (2020)
- [14] Habib, K.A. *et al.*, “Analysis of the hardness ratio effect on the tribological performance of NiCrBSi coating/debris particles using the Stribeck Curve”. *Wear*, 486, 204081 (2021)
- [15] Habib, K.A. *et al.*, “Effects of thermal spraying technique on the remelting behavior of NiCrBSi coatings”. *Surface and Coatings Technology*, 128669 (2022)
- [16] Chen, L.-Y. *et al.*, “Phase interaction induced texture in a plasma sprayed-remelted NiCrBSi coating during solidification: An electron backscatter diffraction study”. *Surface and Coatings Technology*, 358, 467-480 (2019)
- [17] Dong, X.-Y. *et al.*, “Una estrategia novedosa para depositar recubrimientos de aleación densos autofundentes con platos suficientemente unidos por pulverización de plasma atmosférico de un solo paso.” *Journal of Thermal Spray Technology*, 29, 173-184 (2020)
- [18] Guo, H. *et al.*, Efecto del contenido de WC-Co sobre la microestructura y las propiedades de los recubrimientos compuestos NiCrBSi fabricados por pulverización de plasma supersónico. *Journal of Alloys and Compounds*, 789, 966-975 (2019)
- [19] Kekes, D., Psyllaki, P., Vardavoulias, M., “Micro-mecanismos de desgaste de recubrimientos compuestos WC-Co/Cr-NiCrFeBSiC. Parte I: Deslizamiento en seco”. *Tribología en la industria*, 36(4), 361 (2014)

IMPACT OF THE ADDITION OF Al_2O_3 ON THE STABILITY OF THE LUBRICATION REGIMENS OF THERMALLY SPRAYED (OF) AND FLAME-REMELETED NICKEL-BASED COATINGS

Abstract - The aim of this work is to study the influence of 10% micrometric Al_2O_3 additions in NiCrBSi (10.1% and 15.25% Cr) and NiCrBSi/WC (60/40%, 15.25% Cr) coatings deposited by thermal spraying (OF) followed by oxyacetylene flame remelting, on the mechanical properties, tribological behavior and its effect on the lubrication regimes that form the Stribeck curve using the pin-on-disc system. A mathematical model of the exponential type that defines the lubrication regimes of the Stribeck curve has been established due to its high correlation fit between the friction coefficient and the Schipper parameter (Z). Al_2O_3 additions to NiCrBSi coatings present higher stability in the lubrication layer at high apparent pressures avoiding contacts between the asperities of the frictional pair while in NiCrBSi/WC, 60/40% coatings with 15.25% Cr and 10% Al_2O_3 improves their tribological behavior over the whole range of pressures and speeds used. This may be attributed to the surface hardening caused by the local stresses generated by adequate distribution of the particles of alumina particles on the soft Ni-Cr matrix and the formation of smaller hard precipitates (carbides and borides) which favors the development of a lubrication layer capable of isolating the two surfaces of the friction pair.

Keywords - NiCrBSi, Micrometric Al_2O_3 , Oxygen-Fuel Flame Spraying, Remelting, Stribeck Curve.