



**EFFECTO DE LAS PRINCIPALES VARIABLES DEL PROCESO DE ATOMIZACIÓN
EN LLAMA OXIACETILÉNICA, SOBRE LA SINTERIZACIÓN DE GRÁNULOS DE
CIRCONA ESTABILIZADA CON ITRIA AGLOMERADOS MEDIANTE
PELETIZACIÓN EN TAMBOR.**

Robin Nilson Muñoz Muñoz

Tesis de maestría presentada para optar al título de Magíster en Ingeniería de Materiales

Tutor

Fabio Vargas Galvis, Doctor (PhD) en Ciencias

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2024

Cita	R. Muñoz Muñoz [1]
Referencia Estilo IEEE (2020)	[1] R. N. Muñoz Muñoz “Efecto de las principales variables del proceso de atomización en llama oxiacetilénica, sobre la sinterización de gránulos de circona estabilizada con itria aglomerados mediante peletización en tambor”, Tesis de maestría, Maestría en Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2024.



Maestría en Ingeniería de Materiales, Cohorte XVII.

Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME).



Centro de documentación ingeniería CENDOI

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Julio César Saldarriaga.

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Agradecimientos

En primera instancia agradezco a mis padres por su inquebrantable apoyo y por haber sido los pilares fundamentales en la construcción de mi persona, siempre alentándome a alcanzar mis metas con su amor y sabiduría.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que contribuyeron a mi formación investigativa, en particular, debo destacar al profesor Fabio Vargas, cuya dedicación y vasto conocimiento fueron fundamentales en el desarrollo de este proyecto, su guía y acompañamiento fueron imprescindibles en mi trayecto investigativo.

Asimismo, deseo reconocer a los grupos GIPIMME, GIMACYR y a cada uno de sus integrantes por brindarme un espacio invaluable para mi aprendizaje y crecimiento profesional. Su colaboración y apoyo fueron determinantes en mi formación integral.

A todos ustedes, mi más profundo agradecimiento por haber sido parte fundamental de mi camino hacia el logro de mis metas. Su influencia ha dejado una huella en mi vida y carrera investigativa.

Tabla de contenido

Resumen	10
Abstract	12
1 Introducción	14
2 Objetivos	16
3 Marco teórico	17
3.1 Proyección térmica.....	17
3.2 Recubrimientos de barrera térmica elaborados por proyección térmica	20
3.3 Materias primas utilizadas en recubrimientos de barrera térmica.	23
3.4 Características de la materia prima.	24
3.5 Procesos de aglomeración de polvos cerámicos.	26
3.5.1 Secado por aspersion (spray drying).....	26
3.5.2 Aglomeración en tambor rotatorio.....	27
3.6 Sinterización de polvos cerámicos.	30
3.7 Ensayos mecánicos de friabilidad a gránulos cerámicos.....	34
4 Metodología	37
4.1 Selección y caracterización de las materias primas.....	37
4.2 Proceso de aglomeración de partículas YSZ nanométricas.....	38
4.2.1 Preparación de la solución aglomerante	39
4.2.2 Mojabilidad.....	39
4.2.3 Relación solido – liquido	40
4.2.4 Ajuste de parámetros del equipo.....	40
4.3 Caracterización de los aglomerados	41
4.4 Sinterización de aglomerados.....	42
4.5 Caracterización de los gránulos sinterizados	44

4.6 Ensayo de friabilidad de los gránulos	44
5 Resultados y Análisis	46
5.1 Caracterización de la materia prima	46
5.1.1 Polvos US-RN de circona estabilizada con 3% molar itria	46
5.1.2 Polvos Inframat S4007	48
5.1.3 Polvos Oerlikon Metco 204 NS-G	50
5.2 Aglomeración de polvo nanométrico 3YSZ US-RN	52
5.2.1 Mojabilidad	52
5.2.2 Cálculo de la cantidad de aglomerante	53
5.2.3 Aglomerados de partículas US-RN	53
5.3 Medida de fluidez a gránulos iniciales	56
5.4 Medida de friabilidad a gránulos iniciales.	58
5.5 Sinterización mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica.	60
5.5.1 Efecto del tamaño y del tipo de llama en la sinterización de gránulos	60
5.5.2 Influencia de la sinterización en la densificación de los aglomerados.	72
5.5.3 Influencia de la atomización en llama sobre la fluidez de los aglomerados	74
5.5.4 Influencia del flujo másico en la atomización de los aglomerados.	76
5.5.5 Influencia de la sinterización en las propiedades mecánicas de los aglomerados.	78
5.6 Mecanismo de sinterización de las nanopartículas US-RN aglomeradas.	80
6 Conclusiones	82
7 Recomendaciones	84
8 Referencias	85

Lista de tablas

Tabla 1. Parámetros del proceso de aglomeración de nanopartículas de 3YSZ US-RN.....	41
Tabla 2. Parámetros del proceso de sinterización de los aglomerados mediante atomización por llama oxiacetilénica.	43
Tabla 3. Composición química de los polvos US Research Nanomaterials.	46
Tabla 4. Composición química del polvo Inframat S4007.....	49
Tabla 5. Composición química de los polvos 3YSZ Oerlikon Metco 204 NS-G.	50
Tabla 6. Rendimiento en la aglomeración de 15 gr de partículas US-RN variando las cantidades de PVA.	53
Tabla 7. Rendimiento de la aglomeración de nanopartículas US-RN.....	54
Tabla 8. Distribución de tamaño de partícula y circularidad de aglomerados de nanopartículas US-RN.....	56
Tabla 9. Índice de Hauser de los gránulos (5-106 μm).	58
Tabla 10. Distribución de tamaño y circularidad de los aglomerados de nanopartículas US-RN después de atomizarlos con diferentes llamas.....	61
Tabla 11. Tamaño de grano de sinterizados US-RN, medido a la sección transversal mediante ImageJ	68
Tabla 12. Densidad real por desplazamiento de gas ACCUPYC.....	73
Tabla 13. Distribución de tamaño de los gránulos, circularidad y tamaño de grano de los aglomerados de nanopartículas US-RN de la fracción 38-75 μm antes y después de su atomización en la llama superoxidante con diferente flujo másico.	78

Lista de figuras

Figura 1. Clasificación de las técnicas de proyección térmica [22], [24].	18
Figura 2. Esquema de la técnica de proyección térmica por combustión [23].	19
Figura 3. Esquema del proceso de proyección térmica por plasma atmosférico con la formación del recubrimiento [28].	20
Figura 4. Sistema de recubrimiento de barrera térmica en un álabe de turbina [33].	22
Figura 5. Recubrimiento con una microestructura bimodal formado a partir de nanopartículas aglomeradas [48].	25
Figura 6. Peletización en tambor rotatorio. a) Esquema del equipo. b) Descripción de la trayectoria de las partículas durante su aglomeración [54].	28
Figura 7. I. a) Etapas de la granulación de partículas mediante peletización. b) Enlace líquido entre partículas: (a) pendular; b) funicular; (c) capilar; (d) gota [44],[54].	29
Figura 8. Morfología de gránulos obtenidos mediante diferentes procesos aglomeración, que son utilizados en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica. Las imágenes superiores representan la morfología superficial y las imágenes inferiores muestran la sección transversal [56].	31
Figura 9. Esquema del proceso de fabricación de esferas huecas [60].	32
Figura 10. Sistema de electropulverización y morfología de los gránulos [11].	32
Figura 11. Equipo de friabilidad a) utilizado para evaluar la desaglomeración de productos farmacéuticos principalmente por impacto y b) utilizado para evaluar la desaglomeración de nanopartículas mediante la acción de desgaste abrasivo e impacto [69].	36
Figura 12. Peletizador de tambor rotatorio.	39
Figura 13. Esquema y medidas del índice de Hausner [71], [72].	42
Figura 14. Equipo para medir la friabilidad a polvos aglomerados.	45
Figura 15. Imágenes tomadas con el MET a las partículas del polvo US-RN.	47
Figura 16. Polvos US-RN observados mediante MEB a alta magnificación.	47
Figura 17. Espectro de difracción del polvo US-RN.	48
Figura 18. Imágenes MEB de los gránulos micrométricos 3YSZ Inframat S4007; a)-b) Superficiales y c)-d) transversales.	49

Figura 19. Espectro de difracción del polvo Inframat S4007.	50
Figura 20. Morfología de partículas del polvo Oerlikon Metco 204NS-G: a) Forma general de los polvos y b) detalle sobre uno de los gránulos.....	51
Figura 21. Espectro de difracción de rayos X del polvo Oerlikon Metco 204NS-G.	51
Figura 22. Ángulo de contacto entre pastillas de 3-YSZ US-RN y PVA grado comercial.	52
Figura 23. Morfología de los aglomerados después del proceso de peletización; a) y b) superficiales, c) y d) transversales.....	55
Figura 24. Relación de Hausner para las diferentes fracciones de los polvos en estudio.	57
Figura 25. Resultados del ensayo de friabilidad de los gránulos estudiados.	59
Figura 26. Aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 6-38 μm después de atomizarlos con diferentes llamas. a)-b) Neutra, c)-d) Oxidante y e)-f) Súper-oxidante.	62
Figura 27. Aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 38-75 μm después de atomizarlos con diferentes llamas. a)-b) Neutra, c)-d) Oxidante y e)-f) Súper-oxidante.	64
Figura 28. Aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 75-106 μm después de atomizarlos con diferentes llamas. a)-b) Neutra, c)-d) Oxidante y e)-f) Súper-oxidante.	65
Figura 29. Tamaño de los granos producidos por la sinterización, flujo plástico o fusión de las nanopartículas US-RN.....	66
Figura 30. Sección transversal de los aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 75-106 μm después de atomizarlos con diferentes llamas. a) Neutra, b) Oxidante y c) Súper-oxidante.....	68
Figura 31. Sección transversal de los aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 38-75 μm después de atomizarlos con diferentes llamas. a) Neutra, b) Oxidante y c) Súper-oxidante.....	69
Figura 32. Aglomerados de Inframat S4007 correspondientes a la fracción de tamaño 38-75 μm después de atomizados con diferentes llamas. a)-b) Neutra, c)-d) Oxidante y e)-f) Súper-oxidante.	70
Figura 33. Aglomerados de Inframat S4007 correspondientes a la fracción de tamaño 75-106 μm después de la atomización con diferentes llamas. a)-b) Neutra, c)-d) Oxidante y e)-f) Súper-oxidante.	71
Figura 34. Tamaño de grano de aglomerados Inframat S4007 antes y después de la atomización en llama oxiacetilénica.	72

Figura 35. Relación de Hausner para las nanopartículas US-RN aglomeradas, antes y después de atomizadas en diferentes llamas oxiacetilénicas.	75
Figura 36. Relación de Hausner para los gránulos Inframat S4007, antes y después de atomizadas en diferentes llamas oxiacetilénicas.	76
Figura 37. Aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 38-75 μm después de atomizarlos con llama súper-oxidante. a)-b) 10-11 g/min y c)-d) 15-16 g/min.	77
Figura 38. Resultados del ensayo de friabilidad realizado a las nanopartículas US-RN aglomeradas y atomizadas con las tres diferentes llamas oxiacetilénicas y su comparación con los del O-M 204NS-G.	79
Figura 39. Mecanismos desarrollados durante la atomización de los aglomerados de nanopartículas US-RN atomizadas en llama oxiacetilénica.	81

Resumen

En este trabajo se estudió el efecto que tienen las principales variables del proceso de atomización en llama oxiacetilénica, sobre la sinterización producida entre partículas nanométricas de circonita estabilizada con 3% molar de itria, aglomeradas mediante peletización en tambor rotatorio, lo cual resulta de interés en la preparación de materia prima con los requerimientos técnicos necesarios para ser usadas en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica. Las partículas finas (menores a 5 μm), que se utilizan para elaborar recubrimientos mediante proyección térmica, deben ser acondicionadas para que puedan fluir fácilmente por los sistemas que las transportan desde el alimentador de polvos hasta la fuente de calor donde son fundidas y proyectadas hacia el sustrato. A su vez, estas partículas deben soportar las exigencias mecánicas de su almacenamiento, transporte y uso, permitiendo así obtener recubrimientos de buena calidad estructural. Por esta razón, las partículas de tamaño nanométrico e incluso submicrométrico se aglomeran principalmente por medio de procesos como el de secado por aspersión (en inglés spray drying) o mediante peletización en tambor y en algunos casos se les realiza posteriormente un tratamiento térmico de sinterización con el fin de mejorar la resistencia mecánica de los aglomerados o gránulos obtenidos.

En el caso particular de los aglomerados conformados por partículas finas de circonita estabilizada con 3% molar de itria, utilizados como materia prima para la fabricación de la capa cerámica de barreras térmicas, se presenta un reto no menor; pues se requiere que los gránulos tengan la resistencia mecánica necesaria para su uso en esta aplicación y que a su vez las partículas finas que los conforman sean del menor tamaño posible para que los recubrimientos a elaborar sean nanoestructurados. Procesos como el de sinterización promueven una fuerte unión entre las partículas que conforman los gránulos, aumentando significativamente su resistencia mecánica, sin embargo, esto también produce la formación de granos que crecen a medida que aumenta la unión entre partículas.

Las características de los aglomerados (tamaño de las partículas que los conforman, su grado de unión, así como el tamaño y la morfología de los gránulos), juegan un papel importante no solo en su transporte durante el proceso de proyección térmica, sino también en el grado de calentamiento, y por ende en el nivel de sinterización y fusión que alcanzan en la fuente de calor.

Por lo tanto, se estudió el grado de sinterización obtenido variando la distribución de tamaño de los aglomerados ($-106 +75 \mu\text{m}$; $-75 + 38 \mu\text{m}$; $-38 \mu\text{m}$), la relación acetileno:oxígeno (1:1,7 para la llama neutra, 1:2,5 para la llama oxidante y 1:3,2 para la llama súper-oxidante), utilizada para producir la llama oxiacetilénica y el flujo másico (4-5 g/min; 10-11 g/min y 15-16 g/min) de partículas alimentadas a dicha llama durante su atomización. Se encontró que el tratamiento térmico que experimentan los aglomerados en la llama promueve la sinterización de las nanopartículas que los conforman, produciendo granos que logran un mayor crecimiento en la medida que llama es más oxidante, la fracción de tamaño de los gránulos es más pequeña y el flujo másico de partículas alimentado a la llama es más bajo.

Adicionalmente, se encontró que en el proceso realizado con la llama neutra las nanopartículas que son tratadas térmicamente son principalmente las de la superficie de los aglomerados, obteniéndose una leve sinterización entre ellas y por ende, un leve crecimiento de los granos que forman. A pesar de ello, los aglomerados logran una mejora significativa en su resistencia mecánica, respecto a aquellos no sinterizados.

Palabras clave: Circona estabilizada con itria (YSZ), peletización en tambor rotatorio, aglomerados, atomización en llama oxiacetilénica, sinterización.

Abstract

This work studied the effect of the main variables of the oxyacetylene flame atomization process on the sintering produced between nanometric particles of zirconia stabilized with 3% molar yttria, agglomerated by pelletization in a rotary drum, which is of interest in the preparation of raw material with the necessary technical requirements to be used in the preparation of coatings by thermal spraying. Fine particles (smaller than 5 μm), which produce coatings via thermal spraying, must be conditioned to flow easily through the systems that transport them from the powder feeder to the heat source where they are melted and sprayed onto the substrate. In turn, these particles must withstand the mechanical demands of storage, transport, and use, thus enabling the production of coatings with good structural quality. For this reason, nanometric and even submicrometric particles are mainly agglomerated through processes such as spray drying or rotary drum pelletization. In some cases, they subsequently undergo a thermal sintering treatment to improve the mechanical strength of the resulting agglomerates or granules.

In the particular case of agglomerates made up of fine particles of zirconia stabilized with 3% molar yttria, used as raw material for the manufacture of the ceramic coating of thermal barriers, a significant challenge arises, since the granules must have the necessary mechanical strength for their use in this application and the fine particles that make them up must be of the smallest possible size so that the coatings to be produced are nanostructured. Processes such as sintering promote a strong bond between the particles that make up the granules, significantly increasing their mechanical strength, however, this also leads to the formation of grains that grow as the bond between particles increases.

The characteristics of the agglomerates (size of the particles that make them up, their degree of bonding, as well as the size and morphology of the granules), play an important role not only in their transport during the thermal spraying process, but also in the degree of heating, and therefore in the level of sintering and melting that they reach in the heat source.

Therefore, the level of sintering obtained by varying the size distribution of the agglomerates (-106 +75 μm ; -75 + 38 μm ; -38 μm), the acetylene:oxygen ratio (1:1.7 for the neutral flame, 1: 2.5 for the oxidizing flame and 1:3.2 for the super-oxidizing flame) used to produce the oxyacetylene flame and the mass flow rate (4-5 g/min; 10-11 g/min and 15-16 g/min) of particles fed to the flame during atomization. It was found that the heat treatment that the agglomerates undergo in the flame promotes the sintering of the nanoparticles that make them up, producing

grains that achieve greater growth as the flame is more oxidizing, the size fraction of the granules are smaller and the mass flow of particles fed to the flame is lower.

Additionally, it was found that in the process carried out with the neutral flame, the nanoparticles that are thermally treated are mainly those on the surface of the agglomerates, obtaining a slight sintering between them and therefore, a slight growth of the grains they form. Despite this, the agglomerates significantly improve their mechanical resistance, concerning those that are not sintered.

Keywords: Yttria-stabilized zirconia (YSZ), drum pelletizing, agglomerates, oxyacetylene flame atomization, sintering.

1 Introducción

En la actualidad el proceso de proyección térmica es ampliamente utilizado en la industria para obtener recubrimientos con excelente desempeño en condiciones severas y a alta temperatura, como las que experimentan los álabes de las turbinas empleadas en la aeronáutica y en la generación térmica de electricidad [1], [2]. Entre los materiales utilizados para elaborar los recubrimientos para la protección de piezas y componentes expuestos a alta temperatura, se destaca la circona estabilizada con itria (YSZ, por sus siglas en inglés Yttria Stabilized Zirconia), especialmente por su baja conductividad térmica y por tener un coeficiente de expansión térmica del mismo orden de magnitud que el de los sustratos metálicos sobre los cuales son depositados [3], [4].

La estructura y propiedades finales de estos recubrimientos dependen de las características de la materia prima. Se ha demostrado que cuando se proyectan térmicamente nanopartículas cerámicas aglomeradas para fabricar recubrimientos se obtiene una capa nanoestructurada de gran interés por sus buenas propiedades termomecánicas [5], [6]. Sin embargo, para que estas nanopartículas puedan ser utilizadas para elaborar recubrimientos mediante proyección térmica, deben ser aglomeradas debido principalmente a dos razones. La primera de ellas, su escasa fluidez (asociada a las fuerzas electrostáticas presentes en su superficie, lo que las hace altamente cohesivas), lo que causa obstrucción en los conductos que las transportan durante el proceso de proyección térmica y la segunda, es su baja masa lo que dificulta su introducción en la llama o en el jet de plasma utilizado para su calentamiento y proyección hacia el sustrato [4], [7].

Los polvos nanométricos aglomerados que se encuentran en el mercado se procesan principalmente por la técnica de secado por aspersión, la cual a pesar de ser una técnica versátil puede llegar a tener algunas falencias en cuanto a sus sostenibilidad ambiental y costos, ya que requiere un alto consumo de agua y energía. Por lo anterior, se han buscado técnicas alternativas que sean más favorables desde el punto de vista económico, energético y ambiental [8], [9]. Una técnica que se ha venido adaptando en la Universidad de Antioquia y que podría solventar los problemas ya mencionados es la peletización por tambor rotatorio. Esta técnica aunque fue desarrollada para aglomerar partículas de orden micrométrico, obteniendo gránulos milimétricos,

usualmente empleados en industrias como la siderurgia, la de fertilizantes y la alimenticia, entre otras; los avances obtenidos por los grupos GIPIMME y GIMACYR, dan cuenta de la posibilidad de uso en la aglomeración de nanopartículas para obtener gránulos de tamaño micrométrico [10].

Durante el empaque, el transporte y el uso de los aglomerados empleados en la elaboración de los recubrimientos, estos se exponen a altos esfuerzos que pueden provocar su fractura o desaglomeración, por lo que los gránulos suelen ser sinterizados en un horno [11]–[15] en un jet de plasma [16]–[18], o en una llama oxiacetilénica [19], con lo que se logra una fuerte unión entre partículas y con ello la formación de granos, que crecen progresivamente hasta producir la densificación de los aglomerados. No obstante, en el caso de las nanopartículas de YSZ aglomeradas, la historia térmica acumulada por los gránulos durante su sinterización, así como durante la elaboración de los recubrimientos y durante su uso como barrera térmica, puede originar una alta densificación que aumenta los valores de la difusividad y de la conductividad térmica, así como el módulo elástico de los recubrimientos elaborados con este material, lo que puede provocar su falla prematura [20]. Lo anterior hace evidente la necesidad de estudiar el nivel de sinterización logrado por los gránulos de YSZ aglomerados mediante peletización en tambor, como insumo para la determinación de su posible uso en la fabricación de recubrimientos de barrera térmica mediante proyección térmica.

Dado el alto consumo energético asociado al proceso de sinterización de los aglomerados en horno, así como la excesiva densificación y el crecimiento de las nanopartículas logrados durante la sinterización por plasma, se atomizaron en llama oxiacetilénica los gránulos obtenidos mediante peletización en tambor.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Estudiar la sinterización producida mediante atomización en llama oxiacetilénica de gránulos conformados por nanopartículas de YSZ-3% molar de itria aglomeradas en tambor rotatorio; a partir de la variación de la relación volumétrica de acetileno:oxígeno, del flujo de nanopartículas alimentadas a la llama, del tamaño de los gránulos y de las nanopartículas que los conforman.

2.2 Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones adecuadas para obtener aglomerados a partir de polvos nanométricos de circonita estabilizada con 3% molar de itria mediante peletización por tambor rotatorio, con el rango de tamaño usado en proyección térmica.
2. Analizar la influencia del tipo de llama oxiacetilénica, del flujo de alimentación másico de gránulos, del tamaño de las nanopartículas de YSZ 3% molar de itria aglomeradas y de los gránulos; sobre la fluidez, la densificación y el tamaño de las partículas después de atomizadas en llama para su sinterización.
3. Determinar las condiciones de atomización a las que se obtienen gránulos con nanopartículas sinterizadas, con baja densificación, buena fluidez (relación de Hausner menor a 1,34) y el tamaño adecuado para su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos de barrera térmica mediante proyección térmica.

3 Marco teórico

3.1 Proyección térmica

La tecnología de proyección térmica abarca un conjunto diverso de técnicas para diseñar y obtener recubrimientos que mejoran el rendimiento de componentes al agregar funcionalidad a sus superficies. Estas técnicas están dirigidas a prolongar la vida útil de los materiales, superando los límites estructurales de rotura, o proporcionándoles propiedades específicas, como ópticas, eléctricas o térmicas. Esta técnica es ampliamente versátil, lo que ha promovido su aplicación en una amplia gama de contextos y prácticamente en casi cualquier tipo de componente.

Los primeros recubrimientos se elaboraron a principios del siglo XX y desde entonces se han obtenido nuevos desarrollos para combatir el desgaste, la corrosión y para proteger piezas de los entornos agresivos, como la alta temperatura, así como para la reparación y restauración de componentes dañados [21].

Las industrias en las que más se utiliza esta tecnología es la aeronáutica y aeroespacial, la de turbinas a gas, la automotriz, la de implantes ortopédicos y la de gas y petróleo, gracias a la posibilidad que le brinda de proteger diferentes tipos de piezas y componentes expuestos a diversos ambientes, lo que ha llevado a un rápido progreso y desarrollo de diferentes técnicas de proyección térmica desde los años 60 del siglo pasado. Es así que, durante la década de 1970, se presenció el surgimiento de técnicas como la proyección térmica por plasma a baja presión y la proyección térmica mediante plasma por inducción, además en la década de los años 90's del siglo pasado, del desarrollo de tecnologías como HVOF (por sus siglas en inglés High-Velocity Oxygen Fuel) y numerosas mejoras en los procesos existentes. Esta tendencia ha continuado con la expansión de las condiciones de estos procesos hacia niveles más avanzados, ofreciendo soluciones fiables y rentables en una amplia variedad de sectores industriales e impulsando aún más la innovación en este campo [22], [23].

En la actualidad existe una amplia variedad de procesos para la aplicación de recubrimientos mediante proyección térmica, así como una gran diversidad de materias primas, cuya elección va a depender de las propiedades finales deseadas para la superficie del componente recubierto. Las propiedades del recubrimiento dependen principalmente de su espesor, de la técnica utilizada para su elaboración, de la temperatura alcanzada por el sustrato durante su aplicación y

del material utilizado para fabricar el recubrimiento [21]. En la actualidad se cuenta con técnicas de proyección térmica cuya fuente de energía es capaz de fundir materiales de alto punto de fusión, como los cerámicos, entre ellas la de plasma atmosférico y la de combustión o llama oxiacetilénica, entre otras, clasificadas según la fuente de energía utilizada para fundir el material y el entorno en el que se deposita el recubrimiento, tal y como se muestra en la **Figura 1**. La primera categoría es la proyección mediante combustión, que se fundamenta en la reacción de especies químicas para generar una llama de baja velocidad (FS, por sus siglas en inglés Flame Spray), o de alta velocidad (mediante procesos como la combustión con oxígeno de alta velocidad, HVOF, o la combustión con aire de alta velocidad, HVAF), o mediante una detonación (mediante el uso de una pistola de detonación). La segunda categoría es la proyección mediante plasma, en la que una descarga eléctrica provoca la disociación molecular y la ionización de los gases, pudiendo llevarse a cabo en aire o en una atmósfera de argón puro, a presión atmosférica (APS- por sus siglas en inglés Atmospheric Plasma Spraying), o a presiones más bajas (VPS- por sus siglas en inglés Vacuum Plasma Spraying).

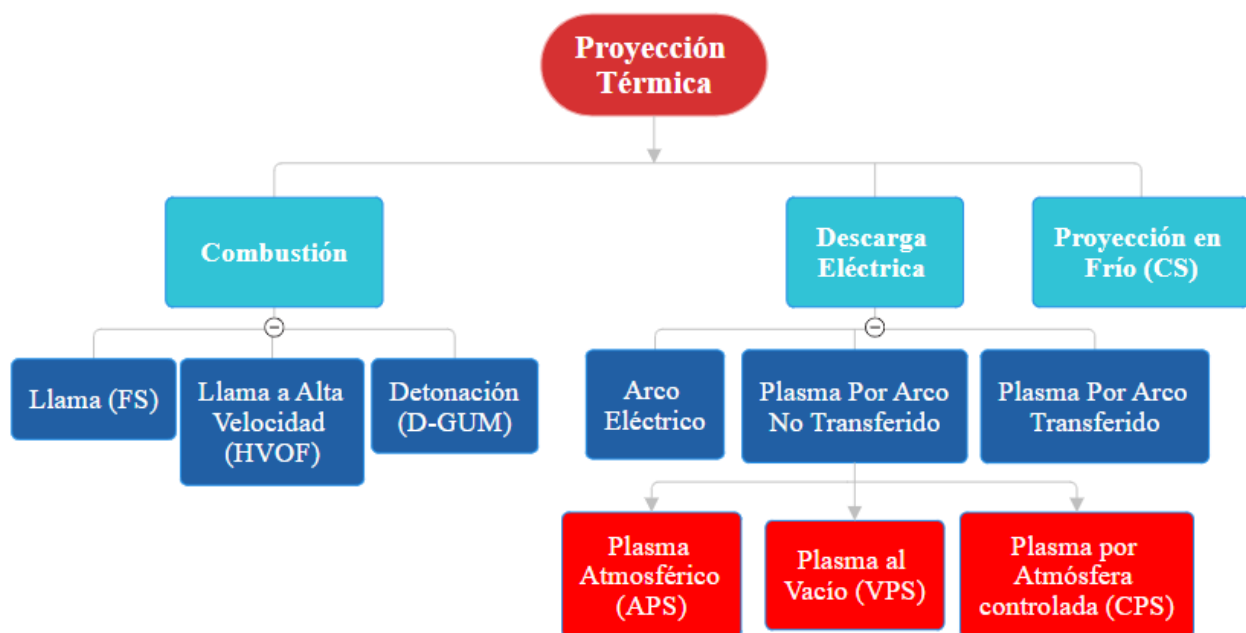


Figura 1. Clasificación de las técnicas de proyección térmica [22], [24].

Entre los procesos de proyección térmica más comúnmente empleados comercialmente, destacan el de proyección por combustión oxiacetilénica utilizado en esta investigación para

sinterizar las nanopartículas aglomeradas, así como el de proyección por plasma, comúnmente empleado para elaborar recubrimientos de circona estabilizada con itria para aplicaciones como barrera térmica [22], [25], [26].

La Proyección por combustión utiliza una llama producida por la mezcla de un gas combustible (como acetileno, propano o hidrógeno) y de un gas comburente (usualmente oxígeno), que bajo la exposición a una chispa genera la reacción química que produce la energía necesaria para calentar las partículas y proyectarlas hacia la superficie a recubrir. En el caso de las llamas oxiacetilénicas, las temperaturas pueden superar los 3000 °C, aunque varían según la proporción de combustible/comburente, pudiendo ser: *i*) reductoras (con exceso de acetileno), *ii*) neutras con cantidades equimolares de acetileno y oxígeno, *iii*) oxidantes (con exceso de oxígeno). Este proceso puede ser asistido por un gas portador de las partículas (generalmente nitrógeno) o por gravedad, como se ilustra en la **Figura 2**.

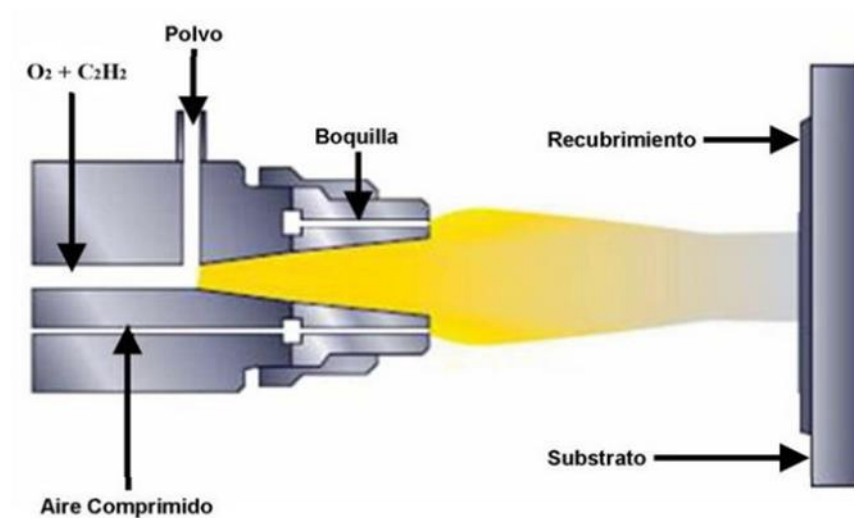


Figura 2. Esquema de la técnica de proyección térmica por combustión [23].

Por su parte, en la proyección térmica por plasma se utiliza la energía producida mediante la ionización de una mezcla de gases que suelen ser argón, o mezclas de este con argón + helio, argón + nitrógeno, y argón + hidrógeno (el helio estabiliza el arco eléctrico, mientras que el nitrógeno y el hidrógeno mejoran la transferencia de calor debido a su alta conductividad térmica y la alta energía generada, respectivamente). Estos gases se hacen pasar por un arco eléctrico muy energético generado entre un ánodo de cobre y un cátodo de tungsteno-con óxido de torio. En

Figura 3 se puede observar el esquema del proceso. Los principales parámetros de operación de esta técnica ofrecen: velocidades de partículas de 200 a 800 m/s y temperaturas del jet de plasma hasta de 15000 K. Con esta técnica se pueden obtener recubrimientos muy homogéneos con fuerzas de anclaje de 15 a 25 MPa en materiales cerámicos [25], [27].

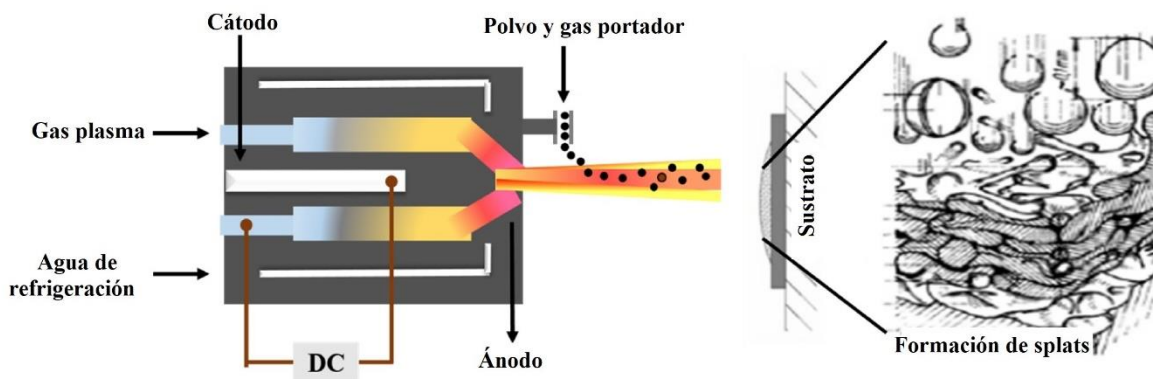


Figura 3. Esquema del proceso de proyección térmica por plasma atmosférico con la formación del recubrimiento [28].

3.2 Recubrimientos de barrera térmica elaborados por proyección térmica

La ingeniería de superficies ha evolucionado logrando posicionarse en el campo industrial, encaminada a producir recubrimientos con excelente capacidad de protección contra la corrosión, el desgaste y la alta temperatura, entre muchas otras. Un ejemplo de los materiales que hacen parte de la ingeniería de superficies son los recubrimientos de barrera térmica (TBC, por sus siglas en inglés de Thermal Barrier Coating), utilizados en sectores como el aeronáutico y el energético [29], [30].

Los recubrimientos de barrera térmica consisten en una capa superficial cerámica, generalmente de circona estabilizada con itria (YSZ) que se deposita sobre una superficie metálica que va a ser expuesta a altas temperaturas, generalmente se los utiliza en componentes de turbinas de la industria aeronáutica y de generación térmica de electricidad. Hasta el momento, el aumento en la eficiencia de motores y turbinas utilizados en este tipo de industrias ha sido considerable, pero tiene grandes desafíos, debido a que las super-aleaciones a base de níquel utilizadas en algunos de sus componentes solo pueden trabajar a una temperatura máxima de 1400 K mientras la temperatura de servicio de las turbinas ha llegado a ser de 1600 K; es decir que las piezas metálicas

no tienen la resistencia suficiente a alta temperatura que requieren los motores de alto rendimiento, por eso hoy en día los estudios se centran en buscar nuevos materiales refractarios con diferentes características para recubrimientos de barrera térmica que tengan las propiedades necesarias para operar a estas temperaturas.

Los TBC tienen características microestructurales y químicas complejas que ayudan a proteger las superaleaciones de la alta temperatura, la oxidación y la corrosión. Por eso su diseño consta de tres capas, como se puede apreciar en la **Figura 4**. La capa externa o superior necesita de un material cerámico refractario poroso como el mencionado anteriormente, con una conductividad térmica muy baja y un coeficiente de expansión térmica similar al del sustrato metálico para que cuando esté expuesto a altas temperaturas las tensiones generadas no causen delaminación y una falla prematura al recubrimiento. La capa interna de la TBC está en contacto con el sustrato y sirve de capa de anclaje entre la capa externa y la superaleación, además sirve como barrera a la difusión ya que está constituida de varios metales, los más utilizados son una matriz de níquel o cobalto con 15-25% en peso de cromo, 10-15% en peso de aluminio y un 0,2-0,5% en peso de itria (MCrAlY), si estos metales difunden en el sustrato no es tan perjudicial como lo es el oxígeno que puede reaccionar causando la oxidación. Es decir, esta capa actúa como barrera que se oxida para proteger a la superaleación. Esta oxidación se da por la reacción entre la capa adhesiva y el oxígeno que entra a través de la capa cerámica superior, formando una capa de óxido crecida térmicamente (TGO, por sus siglas en inglés Thermal Growth Oxide), la cual mejora el anclaje entre ambos recubrimientos debido a la formación de Al_2O_3 , además de inhibir el paso del oxígeno hacia la capa de unión [31], [28], [32].

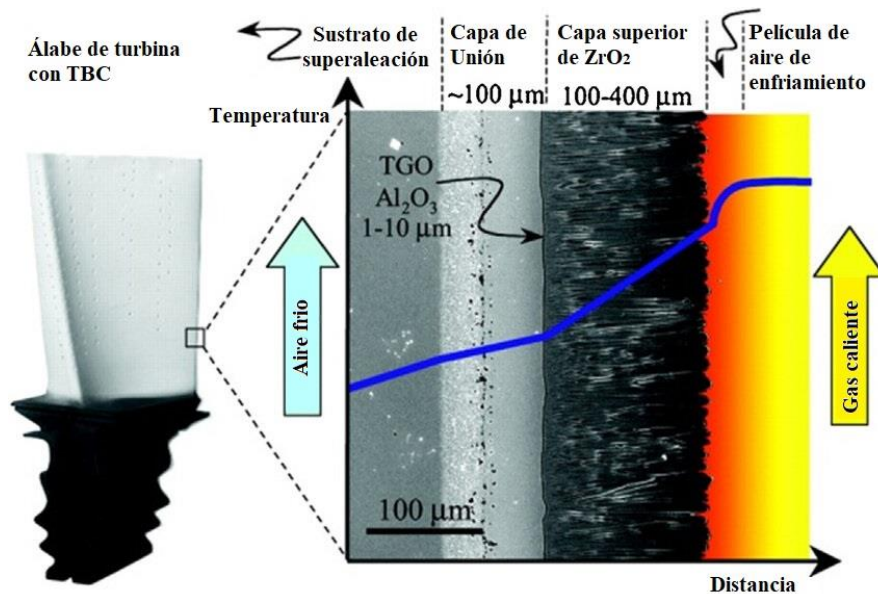


Figura 4. Sistema de recubrimiento de barrera térmica en un álabe de turbina [33].

Entre las técnicas que se han utilizado para elaborar recubrimientos de barrera térmica se pueden citar: la de deposición física de vapor por haz de electrones (EB-PVD, por sus siglas en inglés de Electron-Beam Physical Vapor Deposition) y la de deposición física de vapor por pulverización por plasma (PS-PVD, por sus siglas en inglés de Plasma Spray-Physical Vapor Deposition). Sin embargo, la proyección térmica por plasma atmosférico (APS), es la más utilizado en la industria [34], [35].

La proyección térmica por plasma atmosférico permite obtener recubrimientos de barrera térmica con diferentes características microestructurales, entre ellas estructuras columnares (obtenidas a partir de la proyección de nanopartículas en suspensiones coloidales) o laminares (a partir de partículas micrométricas o de partículas nanométricas y/o submicrométricas aglomeradas), con diferentes niveles de microfisuras y de poros, lo que les confiere una gran variedad de propiedades térmicas y mecánicas. Los recubrimientos con alto nivel de porosidad ofrecen buena capacidad de aislamiento térmico, sin embargo, para combinar esta propiedad con una alta tenacidad a la fractura se requiere de una distribución y buen balance de los diferentes constituyentes estructurales. Aunque se ha demostrado que una porosidad entre 10 y 20% del área de la estructura de los recubrimientos de barrera térmica fabricados a partir de YSZ, les proporciona un buen desempeño térmico y mecánico, su distribución es difícil de controlar, ya que depende en gran medida de las características de los polvos y de los parámetros de proyección térmica, como

la energía que suministra el plasma a las partículas usadas como materia prima y el flujo de polvos, entre otros [36], [37], [38]. No obstante, la proyección térmica por plasma atmosférico sigue siendo el principal método utilizado para fabricar barreras térmicas de YSZ con buenas propiedades a elevadas temperaturas [39]–[40]. Recientemente, se ha obtenido una mejora de las propiedades térmicas y mecánicas a partir de recubrimientos nanoestructurados, frente a los microestructurados [31], [41].

3.3 Materias primas utilizadas en recubrimientos de barrera térmica.

Actualmente, la circona es uno de los materiales cerámicos más utilizados en diferentes campos de aplicación como sensores, celdas de combustible, implantes, aplicaciones estructurales y por supuesto en barreras térmicas, esto debido a sus buenas propiedades mecánicas, térmicas, estabilidad química y resistencia termomecánica, entre otras. Por esto, durante las últimas décadas es uno de los materiales cerámicos que ha recibido más atención por parte de los investigadores, debido a que puede disminuir la temperatura de los componentes metálicos de 100 a 300°C, para el caso de la circona estabilizada con itria (YSZ) [42], [43]. El uso de la circona como material estructural se basa en la capacidad de retener la fase tetragonal metaestable a temperatura ambiente, generalmente puede presentar tres fases diferentes dependiendo de la temperatura: la fase cristalina monoclinica (ZrO_2-m) que es estable a temperaturas por debajo de 850 °C, la fase tetragonal (ZrO_2-t), que es estable a temperaturas entre 1150 °C y 2370 °C y la fase cúbica (ZrO_2-c), que es estable a temperaturas desde 2370 °C y hasta la fusión a 2680 °C. El problema es que cuando se somete a ciclos térmicos, durante el enfriamiento, las transiciones entre estas fases para regresar a la fase monoclinica presentan una expansión volumétrica del 4-5% que produce tensiones residuales que inducen a microfisuras, inclusiones y por lo tanto la falla del material. Aquí la importancia de retener la fase tetragonal a temperatura ambiente. La estabilidad de la fase tetragonal se logra mediante la adición de dopantes como CaO, MgO, Y_2O_3 , entre otros. El papel de estos óxidos es la creación de vacancias dentro de la estructura cristalina, las cuales mantienen el equilibrio entre las cargas positivas y negativas cuando los cationes Zr^{+4} son sustituidos por los cationes de estos óxidos (cuya valencia es diferente a la del Zr), así se permite que la fase cristalina tetragonal o cúbica de la ZrO_2 exista a temperatura ambiente. La estabilidad de esta fase se logra adicionando a la circona (ZrO_2) entre 6-8% en peso de itria (Y_2O_3) y proporciona buenas

propiedades térmicas y mecánicas, por lo cual, es ampliamente empleada en recubrimientos de barrera térmica [44]–[46].

3.4 Características de la materia prima.

En la proyección térmica de materiales cerámicos es de suma importancia la morfología y la distribución de tamaño de las partículas de la materia prima, para garantizar la uniformidad y la repetibilidad del proceso de alimentación, así como el control de la interacción entre las partículas y la fuente de calor. Por eso, las partículas deben presentar ciertas características para tener buena fluidez, además de una distribución de tamaño adecuada para garantizar que la estructura del recubrimiento sea homogénea [8]. En general, las características de los polvos que juegan un papel fundamental y determinan la microestructura del recubrimiento, así como el desempeño termomecánico asociado son las siguientes:

- Composición química
- Densidad
- Distribución de tamaño de partícula
- Forma de las partículas
- Contenido de humedad
- Friabilidad
- Área superficial
- Porosidad
- Fluidez

Actualmente, se comercializa un amplio número de polvos con diferente composición química y con diferentes rangos de tamaño de orden micrométrico, algunos de ellos obtenidos mediante aglomeración de partículas nanométricas y/o submicrométricas. Sin embargo, el uso de las partículas nano y submicrométricas es restringido en procesos de proyección térmica por su baja densidad y escasa fluidez, por lo que son utilizadas en forma de gránulos de nanopartículas aglomeradas o formando una suspensión con un líquido como agua o etanol [4]. Con el uso de nanopartículas se puede obtener recubrimientos nanoestructurados, de gran interés por las buenas propiedades termomecánicas que le confieren dichas partículas, cuando quedan retenidas en su estructura. El recubrimiento obtenido a partir de partículas nanométricas o submicrométricas posee una estructura laminar, con algunos gránulos o zonas parcialmente fundidas, en los que se retienen

las nanopartículas de origen como se puede ver en la **Figura 5**. A este tipo de estructura se le denomina bimodal y permite mejorar la resistencia a la propagación de las grietas en el recubrimiento [5], [47].

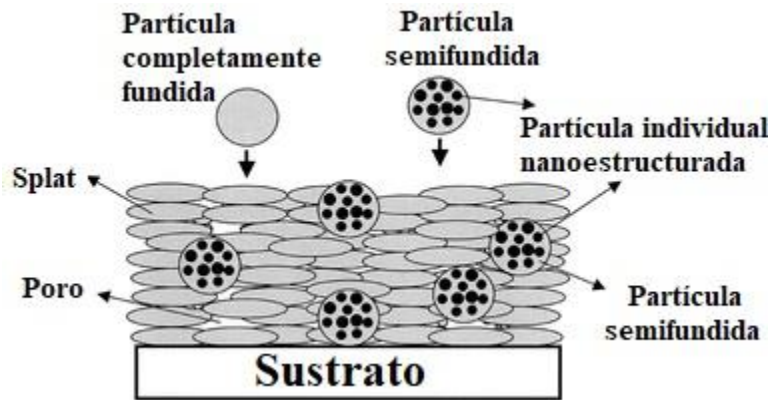


Figura 5. Recubrimiento con una microestructura bimodal formado a partir de nanopartículas aglomeradas [48].

Los recubrimientos cerámicos nanoestructurados a utilizar como TBC, deben tener un buen rendimiento termomecánico y baja conductividad térmica, por lo que la formación de zonas porosas y pequeñas grietas perpendiculares a la superficie del sustrato, junto con las nanopartículas en su estructura son fundamentales para disminuir su difusividad térmica, su módulo de elasticidad y coeficiente de expansión térmica, así como para aumentar su tenacidad a la fractura [20]. Las características de la materia prima son un factor importante para la obtención de recubrimientos nanoestructurados. Por ejemplo, el tamaño, la forma, la masa específica y la capacidad de flujo influyen en el comportamiento termocinético de las partículas dentro del jet de plasma y por lo tanto, controlan el grado de fusión de los gránulos y con ello la capacidad de retención de nanopartículas en zonas parcialmente fundidas que quedan embebidas en una estructura laminar de partículas bien fundidas [49].

Aunque los recubrimientos nanoestructurados comenzaron a ser estudiados hace casi dos décadas, aún se continúa estudiando las posibilidades de mejorar su desempeño a partir de las materias primas utilizadas para su fabricación. M. Shi et al. 2020, investigaron el efecto que tienen las características de tres tipos de polvos YSZ, un polvo esférico denso, un polvo irregular y un polvo aglomerado mediante secado por aspersión, encontrando que las propiedades mecánicas y la resistencia al choque térmico son mejores para los recubrimientos elaborados a partir de los polvos

aglomerados [50]. Igualmente L. Zhang et al. 2019, enfocaron sus trabajos a la búsqueda del aumento en el rendimiento que proporcionan los aglomerados de nanopartículas de YSZ a los recubrimientos depositados a partir de esta materia prima, logrando una nanoestructura multimodal cuya tenacidad a la fractura, el aislamiento y el choque térmico son mejorados [51].

3.5 Procesos de aglomeración de polvos cerámicos.

La manipulación de polvos nanométricos no sólo es un peligro potencial para la salud, sino también un desafío técnico debido a la tendencia inherente de las partículas finas a formar gránulos de polvos cohesivos y de geometría irregular con poca fluidez. La aglomeración o formación de gránulos a partir de partículas se logra mediante diversos métodos en equipos mecánicos que ponen en contacto las partículas entre sí. Una vez que las partículas entran en contacto, el aglutinante las mantiene unidas, formando pequeños gránulos que crecen en la medida que más partículas se van adhiriendo [52]. Los polvos cerámicos comúnmente utilizados en la proyección por plasma se obtienen mediante el proceso de secado por aspersión, sin embargo, hay otros procesos que se llevan a cabo en equipos como los peletizadores de tambor rotatorio y de lecho fluidizado, así como en mezcladores y extrusores de alto cizallamiento. El proceso se basa en el uso de partículas finas para formar gránulos esféricos, lo cual ocurre en varias etapas: inicialmente, se forma una masa de gránulos humectados por el aglomerante, que luego se secan y endurecen. En la formación y el crecimiento de los gránulos intervienen múltiples factores, que hacen de gran importancia el monitoreo y control del proceso de aglomeración, por lo que se han realizado investigaciones para comprender los mecanismos involucrados en dicho proceso [53], [12].

3.5.1 Secado por aspersión (spray drying)

Como se mencionó anteriormente los polvos nanométricos y/o submicrométricos disponibles comercialmente para su uso en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, generalmente se aglomeran por la técnica de secado por aspersión, gracias a que mediante este método se pueden producir partículas con diferente morfología, una distribución de tamaño adecuada para la obtención de estructuras bimodales y un buen control de su composición química. El proceso se basa en la atomización de suspensiones coloidales, a partir de las cuales se generan

gotas de líquido en las que se encuentra disuelto el aglomerante y que contienen en su interior las partículas a aglomerar. La interacción de dichas gotas con una corriente de aire caliente no solo evapora la fase líquida, sino que promueve la interacción de las partículas con el aglomerante, produciendo gránulos de partículas aglomeradas que son clasificados en un ciclón, según su tamaño. Los aglomerados secados por aspersión pueden adquirir diferentes morfologías que van desde esferas uniformes, hasta formas de donas y gránulos huecos. Por lo general, estos gránulos formados mediante secado por aspersión son porosos, con bajos niveles de cohesión para soportar la corriente turbulenta del jet de plasma o de una llama oxiacetilénica, como los usados en proyección térmica, por lo tanto, deben ser tratados térmicamente mediante sinterización para aumentar su fuerza cohesiva. Para mantener la nanoestructura presente en los gránulos es importante suministrar la cantidad adecuada de energía durante un determinado tiempo, para así evitar los efectos de la sinterización excesiva que conlleva no solo a la formación de granos (por la unión de las partículas nanométricas y/o submicrométricas), sino a su crecimiento desmesurado e incluso a su posible fusión [5],[8], [9].

3.5.2 Aglomeración en tambor rotatorio

Otra técnica utilizada en la obtención de aglomerados es la peletización por tambor rotatorio, el equipo consiste principalmente en un tambor que se inclina, similar al ilustrado en la **Figura 6**. Dentro de este tambor, las partículas humectadas con el aglomerante se desplazan a lo largo de sus paredes, formando un lecho que alcanza una altura máxima controlada por su velocidad de rotación. Una vez que las partículas llegan a esta altura máxima, caen en forma de cascada. Estos granuladores pueden operar de manera continua y son capaces de manejar grandes volúmenes de producción y desde hace varias décadas se utilizan en el procesamiento de minerales y fertilizantes para obtener gránulos de alta densidad [53].

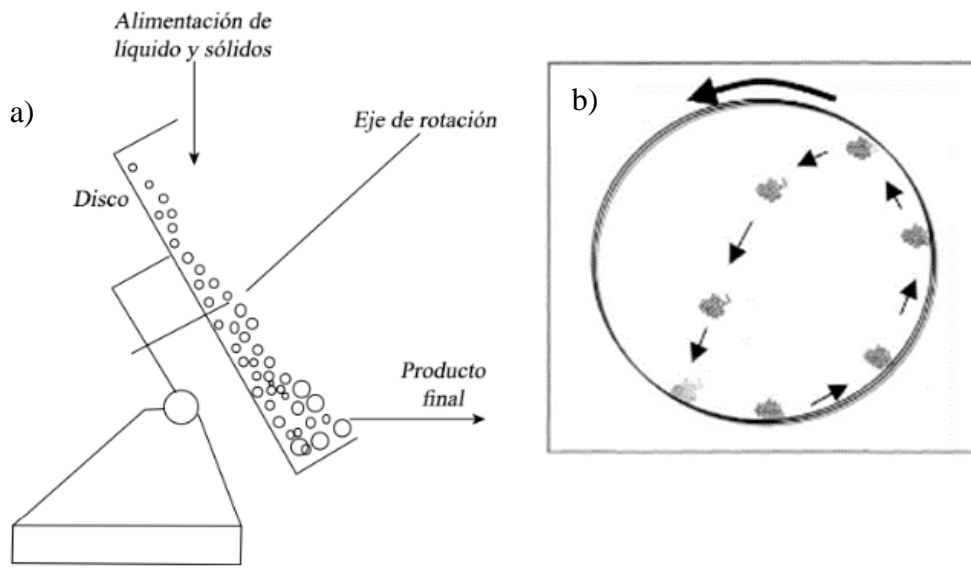


Figura 6. Peletización en tambor rotatorio. a) Esquema del equipo. b) Descripción de la trayectoria de las partículas durante su aglomeración [54].

La aglomeración se da por la adición de pequeñas cantidades de aglomerante y la interacción entre partículas humectadas con dicho aglomerante, que conllevan al crecimiento y consolidación de los gránulos como se puede ver en la **Figura 7**. El movimiento giratorio del tambor promueve no solo el crecimiento y consolidación de los gránulos, sino también la formación de aglomerados con morfología esférica y la fractura de los gránulos cuando alcanzan un tamaño mayor al crítico [10]. La velocidad y el grado de humectación tienen una gran influencia en la calidad del producto obtenido en el proceso de granulación, por ejemplo, una humectación deficiente puede resultar en una gran cantidad de material sin granular, lo que requerirá reciclaje del mismo. Algunos autores como Newitt y Conway - Jones identificaron cuatro tipos de estados líquidos según la proporción de líquido presente entre grupos de partículas, estos son conocidos como: *i*) pendular, *ii*) funicular, *iii*) capilar y *iv*) gotas como se muestran en la **Figura 7**. La humectación de las partículas depende de la tensión superficial del líquido empleado como aglomerante y de la capacidad del material para ser mojado. La velocidad de humectación aumentará a medida que disminuya la viscosidad del agente aglomerante, lo que aumentará su tensión superficial y reducirá el ángulo de contacto con las partículas. La velocidad a la que ocurre este proceso es crucial, ya que controlar este factor permite mantener una distribución de tamaño deseada y asegurar la resistencia adecuada de los gránulos producidos. Por otro lado, la

consolidación se refiere al aumento en la densidad de los gránulos debido al empaquetamiento que experimentan las partículas primarias que se unen entre sí. Este fenómeno ocurre cuando el líquido aglomerante presente en la superficie de las partículas que se encuentran en el interior de los gránulos se desplaza hacia la superficie de ellos, gracias a las colisiones que se produce entre partículas durante su rodamiento sobre la superficie interna del tambor. Esta etapa define la porosidad y la densidad de los gránulos finales, lo que dependerán de la distribución de tamaño de las partículas que se están aglomerando y de la viscosidad del agente aglomerante [54], [55].

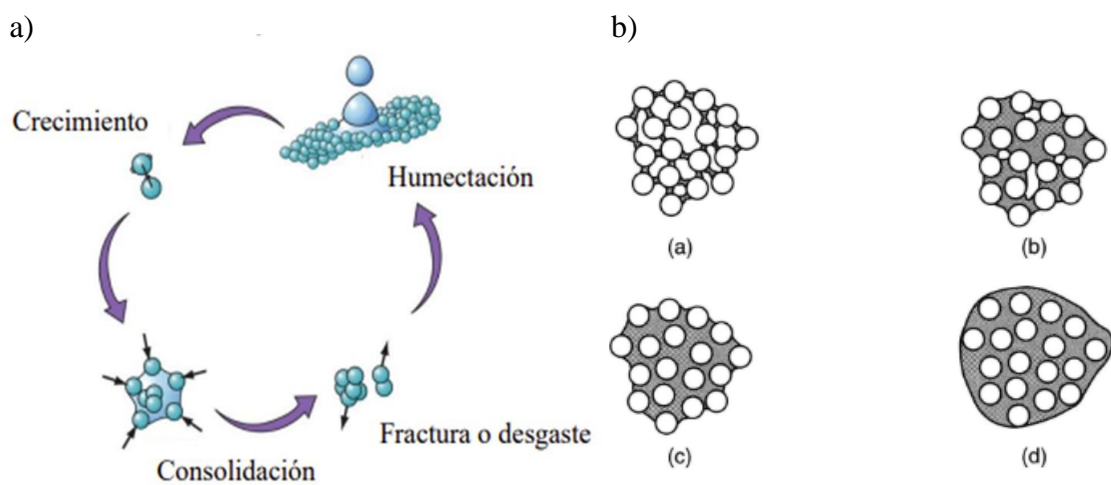


Figura 7. I. a) Etapas de la granulización de partículas mediante peletización. b) Enlace líquido entre partículas: (a) pendular; (b) funicular; (c) capilar; (d) gota [44],[54].

A diferencia del secado por aspersión, en el que se utiliza gran cantidad de agua y energía para producir una suspensión coloidal de nanopartículas y la posterior evaporación del agua; en la peletización en tambor rotatorio, la granulización se logra solo humectando la superficie de las nanopartículas con una suspensión acuosa de aglomerante y sin requerir altas cantidades de energía para el secado, el cual se lleva a cabo a temperatura ambiente. Por lo tanto, la peletización en tambor rotatorio es más amigable con el medio ambiente. Aunque los estudios de esta técnica para obtener aglomerados para proyección térmica todavía son escasos se ha convertido en un método alternativo para las siguientes investigaciones que podría solventar algunos de los problemas que se presentan con la aglomeración mediante secado por aspersión.

3.6 Sinterización de polvos cerámicos.

La resistencia mecánica de los aglomerados juega un papel importante durante su empaque, transporte y uso durante la elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica. Si los gránulos se desaglomeran, pueden promover desde flujos irregulares durante su transporte en los sistemas de alimentación de los equipos de proyección térmica, hasta la obstrucción de los conductos por los cuales son transportados. Por esto es indispensable que los gránulos sean sometidos a un proceso de sinterización posterior a la aglomeración. El método que convencionalmente se utiliza es la sinterización en horno, sin embargo, el alto consumo de energía, la dificultad para que la unión se produzca entre partículas de cada gránulo y no entre gránulos y el bajo rendimiento han motivado la búsqueda de métodos alternativos.

Previamente se ha empleado la proyección térmica para la sinterización y la modificación morfológica y estructural de estos aglomerados, pues es una técnica de fácil procesamiento y con altas tasas de rendimiento, siempre y cuando sean controlados todos los procesos termofísicos que ésta produce sobre las partículas. En la **Figura 8** se presentan las morfologías asociadas a los diferentes procesos utilizados en la fabricación de partículas para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, entre las que se encuentran las asociadas al proceso de aglomeración y posterior densificación mediante proyección por plasma para producir partículas esféricas huecas (HOSP, por sus siglas en inglés de Hollow Spherical Particles) [8], [56].

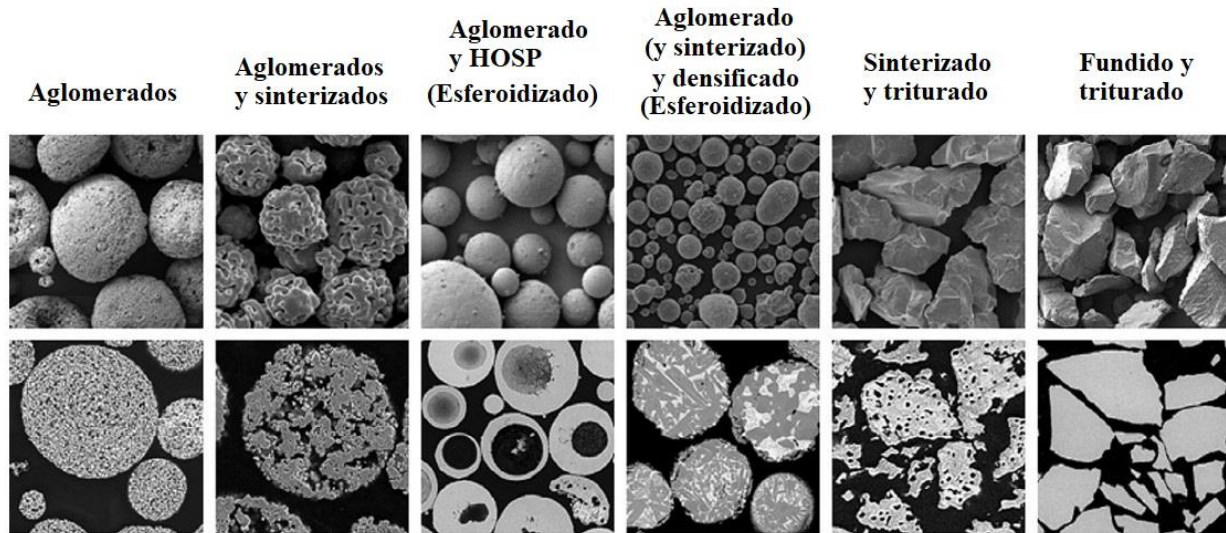


Figura 8. Morfología de gránulos obtenidos mediante diferentes procesos aglomeración, que son utilizados en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica. Las imágenes superiores representan la morfología superficial y las imágenes inferiores muestran la sección transversal [56].

Investigaciones previas se han centrado en el estudio de la modificación morfológica de los gránulos de partículas aglomeradas, mediante proyección térmica por plasma [57]–[59]. Por ejemplo, X. Zhang et al. 2014, obtuvo por medio de atomización por plasma atmosférico partículas con morfología HOSP (**Figura 9**) y describió el mecanismo presente en la formación de esferas con un centro hueco sin que se diera un cambio significativo en la composición y fases de YSZ [60]. Recientemente surgió una nueva morfología en aglomerados, que consta de microsferas de capa superficial delgada con una porosidad exterior de tamaño nanométrico y a medida que se acercan al interior del granulo su porosidad aumenta, presentando así poros interconectados más alargados con tamaño micrométrico en su interior, esta estructura puede mejorar en gran medida la tenacidad a la fractura y las propiedades térmicas del recubrimiento. Esta morfología es obtenida mediante electropulverización como se puede apreciar en la **Figura 10**. Este es un método que utiliza una solución de 3YSZ con perfluorooctyl- Triethoxysilano (PES), la cual se hace fluir controladamente a través de una boquilla conectada eléctricamente a un tanque colector. A medida que la solución es atomizada, se aplica un alto voltaje entre la boquilla y el tanque colector para favorecer la fragmentación de la solución de 3YSZ-PES, en finas gotas que solidifican dando origen a partículas con porosidad controlada, en tamaño, forma y cantidad. F. Guo et al. 2018, prepararon microsferas porosas por esta técnica, mostrando que se puede modificar su

microestructura porosa para aumentar el rendimiento de recubrimientos de barrera térmica obtenidos por proyección térmica por plasma [11], [61].

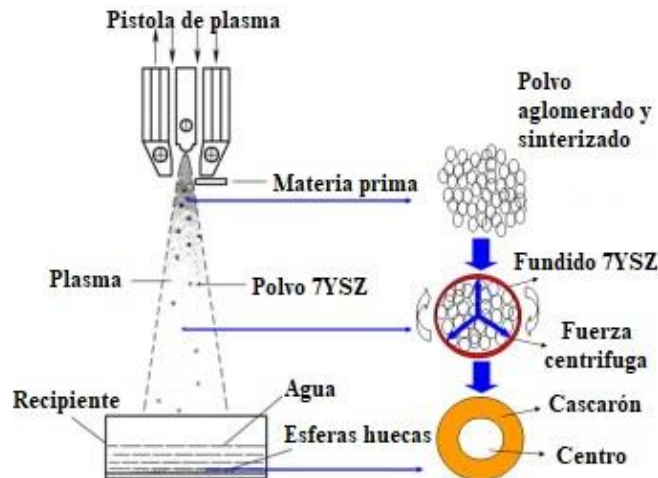


Figura 9. Esquema del proceso de fabricación de esferas huecas [60].



Figura 10. Sistema de electropulverización y morfología de los granulos [11].

Si bien, se han realizado algunos estudios sobre modificación morfológica de granulos de partículas aglomeradas y sinterizadas mediante proyección térmica por plasma, los fenómenos y mecanismos de sinterización para formar granulos con propiedades mecánicas suficientes para su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos aún es limitado y más aún si se trata de sinterización en llama oxiacetilénica. El único estudio al respecto que se ha encontrado hasta el momento es el realizado por P. Roy et al. 2005, quien aglomeró mediante secado por aspersión polvos de circonita parcialmente estabilizada con itria y los sinterizaron en una llama oxiacetilénica, comparando los resultados obtenidos desde el punto de vista de la morfología y de la densificación

con los alcanzados por sinterización en un horno. Los autores de este estudio encontraron que la contracción y la densificación del polvo es mayor en los sinterizados en llama, que en los tratados térmicamente en horno e indicaron que la técnica de proyección térmica por llama oxiacetilénica con los parámetros bien ajustados podría ser un gran aliado en la sinterización de aglomerados [19]. Por esta razón, se hace necesario un estudio más exhaustivo de los parámetros que se usan en proyección térmica por llama oxiacetilénica, que permita describir los fenómenos o mecanismos implicados en la sinterización de aglomerados YSZ. Dada la importancia que ha logrado en los últimos años el uso de partículas con diferente morfología y tamaño para obtener recubrimientos cerámicos con alto desempeño térmico y mecánico, se hace relevante el uso de métodos alternativos para obtener materias primas adecuadas para proyección térmica.

De acuerdo con lo indicado por M. R. et al. 2014, los gránulos de YSZ con 7% en peso de itria (3% molar de Y_2O_3) conformados mediante secado por aspersion, deben ser tratados térmicamente para lograr la resistencia mecánica que los hace aptos para su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica. El calentamiento de los gránulos a 800 °C produce ya una ligera densificación y una mejora en su fluidez, y a temperaturas superiores se genera un crecimiento de los granos formados por las nanopartículas sinterizadas, lo cual podría ser perjudicial para el desempeño como barrera térmica de los recubrimientos elaborados con estas partículas [12].

Lo anterior, hace evidente la importancia de establecer las condiciones a las que se logra la sinterización de las partículas que conforman los gránulos, sin producir un crecimiento excesivo de las nanopartículas o de los granos producidos por la unión de ellas a partir del tratamiento térmico que se les realice. Lo anterior es importante para que los recubrimientos elaborados con dichas partículas tengan la baja conductividad térmica y el bajo módulo de elasticidad requeridos para su buen desempeño como barrera térmica.

Es por esto que a través de este proyecto se busca establecer el efecto que tienen las principales variables del proceso de atomización en llama oxiacetilénica (tipo de llama, flujo másico de gránulos alimentados a la llama, tamaño de nanopartículas aglomeradas mediante peletización en tambor rotatorio y tamaño de gránulo), sobre la sinterización de los gránulos de circonita estabilizada con 3% molar de itria. Para tal fin, se dispone de un nivel de conocimiento importante acerca de la temperatura y de la longitud de las llamas oxiacetilénicas, a través de las cuales serán calentados los gránulos durante su atomización.

Según lo establecido previamente por otros autores, la combustión de una mezcla estequiométrica de acetileno y oxígeno con una relación en volumen de $C_2H_2: O_2$ de 1:1,7 produce una llama neutra, cuya zona primaria (que es la más energética de la llama), tiene una temperatura máxima de ≈ 3170 °C y 6,8 cm de longitud. A medida que aumenta el oxígeno añadido hasta una relación $C_2H_2:O_2$ de 1:2,5 se produce una llama oxidante que alcanza una temperatura máxima cercana a 3080 °C, pero la longitud de su zona primaria aumenta hasta 7,6 cm. Un enriquecimiento aún mayor de oxígeno hasta una relación de 1:3,2 genera una llama súper-oxidante con una temperatura máxima de ≈ 2980 °C y una longitud de la zona primaria de 8,5 cm [62], [63]. A pesar de las altas temperaturas logradas por las llamas oxiacetilénicas, el paso de los aglomerados a lo largo de ellas se da en unos pocos milisegundos [64], por consiguiente la temperatura alcanzada en el interior de las partículas es inferior a la de la llama y depende de la cantidad de partículas atomizadas, del tamaño de los gránulos y de las nanopartículas usadas para la aglomeración.

3.7 Ensayos mecánicos de friabilidad a gránulos cerámicos

La friabilidad es una propiedad física que describe la tendencia de un material sólido a fragmentarse fácilmente cuando se le aplica presión o se somete a fuerzas mecánicas. Esta característica es de particular interés en diversas industrias, como la farmacéutica, la alimentaria, la agrícola y la de ciertos materiales, donde la resistencia al desgaste y la manipulación del material son aspectos críticos [65].

Las pruebas de friabilidad pueden emplearse para el control de calidad de un producto y para prever su rendimiento en condiciones de uso, en el caso de gránulos obtenidos por aglomeración que son utilizados en proyección térmica las partículas frecuentemente están expuestas al impacto y la fricción durante su embalaje, transporte y uso en la elaboración de recubrimientos. Entonces el índice de friabilidad se establece según la magnitud o el grado de desgaste o desaglomeración que experimenta el material evaluado. En este contexto, la fuerza aplicada al material bajo evaluación debe ser representativa de las condiciones a las que estará expuesto, y el grado de desgaste obtenido debe ser comparado con el de otros materiales cuyas tasas de desgaste son conocidas o representativas [66].

Para realizar los ensayos de friabilidad a gránulos producidos por la industria farmacéutica, se utilizan equipos, como el mostrado en la **Figura 11 a)**, en los que se exponen las muestras a condiciones de impacto y desgaste como las producidas en las materias primas empleadas en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica. La prueba de friabilidad de productos farmacéuticos consiste en dejar caer repetidamente una muestra durante un tiempo determinado utilizando un tambor rotatorio equipado con un deflector. Luego, se inspecciona el resultado en busca de pastillas rotas y se calcula el porcentaje de masa perdida de la pastilla al astillarse. La variación en la masa perdida (expresada en porcentaje) revela el grado de friabilidad de las pastillas o tabletas fabricadas. Para la evaluación de nanopartículas aglomeradas, se está utilizando un equipo que posee 12 deflectores como el que se muestra en la **Figura 11 b)**, con el fin de intensificar las condiciones de desgaste y de impacto a las que se exponen los gránulos. El índice de friabilidad se calcula pesando con precisión los aglomerados iniciales, cuyo tamaño inferior es conocido (porque ninguna de las partículas logra pasar por un tamiz de abertura de malla previamente determinada y correspondiente a lo indicado por la norma ASTM E-11) [67]. Luego de exponer los gránulos a la acción del tambor rotatorio, se retira toda la muestra y se expone nuevamente al tamiz. Finalmente se pesa la masa retenida y se hace el cálculo de la friabilidad usando la siguiente ecuación:

$$Friabilidad = \frac{W_{inicial} - W_{final}}{W_{inicial}} \times 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Dónde; $W_{inicial}$ es el peso de los aglomerados antes de la prueba y W_{final} es el peso de los aglomerados después de la prueba

En la industria farmacéutica se considera aceptable una pérdida de peso media máxima de la muestra de no más del 1,0% [65], [68], [69].

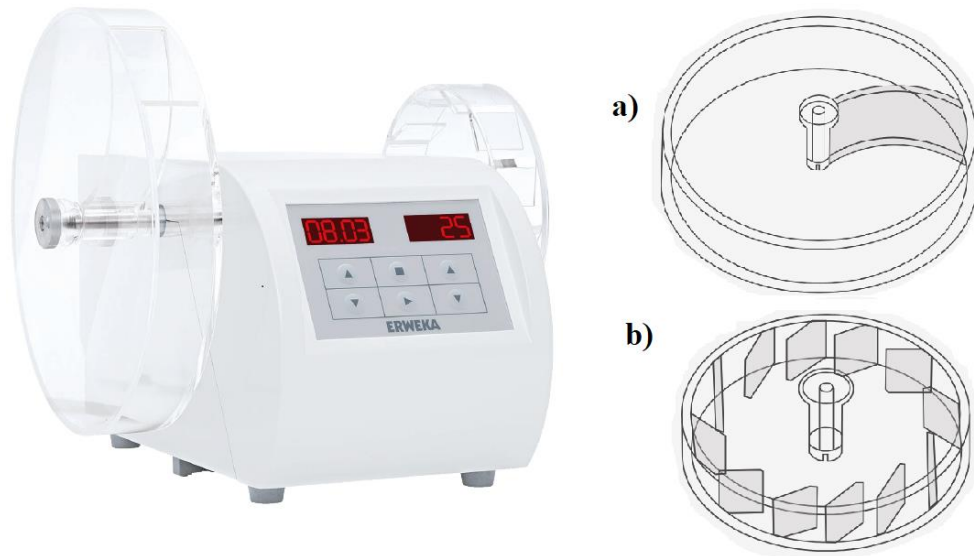


Figura 11. Equipo de friabilidad a) utilizado para evaluar la desaglomeración de productos farmacéuticos principalmente por impacto y b) utilizado para evaluar la desaglomeración de nanopartículas mediante la acción de desgaste abrasivo e impacto [69].

4 Metodología

En esta sección se describe la metodología para obtener gránulos aglomerados y sinterizados de circonita estabilizada con 3% molar de itria (3YSZ). Inicialmente se llevó a cabo la selección y caracterización de estos polvos que destacan por que son ampliamente utilizados en la fabricación de recubrimientos de barrera térmica con excelentes propiedades termomecánicas. Posteriormente, los polvos son aglomerados para alcanzar el tamaño deseado y se someten a la prueba de friabilidad para evaluar sus propiedades mecánicas. Con base en los resultados obtenidos, se procede a la etapa de sinterización para finalmente evaluar sus características y propiedades. A continuación, se describen las técnicas de caracterización, los procedimientos y los equipos utilizados en este estudio:

4.1 Selección y caracterización de las materias primas.

En este trabajo se utilizó como material de partida tres polvos de circonita estabilizada con 3% molar de itria (3YSZ), uno de ellos de la marca comercial US-Research Nanomaterials (US-RN) y con tamaño cercano a 40 nm, cuyas partículas se aglomeraron mediante peletización en tambor giratorio en el laboratorio de la Universidad de Antioquia para obtener gránulos entre 5 y 106 μm . El segundo polvo es de la marca Inframat S4007 y es suministrado en forma de gránulos aglomerados mediante secado por aspersion y sin sinterización posterior. El tamaño de los gránulos es entre 15 y 150 μm y están constituidos por partículas con un tamaño inferior a 200 nm. El tercero de los polvos empleados es de la marca Oerlikon Metco y referencia comercial 204 NS-G (OM-204 NS-G). Este polvo se obtiene mediante aglomeración de partículas nanométricas y submicrométricas aglomeradas y posteriormente sinterizadas en un jet de plasma, que le confieren una forma de cascara hueca (HOSP), en el que se mantienen algunas partículas finas (de tamaño superior a 200 nm) en el cascarón de los polvos. El polvo Oerlikon Metco 204 NS-G por ser suministrado en forma de gránulos aglomerados y sinterizados, fue utilizado como referencia para compararlo con los resultados de los aglomerados mediante secado por aspersion del polvo Inframat S4007 y con los resultados de los aglomerados por peletización obtenidos a partir de las nanopartículas US-RN antes y después de la sinterización.

A estos materiales se les realizó análisis químico mediante fluorescencia de rayos X (FRX) utilizando un equipo de ARL OPTIM'X de ThermoFisher Scientific. Adicionalmente, se identificó sus fases mediante difracción de rayos X (DRX) con un difractómetro Malvern-PANalytical Modelo Empyrean 2012, con detector Pixel 3D y ánodo de Cu a 45kV y 40mA, los datos de difracción fueron adquiridos a un ángulo 2θ que osciló entre 5 y 80°, el paso fue de 0,05° con un tiempo por paso de 50 segundos. El análisis de las fases de los difractogramas se realizó utilizando el software X'pert High Score de Panalytical.

La morfología y tamaño del polvo nanométrico de US-RN se analizó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), usando un equipo Tecnai F20 Super Twin TMP de FEI, mientras que la morfología de los polvos Inframat S4007 y OM-204NS-G, se analizó a partir de imágenes tomadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en un microscopio JEOL JSM-6490LV, utilizando el detector de electrones retrodispersados, con un voltaje de excitación de 20kV.

4.2 Proceso de aglomeración de partículas YSZ nanométricas.

Las partículas nanométricas de referencia US-RN, se aglomeraron por la técnica de pelletización en tambor rotatorio, usando el equipo mostrado en la **Figura 12**, que fue desarrollado por los grupos GIPIMME y GIMACYR de la Universidad de Antioquia. El equipo está compuesto por un motor Siemens (modelo 1LA7 080-6YC60) de 0,6 HP de potencia, montado sobre una estructura a la cual se puede variar la inclinación en un rango de 15° a 90°. El motor transmite el movimiento rotativo al tambor de acero inoxidable de 30 cm de diámetro, la velocidad de rotación respecto al eje del motor es controlada por un variador Siemens Micromaster 420 y el tiempo de operación es regulado mediante un temporizador EBC HQ 76293. Los gránulos se forman mediante la adición de un aglomerante que se dispersa sobre el lecho de polvos en forma de finas gotas. El aglomerante es adicionado mediante una bomba peristáltica de la marca Masterflex® L/S® de Cole-Parmer Instrument Company, y circula a lo largo del sistema de aspersion que consta de un conjunto de mangueras coaxiales conectadas a la bomba y a un sistema de suministro de aire comprimido que se encarga de llevar el líquido hacia la boquilla metálica, que posee un orificio de aproximadamente 426 μm . Previo a la aglomeración se determinó las condiciones adecuadas para obtener gránulos con un rango de tamaño principalmente entre 5 -106 μm , para lo cual se tuvo en

cuenta los resultados de trabajos previos realizados en este mismo equipo, pero con otros materiales. Para esto es necesario preparar la solución de aglomerante, determinar la mojabilidad sobre las nanopartículas y establecer la proporción adecuada entre el polvo y el aglomerante.

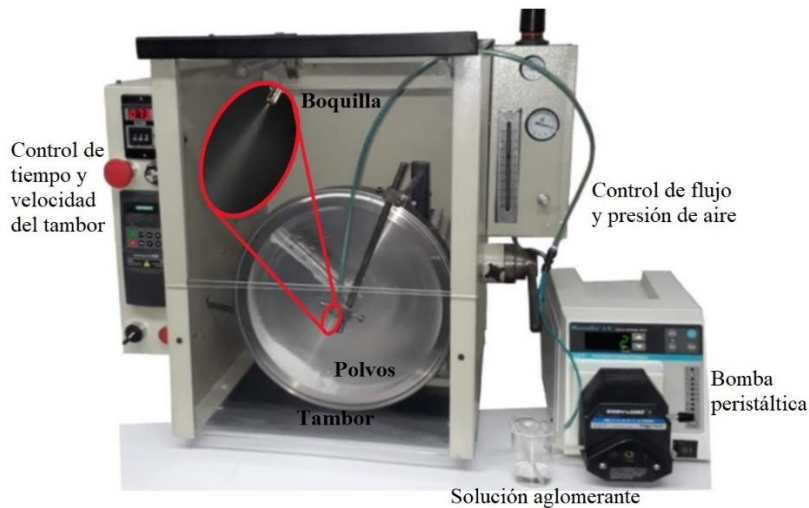


Figura 12. Peletizador de tambor rotatorio.

4.2.1 Preparación de la solución aglomerante

Se preparó una solución acuosa al 2,3 % en peso de alcohol polivinílico (PVA) grado comercial adquirido localmente (Antioqueña de Químicos), el cual fue diluido en agua desionizada tipo II, calentando a 70 °C y utilizando agitación magnética constante a 800 rpm, hasta alcanzar una viscosidad de ≈ 20 cSt, que es la requerida para que el sistema de inyección de aglomerante lo fragmente en finas gotas, formando una niebla capaz de humectar la superficie de las nanopartículas. La viscosidad cinemática de la solución aglomerante se determinó utilizando una copa Ford #3, de acuerdo con la norma ASTM D1200-10 [70].

4.2.2 Mojabilidad

Con el fin de evaluar la capacidad que tiene el aglomerante de humectar la superficie de las partículas nanométricas de YSZ, se midió el ángulo de contacto dejando caer una gota del

aglomerante sobre una pastilla de 10 mm de diámetro y 6 mm de altura, fabricada mediante prensado en una matriz metálica, a la que se adicionaron los polvos nanométricos y se les aplicó una presión de 25 MPa. Si el ángulo de contacto está entre 40 y 45 grados se considera que la mojabilidad del aglomerante es adecuada para su uso en la formación de aglomerados. La interfaz entre la superficie de la pastilla y la gota de la solución aglomerante se examinó utilizando un microscopio estereoscópico y se midió el ángulo de contacto entre ellas, mediante análisis de imágenes utilizando el software Image-J.

4.2.3 Relación solido – liquido

Se determinó la cantidad en peso de aglomerante que se debe adicionar a cada gramo de polvo a aglomerar mediante un método empírico desarrollado en trabajos previos realizados por otros investigadores. Este método consiste en la adición progresiva de pequeñas cantidades de aglomerante a 2,5 gramos de nanopartículas. A medida que se va adicionando el aglomerante a las nanopartículas se amasa manualmente esta mezcla, hasta formar una masa consistente con la forma de un pellet esférico de aproximadamente 12 mm de diámetro, lo que permite determinar la cantidad de aglomerante que se requiere para formar los aglomerados. El pellet se pesa inicialmente en húmedo y se seca en una estufa, una vez que está completamente seco, se vuelve a pesar para calcular la cantidad promedio de aglomerante utilizado.

4.2.4 Ajuste de parámetros del equipo

La velocidad de rotación del tambor y el tiempo de aglomeración se establecen mediante ensayos preliminares que permiten obtener gránulos de tamaño micrométrico, como los usualmente empleados en la elaboración de recubrimientos de barrera térmica mediante proyección térmica. Los parámetros empleados en la aglomeración de las nanopartículas de 3YSZ de US-RN, mediante el método de peletización en tambor rotatorio se detallan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. *Parámetros del proceso de aglomeración de nanopartículas de 3YSZ US-RN.*

Variable	Valor
Polvos alimentados (g)	30
Aglomerante (mL)	9
Flujo de aglomerante (mL/min)	2
Angulo de inclinación del tambor (°)	90
Velocidad de rotación del tambor (RPM)	75
Tiempo de aglomeración (s)	120

4.3 Caracterización de los aglomerados

Una vez obtenidos los aglomerados de US-RN se les realizó la clasificación por tamaño de partícula por medio de tamizado, con el fin de obtener tres fracciones, la primera de ellas correspondiente al pasante por la malla de 106 μm y retenido en la malla de 75 μm , la segunda correspondiente al pasante de la malla de 75 μm y retenido en la malla de 38 μm y la tercera el pasante por la malla de 38 μm . Dado que de los gránulos que pasan por la malla de 38 μm solo se requieren los aglomerados con un rango de tamaño entre 5-38 μm y debido a que comercialmente no se encuentran tamices con malla que clasifiquen tamaños inferiores a 25 μm , se clasificó el material pasante por la malla de 38 μm en un clasificador neumático desarrollado en la Universidad de Antioquia que cuenta con tres ciclones capaces de separar en tres fracciones los gránulos de este rango de tamaño. Los gránulos con un tamaño superior 106 μm se disgregaron mediante un proceso de tamizado repetido utilizando una malla 140, a la cual se le adicionó esferas de alúmina de 4 mm de diámetro, este proceso de conminución aseguró que todo el polvo pasara a través de dicho tamiz y aumentara el rendimiento de la aglomeración realizada.

De otra parte, según la ficha técnica suministrada por Inframat, los polvos S4007 están constituidos por nanopartículas con un tamaño inferior a 200 nm y forman gránulos de tamaño entre 15 y 150 μm , los cuales son obtenidos mediante el proceso de secado por aspersión. Estos se tamizaron en las mallas mencionadas anteriormente (38, 75 y 106 μm) con el fin de obtener las fracciones similares a los polvos peletizados US-RN. Cabe resaltar que los aglomerados Inframat S4007 presentaron una cantidad muy pequeña de gránulos por debajo de 38 μm , por lo tanto, solo se trabajó con las fracciones que están por encima de 38 μm , es decir, la fracción de tamaño correspondiente a -106 +75 μm y -75 +38 μm .

Adicionalmente, los aglomerados se caracterizaron morfológicamente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), utilizando el mismo equipo previamente mencionado. Las imágenes obtenidas se utilizaron para analizar la distribución de tamaño de los aglomerados por medio del software Image J. La fluidez de los aglomerados se determinó por medio del índice de Hausner que consiste en la relación del volumen aparente de partículas sin empaquetar y el volumen empaquetado por medio de vibración. Para realizar esta medida se empleó una probeta de 100 ml en la cual se adicionó el polvo, en ese momento se realizó la primera medida de volumen, luego se sometió a una ligera vibración mediante 30 golpes a la superficie donde se ubica la probeta para así medir el volumen final, la representación gráfica del proceso y su interpretación numérica se muestra en la **Figura 13**.

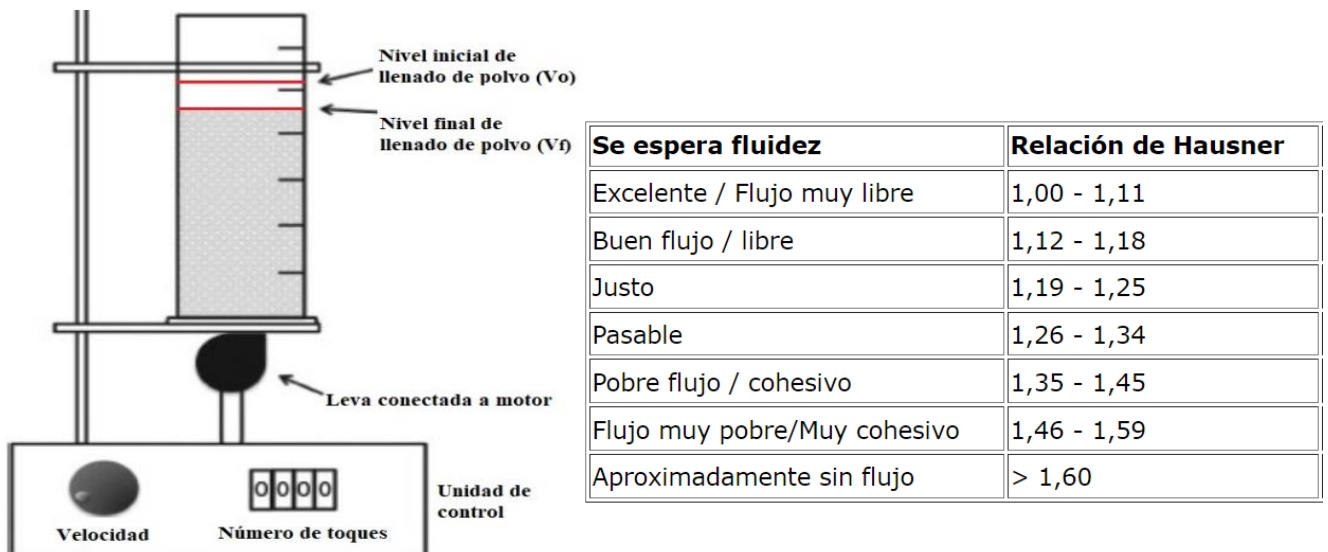


Figura 13. Esquema y medidas del índice de Hausner [71], [72].

La densidad real de los gránulos se midió por desplazamiento de gas para polvos, mediante picnometría por gases utilizando el equipo AccuPyc II 1340 V3 Micromeritics con gas de helio.

4.4 Sinterización de aglomerados

Los gránulos correspondientes a las fracciones 5–38 μm , 38–75 μm y 75–106 μm de los polvos US-RN, así como los correspondientes a la fracción 38–75 μm y 75–106 μm de los aglomerados de Inframat, se atomizaron con una llama oxiacetilénica usando tres relaciones de gases

acetileno:oxígeno 1:1,7 (para la llama neutra), 1:2,5 (para la llama oxidante) y 1:3,2 (para la llama súper-oxidante), utilizando una antorcha Eutectic Castolin Terodyn 2000 modificada, la cual está sujeta a un brazo robótico (Yaskawa Motoman), que permite tener un mejor control en la distancia de proyección de los gránulos. Los gránulos atomizados se recogieron en un colector de acero inoxidable y su enfriamiento fue por la acción del aire circundante.

En una primera etapa se evaluó el efecto del poder energético aportado a los gránulos por los tres tipos de llama mencionados previamente (neutra, oxidante y súper-oxidante), así como del tamaño de las nanopartículas usadas para la conformación de los gránulos (40 nm para el polvo US-RN y menor a 200 nm para el polvo Inframmat S4007) y de la distribución de los aglomerados (-106 +75 μ m, -75 +38 μ m y -38 μ m); sobre el grado de sinterización logrado entre las partículas finas que conforman los gránulos, a través de 15 ensayos experimentales, los cuales se realizaron alimentando a la llama un flujo bajo de aglomerados (4-5 g/min). A partir de los resultados obtenidos se seleccionó el tipo de polvo, de llama y la distribución del tamaño de gránulos que mejor se adecua al reto de lograr una sinterización que mejore la resistencia mecánica de los aglomerados, pero sin que haya un crecimiento excesivo de los granos formados por la sinterización de las partículas de origen que conforman dichos gránulos, para evaluar el efecto del flujo másico de partículas, sobre la sinterización lograda entre las partículas que conforman los gránulos. De acuerdo con lo anterior, se utilizó el polvo US-RN de fracción de tamaño intermedia (-75 +38 μ m), la llama súper-oxidante (con relación volumétrica acetileno:oxígeno de 1:3,2) con un flujo de polvos medio (10-11g/min) y alto (15-16 g/min), para un total de 17 ensayos experimentales. En la **Tabla 2** se describen los parámetros utilizados para la sinterización de los gránulos.

Tabla 2. *Parámetros del proceso de sinterización de los aglomerados mediante atomización por llama oxiacetilénica.*

Parámetros de atomización	Fracción de tamaño de los aglomerados de US-RN e INFRAMAT S4007 atomizados								
	5-38 μ m			38-75 μ m			75-106 μ m		
Relación volumétrica de gases C ₂ H ₂ :O ₂	1:1,7	1:2,5	1:3,2	1:1,7	1:2,5	1:3,2	1:1,7	1:2,5	1:3,2
Flujo de C ₂ H ₂ (l/min)	22								
Flujo de O ₂ (l/min)	37	55	70	37	55	70	37	55	70

Para producir la llama se alimentó a la antorcha acetileno y oxígeno a una presión de 12 y 50 psi, respectivamente, así como nitrógeno a una presión de 40 psi para arrastrar las partículas desde el alimentador hasta la llama y aire con un flujo de 17 l/min y una presión de 30 psi para acelerar las partículas a lo largo de la llama. La distancia de atomización fue de 70 cm, la boquilla instalada en la antorcha fue la RL210 y el Rotojet el RPA3.

4.5 Caracterización de los gránulos sinterizados

Las fases cristalográficas de los gránulos sinterizados se determinaron mediante Difracción de Rayos X (DRX) utilizando el mismo difractómetro y la base de datos descritos anteriormente para la caracterización de las materias primas. La estructura superficial y transversal de los gránulos obtenidos se caracterizó a partir de su morfología, tamaño, porosidad y grado de sinterización a través de MEB, utilizando el mismo microscopio usado para la caracterización de las materias primas. Para observar la sección interna de los gránulos (antes y después de ser atomizados), estos se embebieron en resina epóxica y se pulieron hasta obtener una superficie lisa sobre la cual se pudo observar su sección transversal. La densidad de los gránulos atomizados fue medida mediante picnometría, siguiendo el mismo procedimiento y utilizando el mismo equipo empleados para la caracterización de los gránulos sin sinterizar.

4.6 Ensayo de friabilidad de los gránulos

Estas pruebas se realizaron en un equipo diseñado en la Universidad de Antioquia por el grupo GIPIMME y GIMACYR, como el que se muestra en la **Figura 14**, el cual consta de un tambor que tiene 12 aspas adheridas en su interior, las cuales se encargan de promover múltiples ciclos de abrasión e impacto entre los aglomerados, cuando el tambor se encuentra en movimiento rotacional. Para llevar a cabo el ensayo se clasificó cada una de las muestras a evaluar (aglomerados US-RN antes y después de sinterización, Inframat S4007 antes de sinterizado y O-M 204 NS-G, el cual es distribuido comercialmente después de sinterizar), a la fracción $-106 +38 \mu\text{m}$, posteriormente se introducen en el friabilómetro aproximadamente 5 gramos del material a ensayar y se cierra herméticamente el tambor para minimizar las pérdidas de la muestra durante la prueba, luego el tambor se pone en rotación a 75 rpm durante 5 min. Terminada la prueba los gránulos se

tamizaron por 5 min en un tamiz N° 400 (con una abertura de $38 \mu\text{m}$), que tiene una abertura inferior al tamaño inicial de los aglomerados ($-106 +38 \mu\text{m}$). Finalmente, con el peso de la muestra antes de la prueba (aproximadamente 5 gramos) y lo que quedó retenido en el tamiz N° 400 después de realizado el ensayo, se calculó el % de friabilidad utilizando la **Ecuación 1**. Este procedimiento se realizó por triplicado y bajo diferentes grados de severidad, logrados agregando 8 esferas de circona de 4 mm de diámetro (que hacen las veces de cuerpos molidores que incrementan el impacto sobre los aglomerados) y aumentando la duración del ensayo a 10 y 15 minutos para exponer los gránulos a las condiciones de desgaste e impacto durante un mayor tiempo.

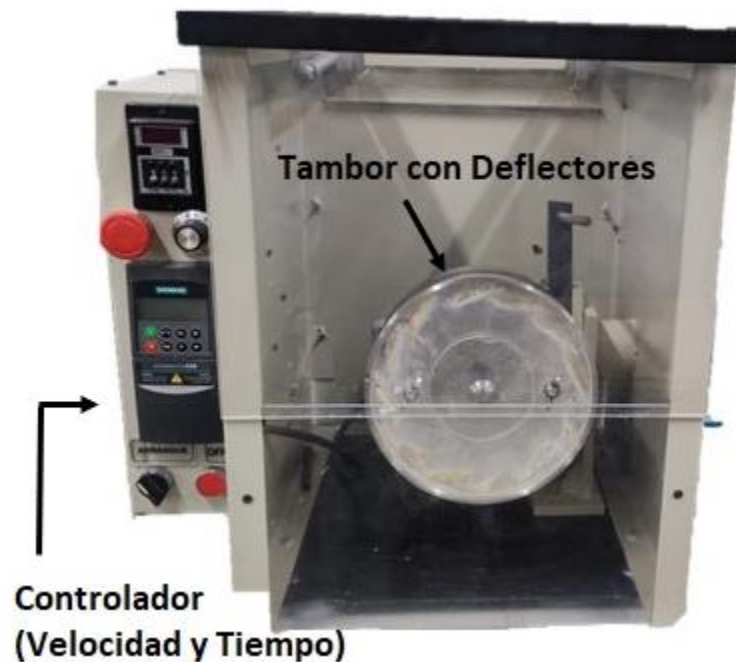


Figura 14. *Equipo para medir la friabilidad a polvos aglomerados.*

5 Resultados y Análisis

5.1 Caracterización de la materia prima

5.1.1 Polvos US-RN de circonia estabilizada con 3% molar itria

Los resultados del análisis de la composición química del polvo nanométrico US-RN empleados para la aglomeración mediante peletización en tambor rotatorio se detallan en la **Tabla 3**. Estos resultados indican que el polvo analizado contiene mayoritariamente circonia (89,74 % en peso de ZrO_2) y en segunda medida 6,28 % en peso de itria (Y_2O_3), lo que corresponde a aproximadamente el 3% molar. Así mismo, se identificó un 2,26 % en peso de hafnia (HfO_2), óxido que suele estar asociado a la circonia. Investigaciones previas han indicado que hay solubilidad completa entre el hafnio y el circonio debido a su similitud química, esto hace que los métodos de separación de estos dos elementos sean complejos y costosos, por lo tanto a menos que se realice una separación específica, es común que los materiales que contienen circonio (como es el caso de la circonia), contengan hasta un 3% en peso de hafnia, procedente del hafnio [73], [74].

Tabla 3. Composición química de los polvos US Research Nanomaterials.

Polvos	Porcentaje en peso				
	ZrO_2	Y_2O_3	HfO_2	NiO	Otros
3YSZ US-RN	89,74±0,15	6,28±0,12	2,26±0,07	0,13±0,007	<1,7

En la **Figura 15** se muestran las imágenes tomadas con el MET a las partículas del polvo US-RN, las cuales permiten comprobar que su tamaño es inferior a 40 nm y tienden a ser esféricas, lo cual concuerda con la información suministrada por el fabricante. En la **Figura 16** se muestra una imagen tomada mediante MEB al polvo US-RN, la cual permite evidenciar que las partículas experimentan un alto nivel de fuerzas cohesivas, lo que propicia su tendencia a aglomerarse en forma de cúmulos, debido a su diminuto tamaño.

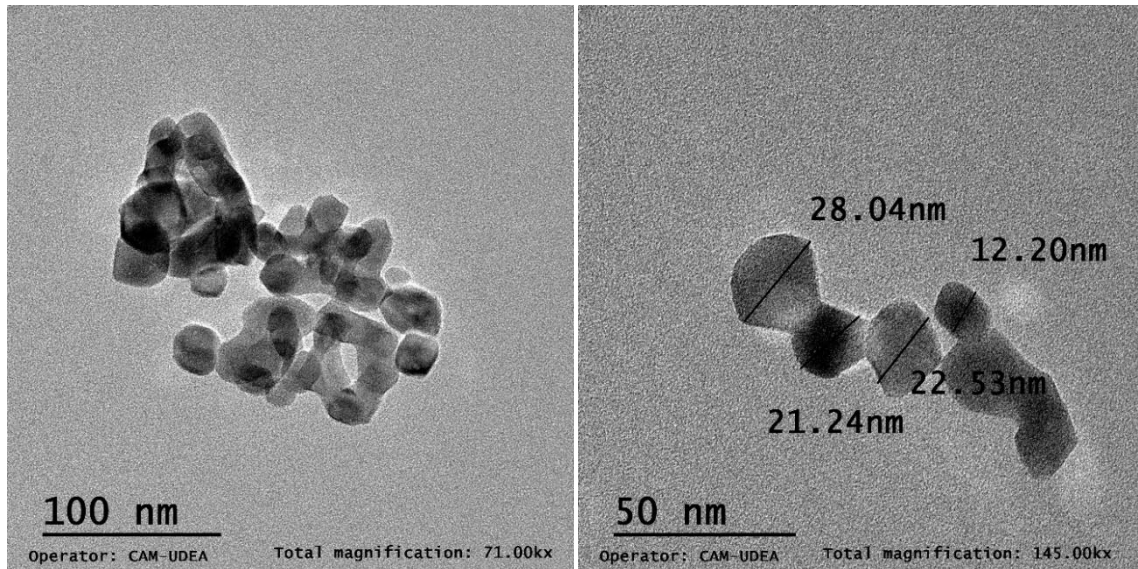


Figura 15. Imágenes tomadas con el MET a las partículas del polvo US-RN.

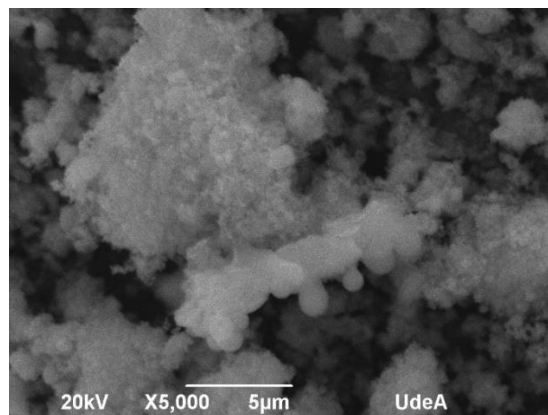


Figura 16. Polvos US-RN observados mediante MEB a alta magnificación.

Por su parte, el análisis del difractograma obtenido para el polvo US-RN, ver **Figura 17**, permitió establecer que los picos de difracción producidos en esta muestra corresponden a la fase tetragonal de la circonita ($Zr_{1.87}Y_{0.13}O_{3.94}$). Además, se aprecia la presencia de picos asociados a la hafnita ($Hf_{4.00}O_{8.00}$), compuestos químicos que fueron identificados previamente en el análisis químico realizado mediante FRX.

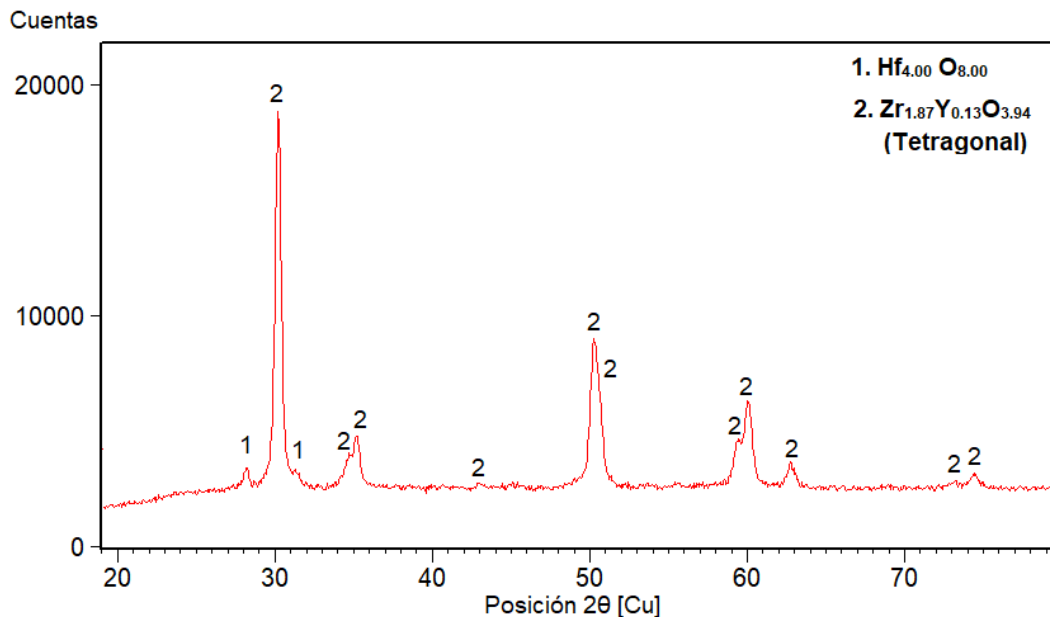


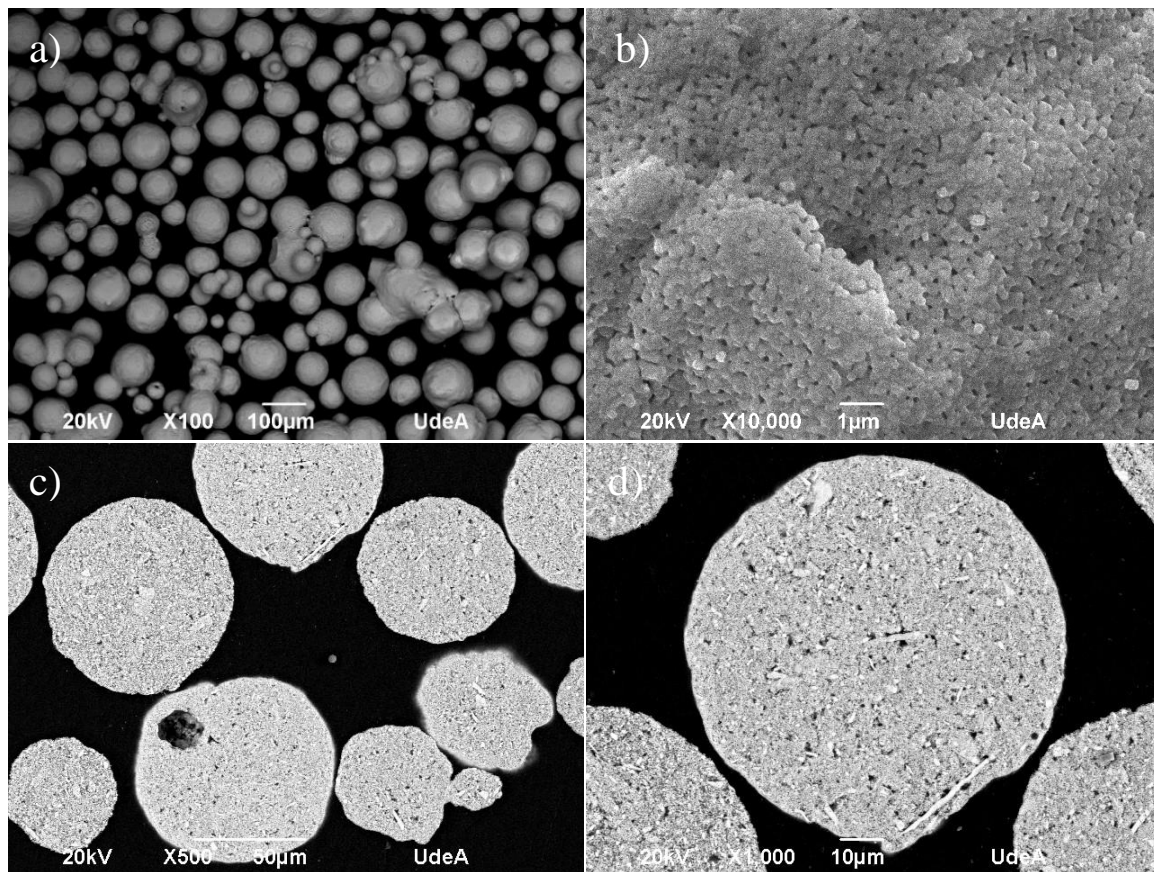
Figura 17. Espectro de difracción del polvo US-RN.

5.1.2 Polvos Inframat S4007

Los resultados del análisis químico realizado al polvo Inframat Nanox™ S4007 son mostrados en la **Tabla 4**, en la que se puede evidenciar que el principal constituyente es la circona (89,62 % en peso), seguido de un contenido de Y_2O_3 de 7,76 % en peso, correspondiente a aproximadamente 3 % molar y con una cantidad de HfO_2 de 2,11 % en peso. El análisis morfológico realizado mediante MEB, permitió establecer que los gránulos de este polvo están constituidos por finas partículas con un tamaño inferior a 200 nm y su geometría tiene una alta esfericidad, lo cual es característico de los aglomerados obtenidos mediante el método de secado por aspersión (spray drying), como se observa en la **Figura 18**. La ficha técnica proporcionada por el fabricante indica que los gránulos tienen una fracción de tamaño entre 15-150 μm y que están conformados por partículas finas no sinterizadas [75]. La **Figura 18 c)** y **d)** muestra la sección transversal de los aglomerados, en las que se puede identificar que los aglomerados son muy compactos, con baja porosidad, y están conformados por partículas finas, algunas de ellas aglomeradas en forma de vástagos o agujas. Los resultados del análisis de difracción de rayos X realizado al polvo Inframat S4007, permitieron establecer que la única fase identificada fue la circona tetragonal ($\text{Zr}_{1.87}\text{Y}_{0.13}\text{O}_{3.94}$), ver **Figura 19**.

Tabla 4. Composición química del polvo Inframat S4007.

Polvos	Porcentaje en peso				
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	HfO ₂	Al ₂ O ₃	Otros
3YSZ Inframat	89,62±0,15	7,76±0,13	2,11±0,07	0,24±0,01	<0,3

**Figura 18.** Imágenes MEB de los gránulos micrométricos 3YSZ Inframat S4007; a)-b) Superficiales y c)-d) transversales.

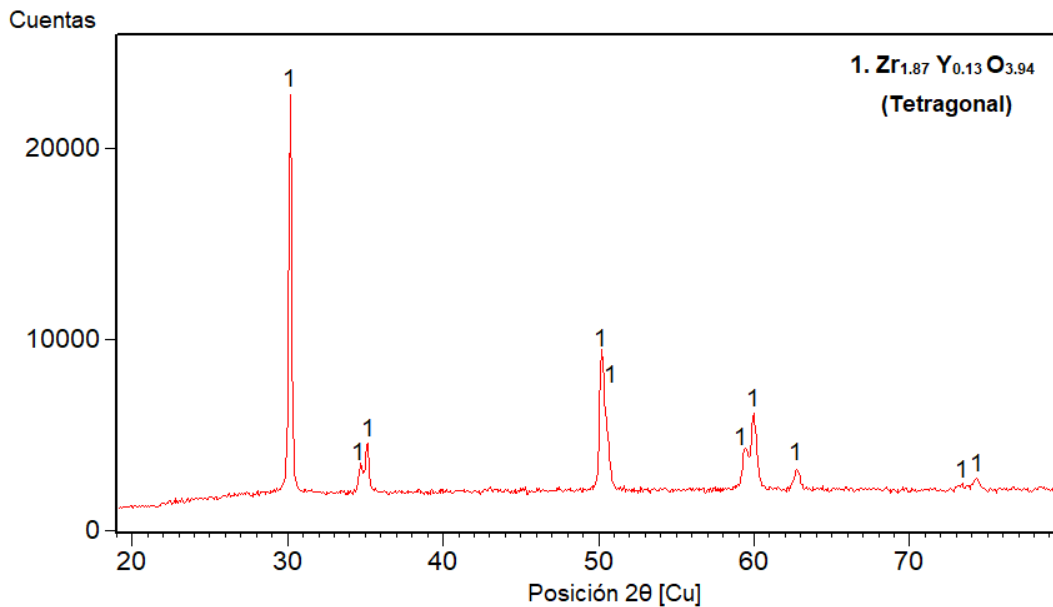


Figura 19. Espectro de difracción del polvo Inframat S4007.

5.1.3 Polvos Oerlikon Metco 204 NS-G

Los resultados del análisis químico realizado a este polvo son mostrados en la **Tabla 5**, en la que se evidencia que el principal componente de este material es la circona (90,26 % en peso de ZrO_2), seguido por un 7,74 % en peso de Y_2O_3 y 1,68 % en peso de HfO_2 . El contenido en peso de Y_2O_3 presente en esta muestra corresponde a aproximadamente un 3% molar.

Tabla 5. Composición química de los polvos 3YSZ Oerlikon Metco 204 NS-G.

Polvo	Porcentaje en peso					
	ZrO_2	Y_2O_3	HfO_2	Al_2O_3	SiO_2	Otros
OM-204NS-G	90,26±0,15	7,74±0,13	1,68±0,06	0,08±0,01	0,07±0,01	<0,2

El análisis morfológico realizado a este polvo permitió evidenciar su alta esfericidad y que las partículas son huecas y en su interior poseen otras de menor tamaño, ver **Figura 20**. Además, en esta figura es evidente que la pared de las partículas huecas está constituida por partículas finas de tamaño submicrométrico. De acuerdo con la información suministrada por el fabricante, estos polvos son aglomerados mediante secado por aspersión y posteriormente son sinterizados en un jet de plasma, lo que les confiere la forma hueca (HOSP) [76].

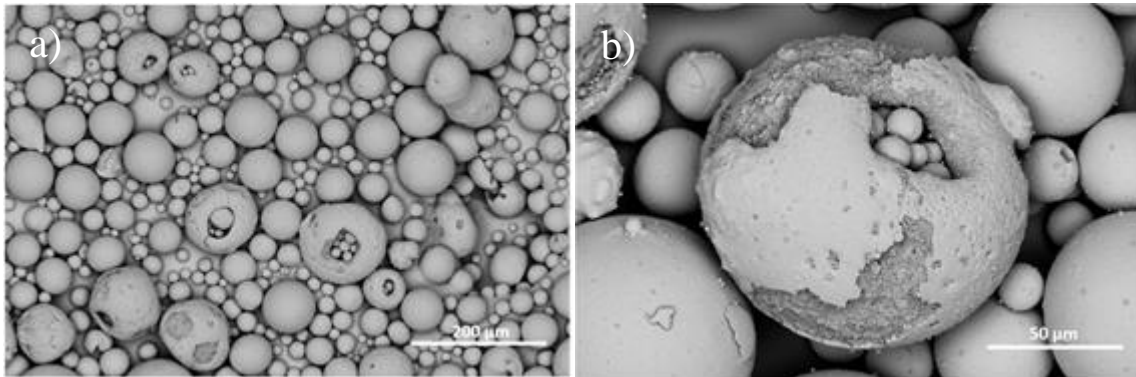


Figura 20. Morfología de partículas del polvo Oerlikon Metco 204NS-G: a) Forma general de los polvos y b) detalle sobre uno de los gránulos.

Los resultados del análisis de difracción de rayos X mostrados en la **Figura 21** indican que este polvo está constituido principalmente por la fase tetragonal de la circona $Y_{0.19}Zr_{1.81}O_{3.90}$ y en menor cantidad por la fase $Hf_{0.02}O_{8.00}Zr_{3.98}$.

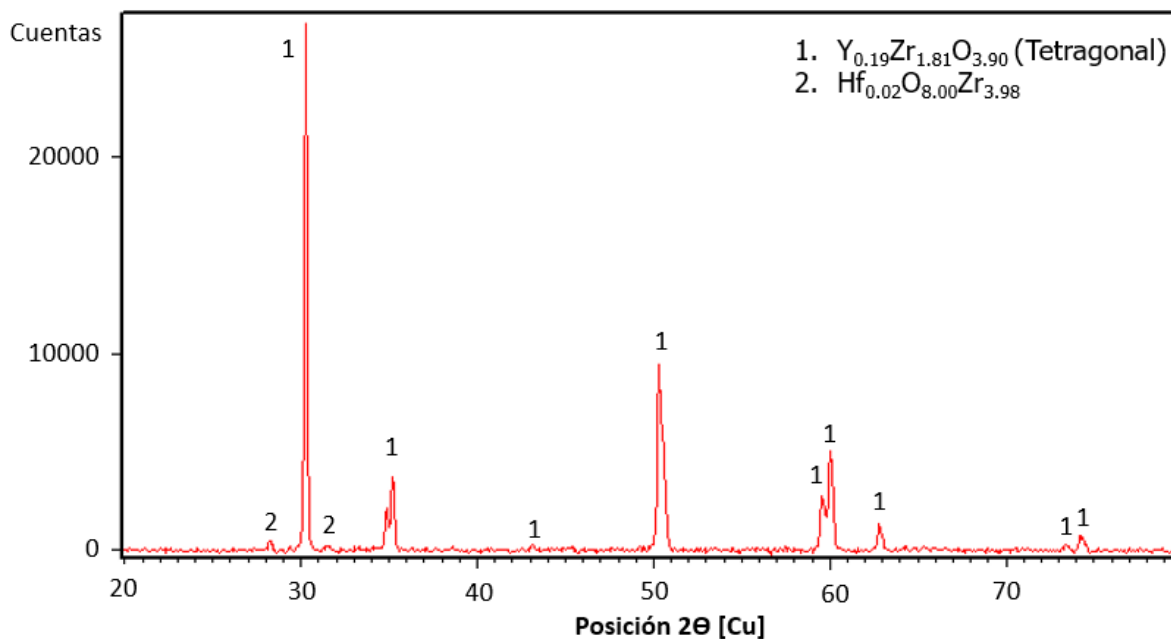


Figura 21. Espectro de difracción de rayos X del polvo Oerlikon Metco 204NS-G.

Los resultados del análisis químico y de fases realizado a los tres polvos en estudio, permitieron establecer que estos corresponden principalmente a circona con aproximadamente 3% molar de itria, en los que la fase tetragonal de la circona permanece estable aún a temperatura ambiente y,

por lo tanto, estos tres materiales corresponden a circona estabilizada con itria al 3% molar, designados como 3-YSZ.

Por su parte, el análisis morfológico realizado al polvo US-RN permitió corroborar la información suministrada por el proveedor respecto a que las partículas tienen un tamaño inferior a 40 nm. Así mismo, la evaluación del polvo Inframat S4007 permitió corroborar que los gránulos micrométricos y esféricos están conformados por partículas finas cuyo tamaño es inferior a 200 nm, en las que no se evidencian cuellos de sinterización. Mientras que, el análisis del polvo O-M 204NS-G, permitió comprobar que las partículas que lo constituyen son huecas y esféricas y que la pared de ellas está constituida por partículas finas de tamaño inferior a 500 nm, como las obtenidas mediante el proceso HOSP.

5.2 Aglomeración de polvo nanométrico 3YSZ US-RN

5.2.1 Mojabilidad

La mojabilidad de la solución acuosa de alcohol polivinílico de grado comercial sobre las nanopartículas US-RN compactadas se determinó mediante la medida del ángulo de contacto, como se muestra en la **Figura 22**. Las mediciones se realizaron a partir de imágenes tomadas con un estereoscopio digital y el programa de análisis de imagen “Image J”. Los ángulos medidos para la solución acuosa con 2,3 % en peso de PVA fueron $45,3^{\circ} \pm 2,1^{\circ}$. Este resultado por ser cercano a 45° indica que la solución acuosa de PVA tiene la capacidad de humectar las nanopartículas de US-RN.

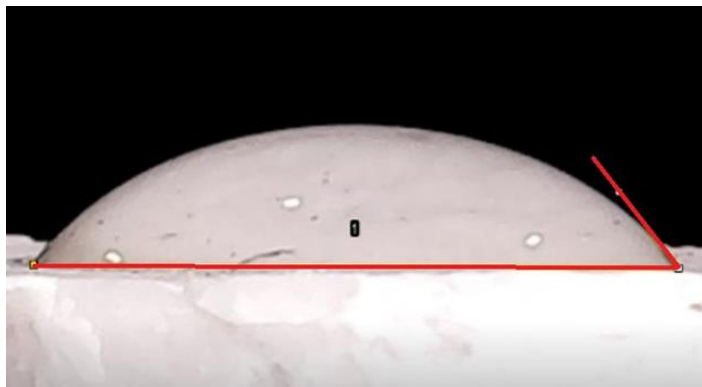


Figura 22. *Ángulo de contacto entre pastillas de 3-YSZ US-RN y PVA grado comercial.*

5.2.2 Cálculo de la cantidad de aglomerante

Los resultados obtenidos en la prueba llevada a cabo para determinar la cantidad de aglomerante que se debe adicionar a una determinada masa de las partículas US-RN (relación solido-liquido), permitió establecer que por cada 30 gramos de nanopartículas US-RN, se requieren 9 ml de la solución acuosa de PVA. A partir de este resultado se hicieron diferentes pruebas variando la cantidad de aglomerante (4,0; 4,5; 5,0; 5,5 ml), adicionado a 15 gramos de partículas y se determinó el rendimiento de la aglomeración, de acuerdo con la cantidad de aglomerados obtenidos en las fracciones de tamaño de interés $-106 + 75 \mu\text{m}$, $-75 + 38 \mu\text{m}$ y $-38 \mu\text{m}$. Los resultados obtenidos se muestran en la **Tabla 6**. De acuerdo con los resultados obtenidos, para realizar los aglomerados de las nanopartículas de US-RN, se mantuvo la relación sólido - líquido de 15 gramos de nanopartículas - 4,5 ml de aglomerante, que es similar a la obtenida originalmente para una masa de 30 gramos de partículas.

Tabla 6. Rendimiento en la aglomeración de 15 gr de partículas US-RN variando las cantidades de PVA.

Fracción	Rendimiento (%)			
	4 ml	4,5 ml	5,0 ml	5,5 ml
75-106 μm	82,07	86,91	92,23	94,45
38-75 μm	3,99	4,34	3,08	1,92
-38 μm	13,94	8,75	4,69	3,63

5.2.3 Aglomerados de partículas US-RN

Con el proceso de peletización se tiene como objetivo obtener la mayor cantidad posible de aglomerados con las características físicas adecuadas y una distribución de tamaño que este en un rango de 5-106 μm . Este tamaño es usualmente usado para la elaboración de recubrimientos de 3YSZ mediante proyección térmica. De acuerdo con los resultados mostrados en la **Tabla 6**, la mayor cantidad de aglomerados tiene un tamaño superior a 75 μm . Por tal razón, para aumentar el rendimiento de las fracciones que se utilizaran en la sinterización, los aglomerados obtenidos se sometieron a un proceso de conminución, con el fin de disgregar una cierta proporción de los gránulos de mayor tamaño. Para evitar que la energía suministrada a los gránulos reduzca su

tamaño más de lo requerido, se desarrolló un método de conminución que consiste en usar un tamiz que tenga un tamaño por encima de 106 μm (malla N° 140) y adicionar los gránulos junto con cuerpos moledores (esferas de alúmina con un diámetro de 2 mm), luego se llevaron a vibración en un Rotap hasta que la cantidad de gránulos en la malla sea menor al 1% en peso. El rendimiento final de los aglomerados determinado mediante tamizado se muestra en la **Tabla 7**. Los resultados mostrados en esta tabla indican que se obtiene aproximadamente un 50 % en peso de aglomerados en un tamaño de 38-106 μm , sin embargo, por debajo de 38 μm hay un 46,6 % en peso en el cual puede haber gránulos menores a 5 μm . Por lo anterior, se utilizó un neumociclón que permite fraccionar las partículas de tamaño inferior a 38 μm en dos rangos de tamaño: -38 + 6 μm y -6 μm . Lo anterior, permitió obtener un rendimiento del 76,07 % en peso de aglomerados con un tamaño entre 6 y 106 μm , el % restante corresponde a gránulos con tamaño inferior a 6 μm (20,52 % en peso) y a pérdidas por manipulación y en el tamiz y el ciclón neumático.

Tabla 7. Rendimiento de la aglomeración de nanopartículas US-RN.

Método de clasificación	[%] Fracción de Aglomerados a partir del polvo US-RN					
	-106 +75 μm	-75 +38 μm	-38 μm	Pérdidas	-38 +6 μm	-6 μm
Tamizado	30,80	19,16	46,62	3,42	--	--
Neumociclón	--	--	--	--	26,10	20,52

Los resultados del análisis morfológico realizado a los aglomerados de US-RN son mostrados en la **Figura 23** y en la **Tabla 8**.

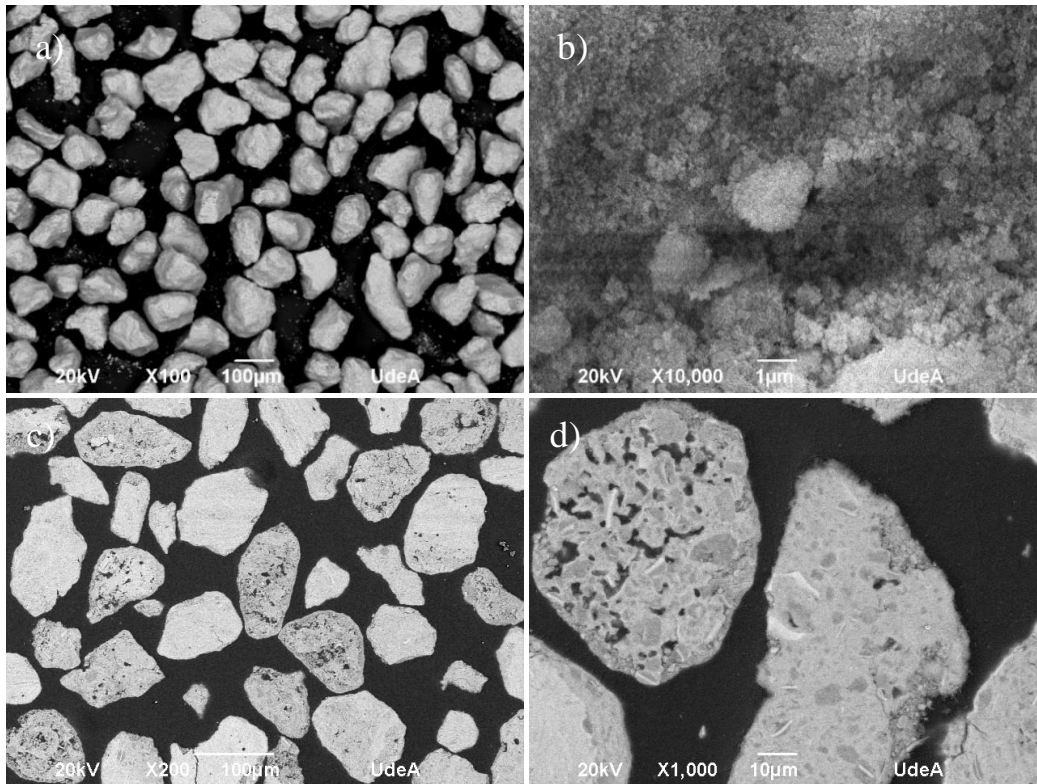


Figura 23. Morfología de los aglomerados después del proceso de peletización; a) y b) superficiales, c) y d) transversales.

Las imágenes de los gránulos, que fueron tomadas mediante MEB, fueron analizadas con el software Image-J, con el fin de determinar su circularidad y los tamaños nominales d_{90} y d_{10} , que representan al tamaño máximo y al mínimo de los aglomerados. Los resultados indican que los aglomerados obtenidos mediante peletización en tambor rotatorio a partir de las nanopartículas de US-RN tienen forma irregular con bordes redondeados y una circularidad de 0,71; 0,78 y 0,79 para las fracciones 6-38 μm , 38-75 μm y 75-106 μm , respectivamente. Así mismo, los tamaños nominales d_{10} y d_{90} para cada fracción de tamaño indican que la clasificación realizada tanto por tamizado, como con el ciclón neumático fue adecuada, a pesar de que el d_{90} es superior al tamaño máximo de las respectivas fracciones (81,09 μm para la fracción 38-75 μm) y (122,41 μm para la fracción 75-106 μm), lo cual se debe a que la medida realizada mediante análisis de imágenes se basa en el método de Feret, mientras que las respectivas fracciones de tamaño fueron obtenidas mediante el método de tamizado, cuyos resultados son ampliamente sensibles a la diferencia de tamaño entre los tres ejes principales de cada gránulo.

La **Figura 23 b) y d)**, deja en evidencia que las nanopartículas se unen formando un pequeño granulo (aglomerado primario) que va creciendo progresivamente durante el proceso de peletización, en el que las nanopartículas se van compactando por la acción de deslizamiento y rotación en el tambor rotatorio, para finalmente llegar a un gránulo de tamaño micrométrico, en el que se unen varios aglomerados primarios. Adicionalmente, en la **Figura 23 c) y d)**, correspondiente a la sección transversal de los aglomerados, se puede observar la porosidad o espacios vacíos que se forman entre las uniones de los aglomerados primarios.

Tabla 8. *Distribución de tamaño de partícula y circularidad de aglomerados de nanopartículas US-RN.*

Distribución de tamaño y forma de los aglomerados de partícula US-RN			
	No Sinterizadas		
	6-38 μm	38-75 μm	75-106 μm
d_{10} [μm]	6,20	41,57	90,23
d_{50} [μm]	10,32	55,76	107,94
d_{90} [μm]	20,98	81,09	122,41
Circularidad	0,71	0,78	0,79

5.3 Medida de fluidez a gránulos iniciales.

La fluidez de los aglomerados de nanopartículas US-RN, así como de los gránulos Inframat S4007 y O-M 204NS-G, se determinó a partir de la relación de Hausner, para lo cual los polvos se clasificaron previamente mediante tamizado en fracciones de tamaño (-106 +75 μm , -75 +53 μm , -53 +45 μm , -45 +38 μm , -38 +25 μm y -25 μm), con el fin de establecer el efecto del diámetro de los gránulos sobre su fluidez. Los resultados obtenidos se muestran en la **Figura 24**. Estos resultados indican que, en los tres polvos, la fluidez disminuye a medida que el tamaño de partícula es menor. Las partículas nanométricas US-RN, por no estar aglomeradas son altamente cohesivas debido a las excesivas fuerzas electrostáticas que actúan sobre su superficie, por lo tanto, su fluidez es entre pobre y muy pobre, de acuerdo con la escala del índice de Hausner. Sin embargo, después de la aglomeración, la fluidez pasa de ser entre pobre y pasable (para la fracción -25 μm), hasta buena (para los gránulos de la fracción -106 +75 μm). Por su parte, la fluidez de los gránulos Inframat S4007 tiende a mejorar a medida que aumenta su tamaño, desde pasable a excelente. En el caso de los gránulos O-M 204NS-G, la fluidez pasa de ser buena a excelente. En el caso de los

gránulos Inframat S4007 y O-M 204NS-G, su buena fluidez está asociada a su alta esfericidad, Ver la **Figura 18** y la **Figura 20**.

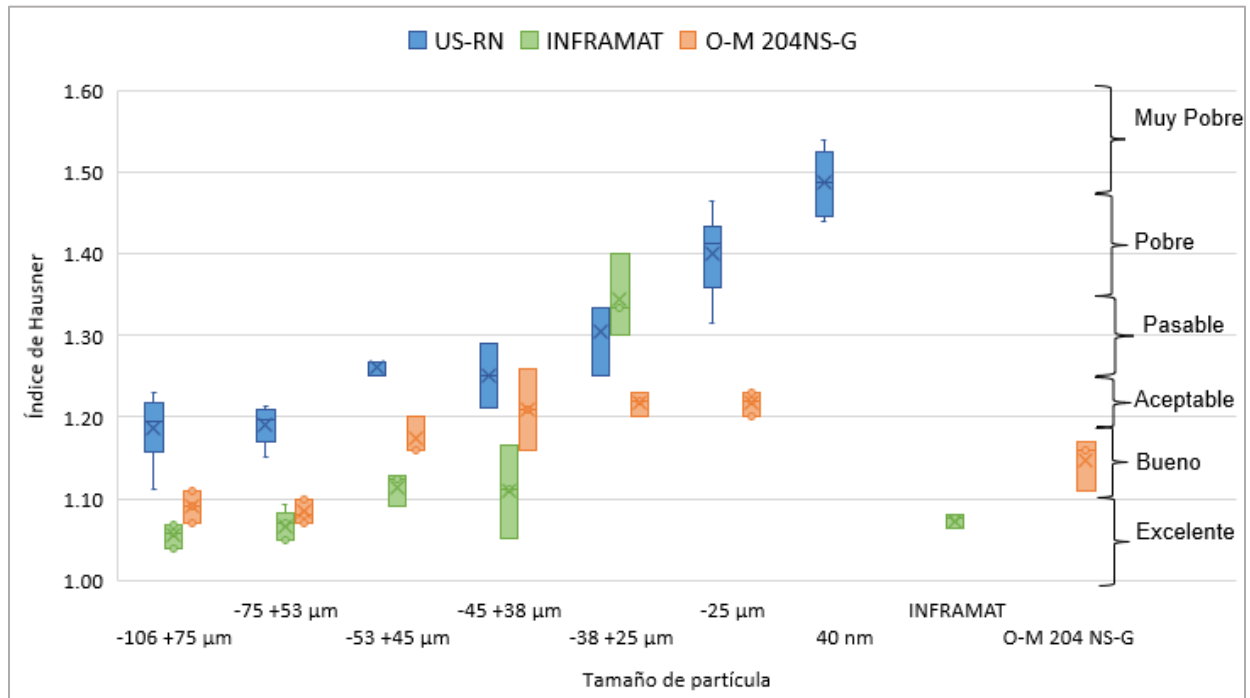


Figura 24. Relación de Hausner para las diferentes fracciones de los polvos en estudio.

En la **Tabla 9** se muestra el resultado de la relación de Hausner determinada para la fracción completa (5-106 μm), tanto de los gránulos peletizados a partir del polvo US-RN, como de Inframat S407 y O-M 204NS-G. Estos resultados confirman que el polvo Inframat S4007 (que es aglomerado sin sinterización y con una morfología esférica) tiene una fluidez excelente, mientras que el OM 204NS-G (que además de ser aglomerado es sinterizado, mediante el proceso HOSP y con morfología esférica) tiene una fluidez buena. Por su parte, los gránulos de nanopartículas US-RN (que son aglomerados mediante peletización en tambor rotatorio y con morfología irregular) tienen una fluidez pasable. Múltiples trabajos reportan la utilidad del índice de Hausner para medir la fluidez de polvos usados en proyección térmica, indicando que los polvos que tienen un índice de Hausner inferior o igual a 1,25 fluyen libremente [4], [9], [15], [41], [77], [78]. Sin embargo, experiencias previas del Grupo GIPIMME indican que polvos que alcanzan índices de Hausner inferior a 1,34 logran fluir lo suficiente por los conductos de los sistemas de alimentación de los equipos de proyección térmica, para ser usados en la elaboración de recubrimientos. Aunque las

nanopartículas de US-RN aglomeradas en laboratorio no tienen problemas de flujo, un proceso posterior de sinterización puede mejorar su fluidez.

Tabla 9. Índice de Hauser de los gránulos (5-106 μm).

Polvo	Índice de Hausner	Calificación
US-RN	1,27 \pm 0,09	Pasable
INFRAMAT	1,07 \pm 0,01	Excelente
OM 204NS-G	1,15 \pm 0,03	Bueno

5.4 Medida de friabilidad a gránulos iniciales.

Los resultados de las pruebas de friabilidad realizadas a los gránulos de US-RN e Inframmat S4007 sin aglomerar, así como a los O-M 204NS-G son presentados en la **Figura 25**. Estos indican que los aglomerados Inframmat S4007 son los que tienen la mayor resistencia mecánica bajo todas las condiciones de severidad evaluadas, mientras que los de US-RN son los de menor resistencia mecánica. Adicionalmente, los resultados de las pruebas de friabilidad indican que la adición de esferas de circona aumentó la severidad del daño por impacto, el cual se acentuó a medida que el tiempo de prueba aumentó a 10 min y posteriormente a 15 min. La baja resistencia mecánica experimentada por los aglomerados de las nanopartículas US-RN puede ser atribuida al hecho de que todo el gránulo está compuesto por pequeños aglomerados que se unen entre sí por la acción del PVA que humecta la superficie de las nanopartículas. La humectación discontinua puede provocar fallas en la unión entre partículas y la formación de espacios vacíos grandes, como se evidencia en la sección transversal de los gránulos, como se muestra en la **Figura 23 c) y d)**. Esta porosidad grande puede propiciar la ruptura del granulo. Los valores elevados de friabilidad en aglomerados son desfavorables para su resistencia mecánica durante el empaque, manipulación y uso durante la elaboración de recubrimientos; por lo tanto, no son aceptables y se necesita de un proceso posterior de sinterización para mejorar la resistencia mecánica de estos aglomerados.

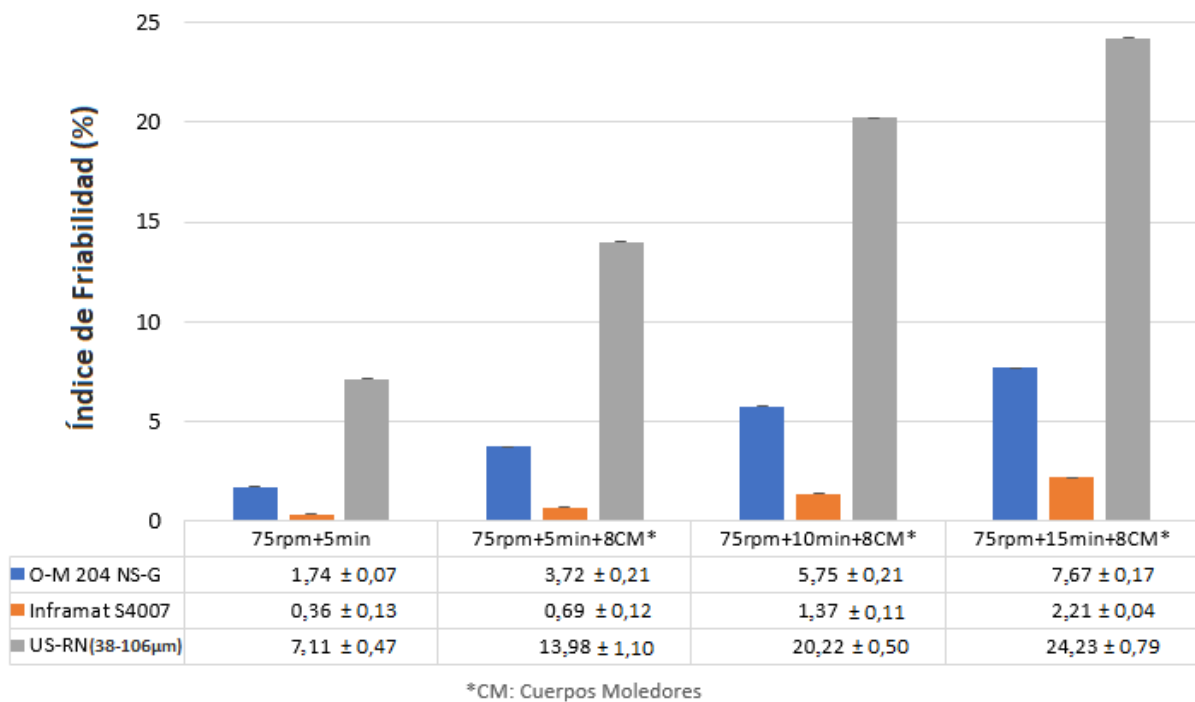


Figura 25. Resultados del ensayo de friabilidad de los gránulos estudiados.

Teniendo en cuenta que la medida de la resistencia mecánica de un solo gránulo resulta extremadamente complicada, debido a su reducido tamaño y a la mínima fuerza requerida para desintegrarlo, las pruebas convencionalmente empleadas para evaluar la resistencia de los materiales a condiciones de desgaste abrasivo e impacto no son adecuadas para la evaluación de partículas individuales de tamaño micrométrico [79]–[81]. Algunos autores como M. Otsuka et al. 2023 y L. Vandevivere et al. 2024, han adaptado los ensayos de la industria farmacéutica para determinar la friabilidad de algunos polvos de tamaño micrométrico [82], [83], de manera similar a como se realizaron las pruebas de este estudio, en el que adicionalmente se añadieron esferas de ZrO_2 de 4 mm de diámetro como cuerpos molidores.

5.5 Sinterización mediante proyección térmica por llama oxiacetilénica.

5.5.1 Efecto del tamaño y del tipo de llama en la sinterización de gránulos

Como se mencionó en el numeral 4.4, se realizaron procesos de sinterización mediante atomización en llama oxiacetilénica, tanto a los aglomerados de las nanopartículas US-RN, peletizados en los laboratorios de la Universidad de Antioquia, como a los gránulos Inframat S4007, que según la información del fabricante y los resultados de su caracterización morfológica mostrados en el numeral 5.1.2, son obtenidos mediante secado por aspersion y sin sinterización. Esta sinterización se llevó a cabo bajo las condiciones presentadas en la **Tabla 2**.

En esta primera etapa del estudio de la sinterización de los aglomerados se utilizaron tres tipos de llama, obtenidas manteniendo constante el flujo de acetileno y variando únicamente la cantidad de oxígeno, con relaciones volumétricas de acetileno:oxígeno de 1:1,7 para la llama neutra, 1:2,5 para la oxidante y 1:3,2 para la súper-oxidante. Con estos tres tipos de llama se llevó a cabo la sinterización a tres rangos de tamaño para los gránulos de nanopartículas US-RN (6-38 μm , 38-75 μm y 75-106 μm) y a dos rangos para los aglomerados Inframat S4007 (38-75 μm y 75-106 μm), con un flujo masico contante de 4-5 g/min. La fracción de tamaño más fina de los aglomerados Inframat S4007 no pudo ser sinterizada, debido a que la cantidad de partículas en este rango fue insuficiente para llevar a cabo este proceso.

En la **Tabla 10** se muestran los datos de distribución de tamaño de partícula y circularidad de los aglomerados de nanopartículas US-RN después de ser sinterizados, los cuales fueron calculados mediante análisis de imágenes tomadas mediante MEB (**Figura 26**, **Figura 27** y **Figura 28**). Al comparar estos resultados con los de la distribución de tamaño inicial (sin sinterización) presentados en la **Tabla 8**, se puede notar que para las dos fracciones de tamaños más grandes (38-75 μm y 75-106 μm), su tamaño disminuyó después de atomizarlos con la llama neutra y disminuye aún más cuando son tratados térmicamente en la llama oxidante y en la súper-oxidante. Sin embargo, se encontró que en la fracción de tamaño de 6-38 μm (que antes de ser sinterizada tenía un d_{10} de 6,20 μm y un d_{90} de 20,98 μm), por tener un tamaño de gránulo tan fino, tienen muy baja masa y, por lo tanto, pueden ser fácilmente expulsados de la llama oxiacetilénica durante la atomización. Lo anterior, hace que los gránulos más grandes de esta fracción tengan mayor probabilidad de ser tratados térmicamente por la llama oxiacetilénica y, por lo tanto, sean los

captados en el colector de polvos que los recoge después de ser atomizados. Por ejemplo, los gránulos de esta fracción después de sinterizarlos con una llama neutra aparentemente aumentaron su tamaño d_{10} a 13,91 μm y su d_{90} a 26,13 μm , lo cual indica que los gránulos más pequeños fueron expulsados de la llama durante la atomización. Sin embargo, la posible expulsión de los gránulos más pequeños de la llama súper-oxidante genera un menor efecto en el d_{10} y en el d_{90} , gracias a la alta contracción producida por este tipo de llama sobre los aglomerados, manteniendo su tamaño d_{10} en 6,21 μm y reduciendo su d_{90} a 17,48 μm .

Tabla 10. Distribución de tamaño y circularidad de los aglomerados de nanopartículas US-RN después de atomizarlos con diferentes llamas.

Fracción de tamaño de los aglomerados de nanopartículas USRN									
Distribución de tamaño de los gránulos y circularidad	6-38 μm			38-75 μm			75-106 μm		
	Neutra	Oxidante	Súper-Oxidante.	Neutra	Oxidante	Súper-Oxidante.	Neutra	Oxidante	Súper-Oxidante.
d_{10} [μm]	13,91	11,07	6,21	33,28	30,30	30,26	71,08	68,76	70,07
d_{50} [μm]	19,67	17,23	11,33	47,96	45,83	43,80	89,81	85,43	86,62
d_{90} [μm]	26,13	26,02	17,48	66,63	66,49	64,15	112,26	103,32	103,14
Circularidad	0,85	0,87	0,97	0,79	0,81	0,86	0,78	0,79	0,79

La alta contracción producida en los gránulos de la fracción de tamaño entre 6-38 μm que fue atomizada en la llama súper-oxidante, se complementa con el alto grado de circularidad que se logra en ellos. Como se reportó en la **Tabla 8**, la circularidad de estos granos es 0,71 antes de la sinterización y aumenta a 0,97 (**Tabla 10**) después del tratamiento térmico en esta llama. La circularidad de una esfera es 1. Este aumento sustancial de la circularidad en los gránulos pequeños tratados térmicamente en la llama súper-oxidante es un indicativo de que estos experimentaron un alto grado de fusión en la llama, seguido de una alta contracción producida durante su solidificación y enfriamiento, ver **Figura 26 e) y f)**.

En la llama neutra y en la oxidante, el grado de circularidad de los gránulos correspondientes a la fracción de 6-38 μm aumentó de 0,71 antes de la sinterización (ver **Tabla 8**) a 0,85 y 0,87 después del tratamiento térmico en cada una de las respectivas llamas (ver **Tabla 10**). Si bien, esto es un indicativo de que los gránulos reciben un tratamiento térmico suficiente para generarles flujo plástico por la fusión parcial de los gránulos durante su vuelo en la llama y, por lo

tanto, adquieren una forma más esférica, este no es tan marcado como el producido en la llama súper-oxidante, ver **Figura 26 a) - d)**.

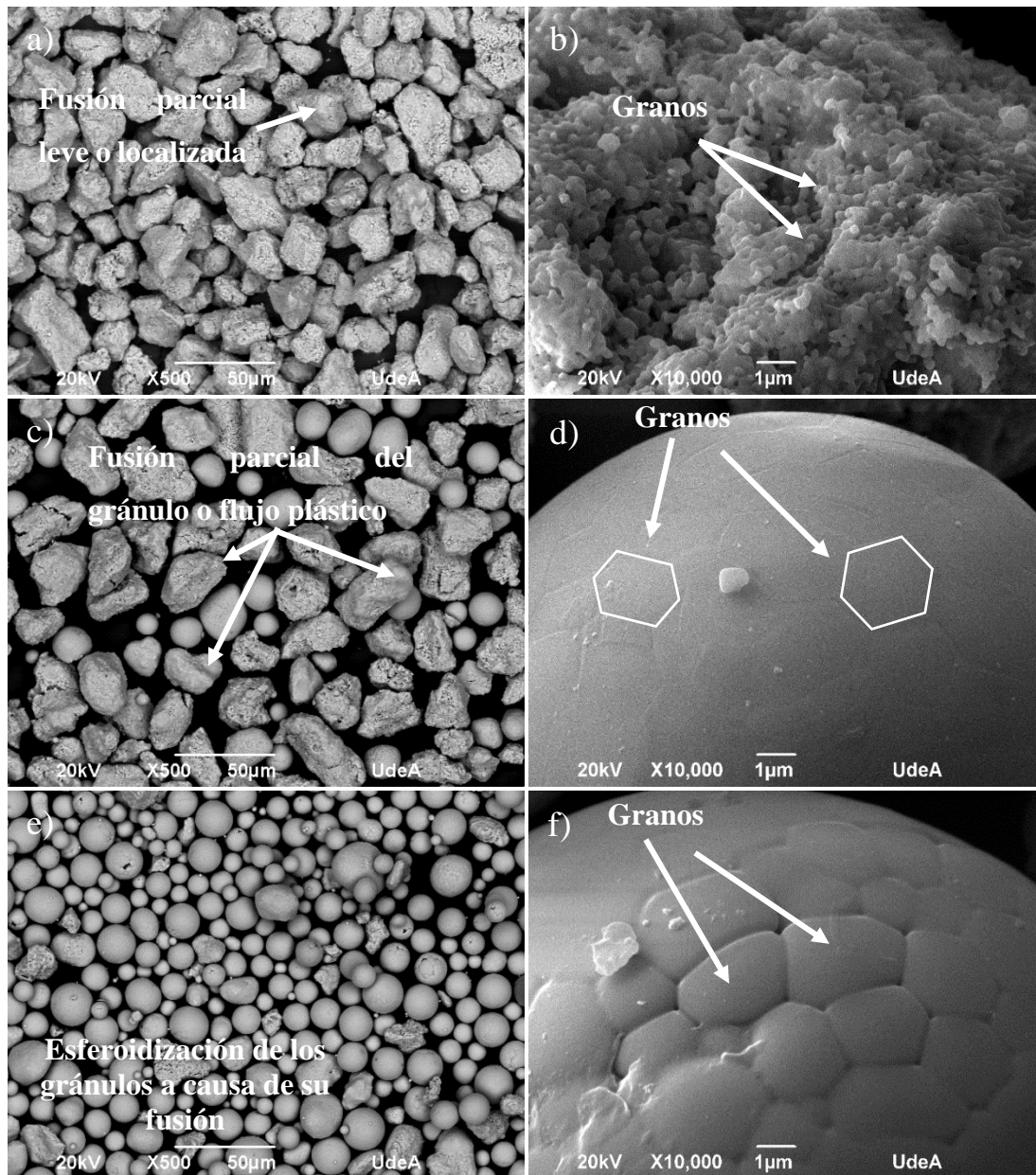


Figura 26. Aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 6-38 µm después de atomizarlos con diferentes llamas. a)-b) Neutra, c)-d) Oxidante y e)-f) Súper-oxidante.

En la llama neutra solo unos pocos gránulos lograron un flujo plástico localizado producido por la fusión parcial del gránulo, mientras que, en la llama oxidante, las partículas más pequeñas de esta fracción logran un alto grado de fusión y las más grandes alcanzan el flujo plástico.

Por su parte, los gránulos de la fracción de tamaño entre 38-75 μm , que tenían una circularidad de 0,78 antes de la sinterización (ver **Tabla 8**), después del tratamiento térmico en la llama neutra apenas experimentaron un leve aumento de este parámetro a 0,79, lo que indica que el grado de flujo plástico que alcanzan los aglomerados durante su vuelo a lo largo de esta llama es incipiente, ver **Figura 27 a) y b)**.

En las llamas oxidante y súper-oxidante la circularidad de los gránulos incrementó a 0,81 y 0,86 (ver **Tabla 10**), lo que indica que con el tratamiento térmico alcanzado por los aglomerados en estas llamas el grado de flujo plástico que logran es suficiente para promover su esferoidización, ver **Figura 27 c) - f)**. De acuerdo con lo anterior, la reducción del tamaño de los gránulos producida por el tratamiento térmico realizado en la llama neutra estaría relacionada principalmente con la sinterización de las nanopartículas. Mientras que, el flujo plástico que se produce en las llamas oxidante y súper-oxidante, debido a que las nanopartículas son calentadas a una temperatura cercana a la de fusión, también juega un papel importante en la contracción de los gránulos, siendo mayor este efecto cuando el tratamiento térmico es realizado en la llama súper-oxidante, en la que se logra un alto grado de fusión de los gránulos más pequeños de esta fracción.

Por otro lado, los gránulos de la fracción de tamaño entre 75-106 μm , que tenían una circularidad de 0,79 antes de la sinterización (ver **Tabla 8**), después del tratamiento térmico en las llamas neutra, oxidante y súper-oxidante, mantuvieron prácticamente invariable este índice (entre 0,78 y 0,79, ver **Tabla 10**), lo que indica que durante el vuelo de estos aglomerados de gran tamaño en cualquiera de las tres llamas, no se alcanza el flujo plástico requerido para su esferoidización, ver **Figura 28 a)- f)**. En este caso, la reducción del tamaño de los gránulos a causa de su contracción después del tratamiento térmico realizado en cualquiera de las tres llamas está asociada casi que exclusivamente a la sinterización de las nanopartículas que los conforman y no al flujo plástico o fusión de los mismos. Otros autores han reportado altos grados de contracción y por ende de reducción del tamaño de los gránulos de nanopartículas de 3YSZ aglomeradas mediante secado por aspersión cuando son sinterizados a temperaturas de hasta 1400 °C [84].

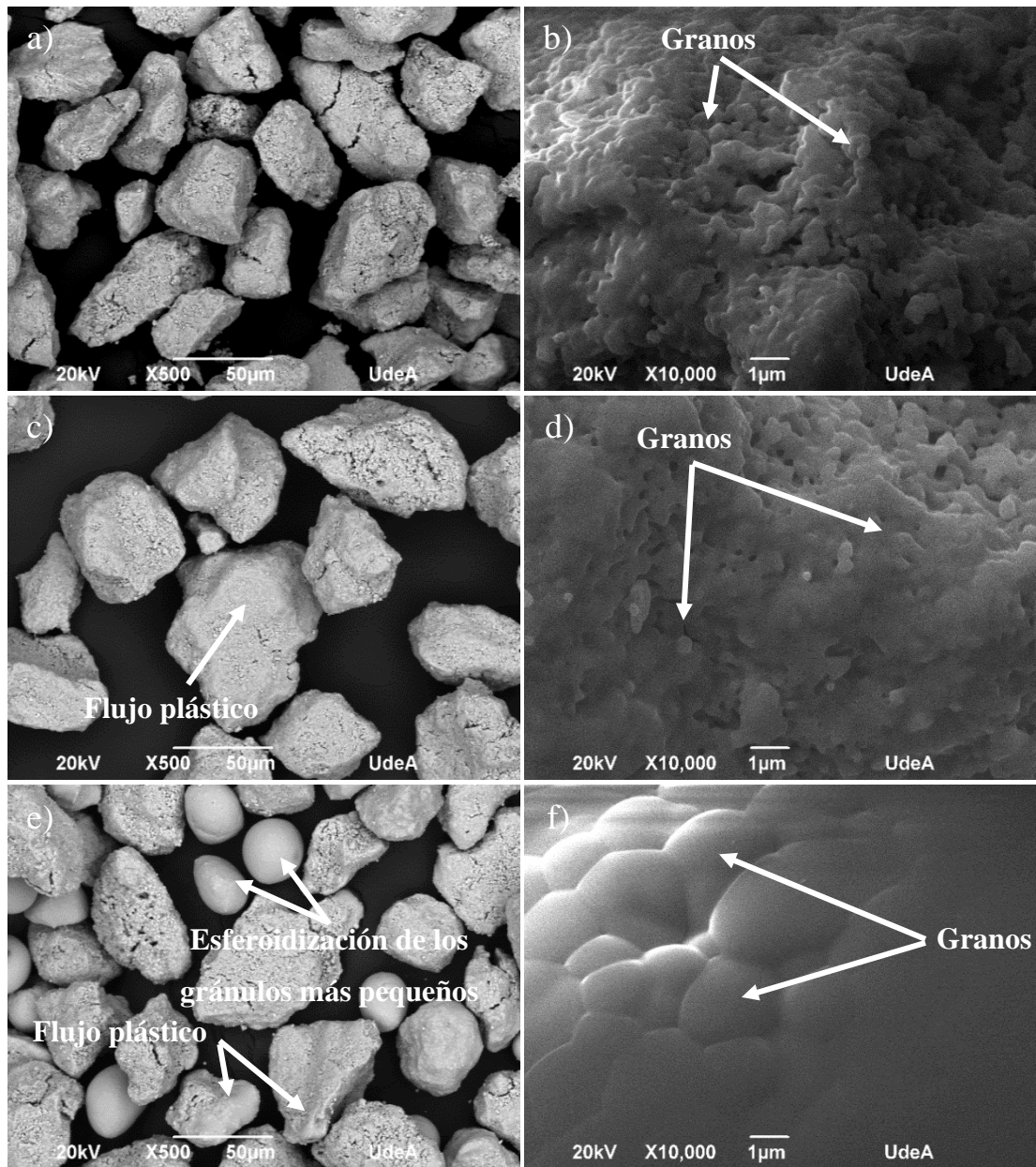


Figura 27. Aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 38-75 μm después de *atomizarlos* con diferentes llamas. a)-b) Neutra, c)-d) Oxidante y e)-f) Súper-oxidante.

Los resultados obtenidos, principalmente para la fracción de tamaño de 6-38 μm , son similares a los de P. Roy et al. 2005, en los que reportan alta contracción de aglomerados de YSZ debido a su alta densificación [19].

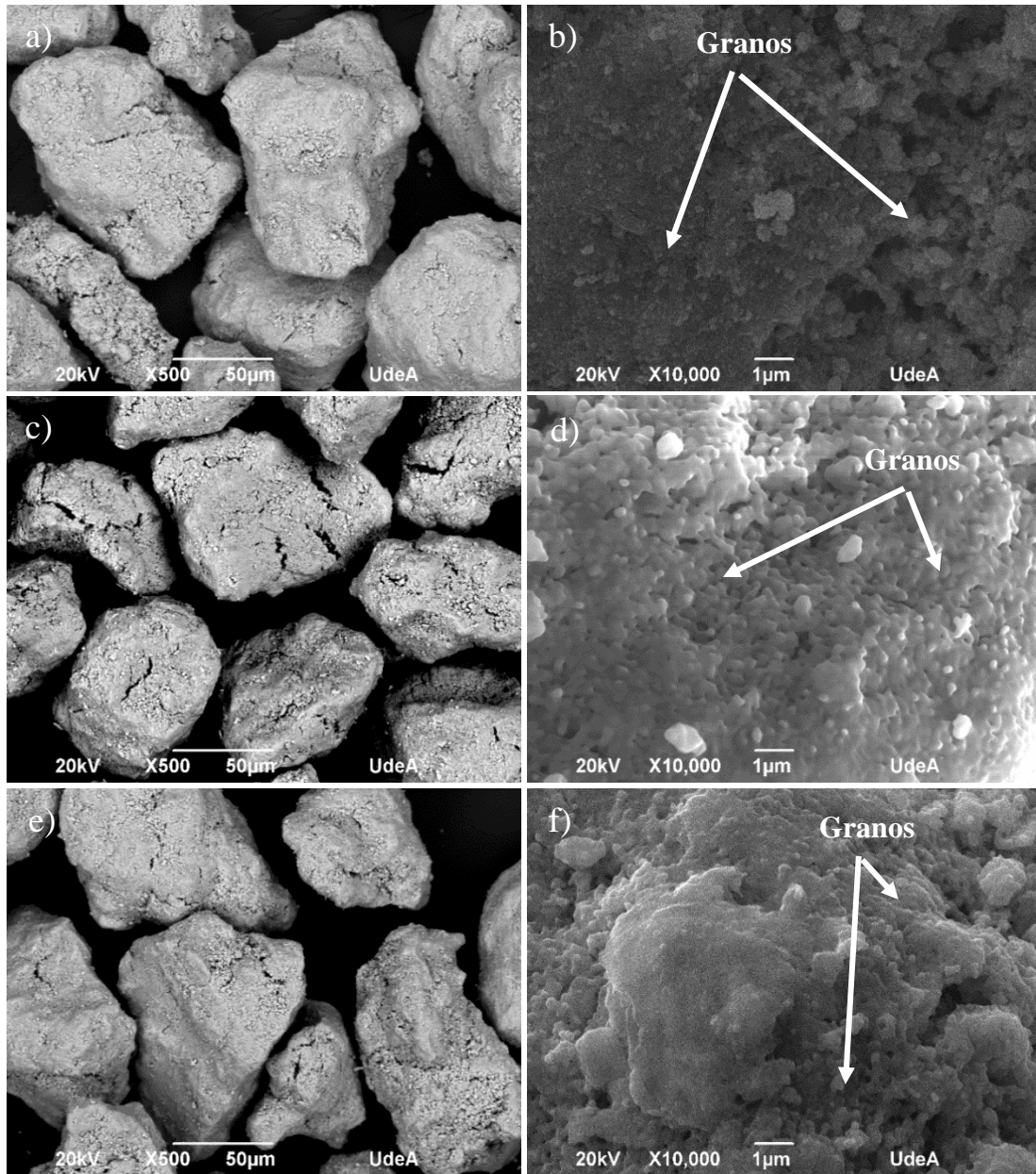


Figura 28. Aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 75-106 μm después de atomizarlos con diferentes llamas. a)-b) Neutra, c)-d) Oxidante y e)-f) Súper-oxidante.

Mediante el software de análisis de imágenes Image-J, y a partir de la **Figura 26 b), d) y f)**, así como de la **Figura 27 b), d) y f)** y de la **Figura 28 b), d) y f)**, se midió el diámetro de los granos formados en la superficie de los aglomerados de las tres fracciones de tamaño, debido a la sinterización, el flujo plástico por fusión parcial, o la fusión total, producidos entre las nanopartículas US-RN durante su tratamiento térmico en las tres llamas. Los resultados obtenidos

son mostrados en la **Figura 29**. Estos resultados indican que el menor crecimiento de los granos se produce en los aglomerados de la fracción de tamaño más gruesa (75-106 μm), que fueron tratados con la llama neutra. Sin embargo, en la medida que se reduce el tamaño de la fracción de los aglomerados y la llama es más oxidante, el tamaño de los granos crece sustancialmente, lográndose el mayor tamaño de grano para la fracción de tamaño más pequeña (6-38 μm) y con la llama súper-oxidante.

Lo anterior indica que, cuando el proceso es gobernado por la sinterización, como el tratamiento producido por los tres tipos de llamas sobre los gránulos más grandes (75-106 μm), o sobre los de la fracción intermedia (38-75 μm) y más pequeña (6-38 μm), tratadas en la llama neutra, el crecimiento de los granos es menor; que cuando es gobernado por el flujo plástico o la fusión total de los aglomerados, como es el caso de los gránulos de la fracción más pequeña (6-38 μm), tratada tanto en la llama oxidante, como en la súper-oxidante.

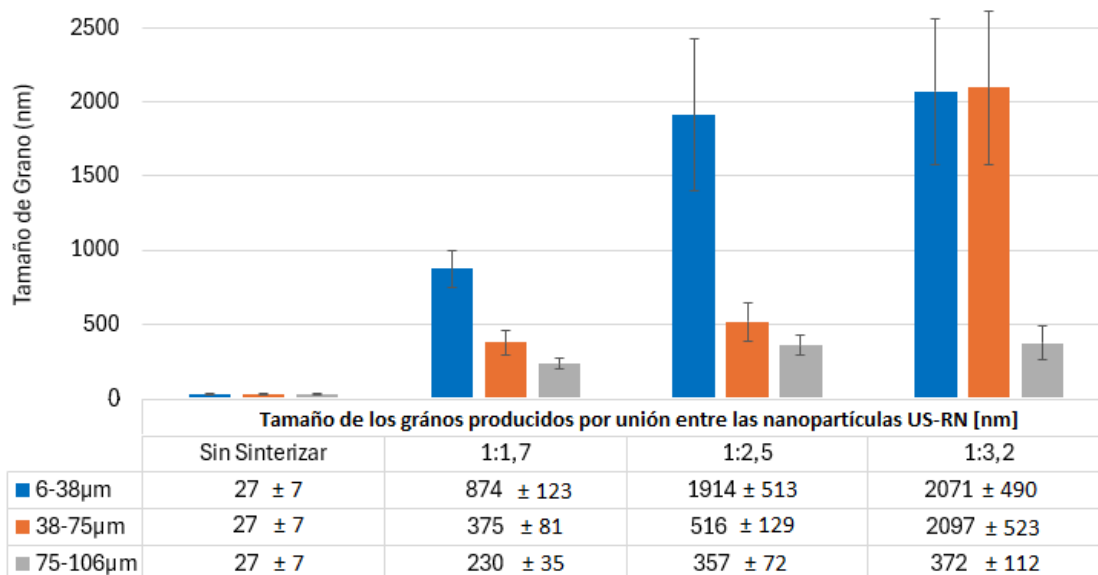


Figura 29. *Tamaño de los granos producidos por la sinterización, flujo plástico o fusión de las nanopartículas US-RN.*

Adicionalmente, se analizaron otras características morfológicas de los gránulos. Los resultados permitieron establecer que los gránulos de la fracción de mayor tamaño (75-106 μm) atomizadas en la llama neutra poseen una porosidad superficial muy reducida localizada en algunas

zonas de la superficie de los gránulos. Esta porosidad aparece en forma de pequeñas grietas que podrían originarse por la eliminación del aglomerante cuando están expuestos al calor de la llama, ver **Figura 28 a**). La **Figura 28 b**), permite confirmar el bajo crecimiento de los granos producidos por la sinterización de las nanopartículas, que según la medición realizada por análisis de imágenes fue de 230 ± 35 nm. Por otro lado, los gránulos atomizados en la llama oxidante y súper-oxidante mostraron una mayor cantidad de grietas, como se puede observar en la **Figura 28 c**) y **e**), y un mayor tamaño de grano 357 ± 129 nm y 372 ± 112 nm, respectivamente, **Figura 28 d**) y **f**).

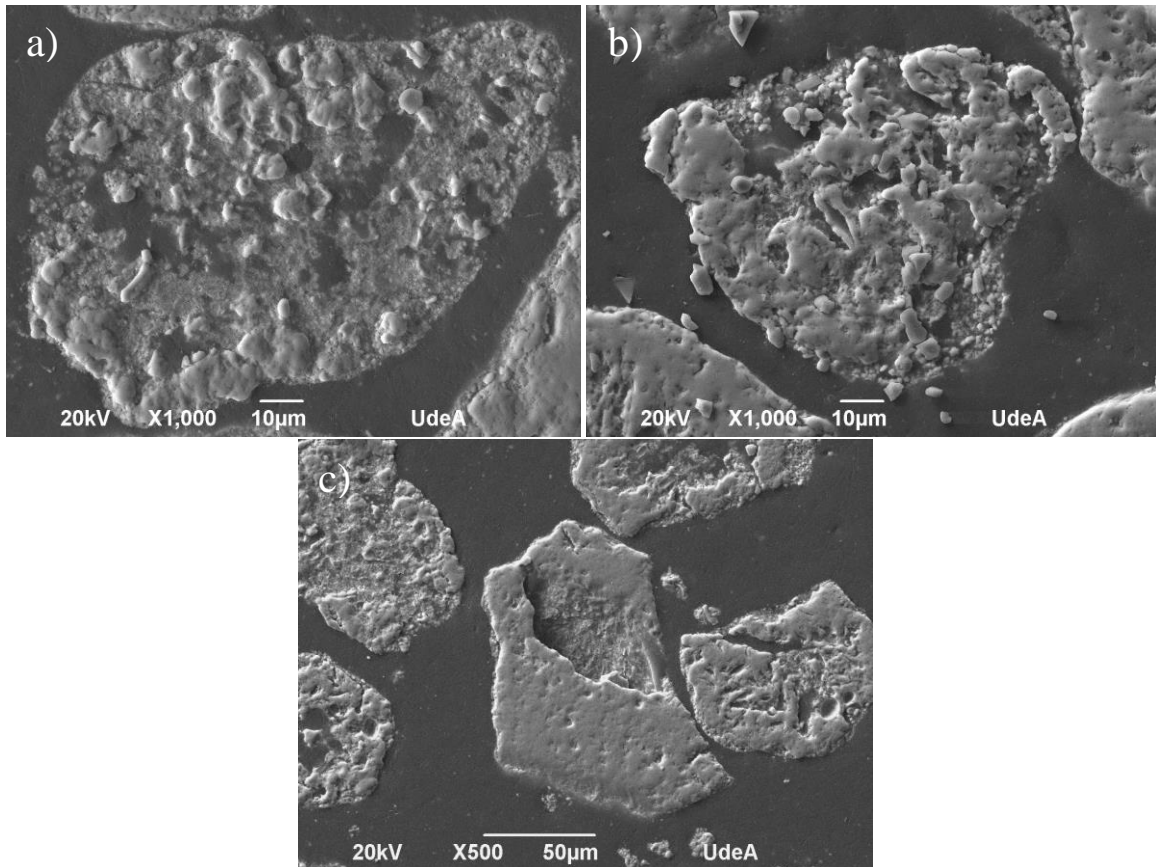
En el caso de los aglomerados que hacen parte de la fracción de tamaño intermedia (38-75 μm), la llama neutra les produjo grietas evidentes y un crecimiento de grano a 375 ± 81 nm, ver **Figura 27 a**) y **b**), el cual es similar al producido en los gránulos de fracción de tamaño gruesa con una llama súper-oxidante. Al suministrar más energía a estos agregados, a través de la llama oxidante, y súper-oxidante, las grietas tienden a desaparecer, formando zonas compactas con bordes más suaves debido al flujo plástico producido por la fusión parcial de las nanopartículas, ver **Figura 27 c**) y **e**). En estos aglomerados el tamaño de grano alcanzado por la unión de las nanopartículas fue 516 ± 129 nm en la llama oxidante y $2,1 \pm 0,5$ μm en la llama súper-oxidante.

Por su parte, en los aglomerados correspondientes a la fracción de tamaño de 6-38 μm , que fueron tratados térmicamente en la llama neutra, el tamaño de grano alcanzó $0,87 \pm 0,12$ μm , y se apreciaron algunas grietas, en la medida que la energía suministrada a los aglomerados aumentó con la llama oxidante y súper-oxidante, los granos crecen en forma de hexágonos con un tamaño de $1,91 \pm 0,51$ μm y $2,1 \pm 0,49$ μm , respectivamente. Esta morfología guarda similitudes con la obtenida por P. Roy et al. 2005, no obstante, sus granos muestran una mayor contracción y densificación, ya que sus aglomerados tienen forma de cascarrón con una mayor porosidad, debido a que fueron obtenidos mediante el método de spray drying. Esto conlleva a una mayor transferencia de calor desde la llama oxiacetilénica hacia las nanopartículas que conforman el grano, promoviendo así una mayor fusión del material [19].

Por otro lado, con el fin de medir el tamaño de los granos obtenidos por la sinterización de las nanopartículas al interior de los aglomerados, se analizó la sección transversal de los gránulos, los resultados son mostrados en la **Tabla 11**, así como en la **Figura 30** y en la **Figura 31**.

Tabla 11. *Tamaño de grano de sinterizados US-RN, medido a la sección transversal mediante ImageJ*

Fracción	Tamaño de los granos internos [nm]		
	Neutra	Oxidante	Súper-Oxidante
38-75 μ m	214 \pm 70	341 \pm 76	2181 \pm 1122
75-106 μ m	182 \pm 59	156 \pm 37	312 \pm 41

**Figura 30.** *Sección transversal de los aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 75-106 μ m después de atomizarlos con diferentes llamas. a) Neutra, b) Oxidante y c) Súper-oxidante.*

En el interior de los aglomerados correspondientes a la fracción gruesa (75-106 μ m), que fueron atomizados con la llama neutra, el tamaño de grano fue 182 \pm 59 nm, mientras que en los tratados térmicamente con la llama oxidante fue 156 \pm 37 nm y en la llama súper-oxidante fue 312 \pm 41 nm. Por su parte, al interior de los aglomerados de la fracción intermedia (38-75 μ m) se identificaron granos con un tamaño de 214 \pm 70 nm, para los gránulos tratados térmicamente con

la llama neutra y de 341 ± 76 nm para los atomizados con la llama oxidante y de 2181 ± 1122 nm con la llama súper-oxidante, ver **Figura 31 a) - c)**.

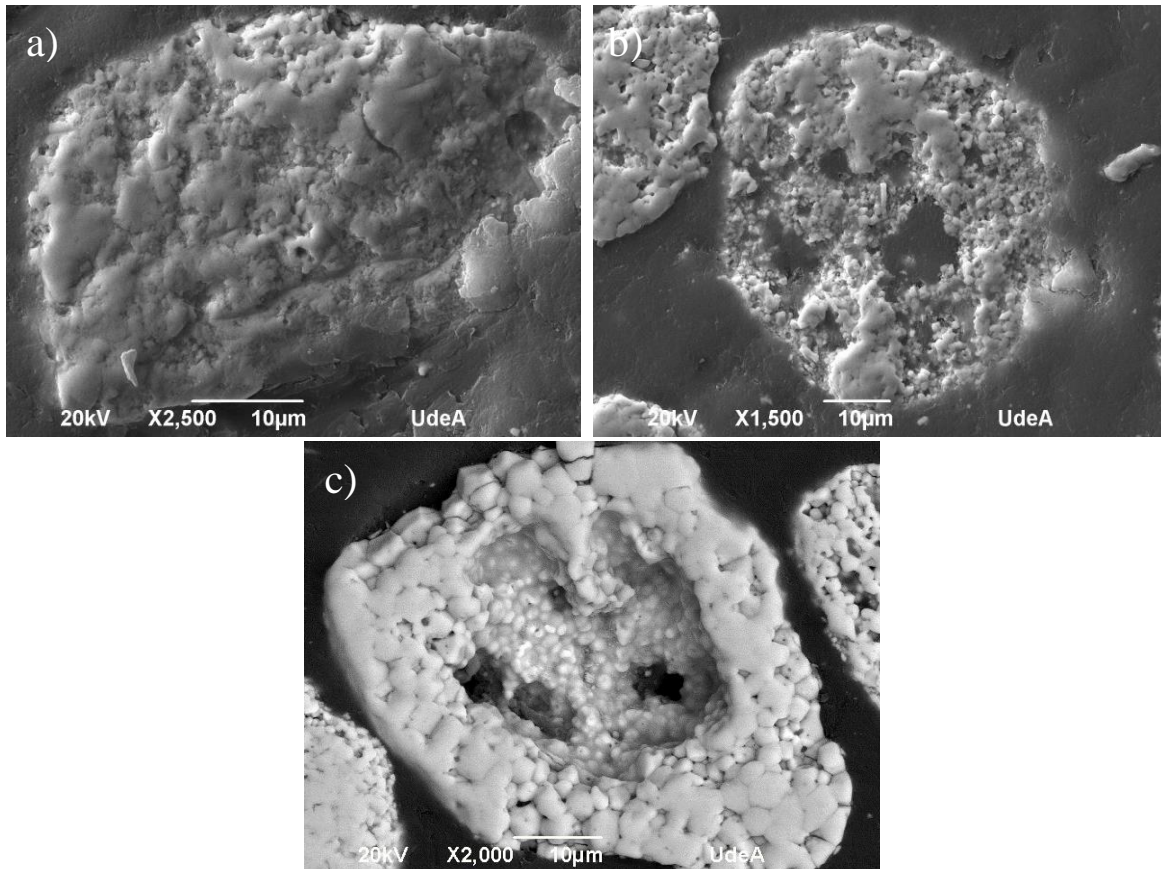


Figura 31. *Sección transversal de los aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 38-75 μm después de atomizarlos con diferentes llamas. a) Neutra, b) Oxidante y c) Súper-oxidante.*

De otra parte, el análisis de los gránulos Inframat S4007, que de acuerdo con la información del fabricante fueron aglomerados mediante secado por aspersion, permitió evidenciar que el crecimiento de los granos es similar al observado en los aglomerados de nanopartículas US-RN, en donde a medida que aumenta la entalpia de la llama (de neutra a oxidante y súper-oxidante) las partículas de tamaño inicial inferior a 200 nm se unen entre si formando cuellos de sinterización. Dado que los gránulos iniciales son esféricos, con una circularidad cercana a 1, no se percibe un cambio drástico en su morfología después del tratamiento térmico en cualquiera de las tres llamas empleadas, ni para las dos fracciones analizadas. Sin embargo, al examinar imágenes a mayores

aumentos, se evidencia una transformación en la superficie del aglomerado con un crecimiento de grano como se observa en la **Figura 32** y en la **Figura 33**.

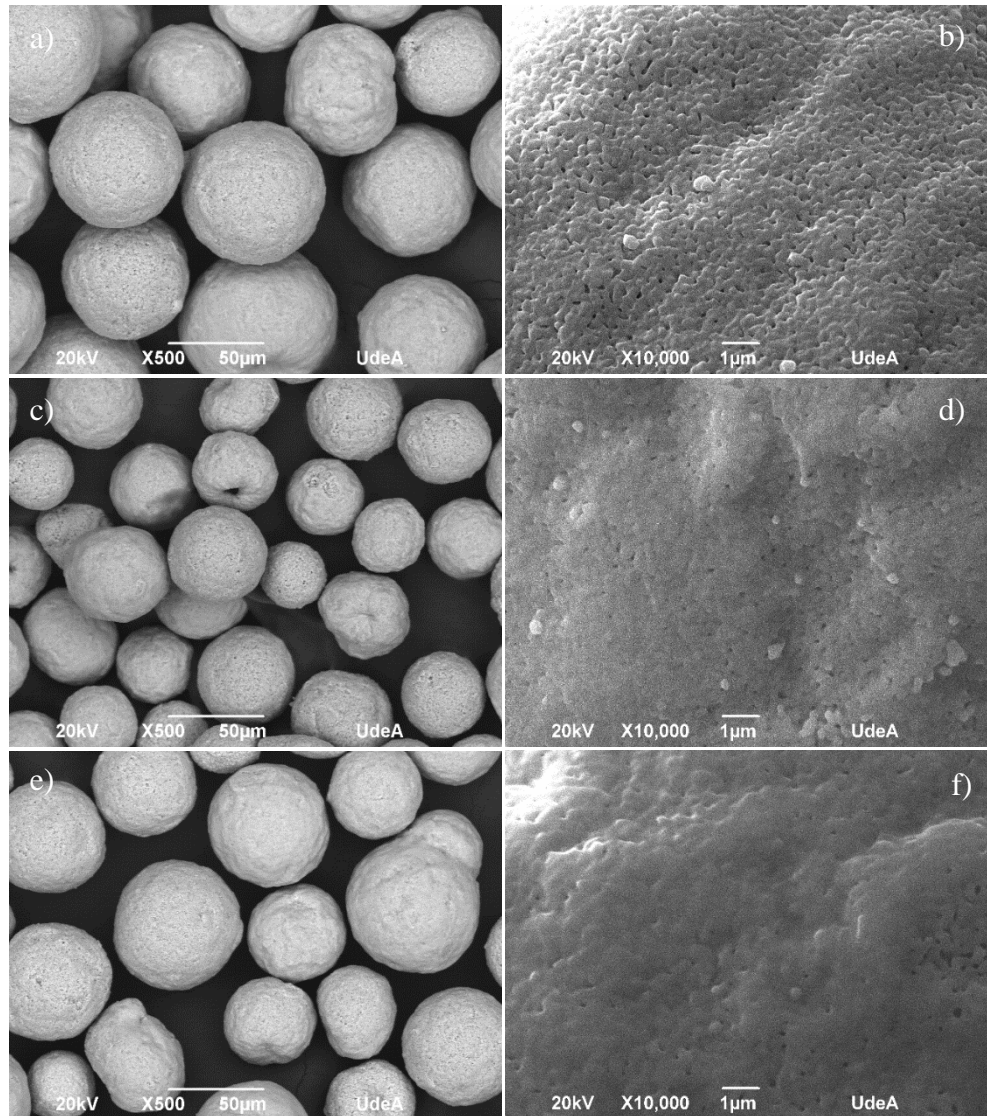


Figura 32. Aglomerados de Inframmat S4007 correspondientes a la fracción de tamaño 38-75 μm después de atomizados con diferentes llamas. a)-b) Neutra, c)-d) Oxidante y e)-f) Súper-oxidante.

Los resultados indican que en los aglomerados correspondientes a la fracción de 75-106 μm los granos presentan un tamaño de 327 ± 78 nm, 366 ± 82 nm y 396 ± 49 nm, para los tratados térmicamente con la llama neutra, la oxidante y la súper-oxidante, respectivamente, Ver **Figura 33 b), d) y f)**.

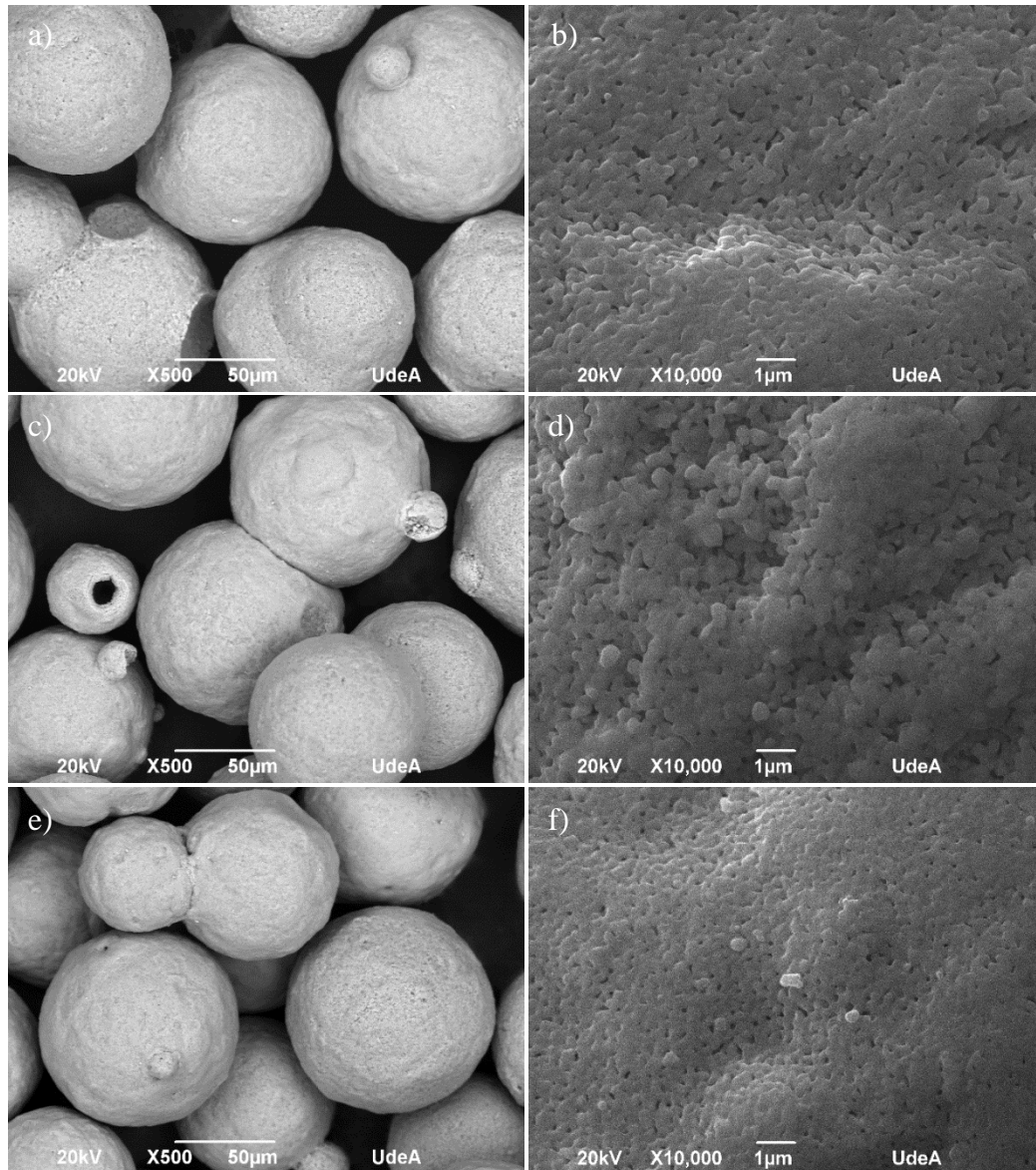


Figura 33. Aglomerados de Inframat S4007 correspondientes a la fracción de tamaño 75-106 μm después de la atomización con diferentes llamas. a)-b) Neutra, c)-d) Oxidante y e)-f) Súper-oxidante.

Por su parte, en los aglomerados correspondientes a la fracción de 38-75 μm los granos presentan un tamaño de 345 ± 59 nm, 398 ± 78 nm y 528 ± 79 nm, para los tratados térmicamente con la llama neutra, la oxidante y la súper-oxidante, respectivamente, Ver **Figura 32 b), d) y f)**.

Cabe destacar que después de la clasificación por tamaños de los aglomerados Inframat S4007 no se obtuvo la suficiente cantidad de la fracción con tamaño inferior a 38 μm ; por lo tanto, no se pudo llevar a cabo el proceso de atomización en llama oxiacetilénica a estos aglomerados.

En la **Figura 34**, se muestra el tamaño de los granos obtenidos en el polvo Inframat S4007 correspondientes a las fracciones de tamaño 38-75 μm y 75-106 μm , antes y después de atomizarlas en las tres llamas (neutra, oxidante y súper-oxidante).

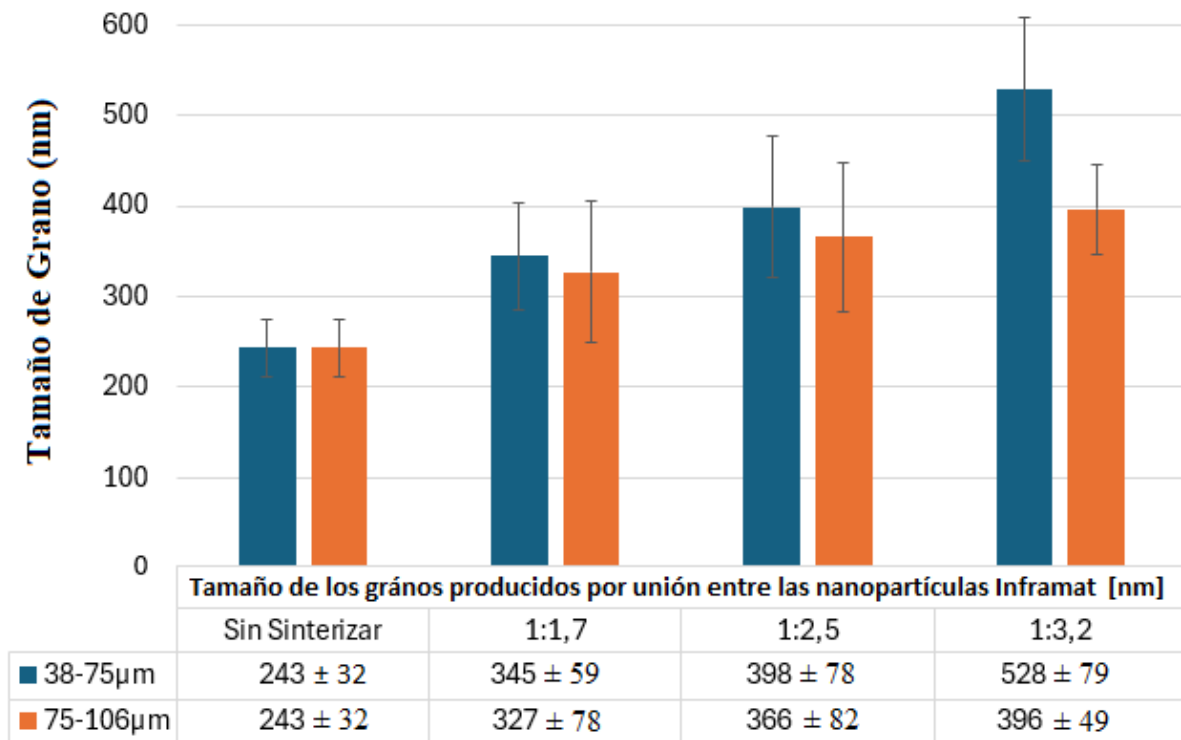


Figura 34. *Tamaño de grano de aglomerados Inframat S4007 antes y después de la atomización en llama oxiacetilénica.*

5.5.2 Influencia de la sinterización en la densificación de los aglomerados.

La exposición a alta energía térmica, de las nanopartículas que conforman los aglomerados produce la unión entre ellas, formando cuellos de sinterización. En la medida que crece dicha unión se reduce la porosidad de los gránulos, y en consecuencia, ellos se contraen, aumentando su densidad. De acuerdo con lo anterior, la cantidad de energía térmica recibida por los gránulos durante su paso por la llama oxiacetilénica controla la densificación de los gránulos.

Los resultados de la medida de la densidad real llevada a cabo utilizando la técnica de desplazamiento de gas (Helio) se muestran en la **Tabla 12**, donde se evidencia que los gránulos de

los polvos O-M 204NS-G tienen una densidad de $4,50 \text{ g/cm}^3$, aunque están sinterizados esta densidad es inferior a los aglomerados Inframat S4007 y US-RN, debido a su geometría hueca y por lo tanto a su alta porosidad. Por su parte, la densidad medida para los aglomerados Inframat S4007 fue $6,29 \text{ g/cm}^3$, un poco superior al valor reportado por el fabricante ($6,10 \text{ g/cm}^3$) [85]. Es importante resaltar que la densidad puede variar ligeramente dependiendo de las condiciones de fabricación de los aglomerados y de la cantidad de aglomerante presente en el material.

Tabla 12. Densidad real por desplazamiento de gas ACCUPYC.

	Densidad real (g/cm^3)						
	Iniciales	38-75 μm			75-106 μm		
		Neutra	Oxidante	Súper-oxidante	Neutra	Oxidante	Súper-oxidante
Oerlikon-Metco	$4,50 \pm 0,00$	--	--	--	--	--	--
Inframat S4007	$6,29 \pm 0,01$	$6,83 \pm 0,08$	$6,78 \pm 0,06$	$6,94 \pm 0,08$	$6,96 \pm 0,04$	$6,97 \pm 0,09$	$6,99 \pm 0,01$
US-RN	$5,75 \pm 0,031$	$6,35 \pm 0,03$	$6,19 \pm 0,03$	$6,35 \pm 0,05$	$6,39 \pm 0,03$	$6,00 \pm 0,00$	$6,40 \pm 0,06$

Por su parte, los aglomerados obtenidos con las nanopartículas US-RN, las cuales, de acuerdo con la información reportada por el fabricante, tienen una densidad entre $5,88 - 5,91 \text{ g/cm}^3$ [86], presentaron una densidad de $5,75 \text{ g/cm}^3$. La ligera disminución de la densidad de los gránulos respecto a la de las nanopartículas que los conforman se debe a la presencia de poros interconectados, como los evidenciados en la imagen de la sección transversal (**Figura 23**). Después de la atomización, la densidad promedio de los gránulos de la fracción de 38-75 μm aumentó a $6,35 \text{ g/cm}^3$, tanto para los tratados térmicamente con la llama neutra, como para los atomizados con la llama súper-oxidante, mientras que para la llama oxidante aumentó solo a $6,19 \text{ g/cm}^3$. Este menor aumento en la densidad de los gránulos tratados térmicamente en la llama oxidante se debe principalmente a la alta cantidad de grietas evidenciadas en los aglomerados. Por su parte, después de la atomización de los aglomerados correspondientes a la fracción de 75-106 μm , la densidad promedio aumentó a aproximadamente $6,40 \text{ g/cm}^3$, para los tratados térmicamente tanto con la llama neutra, como con la llama súper-oxidante, mientras que para los tratados con la llama oxidante la densidad aumentó solo a $6,00 \text{ g/cm}^3$, debido a la cantidad de grietas producidas en estos gránulos durante su atomización.

El menor aumento de la densidad de los gránulos correspondientes a las fracciones de tamaño de 38-75 μm y de 75-106 μm , debido a la alta cantidad de grietas que se producen cuando son tratados térmicamente en la llama oxidante, indica que, en esta llama los gránulos experimentan un mayor tratamiento térmico que en la llama neutra o en la súper-oxidante. La temperatura

máxima y la longitud de la zona primaria (la más energética) de la llama oxiacetilénica, son las principales diferencias entre la llama neutra, la oxidante y la súper-oxidante. Mientras la temperatura máxima es mayor en la llama neutra y disminuye en la medida que aumenta la cantidad de oxígeno alimentado para obtenerla, la longitud de esta zona es mayor en la llama súper-oxidante y se reduce en la medida que la cantidad de oxígeno en la llama disminuye. Una mayor longitud de la zona primaria incrementa el tiempo de residencia de los gránulos en esta zona. Lo anterior indica que los gránulos reciben un mayor tratamiento térmico cuando la temperatura máxima y la longitud de la zona primaria de la llama no son mínimas, es decir se alcanza un equilibrio en estas dos variables, como es el caso de la llama oxidante [55], [87].

Un efecto similar al producido con la densidad de los aglomerados de nanopartículas US-RN, fue evidenciado en los gránulos Inframat S4007, en los que la densidad promedio de los correspondientes a la fracción de 38-75 μm , aumentó desde 6,29 g/cm^3 , antes de la atomización, hasta 6,83 y 6,94 g/cm^3 en los tratados con la llama neutra y súper-oxidante, respectivamente; con un menor aumento, a 6,78 g/cm^3 , para los tratados en la llama oxidante. Por su parte, en los aglomerados correspondientes a la fracción de 75-106 μm , la densidad promedio aumentó desde 6,29 g/cm^3 , antes de la atomización, hasta 6,96; 6,97 y 6,99 g/cm^3 en los tratados con la llama neutra, oxidante y súper-oxidante, respectivamente. En estos gránulos, el efecto de la reducción de la densidad, a causa de las grietas producidas por el tratamiento térmico en la llama oxidante, no fue evidente.

5.5.3 Influencia de la atomización en llama sobre la fluidez de los aglomerados

Los resultados de la determinación de la fluidez, a través del índice de Hausner, de los aglomerados de nanopartículas US-RN después de la atomización en llamas oxiacetilénicas se muestran en la **Figura 35**. Al igual que antes de la atomización, la fluidez de los aglomerados atomizados en las tres llamas incrementa (es decir, el índice de Hausner es menor) a medida que la fracción del tamaño de los gránulos es mayor. Así mismo, es evidente que la fluidez es mayor, cuando el tratamiento térmico es realizado en llamas oxiacetilénicas con mayor contenido de oxígeno. Aunque la fluidez de los gránulos después de atomizados en la llama neutra mejora ligeramente con respecto a la de los aglomerados antes de la sinterización, aún sigue siendo correspondiendo a la escala pasable. Por su parte, la fluidez de los aglomerados atomizados en la

llama oxidante es buena y en la llama súper-oxidante alcanza a ser excelente. El índice de Hausner obtenido por los aglomerados de nanopartículas US-RN antes y después de la atomización son acordes a los reportados en la literatura para polvos 3YSZ utilizados en proyección térmica por plasma [31], [84].

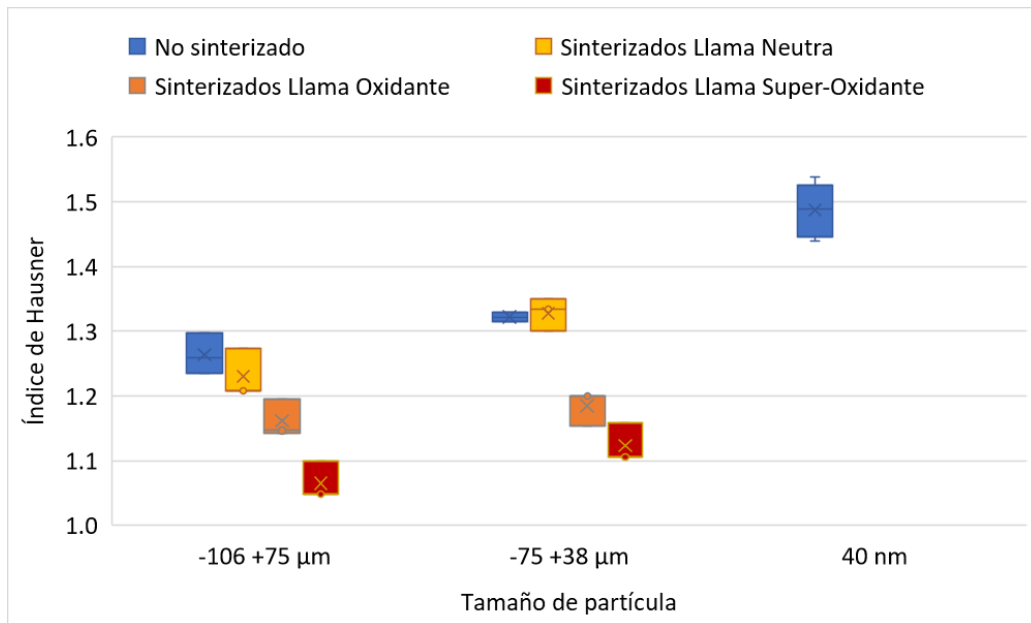


Figura 35. Relación de Hausner para las nanopartículas US-RN aglomeradas, antes y después de atomizadas en diferentes llamas oxiacetilénicas.

Por su parte, los resultados de la determinación de la fluidez de los gránulos Inframat S4007 son presentados en la **Figura 36**. Estos resultados permitieron establecer que después de la atomización de estos gránulos en las tres llamas oxiacetilénicas y para las dos fracciones de tamaño de los gránulos, no se presentan cambios en la fluidez respecto a la de estos aglomerados antes de la atomización, que ya correspondía a la escala de fluidez excelente.

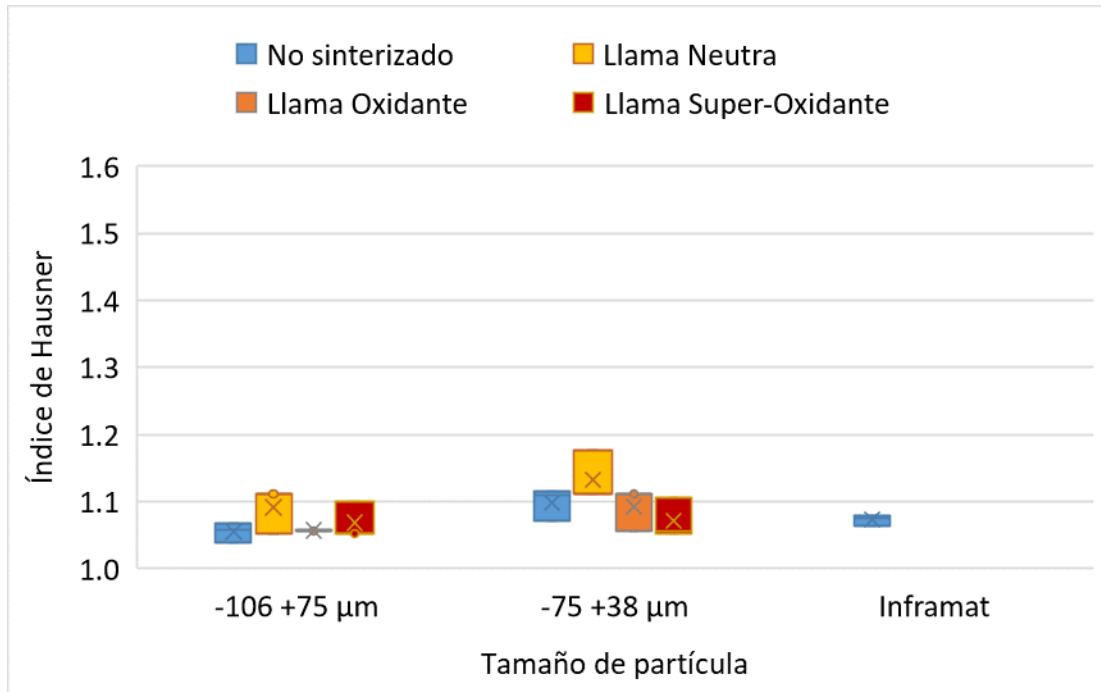


Figura 36. Relación de Hausner para los granulos Inframmat S4007, antes y después de atomizadas en diferentes llamas oxiacetilénicas.

5.5.4 Influencia del flujo másico en la atomización de los aglomerados.

A partir de los resultados encontrados anteriormente, en los que se evaluó el efecto del tipo de llama oxiacetilénica y el tamaño de la fracción de los aglomerados, sobre el grado de sinterización, flujo plástico o fusión alcanzados; se evaluó el efecto de una mayor cantidad de flujo másico (10-11 y 15-16 g/min) de granulos que es introducido a la llama. Para efectos de comparación, se seleccionó la llama súper-oxidante (con una relación volumétrica acetileno:oxígeno de 1:3,2), que es capaz de proporcionar la mayor cantidad de energía a las partículas, la fracción intermedia de 38-75 μm en la cual se puede notar una diferencia marcada en el crecimiento de grano al aumentar el flujo másico de aglomerados de 4-5 g/min a 10-11 g/min y 15-16 g/min.

En la **Figura 37** se muestra la morfología de los aglomerados de las nanopartículas US-RN después de su atomización en las condiciones antes mencionadas. El análisis de la morfología de estos granulos no evidenció una diferencia sustancial entre los atomizados con un flujo másico de

10-11 g/min y los de 15-16 g/min, no obstante, si hay grandes diferencias respecto a los atomizados con un flujo de 4-5 g/min, como se describe a continuación.

- La contracción producida en los gránulos después de su atomización es menor a medida que se aumenta el flujo de los aglomerados, lo que se ve reflejado en los valores del d_{10} y del d_{90} , mostrados en la **Tabla 13**.
- Aunque la morfología de los aglomerados después de la atomización realizada con los tres flujos de gránulos (4-5 g/min, 10-11 g/min y 15-16 g/min), muestra grietas y flujo plástico, a medida que aumentó este flujo, se redujo la fusión de los aglomerados más pequeños de esta fracción de tamaño, lo cual se corroboró no solo con las imágenes de la **Figura 37 a) y c)**, sino también con el aumento de la circularidad, como se puede evidenciar en la **Tabla 13**.
- El tamaño de los granos producidos por la unión de las nanopartículas US-RN crece menos en la medida que aumenta el flujo de los gránulos alimentados, como se muestra en la **Tabla 13**.

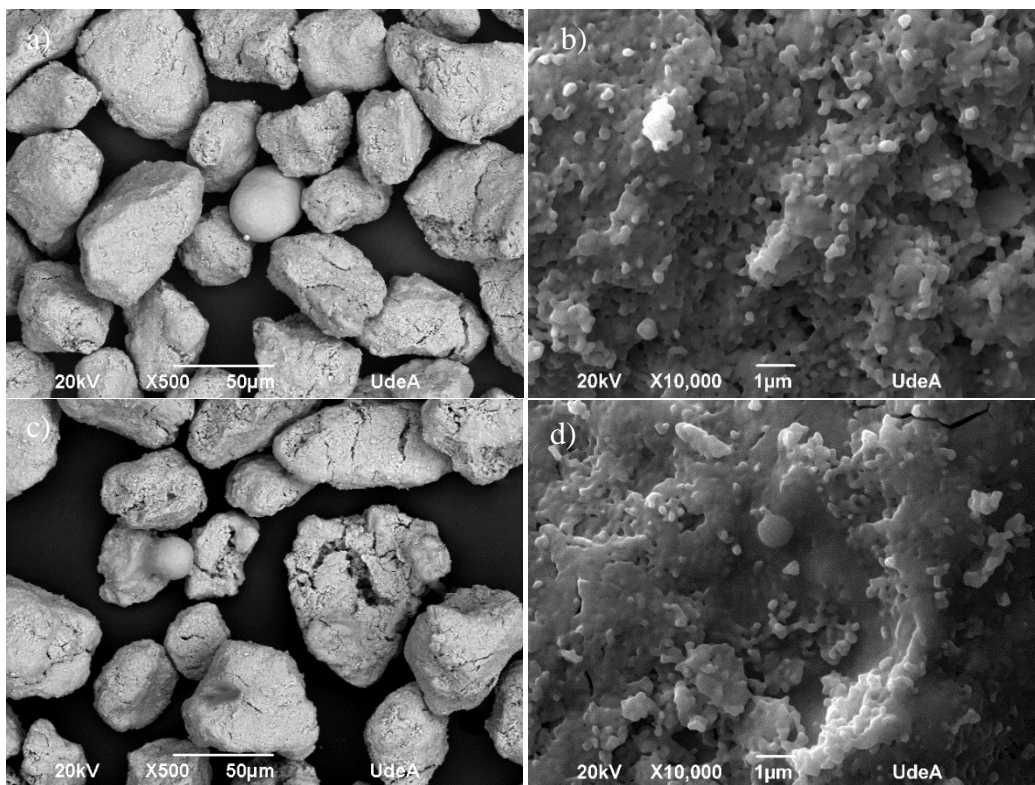


Figura 37. Aglomerados de nanopartículas US-RN correspondientes a la fracción de tamaño 38-75 μm después de atomizarlos con llama súper-oxidante. a)-b) 10-11 g/min y c)-d) 15-16 g/min.

Tabla 13. Distribución de tamaño de los gránulos, circularidad y tamaño de grano de los aglomerados de nanopartículas US-RN de la fracción 38-75 μm antes y después de su atomización en la llama superoxidante con diferente flujo másico.

	Fracción (38-75 μm)				Llama neutra
	No Sinterizadas	Sinterizadas llama súper-oxidante			
Flujo [g/min]	--	4-5	10-11	15-16	4-5
d_{10}	41,57	30,26	37,80	34,11	33,28
d_{50}	55,76	43,80	51,07	51,34	47,96
d_{90}	81,09	64,15	66,68	70,26	66,63
Circularidad	0,78	0,86	0,84	0,85	0,79
Tamaño de grano [nm]	27	2097 ± 523	272 ± 33	242 ± 29	375 ± 81

De acuerdo con lo anterior, se pudo establecer que el aumento del flujo de los aglomerados alimentados a la llama disminuye la cantidad de energía disponible para el tratamiento térmico de cada gránulo, pues la energía total de la llama se divide entre todos los gránulos que viajan a lo largo de ella, en consecuencia, disminuye la energía recibida por cada aglomerado.

A partir de lo anterior, se puede indicar que la atomización de los gránulos de la fracción intermedia de 38-75 μm en la llama súper-oxidante, alimentando un flujo de aglomerados de 15-16 g/min permite obtener un nivel de sinterización con mayor nivel de flujo plástico (circularidad de 0,85 vs 0,79), pero menor crecimiento de los granos (242 ± 29 nm vs 375 ± 81 nm), producidos por la sinterización de las nanopartículas US-RN en la llama neutra, aplicando un flujo de aglomerados entre 4-5 g/min de la misma fracción de tamaño, ver **Tabla 13**. Esto indica que, se puede aumentar el rendimiento de la atomización aumentando el flujo de aglomerados alimentados a la llama, desde 4-5 g/min a 15-16 g/min, pero cambiando la llama neutra por la llama súper-oxidante.

5.5.5 Influencia de la sinterización en las propiedades mecánicas de los aglomerados.

Es de esperar que la unión de las nanopartículas a causa de la energía térmica que se les suministra durante su atomización en las llamas, incremente su desempeño en condiciones de desgaste abrasivo e impacto. Por lo anterior, se realizó ensayo de friabilidad a aglomerados de nanopartículas US-RN, correspondientes a la fracción de tamaño entre 38-106 μm , los cuales fueron atomizados en las tres llamas oxiacetilénicas empleadas en este estudio. Los resultados

obtenidos son mostrados en la **Figura 38**. Los resultados obtenidos indican que, en la condición de ensayo menos severa, los gránulos atomizados en la llama neutra tienen un índice de friabilidad de $1,83 \pm 0,30\%$ y este valor disminuye hasta $1,64 \pm 0,17\%$ y $0,87 \pm 0,14\%$ para los atomizados en la llama oxidante y en la súper-oxidante, respectivamente. Estos valores indican que la resistencia mecánica de los gránulos después de realizarles la atomización en todas las tres llamas utilizadas en este estudio es sustancialmente mayor que la de los aglomerados antes de la atomización, cuyo grado de daño bajo las mismas condiciones de ensayo fue $7,11 \pm 0,47\%$. Incluso, la resistencia de los gránulos atomizados en la llama oxidante y en la súper-oxidante es mayor que la de los gránulos O-M 204NS-G, que son aglomerados mediante secado por aspersion y posteriormente sinterizados por un jet de plasma, los cuales alcanzan un nivel de daño de $1,74 \pm 0,07\%$. Este mismo comportamiento se presentó con los resultados de los ensayos realizados bajo condiciones más severas.

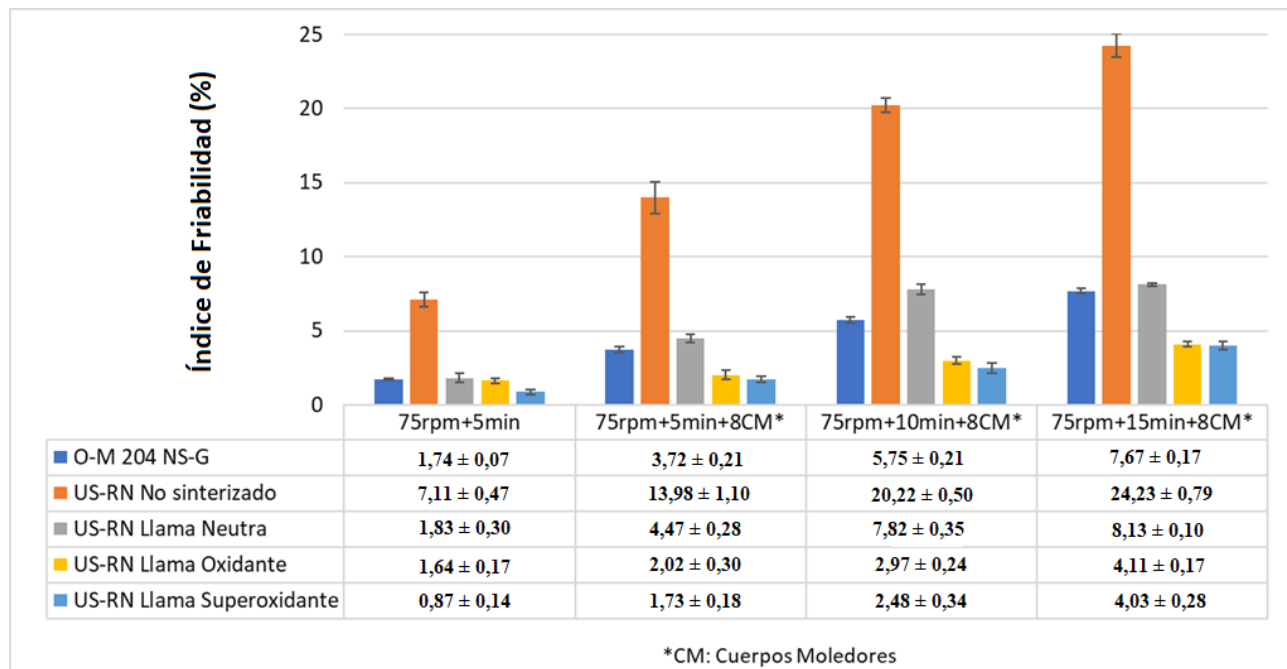


Figura 38. Resultados del ensayo de friabilidad realizado a las nanopartículas US-RN aglomeradas y atomizadas con las tres diferentes llamas oxiacetilénicas y su comparación con los del O-M 204NS-G.

5.6 Mecanismo de sinterización de las nanopartículas US-RN aglomeradas.

Los resultados obtenidos en las secciones anteriores indican que al hacer pasar los aglomerados de las nanopartículas US-RN a través de las tres llamas oxiacetilénicas utilizadas en este estudio, se produce un aumento en su densidad, lo que es atribuido al mayor empaquetamiento de las nanopartículas que se unen entre sí gracias a la difusión de los límites de grano, lo que a su vez reduce la porosidad de los gránulos. Esto concuerda con lo reportado por Priscila Roy et al, 2005 [19], en su investigación de aglomeración mediante secado por aspersion y su posterior sinterización en una llama oxiacetilénica en la que estudió la influencia de la velocidad de alimentación del polvo y del flujo del gas portador, encontrando una mayor contracción y densidad de los gránulos.

El crecimiento excesivo de los granos formado por la unión de las nanopartículas, a causa de un exceso de energía térmica aplicada a los gránulos reduce las ventajas que aportaría el uso de material nanoparticulado [20]. La atomización en la llama neutra es la que produce un menor crecimiento de los granos, especialmente en los aglomerados con fracción de tamaño intermedio (38-75 μm) y en la fracción de tamaño más gruesa (75-106 μm). El uso de una llama con mayor contenido de oxígeno no solo promueve la sinterización, sino también el flujo plástico y la fusión de los gránulos, lo que conlleva a un aumento sustancial de los granos, especialmente, los de la fracción intermedia (38-75 μm) y la más pequeña (6-38 μm).

En la medida que aumenta el flujo másico de aglomerados se reduce el crecimiento de los granos, a tal punto que, alimentando a la llama súper-oxidante, gránulos de tamaño intermedio (38-75 μm) con un flujo de 15-16 g/min, el tamaño de grano crece menos que cuando se alimenta menos masa de aglomerados (4-5 g/min) del mismo tamaño a la llama neutra.

En la **Figura 39** se presenta un esquema de las etapas que experimentan los gránulos a causa de su atomización en las tres llamas oxiacetilénicas. Inicialmente los gránulos de nanopartículas aglomeradas por el método de peletización en tambor rotatorio presentan una forma irregular con vértices agudos. Sin embargo, cuando se someten a altas temperaturas las nanopartículas se unen por difusión promoviendo la formación de cuellos de sinterización que conllevan al crecimiento de los granos producidos por dicha sinterización. Este mecanismo se desarrolla principalmente en los aglomerados de las tres fracciones de tamaño de gránulo que son atomizadas en la llama neutra o con llama súper-oxidante y fracción de tamaño grueso (75-106

μm) y con alimentación de un flujo másico bajo de aglomerados. Este mecanismo también se desarrolló cuando se alimentó alto flujo másico de aglomerados de fracción de tamaño intermedio a la llama superoxidante. En la medida que los gránulos reciben una mayor cantidad de energía térmica, los vértices de los gránulos empiezan a redondearse, como fue evidenciado cuando se alimentó un bajo flujo másico de gránulos a la llama oxidante, para las tres fracciones de aglomerados. Con un mayor suministro de energía térmica, los gránulos inician el estado de fusión, con un redondeo de los aglomerados hasta alcanzar la esferoidización, lo cual trae consigo el crecimiento y la homogenización de los granos internos formados por la unión de las nanopartículas, como se evidenció principalmente cuando se alimentó un flujo másico de gránulos bajo y con fracción de tamaño pequeña e intermedia, a la llama súper-oxidante.

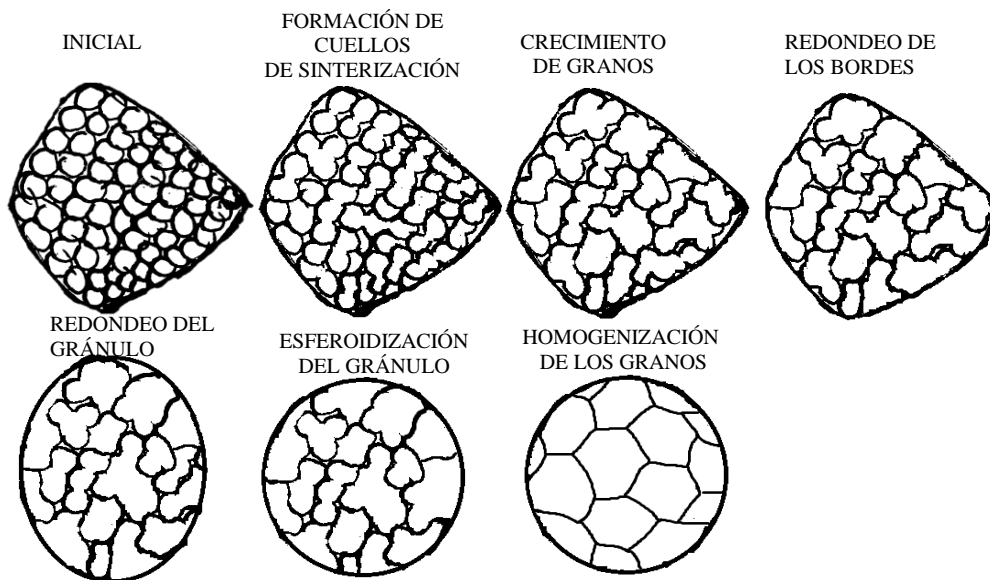


Figura 39. Mecanismos desarrollados durante la atomización de los aglomerados de nanopartículas US-RN atomizadas en llama oxiacetilénica.

6 Conclusiones

La peletización en tambor es un método adecuado para aglomerar nanopartículas de 3YSZ con bajo consumo de agua y energía, lo que la convierte en una opción eficiente y ambientalmente sostenible para procesar partículas finas con la fluidez necesaria para su uso como materia prima en polvo para proyección térmica. Sin embargo, la alta friabilidad de los aglomerados resultantes hace necesario un proceso posterior de sinterización para mejorar su resistencia mecánica.

Las nanopartículas de 3-YSZ aglomeradas fueron clasificadas en tres fracciones de tamaño y posteriormente se atomizaron usando la llama neutra, una llama oxidante y una llama súper-oxidante, encontrando que:

- Cuando la cantidad de energía térmica recibida por cada gránulo es insuficiente para producir su fusión, solo se producen cuellos de sinterización entre las nanopartículas aglomeradas y crecimiento de los granos formados por la unión entre ellas. Esto sucede principalmente cuando gránulos de cualquiera de las tres fracciones de tamaño analizadas son atomizadas en la llama neutra.
- En la medida que las nanopartículas al interior de los aglomerados se acercan a su temperatura de fusión, no solo continúa el crecimiento de los granos, sino que también se produce un flujo plástico que genera redondeo de los gránulos, que inicia en sus bordes y finaliza con el redondeo total del aglomerado. Esto se alcanza principalmente cuando gránulos de cualquiera de las tres fracciones de tamaño evaluadas son atomizadas en la llama oxidante empleada.
- Cuando los granos se funden, no solo se logra su esferoidización total, sino que al solidificar se forman en su interior granos homogéneos y de gran tamaño ($\approx 2 \mu\text{m}$). Esto se produce principalmente, cuando se atomizan en la llama súper-oxidante gránulos de la fracción más pequeña (6-38 μm) y de la intermedia (38-75 μm). El crecimiento excesivo de los granos al interior de los aglomerados es no deseable, pues se pierden los beneficios que le aportan las nanopartículas a los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica con este tipo de materia prima, entre ellos el desempeño térmico y mecánico de los recubrimientos usados como barrera térmica.
- Cuando se atomizan gránulos alimentando una baja tasa de flujo (4-5 g/min) de ellos, la llama neutra es la única que produce una sinterización suave en la superficie de los aglomerados, sin

crecimiento excesivo del grano en su interior. Sin embargo, un incremento en el flujo hasta valores de 15-16 g/min, hace posible el uso de la llama súper-oxidante, no solo para obtener una sinterización suave de las nanopartículas aglomerados, sin crecimiento excesivo del grano en el interior de los gránulos, sino también para aumentar la capacidad de sinterización en términos de la cantidad de material atomizado por unidad de tiempo que mantendría las ventajas del uso de polvos de tamaño nanométrico en la proyección térmica de recubrimientos cerámicos usados como barrera térmica.

- El tratamiento térmico recibido por los aglomerados que solo alcanzan la sinterización de las nanopartículas que los conforman, es suficiente para reducir su friabilidad a niveles cercanos a los de los polvos comerciales O-M 204NS-G, que son aglomerados mediante secado por aspersión y tratados térmicamente en un jet de plasma.

El análisis realizado sobre la influencia del tipo de llama oxiacetilénica y el flujo de alimentación másico de aglomerados, revela que estos parámetros tienen un impacto significativo en la distribución de la energía térmica entre las partículas, afectando directamente la densificación de los gránulos y el crecimiento de los granos. En particular, una llama súper-oxidante combinada con un flujo masico mayor puede lograr una sinterización efectiva sin un crecimiento excesivo de los granos, mientras que una llama neutra y un flujo menor favorecen una sinterización leve con tamaños de grano más pequeños. Estos hallazgos proporcionan una guía valiosa para ajustar los parámetros del proceso y mejorar el rendimiento y las propiedades finales de los aglomerados atomizados en llama oxiacetilénica.

La atomización por llama oxiacetilénica es una técnica que, con una adecuada estandarización de sus parámetros, puede alcanzar una alta eficiencia en la sinterización de aglomerados de nanopartículas de 3YSZ, demostrando que puede proporcionar resultados positivos en la adecuación de materias primas para recubrimientos de barrera térmica.

7 Recomendaciones

Es importante tener en cuenta que, para lograr una sinterización homogénea entre las nanopartículas, se debe trabajar con un tamaño de aglomerado que tenga una distribución lo más estrecha posible, esto garantiza que el tratamiento termocinético sea similar para todos los gránulos. Por lo tanto, se recomienda clasificar y seleccionar los aglomerados de manera precisa antes del proceso de sinterización para asegurar una distribución de tamaño adecuada, lo cual mejorará significativamente la distribución homogénea del tamaño de grano.

Es importante revisar y verificar constantemente el flujo de polvos para asegurar una alta eficiencia en el proceso de sinterización. Mantener un flujo constante es esencial, ya que variaciones en este pueden alterar la cantidad de energía suministrada a los aglomerados, lo que resulta en variaciones indeseadas en tamaño de grano. Implementar sistemas de monitoreo del flujo de polvos puede ayudar a mantener la estabilidad del proceso y mejorar la calidad del producto final.

Para mejorar el control del crecimiento de grano durante la sinterización mediante llama oxiacetilénica, se recomienda implementar un sistema de enfriamiento más efectivo que el aire circundante. Específicamente, se podría explorar el uso de un medio de enfriamiento como el agua, ajustando la distancia entre la llama y el colector. Este enfoque podría proporcionar un enfriamiento más rápido y controlado, ayudando a minimizar el crecimiento excesivo de grano y mejorando la forma de los aglomerados sinterizados.

8 Referencias

- [1] M. R. Dorfman, “Thermal Spray Coatings,” pp. 469–488, 2018.
- [2] P. Fauchais, *Current status and future directions of thermal spray coatings and techniques*. Elsevier Ltd., 2015.
- [3] X. Q. Cao, R. Vassen, and D. Stoeber, “Ceramic materials for thermal barrier coatings,” vol. 24, pp. 1–10, 2004.
- [4] P. Carpio, E. Bannier, A. Borrell, M. D. Salvador, and E. Sánchez, “Cerámica y Vidrio Influencia de los parámetros de proyección por plasma atmosférico en recubrimientos de YSZ obtenidos a partir de polvos micro y nanoestructurados,” vol. 53, no. 5, pp. 162–170, 2014.
- [5] R. S. L. and B. R. M. P Fauchais, G Montavon, “Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles , suspensions and solutions : an,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 093001, p. 54, 2010.
- [6] L. Wang, Y. Wang, X. G. Sun, J. Q. He, Z. Y. Pan, and C. H. Wang, “Microstructure and indentation mechanical properties of plasma sprayed nano-bimodal and conventional ZrO₂-8wt%Y₂O₃ thermal barrier coatings,” *Vacuum*, vol. 86, no. 8, pp. 1174–1185, 2012.
- [7] G. Di Girolamo, F. Marra, C. Blasi, E. Serra, and T. Valente, “Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of plasma sprayed nanostructured zirconia coatings,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 7, pp. 2711–2717, 2011.
- [8] P. Fauchais, G. Montavon, and G. Bertrand, “From Powders to Thermally Sprayed Coatings,” vol. 19, no. January, pp. 56–80, 2010.
- [9] A. Stunda-zujeva, Z. Irbe, and L. Berzina-cimdina, “Controlling the morphology of ceramic and composite powders obtained via spray drying – A review,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 11543–11551, 2017.
- [10] J. Alberto *et al.*, “Pelletisation by tumbling as an alternative method of agglomerating nanometric particles for use as feedstock in bi-modal structured flame-sprayed ceramic coatings,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 16, pp. 20936–20944, 2019.
- [11] F. Guo *et al.*, “Hollow ceramic microspheres prepared by combining electro-spraying with non-solvent induced phase separation method: A promising feedstock for thermal barrier coatings,” *Mater. Des.*, vol. 139, pp. 343–350, 2018.
- [12] M. R. Loghman-Estarki *et al.*, “Preparation of nanostructured YSZ granules by the spray

- drying method,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 2, pp. 3721–3729, 2014.
- [13] M. R. Loghman-Estarki *et al.*, “Spray drying of nanometric SYSZ powders to obtain plasma sprayable nanostructured granules,” *Ceram. Int.*, vol. 39, no. 8, pp. 9447–9457, 2013.
- [14] E. Sánchez *et al.*, “Preparation and spray drying of Al₂O₃-TiO₂ nanoparticle suspensions to obtain nanostructured coatings by APS,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 205, no. 4, pp. 987–992, 2010.
- [15] M. Vicent *et al.*, “Influence of the feedstock characteristics on the microstructure and properties of Al₂O₃-TiO₂ plasma-sprayed coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 220, pp. 74–79, 2013.
- [16] L. F. Correa, C. G. Dambra, K. Laul, E. Meadow, and K. Richard, “(12) United States Patent HOSPYSZ coating,” vol. 2, no. 12, 2005.
- [17] B. Dzur, “Plasma puts heat into spherical powder production,” *Met. Powder Rep.*, vol. 63, no. 2, pp. 12–15, 2008.
- [18] B. K. Kim, D. W. Lee, and C. J. Choi, “Plasma densification of agglomerated Cr₂O₃ powder for thermal spray coating,” *Powder Metall.*, vol. 44, no. 3, pp. 274–278, 2001.
- [19] P. Roy, G. Bertrand, and C. Coddet, “Spray drying and sintering of zirconia based hollow powders,” *Powder Technol.*, vol. 157, no. 1–3, pp. 20–26, 2005.
- [20] R. S. Lima and B. R. Marple, “Nanostructured YSZ thermal barrier coatings engineered to counteract sintering effects,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 485, no. 1–2, pp. 182–193, 2008.
- [21] N. Espallargas, *1 - Introduction to thermal spray coatings*. Elsevier Ltd., 2015.
- [22] J. V. R. Heberlein, *Thermal Spray Fundamentals*. .
- [23] P. Fauchais, *2 - Current status and future directions of thermal spray coatings and techniques*. Elsevier Ltd., 2015.
- [24] M. R. Dorfman, “Thermal spray coatings,” *Handb. Environ. Degrad. Mater.*, pp. 405–422, 2005.
- [25] L. Pawlowski, *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition*. 2008.
- [26] P. Vuoristo, *Thermal Spray Coating Processes*, vol. 4. Elsevier, 2014.
- [27] H. Xu and J. Wu, *Thermal Barrier Coatings*. 2011.
- [28] P. G. Lashmi, P. V. Ananthapadmanabhan, G. Unnikrishnan, and S. T. Aruna, “Present status and future prospects of plasma sprayed multilayered thermal barrier coating systems,”

- J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. 8, pp. 2731–2745, 2020.
- [29] “Thermal Barrier Coatings Market Size Will Attain USD 31.4.” [Online]. Available: <https://www.globenewswire.com/news-release/2022/11/24/2561956/0/en/Thermal-Barrier-Coatings-Market-Size-Will-Attain-USD-31-4-Billion-by-2030-growing-at-7-6-CAGR-Exclusive-Report-by-Acumen-Research-and-Consulting.html>. [Accessed: 03-Dec-2022].
- [30] “Global Thermal Barrier Coatings Market Report, 2028.” [Online]. Available: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/thermal-barrier-coatings-tbc-market>. [Accessed: 03-Dec-2022].
- [31] P. Carpio, A. Borrell, M. D. Salvador, A. Gómez, E. Martínez, and E. Sánchez, “Microstructure and mechanical properties of plasma spraying coatings from YSZ feedstocks comprising nano- and submicron-sized particles,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 3, pp. 4108–4117, 2015.
- [32] K. M. Doleker, Y. Ozgurluk, and A. C. Karaoglanli, “TGO growth and kinetic study of single and double layered TBC systems,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 415, no. February, p. 127135, 2021.
- [33] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan, “Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications,” *Science (80-.)*, vol. 296, no. 5566, pp. 280–284, Apr. 2002.
- [34] X. Li *et al.*, “Effect of calcination temperature on the microstructure, composition and properties of nanometer agglomerated 8YSZ powders for plasma spray-physical vapor deposition (PS-PVD) and coatings thereof,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 12, pp. 16632–16640, 2021.
- [35] S. H. Liu, J. P. Trelles, C. J. Li, C. X. Li, and H. B. Guo, “A review and progress of multiphase flows in atmospheric and low pressure plasma spray advanced coating,” *Mater. Today Phys.*, vol. 27, no. 37, p. 100832, 2022.
- [36] A. Thibblin, S. Jonsson, and U. Olofsson, “Influence of microstructure on thermal cycling lifetime and thermal insulation properties of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings for diesel engine applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 350, no. July, pp. 1–11, 2018.
- [37] E. J. Gildersleeve V and S. Sampath, “Durability of plasma sprayed thermal barrier coatings with controlled properties part I: For planar disk substrates,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 424, no. September, p. 127678, 2021.

- [38] Ž. Kavaliauskas *et al.*, “Influence of different plasma spraying methods on the physical properties of YSZ coatings,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 24, no. January, 2021.
- [39] J. Wang *et al.*, “Effect of spraying power on microstructure and property of nanostructured YSZ thermal barrier coatings,” *J. Alloys Compd.*, vol. 730, pp. 471–482, 2018.
- [40] J. B. Huang *et al.*, “A novel strategy to control the microstructure of plasma-sprayed YSZ thermal barrier coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 402, no. August, p. 126304, 2020.
- [41] F. Zhou *et al.*, “Synthesis and characterization of nanostructured t'-YSZ spherical feedstocks for atmospheric plasma spraying,” *J. Alloys Compd.*, vol. 740, pp. 610–616, 2018.
- [42] G. R. Li, L. S. Wang, W. W. Zhang, G. J. Yang, X. F. Chen, and W. X. Zhang, “Tailoring degradation-resistant thermal barrier coatings based on the orientation of spontaneously formed pores: From retardation to self-improvement,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 181, no. August 2019, p. 107567, 2020.
- [43] M. H. Staia, S. Kossman, V. Contreras, D. Chicot, A. Iost, and A. Van Gorp, “Recubrimientos nanoestructurados de circoniaestabilizada con itria (YSZ) depositados mediantetermorrociado por plasma por suspensión,” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 58, no. 4, pp. 151–160, 2018.
- [44] M. Ferrer, F. Vargas, and Moreno Mauricio, *Recubrimientos de circona y alúmina por proyección térmica con llama*: 2018.
- [45] Á. Javier and V. Urzainqui, *Circona estabilizada con Itria: Obtención y Caracterización*. 2015.
- [46] S. Rada, J. Zhang, R. Rada, and E. Culea, “Advanced zirconia ceramics stabilized with yttria and magnesia: Structure and Vickers microhardness,” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 134, no. July, p. 105425, 2022.
- [47] D. Wang, Z. Tian, L. Shen, Z. Liu, and Y. Huang, “Surface & Coatings Technology Microstructural characteristics and formation mechanism of Al₂O₃ – 13 wt. % TiO₂ coatings plasma-sprayed with nanostructured agglomerated powders,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, no. 10–11, pp. 1298–1303, 2009.
- [48] R. S. Lima and B. R. Marple, “Thermal spray coatings engineered from nanostructured ceramic agglomerated powders for structural, thermal barrier and biomedical applications: A review,” *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 40–63, 2007.
- [49] Y. Zhao and Y. Gao, “Deposition of nanostructured YSZ coating from spray-dried particles

- with no heat treatment,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 346, pp. 406–414, 2015.
- [50] M. Shi, Z. Xue, Z. Zhang, X. Ji, E. Byon, and S. Zhang, “Effect of spraying powder characteristics on mechanical and thermal shock properties of plasma-sprayed YSZ thermal barrier coating,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 395, no. February, p. 125913, 2020.
- [51] L. Zhang *et al.*, “Performance of plasma-sprayed thermal barrier coating with engineered unmelted nano-particle contents,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 368, no. October 2018, pp. 67–78, 2019.
- [52] E. Lintingre, F. Lequeux, L. Talini, and N. Tsapis, “Control of particle morphology in the spray drying of colloidal suspensions,” *Soft Matter*, vol. 12, no. 36, pp. 7435–7444, 2016.
- [53] B. K. Mishra, C. Thornton, and D. Bhimji, “A preliminary numerical investigation of agglomeration in a rotary drum,” *Miner. Eng.*, vol. 15, no. 1–2, pp. 27–33, 2002.
- [54] M. Rhodes, *Introduction to Particle Technology, SECOND EDITION*. 2008.
- [55] E. Humberto and C. Iglesias, “Efecto de las características estructurales en la tenacidad a la fractura de recubrimientos cerámicos bimodales de alúmina y óxido de titanio elaborados mediante proyección térmica,” 2023.
- [56] A. Nouri and A. Sola, “Powder morphology in thermal spraying,” *J. Adv. Manuf. Process.*, vol. 1, no. 3, pp. 1–19, 2019.
- [57] L. Wang, Y. Wang, X. G. Sun, J. Q. He, Z. Y. Pan, and L. L. Yu, “Preparation and characterization of nanostructured La₂Zr₂O₇ feedstock used for plasma spraying,” *Powder Technol.*, vol. 212, no. 1, pp. 267–277, 2011.
- [58] I. Gulyaev, “Experience in plasma production of hollow ceramic microspheres with required wall thickness,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 1, pp. 101–107, 2015.
- [59] L. Zhao, Z. Zhang, Y. Duan, H. Cui, and Y. Gao, “Preparation of yttria-stabilized zirconia hollow sphere with reduced shell thickness by controlling ambient temperature during plasma process,” *Coatings*, vol. 8, no. 7, 2018.
- [60] X. Zhang, K. Zhou, F. Chang, C. Song, C. Deng, and S. Liang, “Yttria-stabilized-zirconia hollow spheres prepared by atmospheric plasma spray,” *Particuology*, vol. 14, pp. 57–62, 2014.
- [61] L. Luo, Y. Chen, M. Zhou, X. Shan, J. Lu, and X. Zhao, “Progress update on extending the durability of air plasma sprayed thermal barrier coatings,” *Ceram. Int.*, vol. 48, no. 13, pp. 18021–18034, 2022.

- [62] E. Cadavid, C. Parra, and F. Vargas, “Estudio de llamas oxiacetilénica usadas en la proyección térmica,” *Rev. Colomb. Mater.*, no. 9, pp. 15–26, 2016.
- [63] J. Henao, C. A. Poblano-Salas, F. Vargas, A. L. Giraldo-Betancur, J. Corona-Castuera, and O. Sotelo-Mazón, “Principles and Applications of Thermal Spray Coatings,” pp. 31–70, 2021.
- [64] F. Vargas *et al.*, “Solid-state synthesis of mullite from spent catalysts for manufacturing refractory brick coatings,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 4, pp. 3556–3562, 2018.
- [65] M. Saleem, M. Shahin, B. Srinivas, and A. Begum, “Evaluation of Tablets by Friability Apparatus,” *Int. J. Res. Pharm. Chem.*, vol. 4, no. 4, pp. 837–840, 2014.
- [66] “Evaluación de la friabilidad de gránulos micrométricos aglomerados por peletización en tambor para su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos cerámicos por proyección térmica . Nicolás Sebastián Puentes Piñeros Trabajo de grado presenta,” 2023.
- [67] A. E11, “Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth And Test Sieve,” *Am. Soc. Test. Mater.*, no. 1, p. 41, 2009.
- [68] “Pruebas de friabilidad de tabletas - API FIRST.” [Online]. Available: <https://www.apifirst.in/2021/04/15/friability-testing-of-tablets/>. [Accessed: 07-Apr-2024].
- [69] “Friability of Granules - Friabimat SA-400 - Ph. Eur. 2.9.41.” [Online]. Available: <https://antech.ie/friability-of-granules/>. [Accessed: 07-Apr-2024].
- [70] W. Conshohocken, “Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup 1,” *October*, vol. 06, no. Reapproved, pp. 94–96, 1999.
- [71] “Carr Index / Hausner Ratio : Formula, Definition, Calculation, Calculator.” [Online]. Available: https://powderprocess.net/Powder_Flow/Carr_Index_Hausner_Ratio.html. [Accessed: 14-Apr-2024].
- [72] “Powder Properties | Basicmedical Key.” [Online]. Available: <https://basicmedicalkey.com/powder-properties/>. [Accessed: 14-Apr-2024].
- [73] C. B. Carter and M. G. Norton, *Ceramic Materials: Science and Engineering*, 2nd, ilustrated. 2013.
- [74] A. D. Burnham, “Antony D Burnham , Australian National University, Canberra, ACT, Australia © 2018,” no. Tilton 1960, pp. 1–11, 2018.
- [75] “Product Technical Information Sprayable Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) Nanox Powder S4007,” p. 7569.

- [76] “Order Metco 204NS-G Thermal Spray Powder Online at myMetco.” [Online]. Available: <https://mymetco.oerlikon.com/en-us/product/metco204nsg>. [Accessed: 21-Apr-2024].
- [77] B. P. C. Raghupathy and J. G. P. Binner, “Spray granulation of nanometric zirconia particles,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 94, no. 1, pp. 42–48, 2011.
- [78] M. Vicent, E. Sánchez, A. Moreno, and R. Moreno, “Preparation of high solids content nanotitania suspensions to obtain spray-dried nanostructured powders for atmospheric plasma spraying,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 1, pp. 185–194, 2012.
- [79] H. Zhao *et al.*, “A new parameter for characterization of tablet friability based on a systematical study of five excipients,” *Int. J. Pharm.*, vol. 611, no. August 2021, 2022.
- [80] F. Osei-Yeboah and C. C. Sun, “Validation and applications of an expedited tablet friability method,” *Int. J. Pharm.*, vol. 484, no. 1–2, pp. 146–155, 2015.
- [81] D. E. Walton and C. J. Mumford, “Spray dried products-characterization of particle morphology,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 77, no. 1, pp. 21–38, 1999.
- [82] M. Otsuka, Y. Hayashi, K. Miyazaki, M. Mizu, M. Okuno, and T. Sasaki, “Quality evaluation of white sugar crystals using the friability test and their non-destructive prediction using near-infrared spectroscopy,” *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 82, no. January, p. 104390, 2023.
- [83] L. Vandevivere, E. Van Wijmeersch, O. Häusler, T. De Beer, C. Vervaet, and V. Vanhoorne, “The effect of screw configuration and formulation variables on liquid requirements and granule quality in a continuous twin screw wet granulation process,” *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 68, no. September 2021, 2022.
- [84] P. Carpio, R. Moreno, A. Gómez, M. D. Salvador, and E. Sánchez, “Role of suspension preparation in the spray drying process to obtain nano/submicrostructured YSZ powders for atmospheric plasma spraying,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 35, no. 1, pp. 237–247, 2015.
- [85] “3mol% Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) Nano Powder, 99.9+%, 30-60 nm.” [Online]. Available: <http://www.inframat.com/products/4039ON-9502.htm>. [Accessed: 05-May-2024].
- [86] “Zirconia-Yttria Nanopowder / Nanoparticles (ZrO₂-3Y, 99.9%, 40 nm, metal basis).” [Online]. Available: <https://www.us-nano.com/inc/sdetail/357>. [Accessed: 05-May-2024].
- [87] J. Henao, C. A. Poblano-Salas, F. Vargas, A. L. Giraldo-Betancur, J. Corona-Castuera, and O. Sotelo-Mazón, “Principles and Applications of Thermal Spray Coatings,”

<https://services.igi-global.com/resolvedoi/resolve.aspx?doi=10.4018/978-1-7998-4870-7.ch002>, pp. 31–70, Jan. 1AD.