



**ESTUDIO DE LA FRIABILIDAD EN GRÁNULOS DE PARTÍCULAS
NANOMÉTRICAS Y SUBMICROMÉTRICAS DE ALÚMINA CON 13% EN PESO DE
TITANIA AGLOMERADAS MEDIANTE PELETIZACIÓN EN TAMBOR ROTATORIO**

Juan David Holguín Villa

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

Director

Fabio Vargas Galvis, Doctor (PhD) en Ingeniería

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Maestría en Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2024

Cita	(Holguín Villa, 2024)
Referencia	Holguín Villa Juan David (2018).” <i>Estudio de la friabilidad en gránulos de partículas nanométricas y submicrométricas de alúmina con 13% en peso de titania aglomeradas mediante peletización en tambor rotatorio</i> ”, 2022 –
Estilo APA 7 (2020)	2024. Tesis de maestría. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.



Maestría en Ingeniería de Materiales, Cohorte XVII.

Grupo de Investigación Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME).

Centro de Investigación Ambientales y de Ingeniería (CIA).



Biblioteca Carlos Gaviria Díaz

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

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda

Decano/Director: Julio Cesar Saldarriaga

Jefe departamento: Francisco 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.

Dedicatoria

Este trabajo es el resultado de un largo camino de aprendizaje y crecimiento, y en este momento de culminación de mis estudios de maestría en ingeniería de materiales, deseo dedicar este logro a quienes han sido pilares fundamentales en mi vida.

En primer lugar, a mi madre, cuyo amor incondicional, consejos sabios y enseñanzas me han guiado siempre, especialmente en los momentos de duda. Su apoyo constante ha sido mi brújula en esta travesía universitaria.

A mis hermanas, Hellen y Margareth, quienes con su integridad y determinación me inspiran a diario. Su ejemplo me impulsa a ser una mejor persona y a perseguir mis metas con perseverancia.

A mis sobrinas, cuya alegría contagiosa y amor incondicional iluminan mi vida y me recuerdan la importancia de valorar los momentos simples y felices.

A mis asesores, cuyo conocimiento, guía y paciencia han sido invaluableles en mi formación académica y personal. Sus enseñanzas han dejado una huella imborrable en mi camino y me han preparado para enfrentar los retos del futuro.

Y finalmente, a mí mismo. A mi dedicación, perseverancia y esfuerzo. A mi capacidad de superación y aprendizaje constante. Este trabajo es un testimonio de mi crecimiento y un recordatorio de que, con pasión y disciplina, puedo alcanzar cualquier meta que me proponga.

Agradecimientos

En este momento de culminación de mi trabajo de maestría, mi gratitud se dirige a quienes han hecho posible este logro.

Agradezco al grupo de investigación Gipimme y Gimacyr por ser mi hogar académico y brindarme el apoyo necesario para crecer como investigador.

Especialmente, agradezco a mi director Fabio Vargas. Su confianza en mis capacidades, sus enseñanzas y su constante disposición han sido fundamentales para alcanzar este objetivo. También a Jhoman Arias, por su asistencia en momentos clave y su disposición para resolver mis dudas.

A mi compañero Robin Muñoz, gracias por su motivación y compañía durante este proceso. A mis compañeros del grupo de investigación, por su colaboración y valiosos aportes en la realización de este trabajo.

A las personas que me rodean, gracias por su apoyo emocional e inspiración. Su presencia ha sido fundamental para mantener mi motivación y bienestar durante este periodo.

Finalmente, agradezco a mi familia por su amor incondicional y apoyo constante. Su comprensión y aliento han sido esenciales para alcanzar este logro.

Contenido

Resumen	1
Abstract	4
1. Introducción	7
2. Planteamiento del problema.....	9
2.1 Antecedentes	10
3. Objetivos.....	13
3.1 Objetivo general	13
3.2 Objetivos específicos.....	13
4. Marco teórico	14
4.1 Materiales de estudio.....	14
4.1.1 Alúmina (Al_2O_3)	14
4.1.2. Titania (TiO_2).....	15
4.1.3. Compuestos de alúmina y titania (AT-13).....	15
4.2 Aglomeración de partículas finas para su uso en proyección térmica	15
4.2.1 Secado por aspersión.....	16
4.3 Fluidéz y desintegración de las partículas usadas en proyección térmica.....	20
4.3.1 Técnicas de medición de la fluidéz y su relevancia	20
4.3.2 Desintegración mecánica de partículas aglomeradas.....	21
4.4 Medida de la friabilidad	22
5. Metodología	25
5.1 Selección y caracterización de polvos:.....	25
5.2 Determinación de las condiciones de aglomeración	27
5.2.1 Preparación y selección del aglomerante	27

5.2.2	Determinación de la relación partículas–aglomerante.....	28
5.2.3	Determinación de la velocidad de rotación e inclinación del tambor.....	29
5.3	Clasificación de polvos aglomerados.....	29
5.4	Evaluación de la fluidez por medio de la relación de Hausner.....	29
5.5	Caracterización física y mecánica de los polvos estudiados.....	30
5.6	Elaboración de recubrimientos a partir de los polvos AT-13 peletizados.....	33
6.	Resultados y análisis.....	35
6.1	Caracterización del material particulado inicial.....	35
6.2	Clasificación y caracterización de los aglomerados obtenidos.....	44
6.3	Evaluación de la fluidez a partir del índice de Hausner.....	45
6.4	Ensayos de friabilidad.....	47
6.4.1	Ensayos de friabilidad para polvos nanométricos aglomerados.....	47
6.4.2	Ensayos de friabilidad para polvos submicrométricos aglomerados.....	51
6.4.3	Ensayos de friabilidad para los gránulos Inframat S2613S.....	54
6.4.4	Ensayos de friabilidad para los gránulos Oerlikon Metco 6221.....	56
6.4.5	Friabilidad de polvos sometidos a desgaste.....	59
6.5	Caracterización estructural de los recubrimientos elaborados.....	60
7.	Conclusiones.....	63
8.	Recomendaciones.....	66
8	Referencias.....	67
9	Anexos.....	74
	Anexo A.....	74

Lista de tablas

Tabla 1. Propiedades mecánicas y densidad de la alúmina alfa. Tomado de [26].	14
Tabla 2. Diseño experimental de las pruebas de friabilidad realizadas.	32
Tabla 3. Parámetros de elaboración de los recubrimientos a partir de los polvos AT-13 aglomerados.	34
Tabla 4. Resultados de la composición química de los polvos utilizados en este trabajo.	36
Tabla 5. Resultados de los ensayos de friabilidad, tamaños nominales, razón de reducción e índice de friabilidad para los aglomerados de partículas nanométricas.	49
Tabla 6. Resultados de los ensayos de friabilidad, tamaños nominales, razón de reducción e índice de friabilidad para los aglomerados de partículas submicrométricas.	53
Tabla 7. Resultados de los ensayos de friabilidad, tamaños nominales, razón de reducción e índice de friabilidad para los gránulos Inframat S2613S.	54
Tabla 8. Resultados de los ensayos de friabilidad, tamaños nominales, razón de reducción e índice de friabilidad para los gránulos Oerlikon Metco 6221.	58
Tabla 9. Constantes de cámara de la imagen SAED para la alúmina.	75
Tabla 10. Constantes de cámara de la imagen SAED para el óxido de titanio.	78

Lista de figuras

Figura 1. Esquema del aparato de medida de la friabilidad de comprimidos. Modificada de [14].	11
Figura 2. Esquema de un secador por aspersion. Modificado de [32].	17
Figura 3. Diferentes morfologías obtenidas mediante secado por atomización. Modificado de [32].	17
Figura 4. Esquema de un peletizador por tumbling [34].	18
Figura 5. Etapas de la formación de gránulos. Modificado de [33].	19
Figura 6. Esquemas de alta y baja deformación de gránulos durante su crecimiento [33].	20
Figura 7. Desintegración mecánica de partículas debido a: a) Presión. b) Fricción y c) Impacto. Modificado de [41].	21
Figura 8. Partes del equipo de medición de la friabilidad de partículas aglomeradas.	23
Figura 9. Diagrama de la selección de los polvos utilizados.	26
Figura 10. Peletizador de tambor rotatorio.	27
Figura 11. Proceso de realización de la prueba de friabilidad.	31
Figura 12. Componentes del sistema de proyección térmica mediante plasma atmosférico. a) Antorcha de plasma y portamuestras. b) Alimentador de polvos.	33
Figura 13. Espectros de difracción de rayos x para los polvos nanométricos. a) alúmina, b) dióxido de titanio.	37
Figura 14. Espectros de difracción de rayos x de los polvos submicrométricos. a) alúmina, b) dióxido de titanio.	38
Figura 15. Polvos de referencia de composición AT-13. a) polvo de referencia sin sinterizar Inframat S2613S, b) polvo de referencia sinterizado Oerlikon Metco 6221.	40
Figura 16. Morfología de los aglomerados comerciales de Inframat S2613S. a) 150X. b) 1500X.	41
Figura 17. Morfología de los aglomerados Oerlikon Metco 6221. a) 500X, b) 8000X.	42
Figura 18. Morfología de los polvos TCH-63. a) 2000X, b) 5000X.	42
Figura 19. Morfología de los polvos de TiO ₂ de referencia Kronos.	43

Figura 20. Imágenes de las partículas nanométricas del polvo US-RN tomadas mediante microscopia electrónica de transmisión. a) Polvo de Al ₂ O ₃ . b) polvo de TiO ₂ (Cortesía de US-RN).....	44
Figura 21. Morfología de los aglomerados AT-13 obtenidos mediante peletización en tambor rotatorio a partir de las nanopartículas de Al ₂ O ₃ y TiO ₂ US-RN. a) Superficie. b) Sección transversal.....	45
Figura 22. Morfología de los aglomerados AT-13 obtenidos mediante peletización en tambor rotatorio a partir de las partículas submicrométricas de Al ₂ O ₃ TCH-63 y TiO ₂ Kronos. a) Superficie. b) Sección transversal.	45
Figura 23. Índice de Hausner para los polvos usados en este trabajo de investigación.	46
Figura 24. Morfología de las partículas nanométricas aglomeradas, después de los ensayos de friabilidad.	48
Figura 25. Distribución de frecuencias normalizada para los aglomerados de partículas nanométricas antes y después de los ensayos de friabilidad.	49
Figura 26. Morfología de las partículas submicrométricas aglomeradas, después de los ensayos de friabilidad.	52
Figura 27. Distribución de frecuencias normalizada para los aglomerados de partículas submicrométricas antes y después de los ensayos de friabilidad.	53
Figura 28. Morfología de los gránulos Inframat S2613S antes de los ensayos de friabilidad. a) Superficie. b) Sección transversal.	54
Figura 29. Morfología de los gránulos Inframat S2613S, después de los ensayos de friabilidad...	55
Figura 30. Distribución de frecuencias normalizada para los gránulos Inframat S2613S antes y después de los ensayos de friabilidad.....	56
Figura 31. Morfología de los gránulos Oerlikon Metco 6221 antes de los ensayos de friabilidad. a) Superficie. b) Sección transversal	56
Figura 32. Morfología de los gránulos Oerlikon Metco, después de los ensayos de friabilidad ...	57
Figura 33. Distribución de frecuencias normalizada para los gránulos Oerlikon Metco 6221 antes y después de los ensayos de friabilidad.....	59
Figura 34. Resultados de las pruebas de friabilidad realizadas a los aglomerados comerciales y aglomerados en el peletizador de tambor rotatorio.	60
Figura 35. Sección transversal del recubrimiento AT-13 elaborados con los aglomerados: a) polvos submicrométricos peletizados en tambor rotatorio, b) polvos nanométricos peletizados en tambor rotatorio, c) polvos comerciales Oerlikon Metco 6221.	62

Figura 36. Cálculo del diámetro de anillos cristalinos Al_2O_3	74
Figura 37. Lista de picos DRX obtenida de Crystallography Open Database (COD) para Alúmina Alpha	76
Figura 38. Cálculo del diámetro de anillos cristalinos TiO_2	77
Figura 39. Lista de picos DRX Anatasa.....	79

Resumen

Los recubrimientos protectores desempeñan un papel crucial en la industria moderna, especialmente en componentes sometidos a condiciones extremas de desgaste abrasivo. Los recubrimientos elaborados mediante proyección térmica, una tecnología que consiste en fundir y proyectar partículas sobre una superficie, se han convertido en una solución popular debido a su versatilidad y capacidad para mejorar la resistencia al desgaste y a la corrosión de los materiales recubiertos.

Dentro de los recubrimientos depositados por proyección térmica, aquellos elaborados a partir de partículas nanométricas o submicrométricas aglomeradas de alúmina (Al_2O_3) con un contenido aproximado de 13% en peso de titania (TiO_2), han ganado relevancia en aplicaciones que requieren alta resistencia al desgaste abrasivo por contacto deslizante. La alúmina proporciona dureza y resistencia al desgaste, mientras que la titania mejora la tenacidad y la resistencia a la fractura del recubrimiento.

Tradicionalmente, la aglomeración de polvos cerámicos se ha llevado a cabo mediante secado por aspersión, un proceso que implica la atomización de una suspensión acuosa de las partículas en una corriente de aire caliente, lo que resulta en la formación de aglomerados esféricos. Sin embargo, este método presenta ciertas desventajas, como el elevado consumo de agua y energía, así como la necesidad de una etapa de sinterización posterior para mejorar las propiedades de los aglomerados.

En este contexto, el presente proyecto de investigación exploró una alternativa prometedora: la peletización en tambor rotatorio. Esta técnica, adaptada por los grupos de investigación GIPIMME y GIMACYR de la Universidad de Antioquia, permite la aglomeración de partículas nanométricas y submicrométricas con un menor consumo de agua y energía en comparación con el secado por aspersión. Además, la peletización en tambor rotatorio ofrece la posibilidad de obtener gránulos con una estructura más densa y compacta, lo que podría traducirse en una mayor resistencia mecánica y una mejor fluidez.

Para evaluar la viabilidad de la peletización en tambor rotatorio como método de aglomeración de polvos cerámicos para proyección térmica, se llevaron a cabo una serie de experimentos. En primer

lugar, se prepararon dos mezclas de polvos de alúmina y titania, de polvos nanométricos y submicrométricos. Cada mezcla se sometió a peletización en tambor rotatorio bajo condiciones previamente establecidas, obteniendo gránulos con tamaños entre 5 y 45 μm .

A continuación, los gránulos obtenidos se clasificaron en dos fracciones de tamaño: $-25 \mu\text{m}$ (partículas que pasan por el tamiz de la malla N° 500) y $-45 +25 \mu\text{m}$ (partículas que pasan por el tamiz de la malla N° 325 pero son retenidas en el tamiz de la malla N° 500). La resistencia mecánica de cada fracción se evaluó mediante ensayos de friabilidad, usando un dispositivo construido para tal fin y adaptado al peletizador de tambor rotatorio, a partir de condiciones previamente establecidas en este proyecto. Para estos ensayos de friabilidad los gránulos se sometieron a impacto y abrasión con y sin bolas de alúmina. Los resultados se compararon con los obtenidos para polvos comerciales aglomerados por secado por aspersion, tanto sinterizados como no sinterizados.

La friabilidad de las fracciones se determinó en términos de la cantidad de partículas que pasaron por el tamiz de la malla N°400 antes y después del ensayo de friabilidad y posteriormente, se verificó el cambio en el tamaño de partícula mediante imágenes tomadas por microscopía electrónica de barrido.

Adicionalmente, se midió la fluidez de cada fracción de polvo aglomerado utilizando la relación de Hausner, un índice que relaciona la densidad aparente del polvo en reposo con su densidad compactada. Los resultados se compararon con los de los polvos comerciales, y se analizó la estructura superficial y transversal de los gránulos mediante microscopía electrónica de barrido para comprender su desempeño en las pruebas de friabilidad y fluidez.

Por último, se elaboraron recubrimientos mediante proyección térmica por plasma atmosférico, tanto con los aglomerados de partículas nanométricas, como los de partículas submicrométricas, peletizados en tambor rotatorio. Para la elaboración de los recubrimientos se utilizó una antorcha Oerlikon-Metco Sinplex Pro Spray Gun de 9 mm de diámetro de salida del jet de plasma y el alimentador de polvo Twin 140 de la misma marca. La fluidez de cada uno de los dos polvos peletizados en tambor rotatorio se evaluó a partir del porcentaje de rotación del homogenizador del

alimentador requerido para suministrar una determinada cantidad de polvo al jet de plasma y del espesor y estructura evaluadas sobre la sección transversal de los recubrimientos, comparando estos mismos parámetros con los del recubrimiento elaborado con el polvo comercial Oerlikon-Metco 6221.

Los resultados de este estudio revelan que los polvos aglomerados, tanto nanométricos como submicrométricos, son más propensos a romperse por abrasión, que los polvos comerciales sinterizados y no sinterizados. En cuanto a la resistencia al impacto, los polvos peletizados a partir de polvos submicrométricos exhibieron un mejor desempeño que los comerciales, sin sinterizar. Sin embargo, los polvos comerciales sinterizados fueron los de mayor resistencia a la abrasión y al impacto. No obstante, tanto los polvos nanométricos como submicrométricos peletizados en tambor rotatorio, presentan una fluidez suficiente para ser alimentados al jet de plasma atmosférico, con un distribuidor de polvo como el Twin 140 de Oerlikon Metco, durante la elaboración de recubrimientos por proyección térmica. Por lo anterior, los polvos AT-13 aglomerados en tambor rotatorio no requiere sinterización para ser usados como materia prima en la elaboración de recubrimientos por proyección térmica.

Palabras clave: Aglomeración de partículas nanométricas y submicrométricas, granulación en tambor rotatorio, friabilidad, fluidez, proyección térmica.

Abstract

Protective coatings play a crucial role in modern industry, especially in components subjected to extreme abrasive wear conditions. Coatings produced through thermal spraying, a technology that involves melting and projecting particles onto a surface, have become a popular solution due to their versatility and ability to enhance the wear and corrosion resistance of coated materials.

Among the coatings deposited by thermal spraying, those made from agglomerated nanometric or submicrometric alumina (Al_2O_3) particles with an approximate 13% weight content of titania (TiO_2) have gained relevance in applications requiring high resistance to abrasive wear from sliding contact. Alumina provides hardness and wear resistance, while titania enhances the toughness and fracture resistance of the coating.

Traditionally, the agglomeration of ceramic powders has been carried out by spray drying, a process that involves atomizing an aqueous suspension of the particles into a hot air stream, resulting in spherical agglomerates. However, this method has certain disadvantages, such as high water and energy consumption, as well as the need for a subsequent sintering stage to improve the properties of the agglomerates.

In this context, the present research project explored a promising alternative: rotary drum pelletization. This technique, adapted by the GIPIMME and GIMACYR research groups at the University of Antioquia, allows for the agglomeration of nanometric and submicrometric particles with lower water and energy consumption compared to spray drying. Furthermore, rotary drum pelletization offers the possibility of obtaining granules with a denser and more compact structure, which could translate to greater mechanical strength and better flow characteristics.

To evaluate the viability of rotary drum pelletization as a method for agglomerating ceramic powders for thermal spraying, a series of experiments were conducted. First, two mixtures of alumina and titania powders, one with nanometric and the other with submicrometric powders, were prepared. Each mixture was subjected to rotary drum pelletization under predefined conditions, yielding granules with sizes ranging from 5 to 45 μm .

Subsequently, the obtained granules were classified into two size fractions: $-25\ \mu\text{m}$ (particles passing through a mesh sieve No. 500) and $-45\ +25\ \mu\text{m}$ (particles passing through a mesh sieve No. 325 but retained on a mesh sieve No. 500). The mechanical strength of each fraction was evaluated through friability tests, using a device constructed for this purpose and adapted to the rotary drum pelletizer, based on conditions previously established in this project. For these friability tests, the granules were subjected to impact and abrasion with and without alumina balls. The results were compared with those obtained for commercial powders agglomerated by spray drying, both sintered and unsintered.

The friability of the fractions was determined in terms of the number of particles passing through a mesh sieve No. 400 before and after the friability test, and subsequently, the change in particle size was verified through images taken by scanning electron microscopy.

Additionally, the flowability of each fraction of agglomerated powder was measured using the Hausner ratio, an index that relates the apparent density of the powder at rest to its compacted density. The results were compared with those of commercial powders, and the surface and cross-sectional structure of the granules was analyzed through scanning electron microscopy to understand their behavior in friability and flowability tests.

Finally, coatings were manufactured by atmospheric plasma spraying, using as feedstock powders agglomerates from nanometer particles, as well as from submicrometer particles, both pelletized by rotary drum. An Oerlikon-Metco Sinplex Pro Spray Gun torch with a 9 mm plasma jet exit diameter and the Twin 140 powder feeder of the same brand were used to produce the coatings. The flowability of each of the two rotary drum pelletized powders was evaluated from the percentage of rotation for the homogenizer of feeder required to supply a given amount of powder to the plasma jet and the thickness and structure evaluated on the cross section of the coatings. The results obtained were compared with those of the coating manufactured from the commercial powder Oerlikon-Metco 6221.

The results of this study reveal that both agglomerated powders, from nanometer and submicrometer particles are more prone to breakage due to abrasion than commercial sintered and

unsintered powders. In terms of impact resistance, the powders pelletized from submicrometric powders exhibited better performance than the unsintered commercial powders. Nonetheless, the sintered commercial powders showed the highest resistance to abrasion and impact. However, both nanometer and submicron powders pelletized by rotary drum are sufficiently flowable to be fed to the atmospheric plasma jet with a powder feeder such as Oerlikon Metco's Twin 140 during thermal spray coatings manufacturing. Therefore, AT-13 powders agglomerated by rotary drum do not require sintering to be used as raw material in the manufacturing of thermal sprayed coatings.

Keywords: Agglomeration of nanometric and submicrometric particles, rotary drum granulation, friability, flowability, thermal spraying.

1. Introducción

En el panorama actual de la industria, caracterizado por la constante búsqueda de materiales que puedan resistir condiciones operativas extremas, el estudio detallado de técnicas innovadoras se vuelve imperativo. En este contexto, surge la presente investigación titulada "Estudio de la friabilidad en gránulos de partículas nanométricas y submicrométricas de alúmina con 13% en peso de titania aglomeradas mediante peletización en tambor rotatorio", como una respuesta concreta a los desafíos que enfrenta la industria en la producción de recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica.

La necesidad de utilizar materiales resistentes al desgaste tribológico se ha vuelto crucial a medida que las condiciones operativas en diversos sectores industriales se tornan más exigentes. Para hacer frente a estos desafíos, los recubrimientos de alúmina con aproximadamente 13% en peso de titania (AT-13), fabricados principalmente mediante la técnica de proyección térmica, han emergido como una solución efectiva. Específicamente, los recubrimientos elaborados a partir de partículas nanométricas o submicrométricas aglomeradas han cobrado importancia debido a su mayor tenacidad a la fractura y, por ende, su mejor resistencia al desgaste abrasivo en comparación con los recubrimientos elaborados con partículas micrométricas convencionales [1][2][3].

Sin embargo, el proceso de aglomeración de estas partículas finas para su uso en la proyección térmica presenta desafíos significativos. Tradicionalmente, se emplea el proceso de secado por aspersión, el cual consume cantidades considerables de agua y energía. Este método, aunque efectivo, resulta ineficiente y costoso en términos de recursos como el agua empleada para elaborar la suspensión de partículas a atomizar y de la energía necesaria para evaporar la fase líquida contenida en las gotas atomizadas [4], [5]. Además, los gránulos obtenidos pueden requerir una sinterización posterior para mejorar su resistencia mecánica y distribución de tamaño y forma adecuadas [6].

Por otro lado, el proceso de sinterización en hornos convencionales también implica un alto consumo de energía, lo que añade complejidad y costos al proceso de producción de recubrimientos cerámicos [7]. Ante estos desafíos, surge la necesidad de explorar alternativas que permitan

aglomerar las partículas de manera más eficiente en cuanto al consumo de recursos, entre ellos el agua y la energía requeridas para la aglomeración de las partículas.

Es en este contexto que se plantea la presente investigación, con el propósito claro de evaluar la viabilidad de la peletización en tambor rotatorio como una alternativa más eficiente y sostenible para la aglomeración de partículas nanométricas y submicrométricas de alúmina con 13% en peso de titania. Lo anterior, gracias a que este método utiliza menos agua que el proceso de secado por aspersión y podría reducir la necesidad de sinterización posterior, lo que implicaría un menor consumo de energía [8].

Los objetivos específicos de este estudio incluyen establecer las condiciones adecuadas para la obtención de aglomerados, determinar su resistencia mecánica y fluidez, y evaluar la necesidad de sinterización posterior. A través de ensayos de friabilidad, que permiten determinar la resistencia al impacto y al desgaste por fricción (que son las condiciones a las que suelen estar expuestos los aglomerados antes y durante su uso en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica), se analizará la viabilidad de la utilización de los gránulos obtenidos mediante peletización en tambor rotatorio sin sinterización posterior, para su uso en la fabricación de recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica.

En resumen, este proyecto de investigación busca ofrecer conocimiento relacionado con la resistencia mecánica de los gránulos de partículas nano y submicrométricas aglomerados mediante peletización en tambor, con el fin de establecer si requieren tratamiento posterior de sinterización para que soporten las condiciones a las que estarán expuestos antes y durante su uso en la elaboración de recubrimientos cerámicos mediante proyección térmica. Lo anterior, permite definir si la peletización en tambor ofrece una alternativa más eficiente y sostenible, que el proceso tradicional de aglomeración mediante secado por aspersión y sinterización.

2. Planteamiento del problema

Con el transcurso del tiempo, la industria se ha visto obligada a buscar materiales que puedan resistir condiciones cada vez más severas, como la abrasión a dos y tres cuerpos. Este desafío ha llevado al desarrollo de recubrimientos cerámicos avanzados, entre los cuales destacan los recubrimientos de alúmina con un 13% en peso de titanía (AT-13), obtenidos principalmente mediante procesos de proyección térmica. Estos recubrimientos han demostrado ser altamente efectivos en entornos exigentes, como en la industria de la minería, la metalurgia y la producción de energía [9].

En las últimas dos décadas, se ha observado un creciente interés en la fabricación de recubrimientos cerámicos con estructura nanométrica o bimodal. Estos recubrimientos, elaborados a partir de polvos con partículas nanométricas o submicrométricas, presentan una mayor tenacidad a la fractura y, por ende, una mejor resistencia al desgaste abrasivo en comparación con los recubrimientos convencionales de estructura monomodal o convencional [10], [11]. Este cambio en el enfoque hacia los materiales nanoestructurados ha sido impulsado por la necesidad de mejorar la durabilidad y el rendimiento de los componentes expuestos a condiciones extremas.

Sin embargo, la producción de recubrimientos cerámicos a partir de polvos nanoestructurados plantea desafíos particulares en términos de procesamiento y manipulación de los materiales. Uno de los principales desafíos es la aglomeración de partículas nanométricas o submicrométricas en gránulos de tamaño micrométrico, adecuados para su uso en la proyección térmica. Tradicionalmente, este proceso se lleva a cabo mediante el secado por aspersión, que implica el uso de grandes cantidades de agua y energía [8]. Además, los gránulos resultantes pueden requerir sinterización adicional para mejorar su resistencia mecánica y cohesión [12].

La sinterización posterior añade complejidad al proceso y aumenta los costos de producción, lo que plantea preocupaciones en términos de eficiencia y sostenibilidad. Por lo tanto, surge la necesidad de explorar métodos alternativos de aglomeración que sean más eficientes y respetuosos con el medio ambiente. En este contexto, la peletización en tambor rotatorio se presenta como una alternativa prometedora.

La peletización en tambor rotatorio es un proceso de aglomeración que implica el uso de un peletizador para compactar y aglomerar partículas finas en gránulos más grandes y densos, por medio de la adición de un aglomerante y el movimiento rotacional del tambor. A diferencia del secado por aspersión, la peletización en tambor rotatorio requiere menos agua y energía, lo que la

hace más económica y sostenible. La aglomeración de partículas nanométricas y submicrométricas mediante peletización ha sido previamente estudiada por otros investigadores, quienes han establecido que los gránulos obtenidos mediante este proceso tienen una buena densidad y cohesión entre las partículas que los constituyen, lo que podría reducir o eliminar la necesidad de sinterización adicional [8][13]. No obstante, se desconoce si la resistencia mecánica de los gránulos peletizados es similar a la de otros polvos aglomerados que se distribuyen comercialmente.

La búsqueda de alternativas más eficientes y sostenibles para aglomerar partículas de tamaño nanométrico y submicrométrico, focalizada en el proceso de peletización en tambor rotatorio, se erige como una respuesta a la necesidad crítica de reducir el consumo de agua y la energía asociada con los métodos convencionales, como el secado por aspersión. La posibilidad de obtener gránulos más compactos a través de la peletización sugiere la viabilidad de eliminar o reducir significativamente la etapa de sinterización posterior, lo que podría representar un avance significativo en términos de eficiencia energética. No obstante, se requiere implementar un método de medida que permita determinar en términos de la friabilidad, la resistencia mecánica a la abrasión y al impacto a la que suelen estar expuestos los gránulos de partículas nanométricas o submicrométricas antes y durante su uso en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica.

Por lo anterior, el presente proyecto de investigación tiene como objetivo evaluar mediante ensayos de friabilidad, la resistencia al impacto y al desgaste por fricción de aglomerados de Al_2O_3 -13% en peso de TiO_2 (AT-13), obtenidos mediante peletización en tambor rotatorio a partir de polvos nanométricos y/o submicrométricos, con el fin de establecer si requieren de una sinterización para que soporten las condiciones de empaque, transporte y uso en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica. Por lo anterior, los resultados obtenidos en la evaluación de los gránulos peletizados en el laboratorio, serán comparados con los de polvos aglomerados con y sin sinterización posterior, disponibles comercialmente.

2.1 Antecedentes

La revisión de la literatura científica referente a la temática de esta investigación ha permitido identificar que los estudios de la friabilidad de material particulado se realizan principalmente para

gránulos empleados en la industria farmacéutica. Dentro de este ámbito, los estudios más destacados para el presente trabajo son [14]:

Di Martino y sus colaboradores (2008) investigaron las propiedades físico-químicas y tecnológicas de los gránulos de naproxeno sódico preparados en un mezclador-granulador de alta cizalla. Los resultados mostraron que la densidad aparente, el tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula y el ángulo de reposo de los gránulos de naproxeno sódico se vieron afectados por la velocidad de rotación del mezclador-granulador usado para la elaboración de dichos gránulos. Además, se encontró que la adición de un aglutinante mejoró la compresibilidad de los gránulos. En cuanto a las propiedades tecnológicas, se observó que la velocidad de rotación del mezclador-granulador influía en la resistencia al desgaste, la friabilidad y la capacidad de flujo de los gránulos. Estos hallazgos sugiere que el control de la velocidad de rotación del mezclador-granulador puede ser utilizado como una estrategia para mejorar la friabilidad de los gránulos. Estos resultados son relevantes para la industria farmacéutica, ya que la friabilidad de los gránulos puede afectar la calidad y estabilidad de las formulaciones farmacéuticas que contienen naproxeno sódico [15].

Hui en su trabajo utilizó bolas de acero que actúan como agente de atrición para evaluar un material aglomerado en un friabilador similar al mostrado en la Figura 1. Para realizar la evaluación, se utilizaron 7 g de material aglomerado y el tambor rotatorio fue operado a 100 revoluciones por minuto. A partir del ensayo se propuso el cálculo del índice de friabilidad teniendo en cuenta el peso de los comprimidos o aglomerados antes y al final de la prueba, después de un tamizado de las partículas finas a través de un tamiz con una abertura inferior al tamaño del material inicial [16]. Posteriormente Jeevanandham y compañía (2010), adoptaron esta forma de cálculo para determinar el índice de friabilidad de sus comprimidos [17].

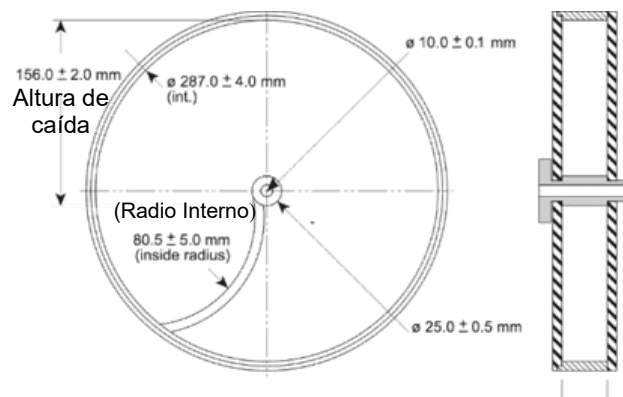


Figura 1. Esquema del aparato de medida de la friabilidad de comprimidos. Modificada de [14].

De otra parte, Francy Milena Hurtado (2019), encontró que en los recubrimientos de estructura bimodal elaborados a partir de polvos de alúmina con diferentes contenidos de TiO_2 , aglomerados mediante secado por aspersión y mediante peletización en tambor rotatorio con partículas nanométricas, aquellos con menor unión entre las nanopartículas tienen menores propiedades mecánicas [18]. La alta porosidad y la baja unión entre las partículas que conforman los gránulos de partículas aglomeradas puede ser predicho a partir de los resultados de la medida de la friabilidad.

E. R. Passos y sus colaboradores (2016), estudiaron la resistencia al desgaste, mediante ensayos de friabilidad de partículas de alúmina y de rutilo (TiO_2) de tamaño [0,5 y 0,2] mm las cuales fueron evaluadas siguiendo la norma ANSI B74.8: 1987 (2007) por 10 minutos de proceso. En este ensayo se mide la friabilidad de gránulos abrasivos en un molino de bolas, a través de un índice de friabilidad (FRI), a partir de la medida del peso retenido en el tamiz número 70 después de la molienda sobre el peso del material retenido en el mismo tamiz antes de la molienda, multiplicado por cien. En este trabajo, encontraron que para la alúmina con bajo contenido de titania (1,43% en peso) el FRI fue de 1,19, mientras que para la alúmina con contenido medio de titania (1,68% en peso) el FRI fue de 1,11. Por último, para la alúmina con alto contenido de titania (2,66% en peso), su FRI fue de 1,31 [19].

El análisis de la literatura disponible en el ámbito de la aglomeración de partículas nanométricas y submicrométricas y de la evaluación de la resistencia mecánica de gránulos, similares a los que se pueden obtener mediante aglomeración por peletización, ha permitido contextualizar de manera significativa el propósito fundamental de este proyecto de investigación.

3. Objetivos

3.1 Objetivo general

Estudiar mediante ensayos de friabilidad, la resistencia al impacto y al desgaste por fricción de aglomerados de Al_2O_3 -13% en peso de TiO_2 (AT-13), obtenidos por peletización en tambor rotatorio y mediante secado por aspersión a partir de polvos nanométricos y/o submicrométricos sin sinterizar y sinterizados, respectivamente.

3.2 Objetivos específicos

- Establecer las condiciones adecuadas para obtener aglomerados a partir de polvos nanométricos y submicrométricos de Al_2O_3 con 13% en peso de TiO_2 mediante peletización por tambor rotatorio, con un rango de tamaño micrométrico como el usualmente empleado en las materias primas con las que se fabrican recubrimientos mediante proyección térmica.
- Determinar a partir de los resultados de ensayos de friabilidad y de la relación de Hausner, si los polvos obtenidos por aglomeración en tambor rotatorio de partículas nanométricas y submicrométricas de AT-13 tienen la resistencia mecánica y la fluidez suficiente para ser utilizados como materia prima en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, para reemplazar los polvos comerciales convencionalmente aglomerados a través de secado por aspersión con posterior sinterización.
- Evaluar si es necesario sinterizar, las partículas nanométricas y submicrométricas de AT-13 aglomeradas por peletización en tambor rotatorio, a partir de su uso como materia prima en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica.

4. Marco teórico

4.1 Materiales de estudio

4.1.1 Alúmina (Al_2O_3)

La alúmina ha sido ampliamente utilizada en el campo de la industria cerámica y química, entre otras. Este es un material policristalino, cuya fase más frecuente es la del corindón ($Al_2O_3 - \alpha$), que destaca gracias a su alta dureza, aunque también se presenta en forma de fases metaestables como alúmina chi (χ), eta (η), beta (β), kappa (κ), gamma (γ), delta (δ), y theta (θ) [20]. Estas fases tienen muy buenas propiedades mecánicas térmicas y eléctricas, gracias a su estructura formada por enlaces híbridos iónicos y covalentes que le generan gran estabilidad para la respuesta a dichas propiedades, esto se suma a que su costo de producción es relativamente bajo, lo cual le ha permitido ser un material de constante estudio en los últimos tiempos [21].

La alúmina de alta pureza tiene una densidad de $3,95 \text{ g/cm}^3$ y un punto de fusión de $2054 \text{ }^\circ\text{C}$. Sus propiedades físicas incluyen alta dureza, resistencia al desgaste y buena conductividad térmica, pero baja conductividad eléctrica. La densidad y las propiedades mecánicas más relevantes se muestran en la Tabla 1 [22], [23]. La alúmina se emplea en la fabricación de refractarios, abrasivos, componentes electrónicos y como material de recubrimiento en procesos de proyección térmica. Además, es esencial en la producción de alúmina activada para la adsorción y en la síntesis de zafiros artificiales para aplicaciones ópticas [24], [25].

Tabla 1. Propiedades mecánicas y densidad de la alúmina alfa. Tomado de [26].

Porcentaje de pureza	Resistencia a la compresión (Mpa)	Densidad (g/cm^3)	Modulo Elástico (Gpa)	Tenacidad a la fractura ($\text{MPa m}^{1/2}$)
85	1900	3,42	220	3,5
90	2500	3,6	275	3,5
94	2100	3,7	300	4,5
99,5	2600	3,89	370	4,5
99,8	2700	3,92	370	4,5
99,9	2900	3,93	385	4,5

4.1.2. *Titania (TiO₂)*

El óxido de titanio es un polimorfo que se encuentra en tres diferentes formas cristalinas: anatasa, rutilo y brokita. En condiciones de temperatura ambiente la fase más estable es el rutilo, pero cabe tener en cuenta que cuando las partículas son muy pequeñas (por debajo de 11 nm) la fase más estable es la anatasa [27]. El dióxido de titanio (TiO₂) es conocido por su alta refractividad y opacidad. Tiene una densidad de 4,23 g/cm³ y un punto de fusión de 1843 °C. El TiO₂ presenta propiedades como alta estabilidad química, resistencia a la corrosión y fuerte capacidad de absorción de luz ultravioleta [28]. Es ampliamente utilizado en la producción de pigmentos blancos para pinturas, plásticos, papel y productos cosméticos debido a su alta reflectividad y capacidad de dispersión de luz. Además, se utiliza en forma de recubrimiento elaborado mediante proyección térmica para aplicaciones fotocatalíticas, como en la descomposición de contaminantes orgánicos y en celdas solares fotovoltaicas [29].

4.1.3. *Compuestos de alúmina y titania (AT-13)*

Los compuestos de alúmina y titania, conocidos como AT-XX donde XX corresponde al contenido en masa de titania, combinan las propiedades de ambos materiales para ofrecer una excelente resistencia al desgaste, estabilidad térmica y resistencia química. Estos compuestos son especialmente valorados en aplicaciones que requieren una alta resistencia mecánica y dureza, junto con una conductividad térmica adecuada [1] [30].

4.2 Aglomeración de partículas finas para su uso en proyección térmica

La aglomeración se refiere al proceso de adhesión de partículas finas entre sí para formar unidades cohesivas tales como los gránulos o pellets de mayor tamaño. Existen varias técnicas de aglomeración que se clasifican en dos categorías principales: aglomeración con presión y aglomeración sin presión. Las tecnologías de aglomeración con presión utilizan la compresión mecánica para dar forma a los gránulos formados por la aglomeración de las partículas, mientras que las tecnologías de aglomeración sin presión utilizan un proceso de rotación para "hacer crecer" el material en forma de gránulos esféricos [31]. La aglomeración se logra mediante la unión de partículas discretas por medio de fuerzas físicas de corto alcance promovidas por un aglomerante que se adhiere química o físicamente a la superficie de las partículas. Este proceso da origen a

gránulos que crecen a medida que aumenta la cantidad de partículas unidas. El método más utilizado para la aglomeración de partículas utilizadas en la fabricación de recubrimientos mediante proyección térmica es el secado por aspersion, sin embargo, en los últimos años, los grupos GIPIMME y GIMACYR de la Universidad de Antioquia han adaptado la técnica de peletización en tambor rotatorio, usada convencionalmente para aglomerar partículas micrométricas hasta obtener gránulos milimétricos, como alternativa para aglomerar partículas de tamaño nanométrico y submicrométrico para obtener gránulos micrométricos con menos consumo de agua y de energía que en el secado por atomización [8], [13]. En general, en el mercado de materias primas cerámicas para la elaboración de recubrimientos por proyección térmica a partir de aglomerados de partículas finas, se comercializan polvos con una distribución de tamaño desde 15-106 μm , sin embargo, en lo que respecta a la composición química AT-13 su distribución de tamaño suele estar entre 15-45 μm . Las técnicas de aglomeración ofrecen ventajas y desventajas únicas, pero en general, pueden reducir significativamente la descarga de polvo al ambiente circundante y mejorar las características del producto. A continuación, se describen las técnicas de aglomeración mediante secado por aspersion y peletización, que son las más relevantes para este estudio.

4.2.1 Secado por aspersion

En el secado por aspersion, las partículas finas son dispuestas en forma de suspensión coloidal acuosa, en la que se utiliza una pequeña cantidad de sustancias que ayudan a la dispersión estable de las partículas y a la conformación de los gránulos [8]. La suspensión estable de partículas, es atomizada en una cámara de secado donde el líquido de cada gota es evaporado dejando las partículas y los aditivos que se encontraban en el interior de cada una de ellas, expuesta a la misma corriente de aire caliente empleada para evaporar el agua, promoviendo la interacción entre partículas y su adhesión favorecida por el aglomerante. Finalmente, las partículas son recolectadas en un ciclón clasificador, en una bolsa de filtro, o en un precipitador electrostático. En la Figura 2 se muestra un esquema de los principales componentes de un secador por aspersion.

A través del control en la hidrodinámica, en la estabilidad estructural, y en el comportamiento de las gotas se puede promover la formación de gránulos con diferentes geometrías como las mostradas en la Figura 3; entre ellas aglomerados esféricos, tipo hongo, tipo dona, con forma de filamentos, partículas compuestas y micro-encapsuladas. La forma que adquieran los gránulos

depondrá de la viscosidad de la suspensión coloidal, de la temperatura de secado, del flujo de gas caliente o la adición de surfactantes, además de la configuración del equipo utilizado (spray dryer).

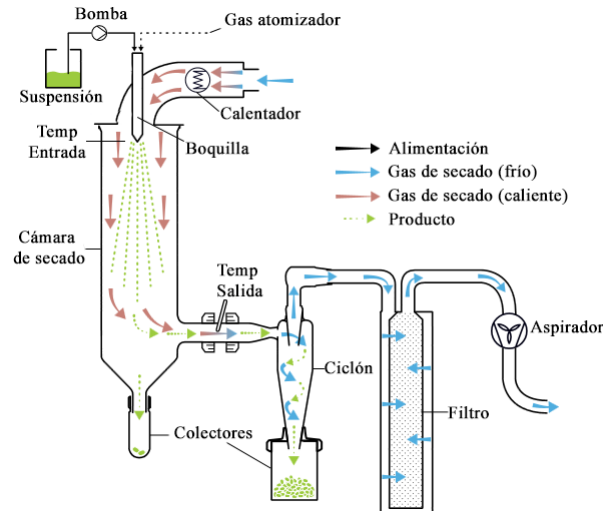


Figura 2. Esquema de un secador por aspersión. Modificado de [32].

En lo referente a la materia prima, la distribución de tamaño de las partículas finas, así como sus propiedades fisicoquímicas también influirán en la morfología de los aglomerados [32].

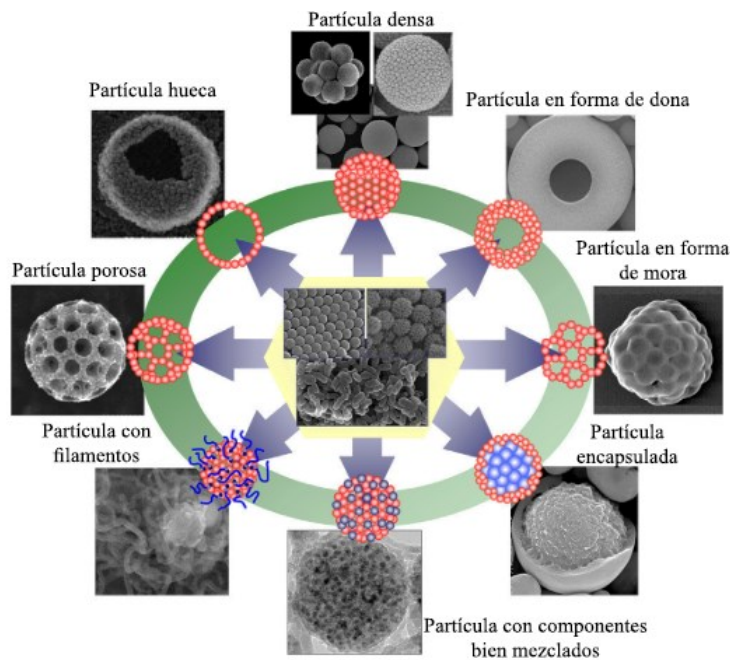


Figura 3. Diferentes morfologías obtenidas mediante secado por atomización. Modificado de [32].

4.2.2 Peletización

La peletización es un proceso que se lleva a cabo por el movimiento de las partículas en el interior de un tambor o disco rotatorio como el que se muestra en la Figura 4 [33], describiendo una trayectoria en forma de cascada (en inglés: *tumbling*). A medida que las partículas se mueven en el interior del peletizador, estas son humectadas por el aglomerante que es alimentado en forma de finas gotas sobre su superficie, propiciando no solo la interacción entre ellas, sino también su unión a través de los puentes creados por el líquido aglomerante.

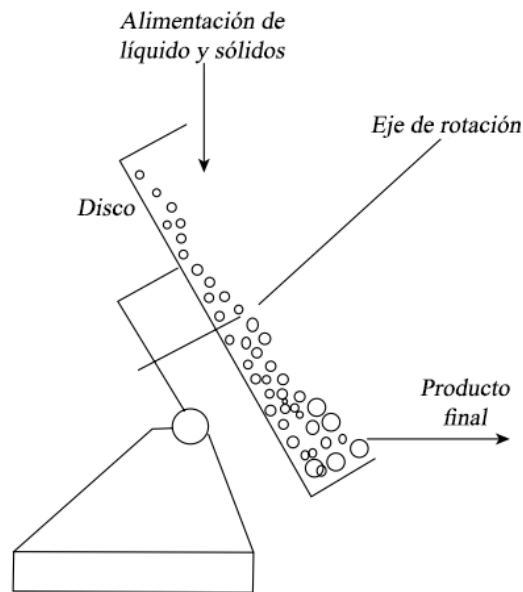


Figura 4. Esquema de un peletizador por tumbling [34].

El desplazamiento y la rotación de las partículas en forma de cascada mediante ciclos repetitivos promueven el crecimiento y la consolidación de los gránulos, a partir de la unión de dos o más núcleos, que finalmente, cuando alcanzan un tamaño mayor al crítico terminan fracturándose. El tamaño final de los gránulos es controlado por la competencia entre los mecanismos de unión y los de rotura, como se muestra en la Figura 5 [34].

La humectación de las partículas depende de la mojabilidad del aglomerante sobre el material a aglomerar. La velocidad a la cual ocurre este proceso permitirá controlar el crecimiento y la resistencia mecánica de los gránulos obtenidos. A medida que se reduce la viscosidad del aglomerante, aumenta la tasa de humectación, lo cual se ve reflejado en una disminución del ángulo de contacto entre las partículas y el aglomerante, favoreciendo un comportamiento hidrofílico. No

obstante, la reducción en la viscosidad del aglomerante suele estar asociada a una disminución en la cantidad de ligante usado para su fabricación, lo cual reduce su capacidad de mantener unidas a las partículas. El aumento de la temperatura es otro de los factores que suele reducir la viscosidad del aglomerante, sin embargo, el proceso de peletización suele llevarse a cabo a temperatura ambiente, con el fin de evitar la evaporación del líquido del aglomerante.

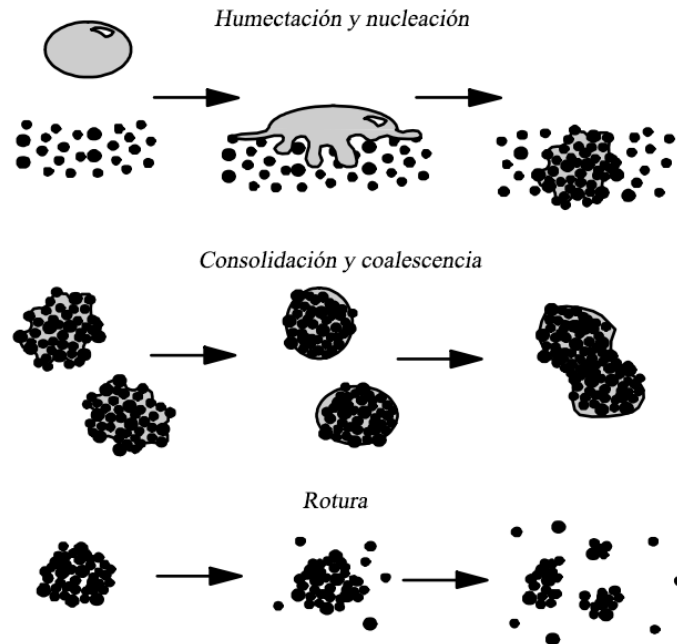


Figura 5. Etapas de la formación de gránulos. Modificado de [33].

Por su parte, el tamaño de las gotas y la distribución del líquido sobre la masa de partículas tienen un efecto importante en el proceso de peletización. Si solo se adiciona una gota a la masa de polvo, se formará solo un núcleo de granulación, y el tamaño de este será proporcional al de la gota.

De otra parte, la consolidación de los gránulos se produce mediante el empaquetamiento que experimentan las partículas que los conforman a medida que el líquido en su interior se desplaza hacia su superficie debido a las colisiones que se dan entre las partículas al rodar sobre el interior del tambor rotatorio. La consolidación de los gránulos puede ser identificada mediante el aumento en la densidad de los gránulos.

La coalescencia de aglomerados primarios puede conducir a la formación de gránulos secundarios de mayor tamaño, para lo cual debe ser disipada la energía cinética en los puntos de coalescencia y la fuerza de unión entre aglomerados primarios debe soportar los esfuerzos externos que se generen durante la peletización. Los gránulos que se deforman fácilmente absorben mayor energía

cinética en los puntos de coalescencia entre gránulos, produciendo mayor área de contacto entre ellos y promoviendo su unión, como se muestra en la Figura 6.

Una vez que los gránulos alcanzan un tamaño crítico, estos pueden fragmentarse debido al impacto que experimentan durante su movimiento en forma de cascada y/o por la fricción que se genera ya sea entre gránulos o con la superficie sobre la cual ruedan durante el proceso, dando origen a múltiples gránulos de tamaño inferior al crítico [33].

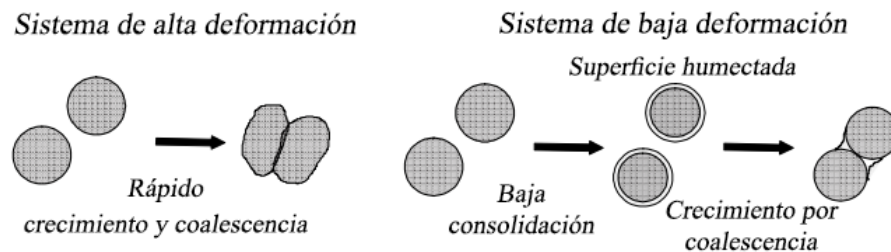


Figura 6. Esquemas de alta y baja deformación de gránulos durante su crecimiento [33].

4.3 Fluidez y desintegración de las partículas usadas en proyección térmica

La fluidez de los polvos usados como materia prima es un factor crucial en las aplicaciones de proyección térmica, ya que influye directamente en la uniformidad estructural y en la calidad del recubrimiento aplicado, así como en la eficiencia de deposición de las partículas y en consecuencia en el espesor del recubrimiento obtenido [35], [36].

4.3.1 Técnicas de medición de la fluidez y su relevancia

Existen varias técnicas para medir la fluidez de los polvos, entre las cuales destacan:

- Relación de Hausner: Calculada como la relación entre la densidad aparente compactada y la densidad aparente sin compactar. Una relación baja indica una buena fluidez, mientras que una alta sugiere problemas de flujo [37], [38].
- Índice de Carr: Relaciona la capacidad de un polvo para compactarse con su capacidad para fluir. Valores bajos indican una mejor fluidez [39].
- Medición de Flujo a través de un Orificio: Evalúa el tiempo que tarda una cantidad de polvo en pasar por un orificio estandarizado. Estas técnicas son esenciales para garantizar que los

polvos utilizados en proyección térmica fluyan adecuadamente, evitando problemas operacionales y garantizando la calidad del recubrimiento [38].

4.3.2 Desintegración mecánica de partículas aglomeradas

Durante el empaque, el transporte y el uso en la elaboración de los recubrimientos mediante proyección térmica, los aglomerados empleados como materia prima están expuestos principalmente a desgaste abrasivo por contacto y movimiento relativo entre gránulos y partículas, así como a impacto y compresión, producidos por otros aglomerados [40], ver Figura 7.

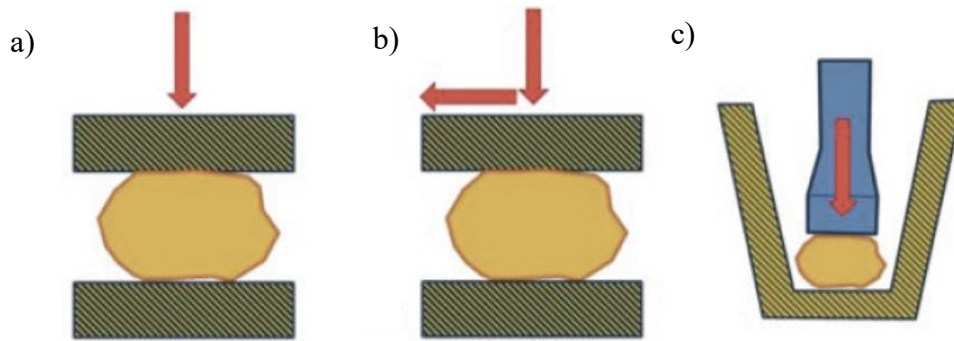


Figura 7. Desintegración mecánica de partículas debido a: a) Presión. b) Fricción y c) Impacto. Modificado de [41].

La presión entre gránulos produce fuerzas compresivas sobre los aglomerados, lo que puede favorecer su compactación, sin embargo, el exceso de presión sobre los gránulos también puede provocar su colapso y fragmentación.

Por su parte, la fricción implica la aplicación de fuerzas tangenciales que actúan sobre los gránulos y pueden llegar a separar las partículas aglomeradas. Este fenómeno es especialmente relevante en aplicaciones de molienda, donde la fricción entre las partículas y las superficies de contacto conduce a la reducción del tamaño de las partículas y la dispersión de los aglomerados [41].

Por otro lado, el impacto implica la aplicación de energía a alta velocidad y sobre zonas localizadas que causan la desintegración instantánea de los aglomerados. El impacto controlado puede modificar las propiedades mecánicas y estructurales de los materiales aglomerados, permitiendo la creación de productos con características específicas de resistencia y durabilidad, sin embargo, también puede ser un factor de desintegración de los aglomerados [42].

4.4 Medida de la friabilidad

La friabilidad describe la pérdida de masa en un aglomerado seco por la acción de un esfuerzo mecánico durante un tiempo determinado. Es decir, los ensayos de friabilidad tienen como propósito determinar la resistencia mecánica de los aglomerados a las condiciones a las que estarán expuestos. En el caso de los polvos utilizados como materia prima en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, las partículas con frecuencia deben soportar el impacto y la fricción producidos entre ellas durante su empaque, transporte y uso en la elaboración de los recubrimientos.

A menudo, la resistencia de los gránulos es representada a través de un índice de friabilidad, el cual indica el grado de desgaste o el nivel de disgregación de los aglomerados ensayados y por lo tanto, puede ser utilizado para el control de calidad y para predecir su desempeño en condiciones similares a las de su uso [43], [44].

Existen múltiples equipos y configuraciones para la medida del índice de friabilidad, pero quizás uno de los más comunes es el de tambor rotatorio con deflectores, ver Figura 8, en el que son alimentadas las partículas a ensayar y unos cuerpos de mayor masa y alta dureza, para provocar alto esfuerzo de impacto y daño abrasivo sobre la muestra. El equipo utilizado, corresponde a una modificación del utilizado en la industria farmacéutica [43], [44].

El índice de friabilidad de los aglomerados es calculado mediante la relación entre la variación de masa final (después la prueba) y la masa inicial, cuyos resultados obtenidos representan la resistencia de los gránulos a las condiciones propias del ensayo (en este caso impacto y fricción).

Como criterio de selección se utiliza el menor tamaño de abertura de malla para calcular el índice de friabilidad a través de la siguiente ecuación:

$$I_F = \frac{P_{Inicial} - P_{Final}}{P_{Inicial}} * 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Siendo I_{FI} el índice de friabilidad, $P_{Inicial}$ el peso de material adicionado al friabilómetro (retenido sobre la malla del tamiz N° 400) y P_{Final} el peso de material retenido en esta misma malla después de la prueba de friabilidad [19], [45]. El valor reportado como índice de friabilidad representa el porcentaje de material deteriorado durante el ensayo.

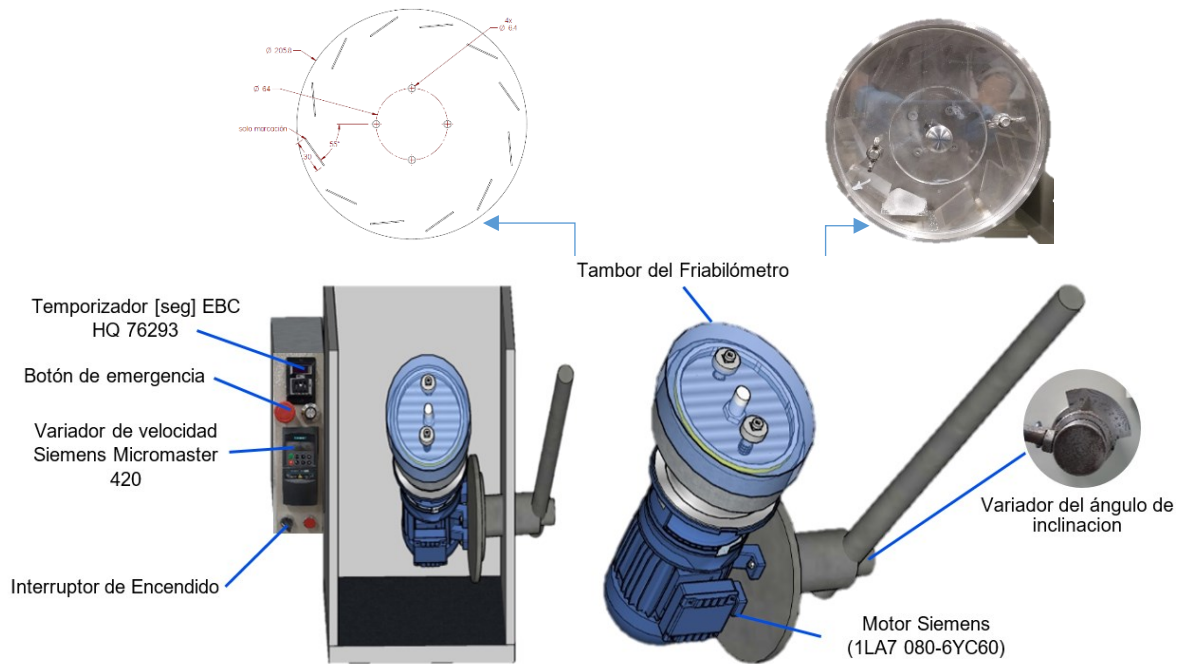


Figura 8. Partes del equipo de medición de la friabilidad de partículas aglomeradas.

El tamaño y la forma de los gránulos influyen significativamente en el valor del índice de friabilidad calculado en los aglomerados. Partículas más pequeñas y con formas irregulares tienden a formar aglomerados más frágiles debido a la menor área de contacto y la distribución no uniforme de las fuerzas internas. En contraste, partículas más grandes y esféricas suelen crear aglomerados más robustos y resistentes a la desintegración [46].

Las condiciones de aglomeración y compactación, como la presión aplicada, el tiempo de compactación y la humedad del polvo, afectan directamente la friabilidad de los aglomerados. Una compactación insuficiente puede resultar en aglomerados débiles y friables. Adicionalmente, una compactación excesiva puede causar la fractura de las partículas y también aumentar la friabilidad.

De acuerdo con lo anterior, el equilibrio adecuado en estos parámetros es crucial para obtener aglomerados con la resistencia deseada [47], [48].

Los aglomerantes y aditivos son componentes cruciales en la formulación de aglomerados. Estos materiales pueden mejorar la cohesión entre partículas, reduciendo la friabilidad. Sin embargo, la cantidad y el tipo de ligante utilizado deben ser cuidadosamente seleccionados, ya que un exceso puede provocar problemas de procesamiento, mientras que una cantidad insuficiente puede no proporcionar la resistencia necesaria. Los aditivos también pueden modificar las propiedades mecánicas y de fluidez de los aglomerados, afectando su friabilidad [49].

5. Metodología

5.1 Selección y caracterización de polvos:

El primer paso en la metodología del estudio fue la selección y caracterización de los polvos de alúmina (Al_2O_3) y de titania (TiO_2), a utilizar para la aglomeración de partículas de alúmina con aproximadamente 13% en peso de TiO_2 (AT-13). Los polvos seleccionados tienen dos órdenes de tamaño diferente, uno nanométrico y el otro submicrométrico, con el fin de evaluar si el tamaño de estos polvos afecta la resistencia mecánica de los aglomerados elaborados. Los tamaños de los polvos de alúmina seleccionados fueron <80 nm y (entre 0,8-2 μm), correspondientes a las marcas US-Research Nanomaterials (US-RN) y Lianyungang Zhong Ao Aluminium Co., Ltd de referencia TCH-63, respectivamente. Por su parte, el tamaño de los polvos de titania seleccionados fue <20 nm y (≈ 200 nm) de las marcas US-RN y Kronos respectivamente. Los polvos de alúmina y titania nanométricos, así como los submicrométricos fueron mezclados en cantidades aproximadas de 87 y 13% en peso respectivamente, para posteriormente realizar su aglomeración. Por su parte, se utilizaron como referencia los polvos aglomerados comerciales de Inframat S2613S de composición AT-13, los cuales son fabricados mediante secado por aspersion de partículas nanométricas de 50 a 500 nm y con una distribución de tamaño de gránulo entre 20 a 40 μm [50]. El segundo polvo de referencia es el polvo correspondiente a la marca Oerlikon Metco 6221(OM6221) el cual según el fabricante está compuesto por partículas nanométricas, que son aglomeradas y sinterizadas para obtener gránulos con una distribución de tamaño entre 25 a 40 μm , conformados por partículas de ≈ 2 μm [51], tal y como se muestra en el diagrama de la Figura 9. La caracterización detallada de estos polvos incluyó varias técnicas analíticas.

La composición química de cada uno de los polvos se determinó mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), utilizando un equipo ARL OPTIM'X de Thermo Scientific, mientras que sus fases cristalinas se identificaron por difracción de rayos X (DRX), utilizando 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 10 y 70°, 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. Este software facilita la identificación de las fases presentes en los difractogramas mediante la comparación con bases de datos de patrones de difracción conocidos [52]. Por su parte, la cuantificación de las fases identificadas se llevó a

cabo mediante el método de Rietveld, una técnica de refinamiento estructural que permite ajustar el modelo teórico de la estructura cristalina a los datos experimentales [53].

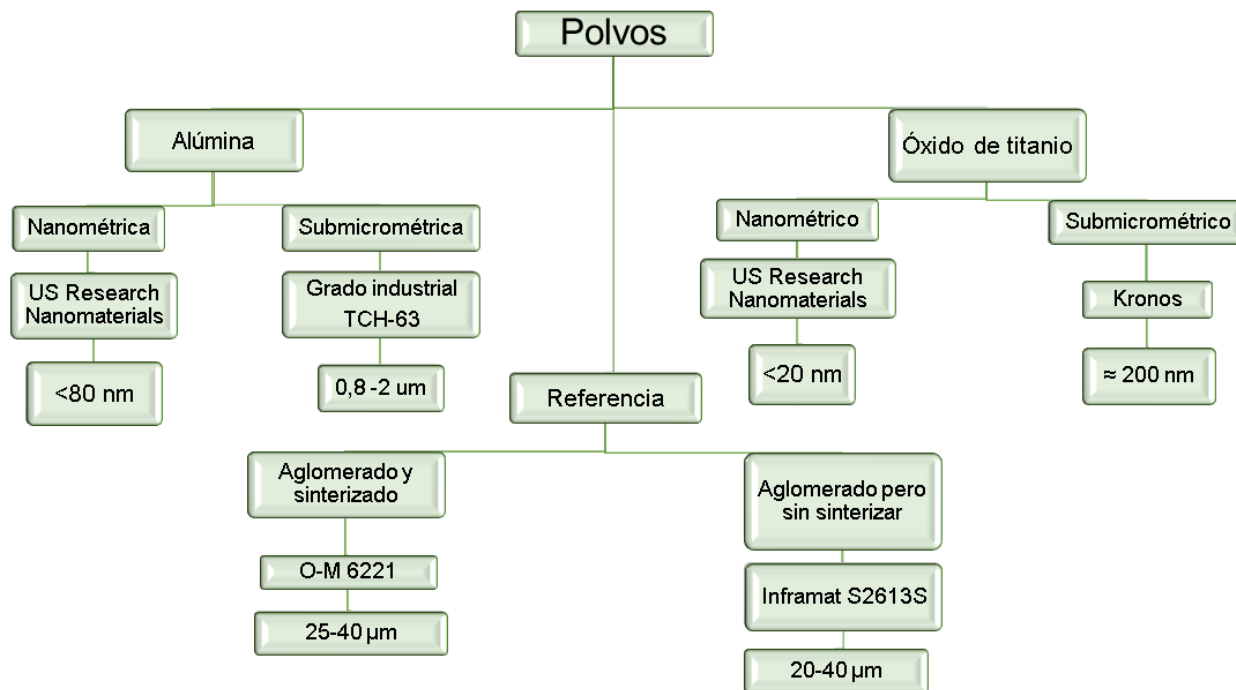


Figura 9. Diagrama de la selección de los polvos utilizados.

La distribución del tamaño de las partículas de alúmina submicrométrica de referencia TCH-63 y la de los aglomerados comerciales AT-13 Inframat S2613S y OM 6221, se determinó mediante difracción láser utilizando un equipo Malvern Mastersizer 2000. Por su parte, la distribución de tamaño de partícula de los polvos nanométricos de alúmina y titania nanométricos de US-RN, así como del polvo submicrométrico de TiO_2 Kronos, se determinó mediante análisis de imágenes utilizando el software Image-J, con micrografías tomadas con un aumento de (2000x), siguiendo lo establecido en la norma de referencia ASTM F1877 – 16: Standar Practice for Characterization of Particles. Se midió el diámetro de Feret de al menos 250 partículas de cada polvo, con el objetivo de obtener parámetros estadísticos representativos, y que posibiliten la generación de una distribución donde puedan calcularse los tamaños nominales d_{10} , d_{50} y d_{90} . Las imágenes utilizadas para determinar la distribución de tamaño de las partículas, así como para identificar la morfología

de los aglomerados fueron adquiridas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) empleando un microscopio JEOL JSM-6490LV.

5.2 Determinación de las condiciones de aglomeración

Se determinaron las condiciones adecuadas para la aglomeración de los polvos mediante peletización en el tambor rotatorio mostrado en la Figura 10. Este proceso es esencial para convertir los polvos finos en aglomerados de tamaño micrométrico con el potencial de ser usados como materia prima en la elaboración recubrimientos mediante proyección térmica. A continuación, se describen las variables del proceso que fueron evaluadas.

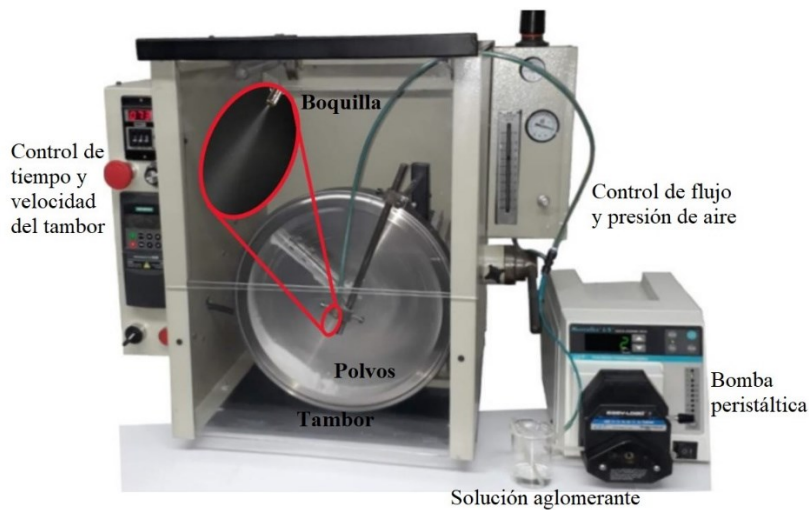


Figura 10. Peletizador de tambor rotatorio.

5.2.1 Preparación y selección del aglomerante

Con el fin de determinar el aglomerante que logra la mejor mojabilidad con las partículas a aglomerar, se prepararon tres soluciones acuosas a partir de alcohol polivinílico (PVA) grado comercial, PVA analítico y Matodextrina al 2,3; 3,0 y 37,0 % en peso respectivamente. Estos porcentajes de aglutinante son los que permiten obtener una solución acuosa con una viscosidad de ≈ 20 cSt, que es la requerida para que el sistema de inyección de aglomerante del peletizador lo fragmente en finas gotas, formando una niebla capaz de humectar la superficie de las partículas nano y submicrométricas [8]. La viscosidad cinemática de la solución aglomerante se determinó utilizando una copa Ford #3, de acuerdo con la norma ASTM D1200-10 [54].

Con el fin de evaluar la capacidad que tiene el aglomerante de humectar la superficie de las partículas, 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 (tanto para una mezcla de polvos AT-13 nanométricos, como submicrométricos), mediante prensado en una matriz metálica, a la que se aplicó una presión de 25 MPa. La interfaz entre la superficie de la pastilla y la gota de las soluciones aglomerantes se analizó utilizando un microscopio estereoscópico y se midió el ángulo de contacto entre ellas, mediante análisis de imágenes utilizando el software Image-J. 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 por peletización en el tambor rotatorio. Los resultados obtenidos indicaron que la mejor mojabilidad se logra con el PVA grado comercial al 2,3 % en peso.

5.2.2 Determinación de la relación partículas–aglomerante.

Se determinó la cantidad en peso de aglomerante que se requiere para aglomerar una cantidad determinada de partículas mediante un método empírico desarrollado en trabajos previamente realizados por otros investigadores [8]. Este método consiste en la adición progresiva de pequeñas cantidades de aglomerante, tanto a 30 gramos de nanopartículas, como de partículas submicrométricas. A medida que se adiciona el aglomerante tanto a las partículas nanométricas, como a las submicrométricas, cada una de estas dos mezclas se amasan manualmente hasta formar una masa consistente, con la forma de pellet esférico, lo que permite determinar la cantidad de aglomerante que se requiere para formar los aglomerados. Cada uno de los dos pellets obtenidos se pesa inicialmente en húmedo y posteriormente, se seca en una estufa. Una vez que está completamente seco, se vuelve a pesar para calcular la cantidad promedio de aglomerante utilizado. Los resultados obtenidos permitieron establecer que la cantidad de aglomerante a adicionar a 30 gramos de partículas AT-13 de orden nanométrico y submicrométrico fue 9 ml y 7,6 ml, respectivamente.

Dado que en cada proceso de aglomeración en el tambor rotatorio se alimentan 15 gramos de partículas, la cantidad de aglomerante adicionado para la granulación de las partículas nanométricas fue 4,5 ml y para la aglomeración de las partículas submicrométricas fue 3,8 ml.

5.2.3 Determinación de la velocidad de rotación e inclinación del tambor

Se realizaron varios ensayos a diferente velocidad de rotación y ángulo de inclinación del tambor peletizador, determinando que a 75 rpm y un ángulo de 87 grados respecto a la horizontal (como se muestra en la Figura 10) se logran aglomerados con una morfología más uniforme y el mayor porcentaje de gránulos con el rango de tamaño micrométrico requerido [8]. El flujo de aglomerante utilizado para obtener los gránulos tanto de las partículas nanométricas, como de las submicrométricas, fue 1,98 ml/min.

5.3 Clasificación de polvos aglomerados

Una vez obtenidos los aglomerados, se les realizó un tamizado utilizando los tamices N° 270, 325, 400 y 500, con aberturas de tamaño 53 μm , 45 μm , 38 μm y 25 μm , respectivamente, de acuerdo con la norma ASTM E-11 [55], con el fin de obtener las siguientes fracciones de tamaño: -53 +45 μm , -45 +38 μm , -38 +25 μm y -25 μm . Posteriormente, a las fracciones obtenidas se les realizó pruebas de fluidez y friabilidad.

5.4 Evaluación de la fluidez por medio de la relación de Hausner

Se determinó el índice de Hausner, a partir de la relación entre la densidad aparente compactada (ρ_C) y la densidad aparente (ρ_A), ver Ecuación 2. Este parámetro es importante para indicar el grado de fluidez de los polvos durante su uso en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica.

$$R_H = \frac{\rho_C}{\rho_A} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde R_H es la relación o índice de Hausner, ρ_A es la densidad aparente del polvo asentado libremente y ρ_C es la densidad aparente del polvo compactado. Para obtener la densidad aparente compactada, se utilizó una compactadora específica, similar a la empleada en los ensayos de compactabilidad de arenas. En este procedimiento, se aplicaron 30 golpeteos sobre la superficie en la que estaba ubicada una probeta graduada, asegurando así la reproducibilidad del ensayo. Esta metodología, como se describe en la literatura [56] [57], proporciona una evaluación consistente y precisa de la capacidad de flujo de los polvos.

El uso de la relación de Hausner para evaluar la fluidez de los polvos es ampliamente reconocido en el campo de la ciencia de materiales debido a su simplicidad y eficacia. Según Saker y colaboradores (2010), una relación de Hausner inferior a 1,25 indica una excelente fluidez, mientras que valores superiores a 1,4 pueden señalar problemas significativos de flujo de las partículas, lo que podría afectar negativamente la homogeneidad y la calidad estructural de los recubrimientos aplicados mediante proyección térmica [57]. Además, estudios como el de Vivek et al. (2018) han demostrado que este parámetro es especialmente útil para materiales en polvo utilizados en la fabricación aditiva y en la industria farmacéutica, donde la fluidez es crucial para el rendimiento del proceso [58].

La relevancia de la relación de Hausner en la caracterización de polvos para proyección térmica no puede subestimarse. En aplicaciones prácticas, como se detalla en investigaciones recientes [59], [60], la capacidad de un polvo para fluir uniformemente es esencial para asegurar un recubrimiento uniforme y adherente. Una mala fluidez puede resultar en una distribución irregular del material, provocando defectos en el recubrimiento que pueden comprometer su integridad y funcionalidad.

5.5 Caracterización física y mecánica de los polvos estudiados

Antes de realizar las pruebas de friabilidad, los aglomerados se clasificaron en un tamiz de malla N° 400 (38 μm de abertura), según ASTM E11, con el fin de realizar una separación entre gruesos y finos. Para llevar a cabo la clasificación se utilizó un equipo compuesto por un tamiz, que en este caso es de malla N° 400, bajo el cual se encuentra dispuesto un sistema de 3 ciclones neumáticos como se muestra en la Figura 11. Los ciclones neumáticos reciben los gránulos finos que pasan a través del tamiz, gracias a la aplicación simultánea de una corriente de aire con presión positiva, que es aplicada sobre el tamiz y a otra corriente de aire con presión negativa aplicada bajo el tamiz. La clasificación entre las partículas gruesas y las finas permite asegurar que solo los gránulos gruesos, con tamaño superior a 38 μm , sean los usados en las pruebas de friabilidad, garantizando la uniformidad de las muestras y la precisión de los resultados.

Para la realización de los ensayos de friabilidad se utilizó un friabilómetro que permite determinar la resistencia a la abrasión y al impacto de los aglomerados, bajo cuatro niveles distintos de severidad: baja, media, alta y extrema, como se describe en la Tabla 2. Para cada uno de estos ensayos, el friabilómetro fue puesto en operación a una velocidad de rotación de 75 rpm durante 5 minutos, realizado tres ensayos para cada severidad.

Los ensayos de severidad baja se realizaron únicamente con el polvo a evaluar, sin adición de cuerpos moledores, con el fin de promover principalmente la fricción entre los gránulos y el impacto de baja energía entre ellos, a partir del movimiento en forma de cascada que describen al interior del friabilómetro.

Se incrementó el nivel de agresividad del ensayo, a un nivel considerado como de severidad media, agregando cuerpos moledores esféricos de alúmina con un diámetro de 3 mm, cuya cantidad representa el 40% en peso del polvo utilizado. En esta condición los cuerpos moledores incrementan principalmente la energía de impacto sobre los aglomerados.

En la modalidad de severidad alta, la cantidad de cuerpos moledores de alúmina de 3 mm de diámetro se incrementó significativamente, alcanzando una relación 3:1 en peso de esferas: aglomerados. Este aumento drástico en la cantidad de cuerpos moledores eleva considerablemente la energía de impacto aplicada por los cuerpos moledores a las partículas aglomeradas.

Finalmente, se utilizó una combinación de 50 % en peso de esferas de alúmina pequeñas (3 mm de diámetro) y 50 % en peso de cuerpos moledores grandes (6 mm de diámetro), manteniendo la relación en peso 3:1 de esferas: aglomerados, con el fin de incrementar aún más la energía de impacto sobre los gránulos. Esta condición se denominó de agresividad severa.

Después de realizar la prueba de friabilidad, los polvos se vuelven a clasificar utilizando el equipo constituido por el tamiz de malla N° 400 y el sistema de ciclones neumáticos, ver Figura 11 y como variable respuesta, se pesa la cantidad de material retenido sobre la malla del tamiz, para calcular la resistencia mecánica de los aglomerados a partir del índice de friabilidad, usando la Ecuación 1.



Figura 11. Proceso de realización de la prueba de friabilidad.

Tabla 2. Diseño experimental de las pruebas de friabilidad realizadas.

<i>Etapa</i>	<i>Descripción</i>	<i>Condiciones</i>	<i>Propósito</i>
Clasificación Inicial	Separación de aglomerados gruesos y finos utilizando un tamiz de malla N° 400 (38 μm), según ASTM E11, y un sistema de ciclones neumáticos.	- Tamiz N° 400 - Sistema de 3 ciclones neumáticos - Corriente de aire con presión positiva y negativa.	Asegurar que solo los gránulos >38 μm se utilicen en las pruebas, mejorando la uniformidad de las muestras y la precisión de los resultados.
Pruebas de Friabilidad	Evaluación de la resistencia a la abrasión e impacto de los aglomerados en un friabilómetro bajo cuatro niveles de severidad.	- Friabilómetro a 75 rpm, - Tiempo: 5 minutos por ensayo, - Tres ensayos por nivel de severidad,	Determinar la resistencia de los aglomerados bajo diferentes condiciones de desgaste e impacto.
Severidad Baja	Evaluación de la resistencia al desgaste abrasivo y al impacto por contacto entre los gránulos.	Movimiento relativo entre gránulos e impacto de baja energía entre ellos.	Evaluar principalmente la resistencia al desgaste abrasivo de los gránulos.
Severidad Media	Incremento en la agresividad del impacto, adicionando cuerpos molidores de alúmina.	A los gránulos se le adicionaron cuerpos molidores de alúmina de 3 mm de diámetro en una proporción de 40 % en peso respecto al polvo aglomerado.	Aumentar la energía de impacto suministrado por las esferas de alúmina para evaluar resistencia bajo condiciones de impacto de mayor severidad.
Severidad Alta	Aumento significativo de la cantidad de cuerpos molidores para aumentar la probabilidad de impacto de los aglomerados.	Se aumenta la proporción de cuerpos molidores de alúmina de 3 mm de diámetro, alcanzando una relación en peso esferas: aglomerados = 3:1	Evaluar resistencia en condiciones de alta probabilidad de impacto de los aglomerados, simulando condiciones de transporte y uso.
Severidad Extrema	Combinación de esferas de alúmina pequeñas (3 mm de diámetro) y grandes (6 mm de diámetro) para maximizar la probabilidad del impacto sobre los gránulos.	Combinación de esferas de alúmina pequeñas (3 mm de diámetro) y grandes (6 mm de diámetro) para maximizar la probabilidad del impacto sobre los gránulos.	Evaluar resistencia bajo condiciones extremas de impacto, simulando condiciones intensas de manipulación y uso.
Clasificación Posterior	Después de cada prueba de friabilidad, los aglomerados se clasifican nuevamente en el tamiz de malla N° 400 y sistema de ciclones, y se pesa el material retenido.	- Tamiz N° 400 - Sistema de ciclones neumáticos - Pesaje del material retenido sobre la malla.	Calcular la resistencia mecánica a partir del índice de friabilidad, indicando el porcentaje de material desprendido en las pruebas.
Análisis de MEB	Análisis morfológico de los aglomerados tras las pruebas de friabilidad, utilizando un microscopio electrónico de barrido (MEB).	-Microscopio utilizado en análisis de polvos de partida.	Observar cambios en la estructura y morfología tras las pruebas, para estudiar desgaste y fractura de los aglomerados.

El índice de friabilidad representa la cantidad de material desprendido durante la prueba, a causa del desgaste abrasivo y del impacto, simulando las condiciones de empaque, transporte y uso de los polvos durante la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica.

Luego de realizar las pruebas de friabilidad se analizó mediante MEB, el cambio en la morfología y en la estructura de los aglomerados, usando el mismo microscopio en el que fueron analizados los polvos de partida, descrito anteriormente.

5.6 Elaboración de recubrimientos a partir de los polvos AT-13 peletizados

Con el fin de evaluar si es necesario sinterizar las partículas nanométricas y submicrométricas de AT-13 aglomeradas por peletización en tambor rotatorio, estas fueron usadas como materia prima en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica por plasma, utilizando una antorcha Oerlikon-Metco Sinplex Pro Spray Gun de 9 mm de diámetro de salida del jet de plasma y el alimentador de polvo Twin 140 de la misma marca, mostrados en la Figura 12.

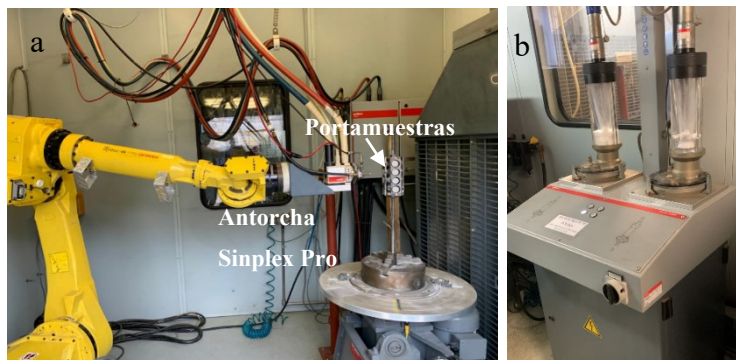


Figura 12. Componentes del sistema de proyección térmica mediante plasma atmosférico. a) Antorcha de plasma y portamuestras. b) Alimentador de polvos.

Los recubrimientos elaborados fueron montados en resina epóxica de baja contracción, cortados y pulidos de acuerdo con lo recomendado en la norma ASTM E1920-03(2021), y finalmente, la estructura de su sección transversal fue evaluada mediante microscopía electrónica de barrido utilizando un microscopio JEOL JSM-6490LV. Los resultados obtenidos fueron comparados con los de un recubrimiento elaborado en condiciones similares con el polvo comercial Oerlikon Metco 6221, el cual es aglomerado mediante secado por aspersion y posteriormente sinterizado. En la

Tabla 3 se presentan los parámetros del proceso utilizado para la elaboración de cada uno de los recubrimientos

Tabla 3. Parámetros de elaboración de los recubrimientos a partir de los polvos AT-13 aglomerados.

Función en el proceso	Parámetros de Proyección Térmica	Polvos AT-13		
		Submicrométrico Peletizado	Nanométrico Peletizado	Oerlikon Metco 6221
Formación del Jet de plasma	Corriente [A]	500		400
	Voltaje [V]	≈87	≈90	≈87
	Argón [L/min]	45		
	Hidrogeno [L/min]	5		
Enfriamiento	Presión del aire [bar]	3		
	Flujo de agua [L/min]	≈18		
Alimentación de polvos	Argón [L/min]	3		
	Flujo de polvos [g/min]	16,5	16,8	18,8
	Rotación del distribuidor de polvos [%]	27	45	27
Proyección de las partículas	Distancia de proyección [cm]	10		
	Pases de precalentamiento	4		
	Pases de proyección	6		
	Velocidad de porta-muestras [rpm]	115		
	Velocidad de antorcha [cm/s]	1		

6. Resultados y análisis

A continuación, se presentan los resultados de la caracterización realizada a los polvos de alúmina y de titania, tanto de tamaño nanométrico, como submicrométrico, tanto como, utilizados como material de partida para realizar la aglomeración por tambor rotatorio. Además, se presentan los resultados de los aglomerados comerciales sin sinterizar de referencia Inframat S2613S, y los polvos aglomerados y sinterizados de Oerlikon Metco 6221. Asimismo, se incluyen los resultados de la aglomeración mediante peletización en tambor rotatorio realizada a las mezclas AT-13, tanto de las partículas nanométricas, como de las submicrométricas. Finalmente, se presentan los resultados de la determinación de la fluidez, así como de las pruebas de friabilidad, llevadas a cabo, tanto a los gránulos elaborados en la Universidad de Antioquia, mediante peletización en tambor rotatorio, como a los de Inframat S2613S y Oerlikon Metco 6221, utilizados como referencia. A continuación, se presentan los resultados obtenidos.

6.1 Caracterización del material particulado inicial.

Los resultados del análisis químico realizado mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX), tanto a los polvos de tamaño nanométrico y submicrométrico utilizados como material de partida para la aglomeración por tambor rotatorio, como a los aglomerados comerciales de Inframat S2613S y Oerlikon Metco 6221, utilizados como referencia, son mostrados en la Tabla 4.

De acuerdo con los resultados mostrados en esta tabla, se pudo establecer que los polvos nanométricos de alúmina y titania de la marca US-RN, así como el submicrométrico de alúmina TCH-63, tienen alta pureza, superior al 98 % en peso, de alúmina y de titania, respectivamente, aunque además contienen otros óxidos como el CaO y Fe₂O₃, pero en baja proporción en peso. Por su parte, el polvo submicrométrico de TiO₂ presenta una pureza superior al 95% en peso, con un contenido no despreciable ($2,7 \pm 0,09$ % en peso) de alúmina, que es el segundo componente de los compuestos AT-13. Por otro lado, los polvos de referencia Oerlikon Metco 6221, están constituidos casi en su totalidad por Al₂O₃ y TiO₂, mientras que el polvo Inframat S2613S, además contiene cantidades no despreciables de CeO₂ y ZrO₂. La adición de circonita y ceria a compuestos base alúmina ha mostrado un importante incremento en sus propiedades mecánicas, especialmente en la tenacidad a la fractura [61]. De acuerdo con la relación en peso de alúmina y titania de los polvos de referencia, estos corresponden a la designación AT-13, establecida por la norma AWS C2.25/C.225M:2018.

Tabla 4. Resultados de la composición química de los polvos utilizados en este trabajo.

<i>Polvos Nanométricos</i>					
US Research Nanomaterials (Al₂O₃)					
Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Otros		
99,91 ± 0,02	0,04 ± 0,00	0,01 ± 0,00	≤0,04 ± 0,00		
US Research Nanomaterials (TiO₂)					
TiO ₂	V ₂ O ₅	SO ₃	P ₂ O ₅	Nb ₂ O ₅	Otros
98,68 ± 0,06	0,46 ± 0,12	0,42 ± 0,02	0,21 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,09 ± 0,01
<i>Polvos Submicrométricos</i>					
Alúmina TCH-63					
Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Otros		
99,81 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,04 ± 0,00	≤0,01 ± 0,00		
TiO₂ Kronos					
TiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Otros		
95,4 ± 0,12	2,7 ± 0,09	0,80 ± 0,00	≤1,1 ± 0,00		
<i>Polvos de referencia</i>					
Oerlikon Metco 6221					
Al ₂ O ₃	TiO ₂	Otros			
85,2 ± 0,2	14,3 ± 0,2	≤0,5 ± 0,00			
Inframat S2613S					
Al ₂ O ₃	TiO ₂	CeO ₂	ZrO ₂	Otros	
79,16 ± 0,20	10,83 ± 0,16	5,37 ± 0,10	4,33 ± 0,10	≤0,31 ± 0,00	

De otra parte, los espectros de difracción de rayos X correspondientes a los polvos nanométricos US-RN de alúmina y titania se muestran en la Figura 13. En la parte a) se muestra el difractograma correspondiente a las partículas nanométricas de alúmina, en el que se identifica la Al₂O₃-α (COD 9007634), como la única fase cristalina, la cual corresponde a la forma más estable de la alúmina. La alta intensidad y nitidez de los picos de difracción sugieren una alta cristalinidad, lo que indica un buen control en el proceso de síntesis y/o tratamiento térmico.

Por su parte, en el difractograma correspondiente al polvo de titania de tamaño nanométrico (Figura 13.b), se identificaron dos fases: anatasa (TiO₂) (COD 1526931) y azufre (S) (ICSD 63082). La anatasa es reconocida por sus propiedades fotocatalíticas y es la fase mayoritaria, mientras que el azufre, posiblemente es un subproducto o aditivo empleado para su síntesis, y está presente en baja

proporción. El bajo ensanchamiento de los picos de ambas fases indica una alta cristalinidad de ellas.

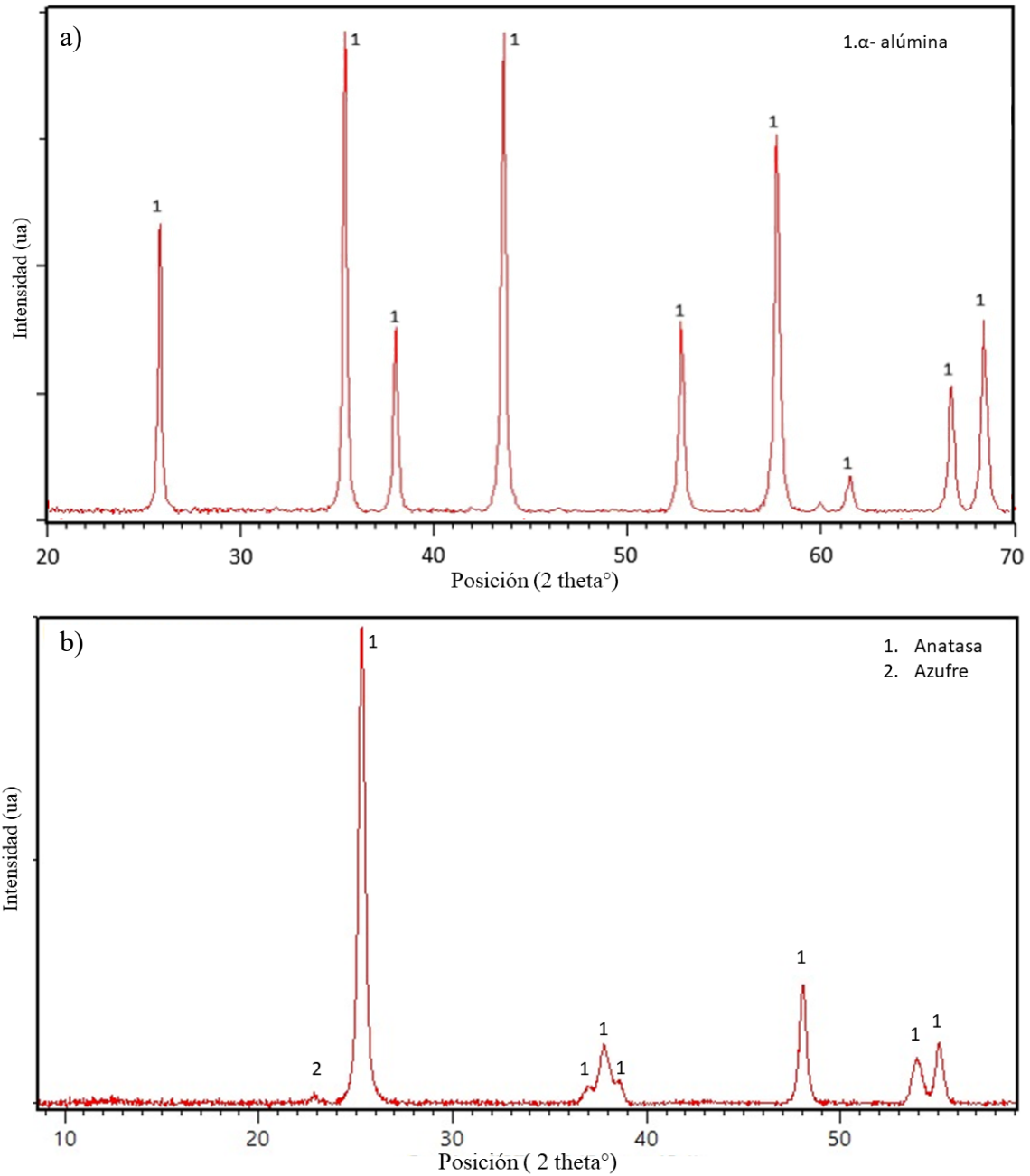


Figura 13. Espectros de difracción de rayos x para los polvos nanométricos. a) alúmina, b) dióxido de titanio.

De otra parte, en el difractograma del polvo de alúmina de tamaño submicrométrico, se identificó la $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ (COD 9007634), como fase cristalina principal, así como el compuesto CaFe_2O_4 (ICSD 166068), ver Figura 14.a).

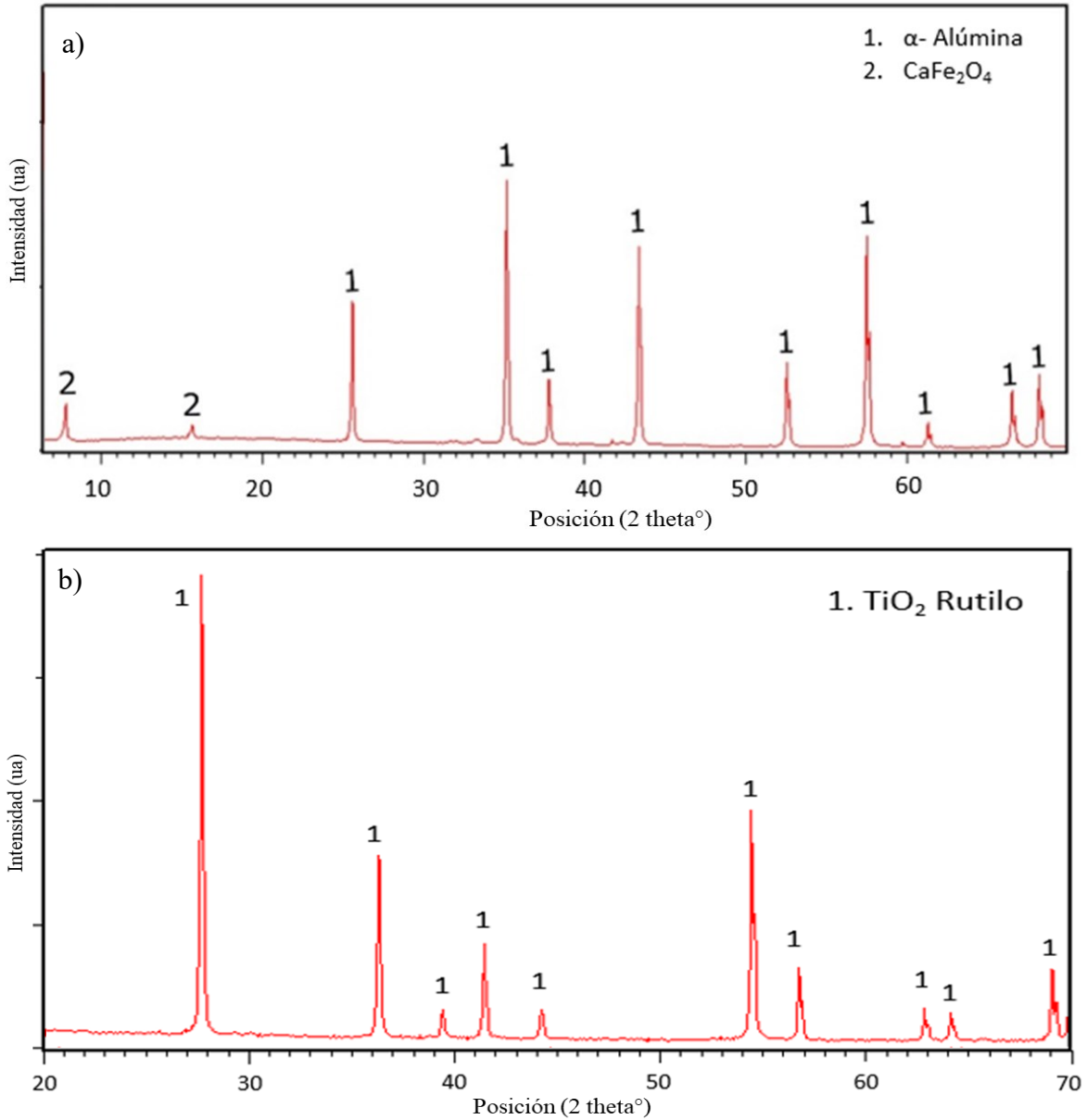


Figura 14. Espectros de difracción de rayos x de los polvos submicrométricos. a) alúmina, b) dióxido de titanio.

El CaFe_2O_4 cuando se encuentra disperso en una matriz de alúmina mejora su tenacidad a la fractura y le confiere un comportamiento ferromagnético [62][63]. Sin embargo, en la Figura 14.a) se

aprecian solo dos picos de difracción correspondientes a este compuesto, los cuales además son de una intensidad mucho menor que la de los de la alúmina- α , por lo que este estaría presente en baja cantidad en el polvo analizado y, por lo tanto, se espera que no tenga mayor efecto sobre su comportamiento durante la aglomeración o la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica. Los resultados del análisis químico realizado a este polvo mediante FRX indican que la cantidad de CaO y de Fe_2O_3 es de tan solo 0,14 y 0,04 % en peso respectivamente, lo que confirma que el CaFe_2O_4 que posee debe ser muy bajo. En lo que respecta al difractograma del polvo de TiO_2 de tamaño submicrométrico, se pudo establecer que la única fase cristalina que lo constituye es el rutilo, ver Figura 14 b). La alta cristalinidad del TiO_2 (rutilo) (ICSD 66650) indica un proceso de síntesis o tratamiento térmico controlado.

En lo que respecta al análisis de las fases cristalinas de los polvos comerciales utilizados como referencia, el difractograma correspondiente al polvo Inframat S2613S, permitió establecer que este material está compuesto principalmente por Al_2O_3 - α y dióxido de titanio (TiO_2) en fase rutilo (ICSD 66650), ver Figura 15 a). Además, se identificaron picos de difracción de rayos X correspondientes a ZrO_2 en fases (monoclínica y cúbica) (ICSD 26488 y ICSD 77714), así como $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (ICSD 157414).

Por su parte, en la Figura 15.b), se muestra el difractograma de los aglomerados y sinterizados de referencia Oerlikon Metco 6221, en el que se identificó las fases cristalinas de Al_2O_3 - α (COD 9007634), así como el TiO_2 en fase rutilo (ICSD 66650) y el titanato de aluminio Al_2TiO_5 (ICSD 71356). El Al_2TiO_5 , está asociado a la reacción entre la Al_2O_3 y el TiO_2 durante el proceso de sinterización a alta temperatura al que es expuesto este polvo después de su aglomeración mediante secado por aspersión [64], [65].

Las fases cristalinas identificadas en los polvos analizadas concuerdan con los resultados del análisis químico realizado mediante FRX.

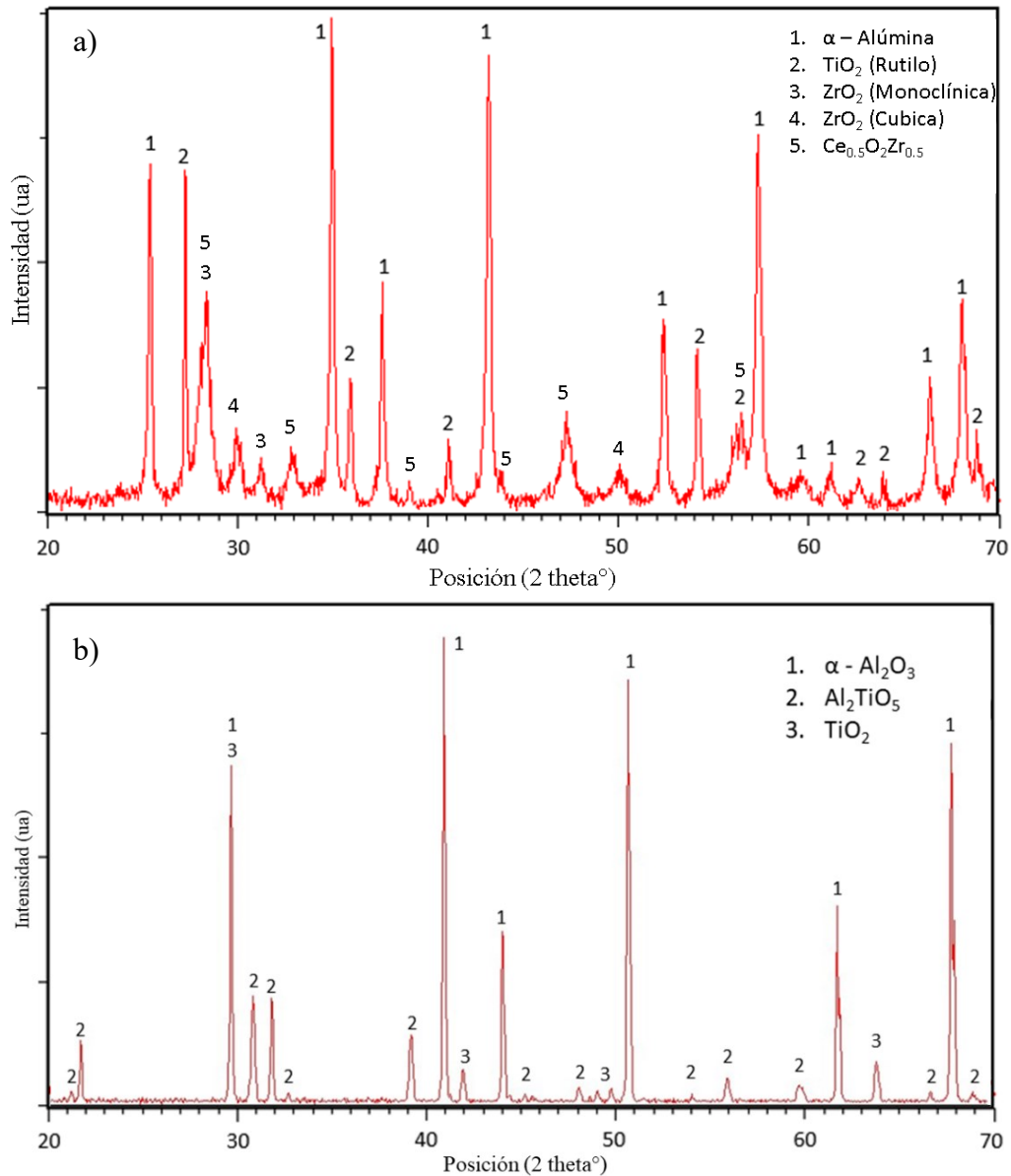


Figura 15. Polvos de referencia de composición AT-13. a) polvo de referencia sin sinterizar Inframat S2613S, b) polvo de referencia sinterizado Oerlikon Metco 6221.

De otro lado, los resultados del análisis de la morfología realizado mediante MEB a los gránulos del polvo Inframat S2613S y del Oerlikon Metco 6221 son mostrados en la Figura 16 y en la Figura 17, respectivamente. Las imágenes del polvo Inframat S2613S, permitieron establecer que este material está conformado por gránulos de orden micrométrico con una morfología predominantemente esférica, que están conformados por partículas más finas (de orden

submicrométrico). Estas características son propias de los polvos producidos mediante secado por aspersión (Spray Drying).

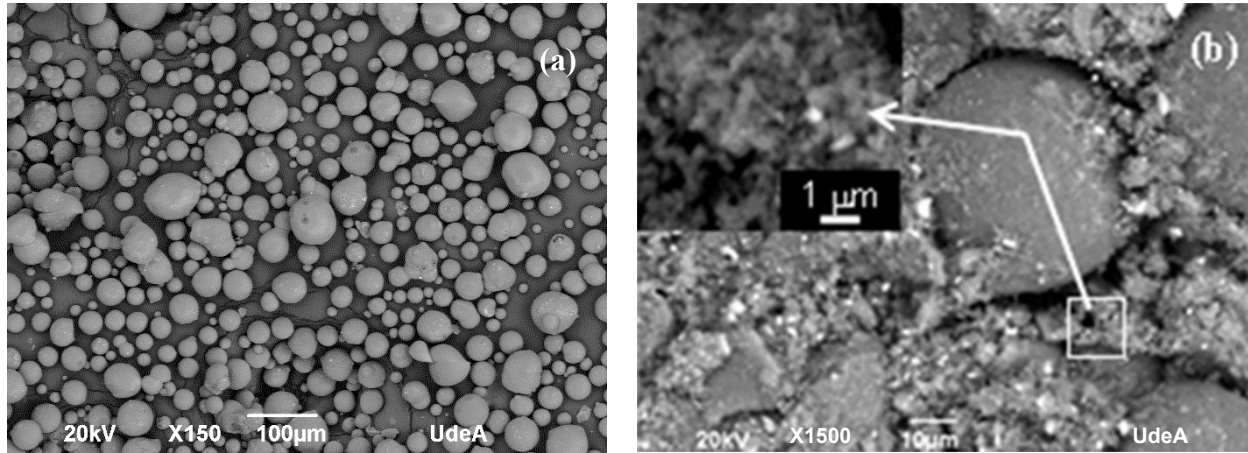


Figura 16. Morfología de los aglomerados comerciales de Inframat S2613S. a) 150X. b) 1500X.

Los resultados del análisis de la distribución del tamaño de estos gránulos, realizado mediante difracción láser, indican que el d_{10} es $21,6 \mu\text{m}$ y el d_{90} es $72,8 \mu\text{m}$. Además, el análisis morfológico realizado mediante MEB permitió evidenciar algunos aglomerados pequeños (con un tamaño entre $1,5 \mu\text{m}$ y $7 \mu\text{m}$), disgregados alrededor de la superficie de los gránulos más grandes, ver Figura 16 b), lo que indica que este polvo tiene una distribución de tamaño bimodal y que los gránulos posiblemente no fueron sinterizados después de la aglomeración y por ello la desaglomeración de las partículas.

En lo que respecta al polvo Oerlikon Metco 6221, las imágenes de MEB permitieron establecer que este material está conformado por gránulos de orden micrométrico, con una morfología predominantemente esférica, que tienen un hueco pasante y que están conformados por partículas más finas (de $\sim 2 \mu\text{m}$), ver Figura 17. Estas características son propias de los polvos producidos mediante secado por aspersión (Spray Drying) con un proceso posterior de sinterización.

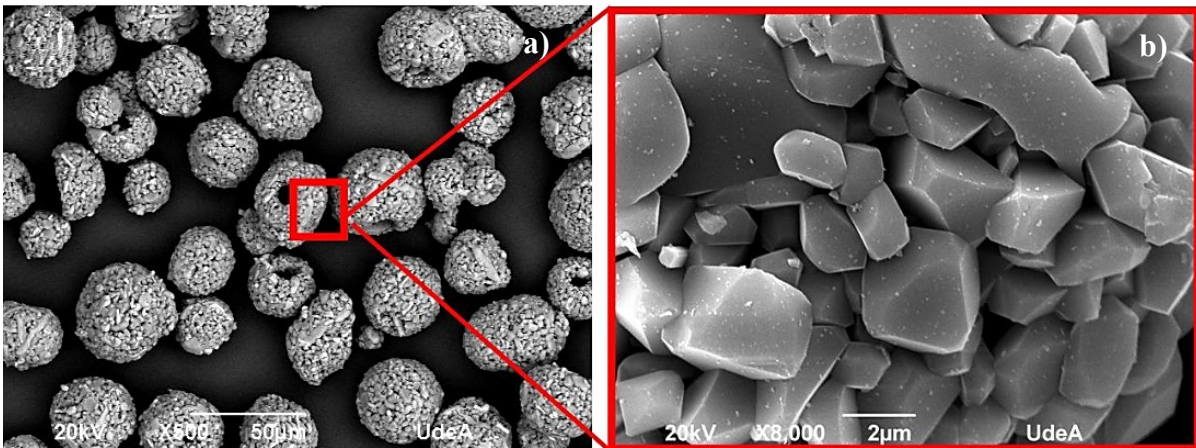


Figura 17. Morfología de los aglomerados Oerlikon Metco 6221. a) 500X, b) 8000X.

Los resultados del análisis de la distribución del tamaño de estos gránulos, realizado mediante difracción láser indican que tiene un d_{10} de 29,6 μm y un d_{90} de 64,8 μm . A partir de los resultados obtenidos, se puede indicar que las materias primas poseen una distribución de tamaño que se ajusta a las condiciones requeridas para emplearse en la elaboración de recubrimientos por APS [66], [67].

En lo referente a los polvos de tamaño submicrométrico, se pudo establecer que, los de alúmina de referencia TCH-63 poseen una forma alargada, pues al menos uno de sus tres ejes principales es bastante superior a los otros dos, ver Figura 18.

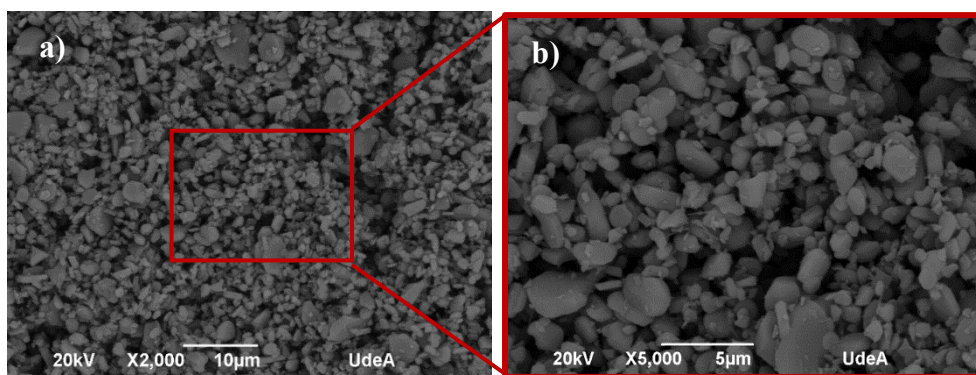


Figura 18. Morfología de los polvos TCH-63. a) 2000X, b) 5000X.

De acuerdo con lo observado en la Figura 18 b), se pudo establecer que las partículas de este polvo son de orden submicrométrico. Dado que, los resultados del análisis de distribución de tamaño de partícula, realizados mediante difracción láser no fueron consecuentes con el tamaño de las

partículas mostrados en la Figura 18, se consideró que los resultados proporcionados para estas partículas por el método de difracción láser, no son confiables, debido a la tendencia de estas partículas a formar aglomerados incluso en suspensiones acuosas o en alcohol. Por lo tanto, se recurrió al análisis de imágenes tomadas mediante MEB para medir el tamaño de las partículas de este polvo utilizando el programa Image-J. Los resultados obtenidos indican que las partículas de alúmina TCH-63 tienen un tamaño d_{10} de $0,8 \mu\text{m}$ y un d_{90} de $2 \mu\text{m}$ lo que confirma su orden submicrométrico. Además, la relación de aspecto de aproximadamente 0,6 medida para este polvo corrobora la baja esfericidad de las partículas.

Por su parte, el resultado del análisis morfológico realizado al polvo de TiO_2 de referencia Kronos indica que las partículas que lo conforman tienen una alta tendencia a ser esféricas, redondeados y su tamaño es de orden submicrométrico, ver Figura 19.

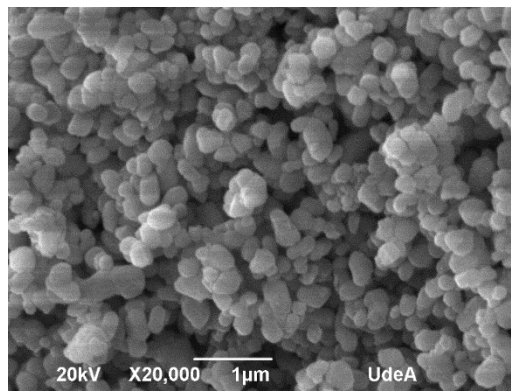


Figura 19. Morfología de los polvos de TiO_2 de referencia Kronos.

El análisis de imágenes, realizado siguiendo el mismo procedimiento llevado a cabo para los polvos de alúmina TCH-63, reveló que las partículas del polvo de TiO_2 de referencia Kronos tienen un tamaño de entre $0,22 \mu\text{m}$ y $0,38 \mu\text{m}$, lo que confirma que dichas partículas son de orden submicrométrico.

Dado el tamaño de orden nanométrico, tanto de las partículas de alúmina, como de titania, de referencia US-RN, su morfología y distribución de tamaño de partícula se analizó mediante imágenes tomadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET), ver Figura 20. Los resultados obtenidos permitieron establecer que el polvo de alúmina tiene un tamaño de partículas de $78,12 \pm 5,2 \text{ nm}$, mientras que los de TiO_2 tienen un tamaño inferior a 20 nm .

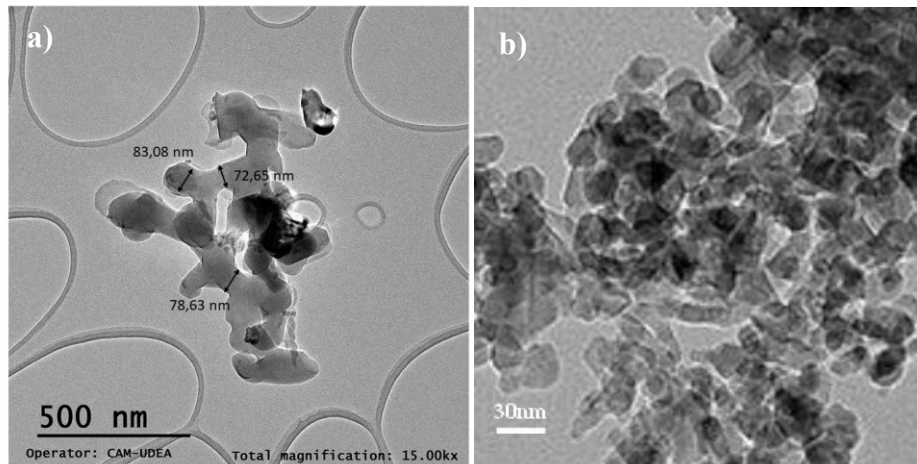


Figura 20. Imágenes de las partículas nanométricas del polvo US-RN tomadas mediante microscopía electrónica de transmisión. a) Polvo de Al_2O_3 . b) polvo de TiO_2 (Cortesía de US-RN).

6.2 Clasificación y caracterización de los aglomerados obtenidos

Al polvo OM 6221, utilizado como referencia, se le realizó una clasificación (separación por tamaños), utilizando los tamices de malla N° 270, N° 325, N° 400 y N° 500, obteniendo que el 65% en peso corresponde a la fracción $-53 \mu m + 48 \mu m$, el 24 % es de la fracción $-48 \mu m + 38$, y el 11% corresponde a la fracción $-38 \mu m + 25 \mu m$. A partir de estos resultados, se clasificó el polvo inframat S2613S, así como los aglomerados AT-13 obtenidos por peletización a partir tanto de partículas nanométricas, como submicrométricas, utilizando los mismos tamices. Una vez realizada la clasificación, se hizo una mezcla entre las 3 fracciones obtenidas para cada polvo, con el fin de obtener un 65% en peso de la fracción $-53 \mu m + 48 \mu m$, un 24 % de la fracción $-48 \mu m + 38$, y el 11% restante de la fracción $-38 \mu m + 25 \mu m$ para cada polvo. Los resultados de la mezcla para los polvos AT-13 tanto nanométricos, como submicrométricos son mostrados en la Figura 21 y en la Figura 22, respectivamente. De acuerdo con lo mostrado en la Figura 21, se pudo establecer que los gránulos de AT-13 obtenidos mediante la aglomeración en tambor rotatorio de las partículas nanométricas, tienen una forma que tiende a ser alargado, ya que uno de sus ejes principales tiene un tamaño notablemente superior al de los otros dos ejes. Además, se evidenció que estos gránulos poseen bordes altamente redondeados.

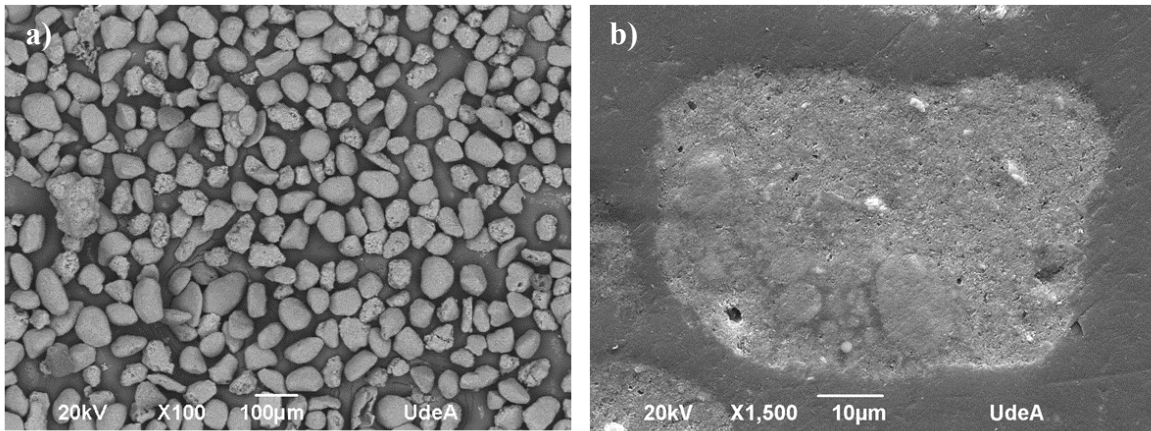


Figura 21. Morfología de los aglomerados AT-13 obtenidos mediante peletización en tambor rotatorio a partir de las nanopartículas de Al_2O_3 y TiO_2 US-RN. a) Superficie. b) Sección transversal.

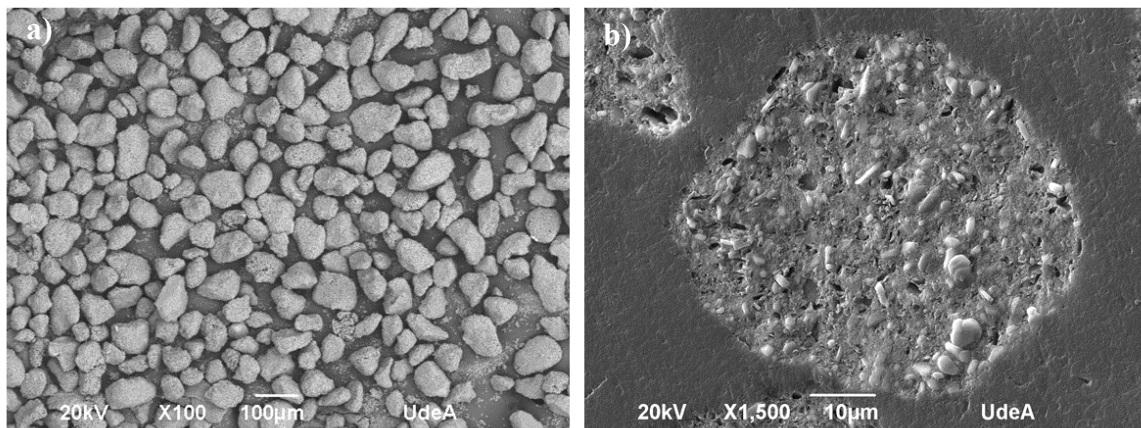


Figura 22. Morfología de los aglomerados AT-13 obtenidos mediante peletización en tambor rotatorio a partir de las partículas submicrométricas de Al_2O_3 TCH-63 y TiO_2 Kronos. a) Superficie. b) Sección transversal.

Por su parte, como se evidencia en la Figura 22, los gránulos AT-13 obtenidos mediante la aglomeración en tambor rotatorio de las partículas submicrométricas de alúmina TCH-63 y de titania Kronos, tienen una forma que tiende a ser esférica y de bordes altamente redondeados

6.3 Evaluación de la fluidez a partir del índice de Hausner

El resultado de la determinación de la fluidez a partir del índice de Hausner, llevada a cabo tanto para los polvos comerciales OM 66221 e Inframat S2613S, como para los gránulos AT-13 obtenidos por peletización en tambor a partir de polvos de alúmina y titania nanométricos y

submicrométricos, así como para sus materias primas de Al_2O_3 y TiO_2 US-RN, y de Al_2O_3 TCH-63 y TiO_2 Kronos, se muestra en la Figura 23.

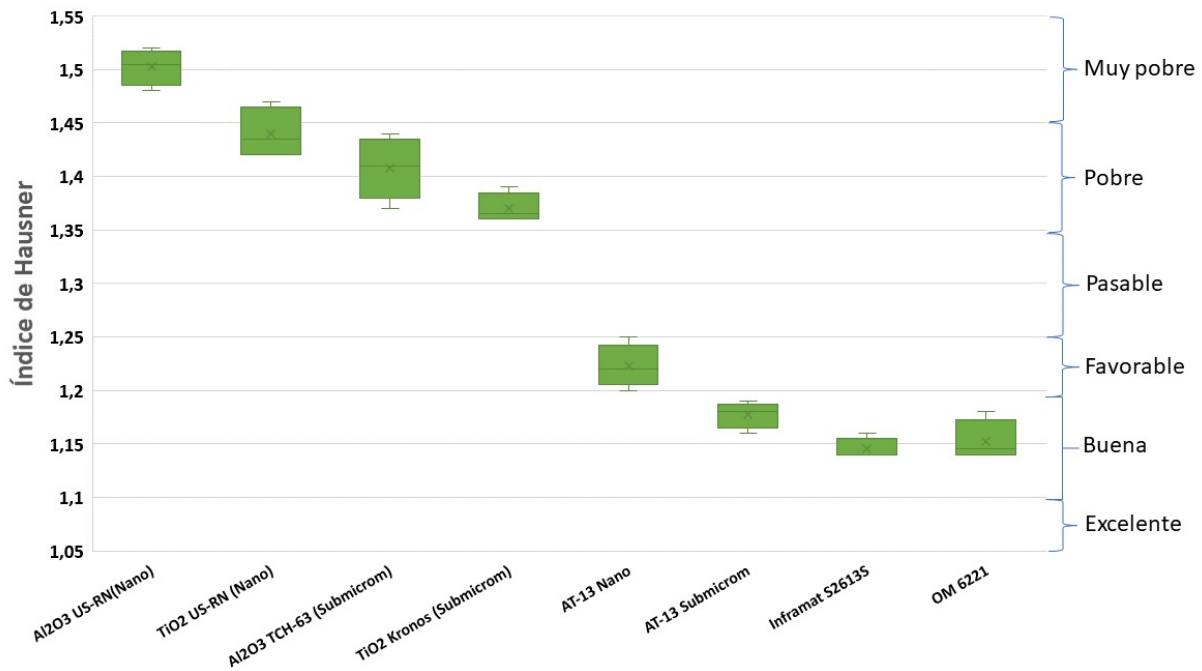


Figura 23. Índice de Hausner para los polvos usados en este trabajo de investigación.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 23 se pudo establecer que los polvos nanométricos US-RN tanto de alúmina como de titania tienen un nivel de fluidez inferior (desde muy pobre a pobre), a los submicrométricos (cuya fluidez corresponde al nivel pobre en la escala del índice de Hausner), esto se debe a las fuerzas electrostáticas desarrolladas en la superficie de las partículas, las cuales aumentan en la medida que las partículas son más pequeñas. Así mismo, se pudo establecer que entre los polvos nanométricos, los de alúmina son los de menor fluidez y que el mismo comportamiento se presentó en los polvos submicrométricos. Teniendo en cuenta que la alúmina es el principal constituyente de la mezcla AT-13, es de esperar que esta reduzca sustancialmente la fluidez de la mezcla de Al_2O_3 con TiO_2 . No obstante, en la misma Figura 23 se aprecia que los gránulos AT-13 de nanopartículas peletizadas tienen una fluidez sustancialmente mejor que la de los polvos utilizados para su aglomeración, pasando de una fluidez muy pobre y pobre, a pasable y favorable. Un comportamiento similar se observó para los gránulos AT-13 de partículas submicrométricas peletizadas, las cuales pasaron de tener fluidez pobre antes de la aglomeración, a una fluidez buena después de la peletización. La fluidez de estos aglomerados es

similar a la de los polvos comerciales Inframat S2613S y OM 6221. La mayor fluidez de los polvos comerciales Inframat S2613S y OM 6221, así como de los peletizados a partir de partículas submicrométricas es favorecida por su mayor esfericidad y redondez, ver la Figura 16, la Figura 17 y la Figura 22.

6.4 Ensayos de friabilidad

En esta sección, se presentan los resultados de las pruebas de friabilidad realizadas a los cuatro tipos de polvos aglomerados que se estudiaron durante el desarrollo de este trabajo de maestría. Se comenzará analizando los gránulos de los polvos nanométricos, seguidos por los aglomerados de polvos submicrométricos y, finalmente, los polvos de referencia Inframat S2613S y OM 6221.

Este análisis comparativo permitirá evaluar el desempeño mecánico de los aglomerados obtenidos mediante peletización en tambor rotatorio, frente al de los polvos de referencia seleccionados, los cuales fueron aglomerados mediante secado por aspersion, uno de ellos (OM 6221) con una sinterización posterior. El objetivo es determinar si los aglomerados de AT-13 obtenidos mediante la técnica de peletización en tambor rotatorio poseen una resistencia al desgaste abrasivo y al impacto similar al de los polvos de referencia, y cómo varía esta resistencia entre los aglomerados de partículas nanométricas y los de partículas submicrométricas.

6.4.1 Ensayos de friabilidad para polvos nanométricos aglomerados

En la Figura 21 se muestran los gránulos de partículas nanométricas aglomeradas antes de ser sometidas a la prueba de friabilidad, mientras que en la Figura 24 se muestran los gránulos después de los ensayos de friabilidad. Al comparar los gránulos de la Figura 21, con los de la Figura 24, se evidencia una fuerte desintegración de algunos de los aglomerados ensayados bajo la condición de agresividad baja y media, logrando la pulverización casi total de ellos, lo que produjo un índice de friabilidad (I_f) de 5,22% y 10,79%, respectivamente, ver Tabla 5.

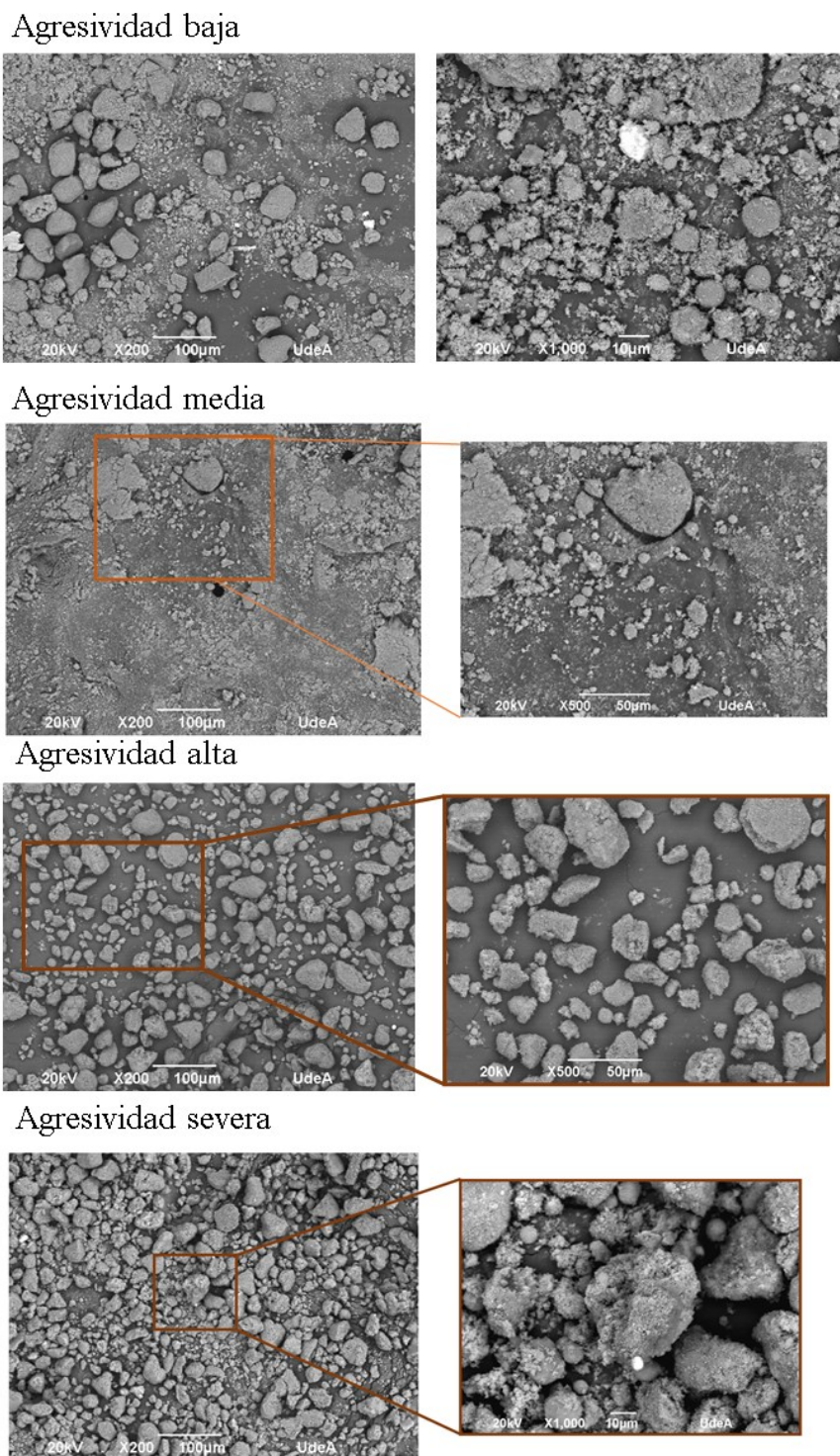


Figura 24. Morfología de las partículas nanométricas aglomeradas, después de los ensayos de friabilidad.

Sorprendentemente, en los aglomerados expuestos a condiciones de agresividad alta y severa, la desintegración de los gránulos es menos evidente, sin embargo, su índice de friabilidad aumenta significativamente al 32,82% y 40,88%, respectivamente. Ver Tabla 5.

Los tamaños nominales, el índice de friabilidad y la razón de reducción (Rr) son mostrados en la Tabla 5, mientras que la distribución de frecuencias normalizada para el tamaño de los gránulos antes y después de los ensayos de friabilidad, es mostrada en la Figura 25.

Tabla 5. Resultados de los ensayos de friabilidad, tamaños nominales, razón de reducción e índice de friabilidad para los aglomerados de partículas nanométricas.

Tamaño nominal	Antes del ensayo de friabilidad	Agresividad			
		Baja	Media	Alta	Severa
d_{90} [μm]	65,44	34,72	11,21	30,52	29,81
d_{80} [μm]	62,17	21,18	8,68	18,14	23,76
d_{50} [μm]	53,50	10,99	5,68	10,57	15,64
d_{10} [μm]	42,69	6,34	3,64	6,17	8,74
Rr^1	-	2,9	7,2	3,4	2,6
I_F [%]	0	5,22	10,79	32,82	40,88

¹ Rr corresponde a la razón de reducción, que es calculada a partir de la Ecuación 3.

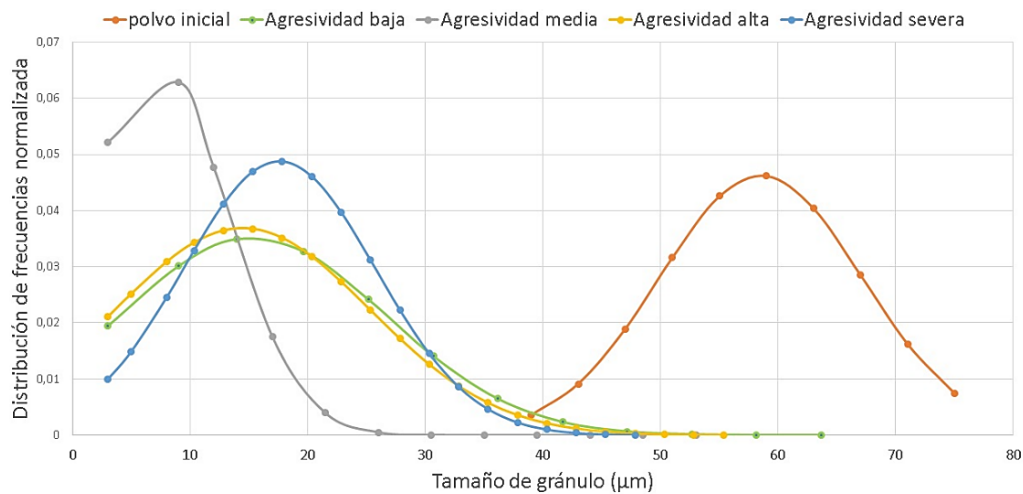


Figura 25. Distribución de frecuencias normalizada para los aglomerados de partículas nanométricas antes y después de los ensayos de friabilidad.

$$Rr = \frac{d_{80} \text{ alimento}}{d_{80} \text{ producto}}$$

Ecuación 3

Donde Rr corresponde a la razón de reducción, d_{80} producto es el tamaño nominal d_{80} obtenido después de realizado el ensayo de friabilidad y d_{80} alimento es el tamaño nominal d_{80} antes de la prueba de friabilidad.

Los resultados mostrados en la Tabla 5 y en la Figura 25, permiten corroborar la desintegración de los gránulos mostrada en la Figura 24, lo que produjo la disminución de su tamaño después del ensayo de friabilidad con agresividad baja y dio como resultado una Rr de 2,9. Así mismo, estos resultados permiten corroborar un aumento significativo de la desintegración de los aglomerados cuando la agresividad del ensayo fue media (por la adición de esferas de alúmina en una cantidad del 40% en peso respecto a los aglomerados a ensayar), lo que conllevó a una reducción sustancial de su tamaño y en consecuencia a un aumento importante en la Rr a 7,2, así como del índice de friabilidad. Adicionalmente, de acuerdo con los resultados de la Tabla 5 y de la Figura 25, se pudo establecer que un aumento en la agresividad del ensayo de friabilidad a causa del incremento de la cantidad de esferas de alúmina de 3 mm a 3 veces el peso de los gránulos a ensayar, produce un aumento importante en el índice de friabilidad. Sin embargo, la reducción del tamaño de los gránulos no fue tan alta como la producida en el ensayo de agresividad y en consecuencia la razón de reducción fue de tan solo 3,4. Resultados similares fueron obtenidos para el ensayo de agresividad severa, en el que se combinó en proporciones iguales la cantidad de esferas de alúmina de 3 mm de diámetro con unas similares, pero de 6 mm, manteniendo su relación en peso 3 veces más grande que la de los aglomerados a ensayar. El índice de friabilidad siguió aumentando, pero la reducción en el tamaño de los gránulos frente al de los aglomerados antes del ensayo fue incluso menor que la obtenida en la prueba de agresividad baja y, por ende, la Rr fue de tan solo 2,6. Los resultados de la Tabla 5 y de la Figura 25 corroboran lo observado en la Figura 24.

La baja Rr de los aglomerados cuando se incrementó la agresividad a alta y severa puede estar asociada a que la inclusión de una cantidad importante de esferas de alúmina (en proporción en peso de esferas de alúmina: aglomerados de 3:1), puede promover mayoritariamente la interacción entre dichas esferas, más que la interacción entre las esferas y los aglomerados e incluso que la interacción entre los gránulos mismos. Lo anterior, debido a que los aglomerados se pueden introducir en los intersticios entre partículas, reduciendo así la energía de impacto suministrada por las esferas a los gránulos. Esto puede ser acentuado por el contacto de partículas nanométricas con las esferas de alúmina, lo cual de acuerdo con otros investigadores reduce sustancialmente la severidad de los mecanismos de daño desarrollados en la interfaz entre ellas [68], [69]..

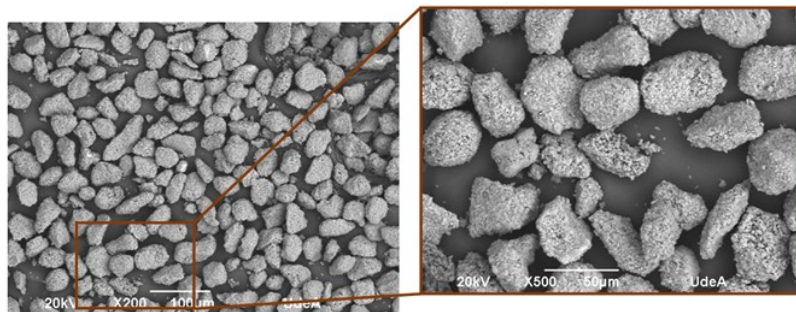
De acuerdo con lo reportado en la literatura, durante los procesos de molienda de material particulado llevados a cabo utilizando cuerpos molidores esféricos y bajo condiciones de movimiento de la carga tipo cascada, como el de los ensayos de friabilidad realizados, se promueve el impacto entre las partículas a moler y entre los cuerpos molidores y las partículas a moler. Cuando el mecanismo causante del daño de las partículas es predominantemente el impacto, se produce fractura total de las mismas, y por lo tanto, una reducción sustancial de su tamaño, lo que se relaciona con una alta razón de reducción. Por el contrario, cuando el mecanismo de daño de las partículas que predomina es la abrasión, el cambio en el tamaño del producto obtenido después de la molienda, respecto al tamaño antes de la molienda es menos notorio [70].

El análisis de los resultados mostrados en la Tabla 5, así como en la Figura 24 y en la Figura 25, respecto a lo indicado en la literatura [70], correspondiente a los mecanismos de fractura asociados a la molienda, permitió establecer que, en el ensayo de friabilidad realizado bajo la condición de agresividad baja, los mecanismos de daño desarrollados fue abrasión e impacto. En la medida que la agresividad de la prueba incrementó a media con la adición del 40% en peso (respecto a los gránulos de prueba) de las esferas de alúmina de 3 mm, incrementó la severidad de la energía de impacto suministrada a través de estas esferas que actúan como cuerpos molidores y, por lo tanto, el protagonista en la desintegración de los gránulos fue el impacto. La adición en exceso de esferas de alúmina, en las condiciones de agresividad alta y severa, favorece la reducción del contacto entre los cuerpos molidores y los aglomerados, así como de la severidad del contacto que se produce por la interacción de las esferas de alúmina y las nanopartículas que se desprenden de los gránulos y entonces, el mecanismo de desintegración por impacto reduce su protagonismo.

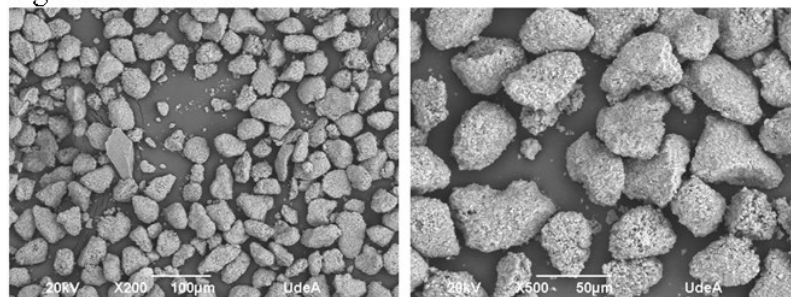
6.4.2 Ensayos de friabilidad para polvos submicrométricos aglomerados

En la Figura 22 se muestran los gránulos de partículas submicrométricas aglomeradas antes de ser sometidas a la prueba de friabilidad, mientras que en la Figura 26 se muestran los gránulos después de los ensayos de friabilidad. Al comparar los gránulos de la Figura 22 con los de la Figura 26, se evidencia una desintegración casi nula de los aglomerados ensayados en la condición de agresividad baja, así como una leve desintegración de los gránulos ensayados en la condición media de agresividad, en los que se produjo una leve reducción del tamaño de los gránulos, con una R_r de 1,7 y 1,5 y con un índice de friabilidad (I_f) de 5,69 % y 9,89 %, respectivamente, ver Tabla 6 y Figura 27.

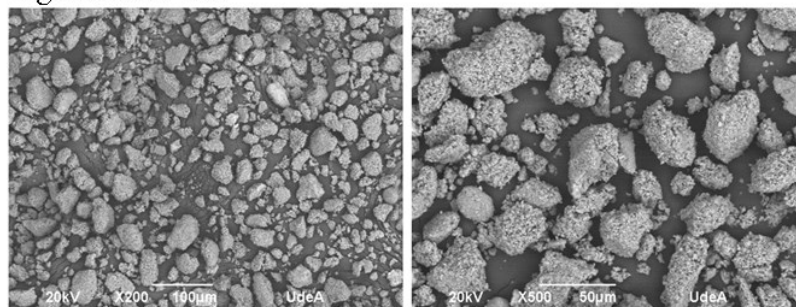
Agresividad baja



Agresividad media



Agresividad alta



Agresividad severa

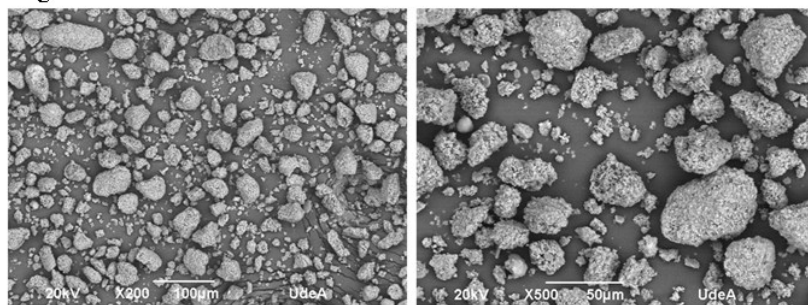


Figura 26. Morfología de las partículas submicrométricas aglomeradas, después de los ensayos de friabilidad.

Tabla 6. Resultados de los ensayos de friabilidad, tamaños nominales, razón de reducción e índice de friabilidad para los aglomerados de partículas submicrométricas

Tamaño nominal	Antes del ensayo de friabilidad	Agresividad			
		Baja	Media	Alta	Severa
d_{90} [μm]	70,89	42,55	49,24	33,39	32,76
d_{80} [μm]	66,33	39,38	45,43	25,89	24,93
d_{50} [μm]	56,88	34,48	36,45	16,66	14,62
d_{10} [μm]	41,82	18,48	13,81	8,42	8,08
Rr^1	-	1,7	1,5	2,6	2,7
I_F [%]	0	5,69	9,89	30,38	39,23

¹ Rr corresponde a la razón de reducción, que es calculada a partir de la Ecuación 3.

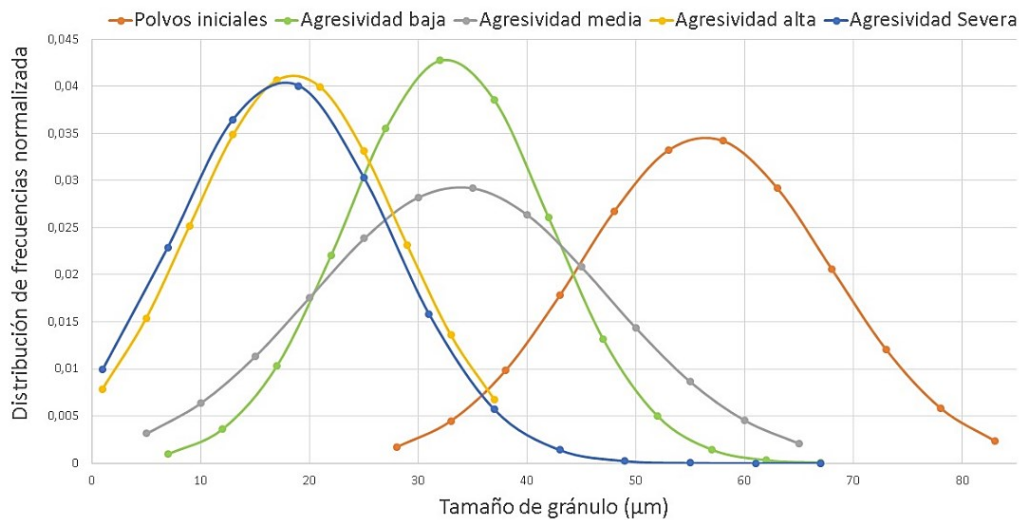


Figura 27. Distribución de frecuencias normalizada para los aglomerados de partículas submicrométricas antes y después de los ensayos de friabilidad.

Por su parte, en la Figura 26 se evidencia que, a medida que la agresividad del ensayo aumenta a alta y severa, la cantidad de partículas finas que acompañan a los gránulos gruesos es mayor, produciendo una distribución de tamaño bimodal y una Rr de 2,6 y 2,7; así como un índice de friabilidad de 30,38 % y 39,23 %, respectivamente.

La ausencia de fracturas totales (como las características de la desintegración producida por impacto), en los gránulos mostrados en la Figura 26, así como su distribución de tamaño bimodal, indican que el mecanismo desarrollado en las cuatro condiciones de prueba fue mayoritariamente

el desgaste abrasivo, en el que las partículas finas son desprendidas de la superficie de los aglomerados gruesos [70].

6.4.3 Ensayos de friabilidad para los gránulos Inframat S2613S

En la Figura 28 y en la Figura 29 se muestran los gránulos Inframat S2613S antes y después de ser sometidos a la prueba de friabilidad, respectivamente. Al comparar los gránulos de la Figura 28, con los de la Figura 29, se evidencia la desintegración de algunos de los aglomerados, debido a su fractura total (como la producida por impacto), que aumenta en la medida que la agresividad del ensayo es mayor. Lo anterior, conlleva a un aumento progresivo del índice de friabilidad y de la R_r , en la medida que la severidad del ensayo es mayor y con ello una reducción del tamaño de los gránulos, como se muestra en la Tabla 7 y en la Figura 30.

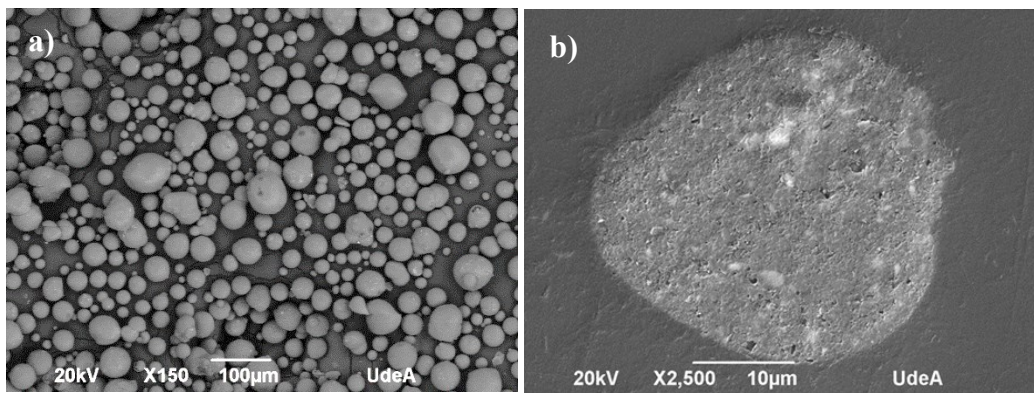


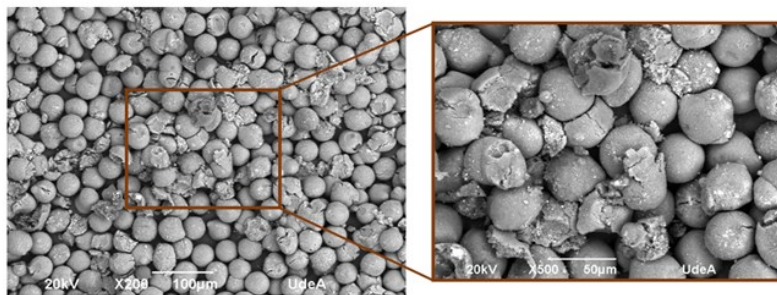
Figura 28. Morfología de los gránulos Inframat S2613S antes de los ensayos de friabilidad. a) Superficie. b) Sección transversal.

Tabla 7. Resultados de los ensayos de friabilidad, tamaños nominales, razón de reducción e índice de friabilidad para los gránulos Inframat S2613S.

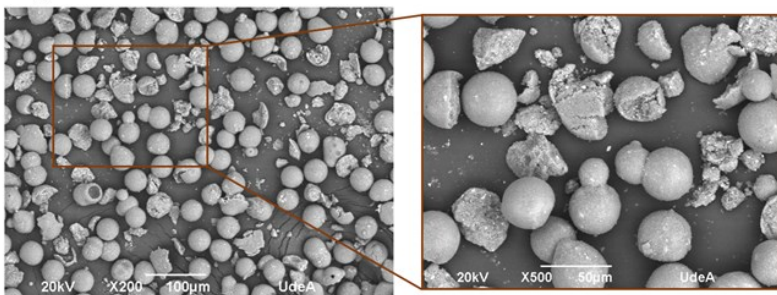
Tamaño nominal	Antes del ensayo de friabilidad	Agresividad			
		Baja	Media	Alta	Severa
d_{90} [μm]	59,54	42,11	39,68	30,75	27,75
d_{80} [μm]	55,89	40,19	38,02	25,05	22,32
d_{50} [μm]	48,68	37,71	31,84	15,87	13,66
d_{10} [μm]	39,52	32,82	10,78	8,01	6,97
R_r^1	-	1,4	1,5	2,2	2,5
I_F [%]	0	2,46	6,85	32,02	37,67

¹ R_r corresponde a la razón de reducción, que es calculada a partir de la Ecuación 3.

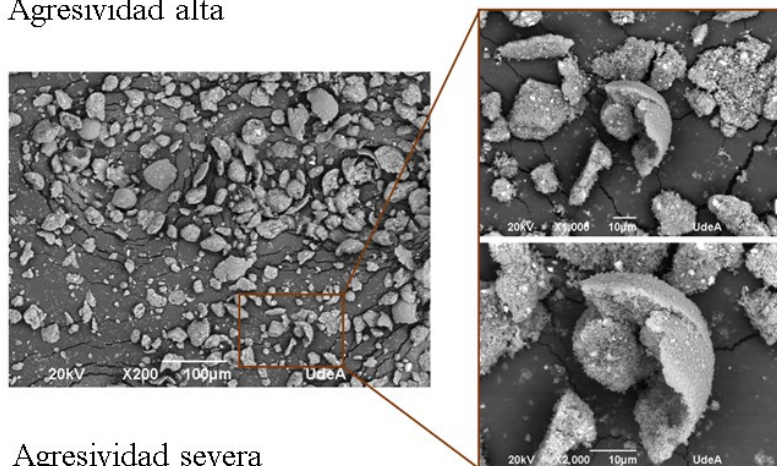
Agresividad baja



Agresividad media



Agresividad alta



Agresividad severa

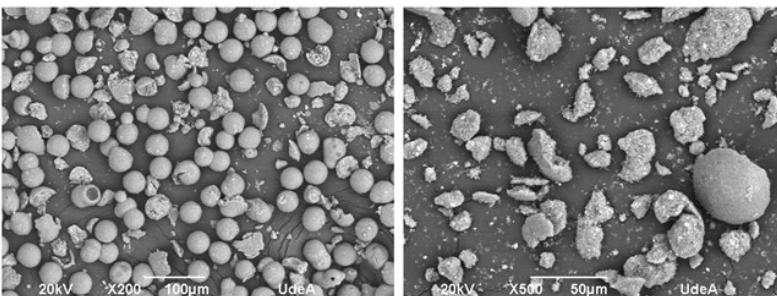


Figura 29. Morfología de los gránulos Inframat S2613S, después de los ensayos de friabilidad.

De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 29, en la Figura 30 y en la Tabla 7, se pudo establecer que el mecanismo responsable de la friabilidad que experimentaron los gránulos del polvo S2613S bajo las cuatro condiciones de ensayo fue la fractura por impacto

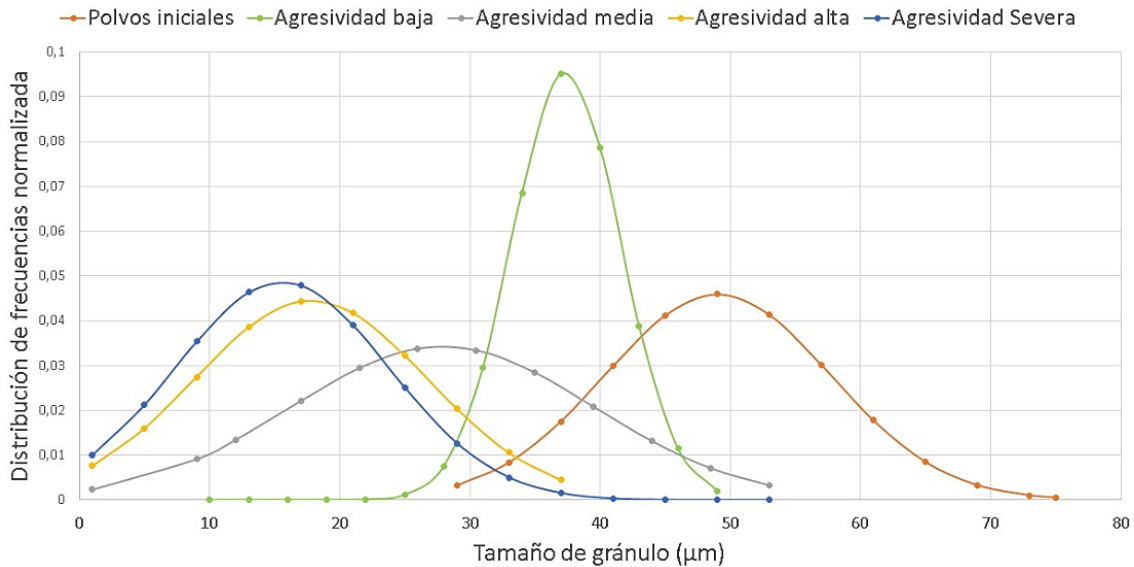


Figura 30. Distribución de frecuencias normalizada para los gránulos Infracmat S2613S antes y después de los ensayos de friabilidad.

6.4.4 Ensayos de friabilidad para los gránulos Oerlikon Metco 6221

En la Figura 31 y en la Figura 32 se muestran los gránulos Oerlikon Metco 6221 antes y después de ser sometidos a la prueba de friabilidad, respectivamente.

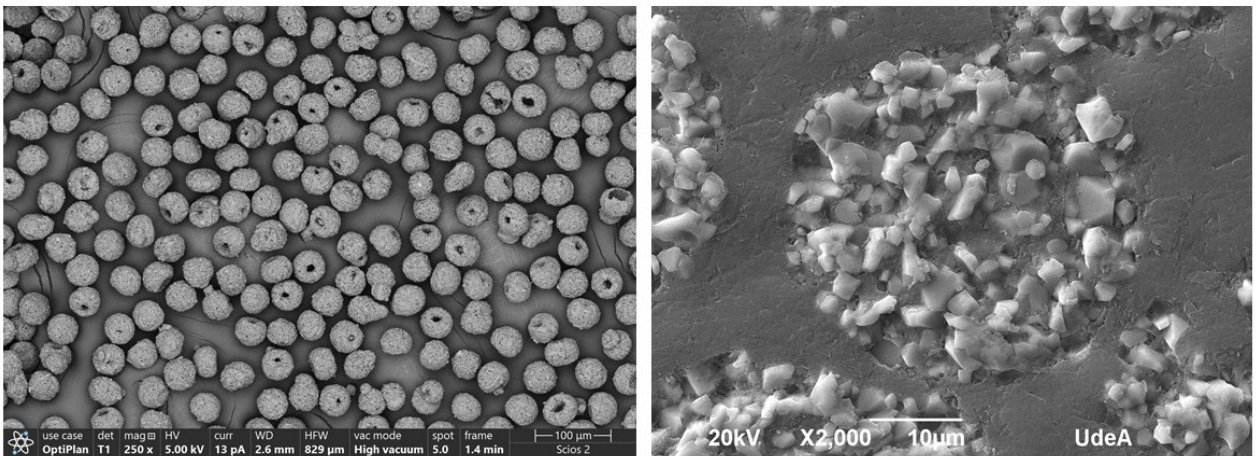
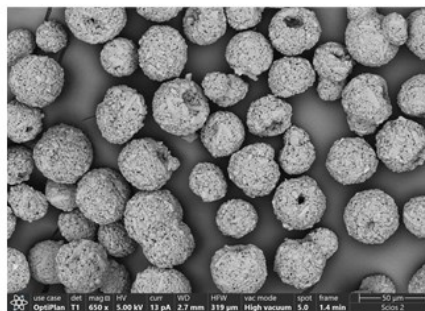
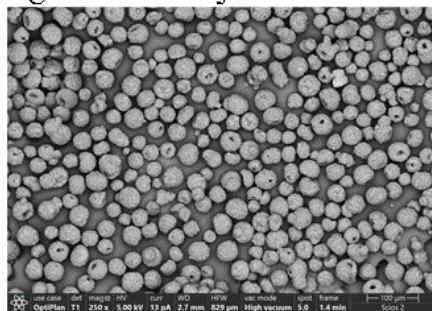
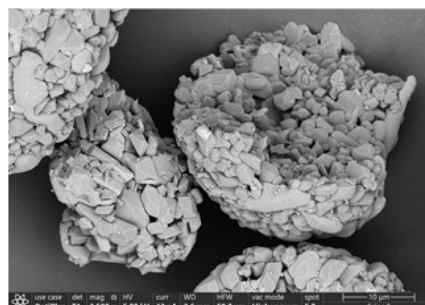
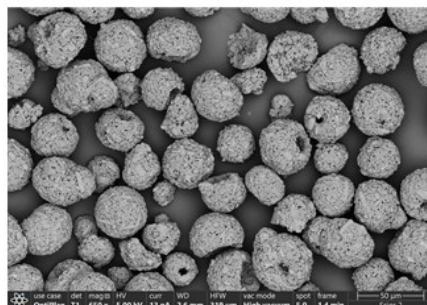


Figura 31. Figura 30. Morfología de los gránulos Oerlikon Metco 6221 antes de los ensayos de friabilidad. a) Superficie. b) Sección transversal

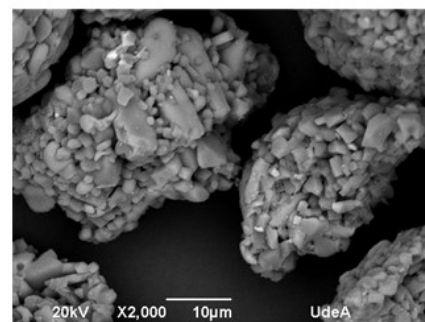
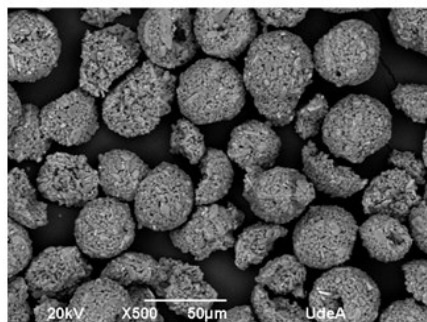
Agresividad baja



Agresividad media



Agresividad alta



Agresividad severa

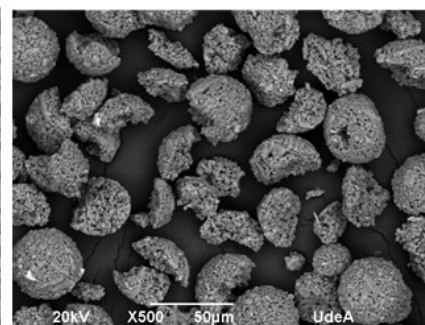
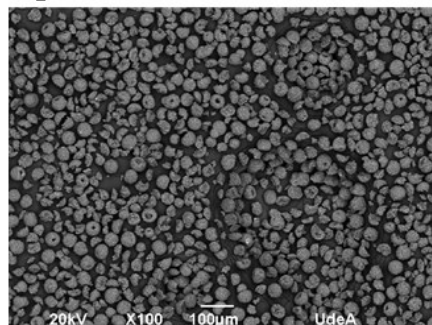


Figura 32. Morfología de los gránulos Oerlikon Metco, después de los ensayos de friabilidad

Al comparar los gránulos de la Figura 31, con los de la Figura 32, no se evidencia algún tipo de daño en los gránulos ensayados en la condición de agresividad baja. Los resultados del cálculo del índice de friabilidad y de la Rr corroboraron que el nivel de daño fue bajo, 2,79 % y 1,1, respectivamente. Adicionalmente, fue evidente que en la medida que aumentó el nivel de agresividad del ensayo se presentó la desintegración por fractura total de algunos gránulos, lo que conllevó a un aumento progresivo del índice de friabilidad a valores de 7,24 %, 19,32 % y 29,57%, para los ensayos de agresividad media, alta y severa, respectivamente. Es importante indicar que solo una cantidad limitada de gránulos, fueron los que presentaron fractura por impacto y por lo tanto, la disminución de su tamaño fue leve y en consecuencia la razón de reducción fue muy baja y permanece casi constante entre 1,1 y 1,3, ver Tabla 8 y Figura 33.

Tabla 8. Resultados de los ensayos de friabilidad, tamaños nominales, razón de reducción e índice de friabilidad para los gránulos Oerlikon Metco 6221.

Tamaño nominal	Antes del ensayo de friabilidad	Agresividad			
		Baja	Media	Alta	Severa
d_{90} [μm]	43,39	40,63	39,97	39,64	34,50
d_{80} [μm]	42,31	37,92	38,64	38,33	33,23
d_{50} [μm]	40,24	32,21	33,56	33,92	27,99
d_{10} [μm]	37,80	25,64	21,12	24,36	16,43
Rr^1	-	1,1	1,1	1,1	1,3
I_F [%]	0	2,79	7,24	19,32	29,57

¹ Rr corresponde a la razón de reducción, que es calculada a partir de la Ecuación 3.

Los resultados de la Figura 32, de la Figura 33 y de la Tabla 8, permiten indicar que gracias al tratamiento térmico de sinterización que les realiza el fabricante a los gránulos Oerlikon Metco 6221, después de su aglomeración, estos poseen mejor resistencia mecánica que los aglomerados Inframmat S2613S y que los peletizados en el laboratorio de la UdeA a partir de partículas nanométricas y submicrométricas y solo unas pocas experimentan fractura por impacto incluso en las condiciones más severas del ensayo de friabilidad.

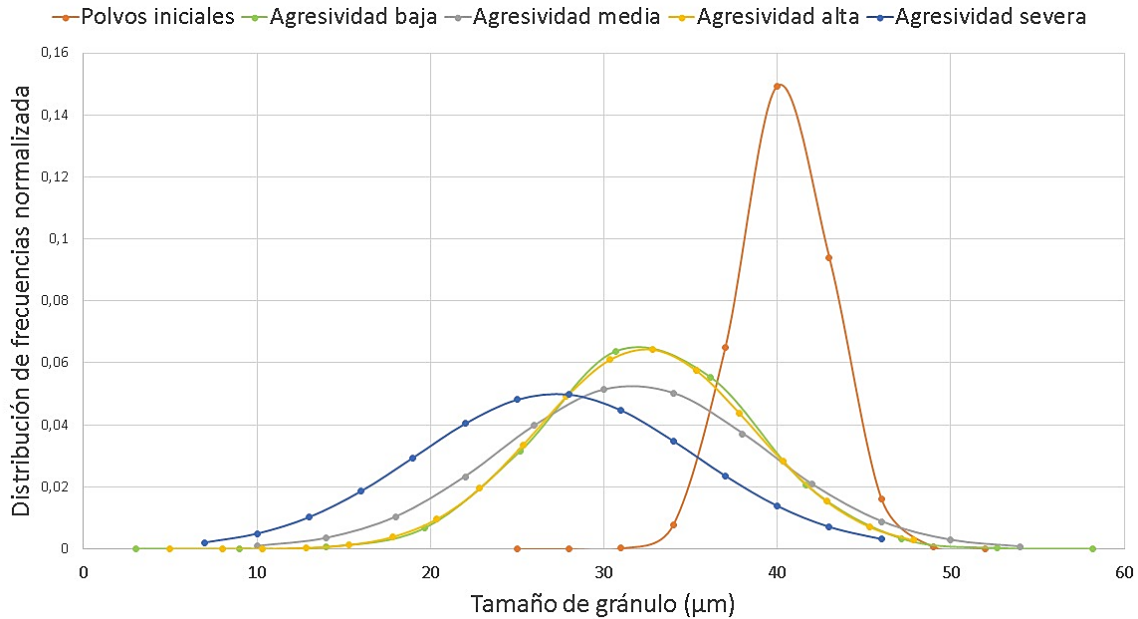


Figura 33. Distribución de frecuencias normalizada para los gránulos Oerlikon Metco 6221 antes y después de los ensayos de friabilidad.

6.4.5 Friabilidad de polvos sometidos a desgaste

Los resultados revelan diferencias significativas en la resistencia al desgaste según el tipo de polvo y la severidad del ensayo, Figura 34. El polvo comercial sinterizado (Oerlikon Metco 6221) destaca por su superior resistencia en todas las condiciones, lo que resalta la importancia de la sinterización para mejorar la durabilidad mecánica de los polvos de AT-13. En contraste, el polvo comercial no sinterizado (S2613S) muestra un aumento considerable en la friabilidad (pérdida de material principalmente por impacto) a medida que aumenta la agresividad del ensayo, evidenciando su vulnerabilidad en condiciones altamente agresivas.

Los polvos aglomerados por peletización, son más susceptibles a la fragmentación en comparación con el polvo comercial sinterizado, ya que los procesos de difusión que ocurren durante el sinterizado contribuyen significativamente a la unión de las partículas, resultando en aglomerados más cohesivos. El polvo submicrométrico, aunque presenta una mayor fragilidad que el polvo sinterizado, muestra una resistencia ligeramente superior a la del nanométrico. La mayor susceptibilidad al daño de los aglomerados de partículas nanométricas se puede deber a que a pesar de que se incrementó de 7,6 ml de aglomerante por cada 30 gramos de partículas submicrométricas a 9,0 ml de aglomerante por cada 30 gramos de nanopartículas, el menor tamaño de la partículas

nanométricas resulta en una mayor área superficial, que quizás no fue completamente humectada con el aglomerante. Lo anterior indicaría que el aumento del volumen de aglomerante usado para aglomerar las partículas nanométricas, quizás fue insuficiente para obtener gránulos con partículas más cohesivas. Esto indica que el tamaño de partícula influye en la resistencia al desgaste, subrayando la relevancia de estos factores en la selección de materiales para aplicaciones específicas.

El análisis de los mecanismos de desgaste revela diferencias interesantes. En los polvos nanométricos, se observa una transición de desgaste abrasivo (pérdida de material superficial) a fractura por impacto (ruptura de los gránulos) a medida que aumenta la agresividad del ensayo. En cambio, en los polvos submicrométricos, el desgaste abrasivo parece ser el mecanismo predominante en todas las condiciones.

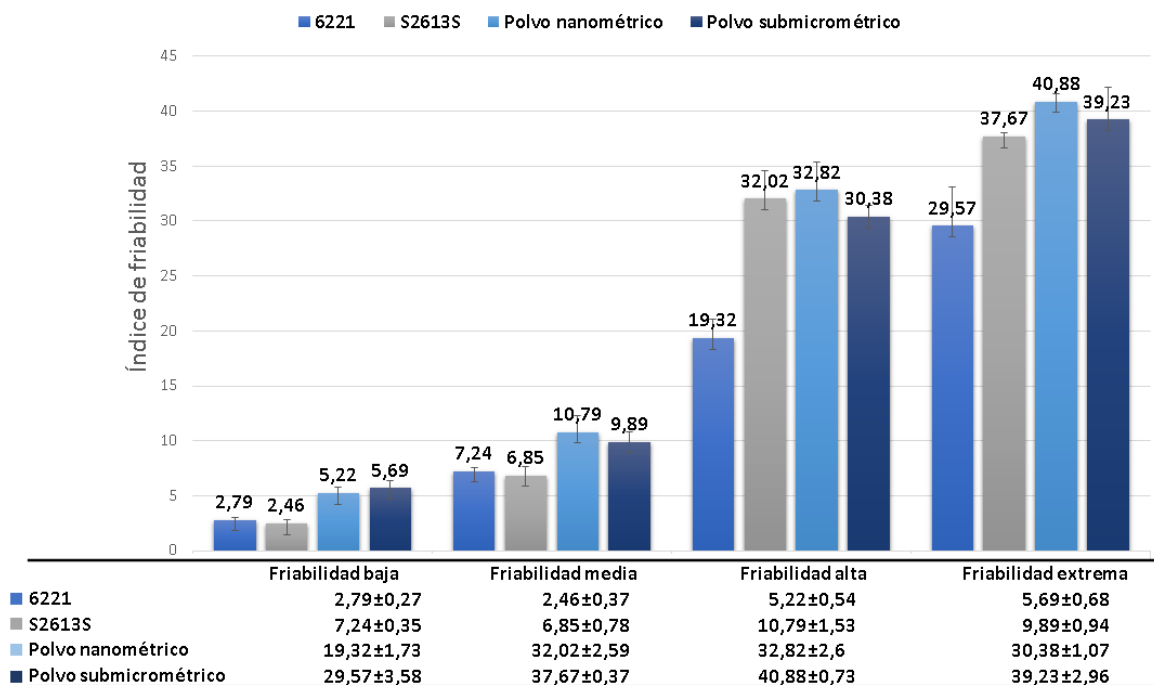


Figura 34. Resultados de las pruebas de friabilidad realizadas a los aglomerados comerciales y aglomerados en el peletizador de tambor rotatorio.

6.5 Caracterización estructural de los recubrimientos elaborados

El análisis de la sección transversal de los recubrimientos permitió establecer que tanto los elaborados a partir de polvos submicrométricos peletizados en tambor rotatorio, como aquellos depositados con los polvos nanométricos peletizados, poseen un buen anclaje al sustrato y su

estructura está conformada principalmente por lamelles, algunas de ellas completamente fundidas y otras parcialmente fundidas, lo que le confiere un carácter bimodal; además, de poros y grietas, lo cual es característico de los recubrimientos cerámicos elaborados mediante proyección térmica, como se muestra en la Figura 35 a) y en la Figura 35 b). Aunque la estructura de estos recubrimientos es similar al elaborado con el polvo comercial Oerlikon Metco 6221, este último tiene una menor cantidad de lamelles parcialmente fundidas, las cuales confieren el carácter bimodal a este tipo de recubrimientos. El espesor del recubrimiento elaborado a partir de los polvos submicrométricos y nanométricos peletizados en laboratorio es de $188,8 \pm 13,9 \mu\text{m}$, y $187,6 \pm 11,8 \mu\text{m}$ respectivamente, mientras que el del recubrimiento elaborado con el polvo comercial Oerlikon Metco 6221, es de $240,5 \pm 18,8 \mu\text{m}$, ver Figura 35 c). El menor espesor alcanzado en los recubrimientos elaborados tanto con los gránulos submicrométricos como nanométricos peletizados en laboratorio, respecto al elaborado con los polvos comerciales Oerlikon Metco 622, es atribuible al menor flujo de polvos proyectados, y a que parte de la masa de estos aglomerados corresponde al aglomerante, el cual se evapora durante su paso por el jet de plasma en el proceso de elaboración de los recubrimientos.

La rotación del homogenizador en el sistema de alimentación de polvos, requerida para alcanzar un flujo de 18,8 gramos por minuto del polvo comercial Oerlikon Metco 6221 fue de 27%, mientras que, para este mismo porcentaje de rotación, con los peletizados en laboratorio a partir de polvos submicrométricos el flujo alcanzado fue de 16,5 gramos por minuto

.Por su parte, para mantener el flujo de los aglomerados cercano a 16,5 gramos por minuto con el polvo nanométrico peletizado en laboratorio, se requirió de un 45% de rotación en el homogenizador (ver Tabla 3), lo cual indica que aquellos gránulos obtenidos a partir de polvos nanométricos poseen una menor fluidez que los granulados con polvos submicrométricos y estos a su vez tienen una menor fluidez que la de los polvos comerciales Oerlikon Metco 6221. No obstante, realizando un ajuste al porcentaje de rotación del homogenizador, ambos polvos pueden ser utilizados para elaborar recubrimientos con características estructurales y físicas similares a las de los polvos comerciales Oerlikon Metco 6221 que son aglomerados mediante secado por aspersion y además sinterizados.

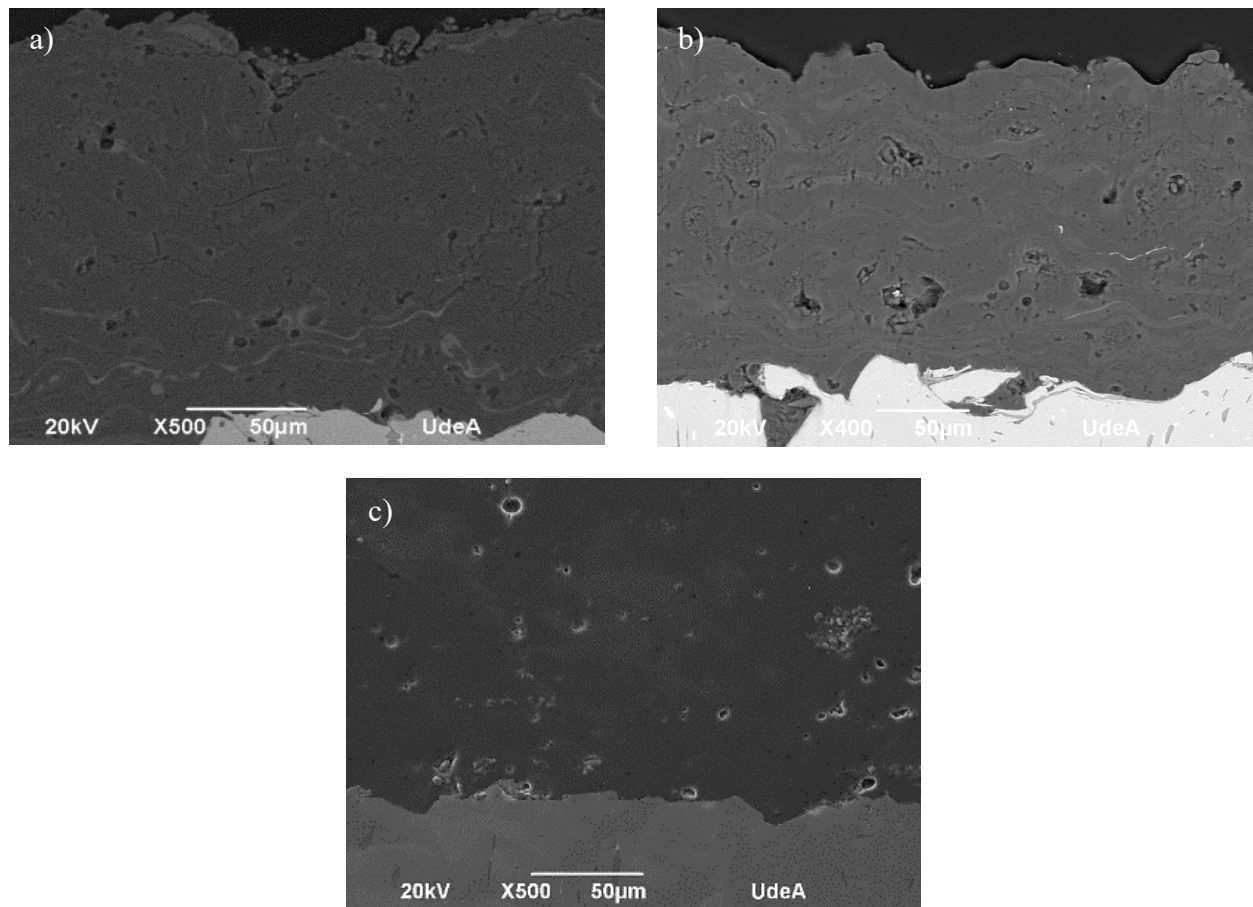


Figura 35. Sección transversal del recubrimiento AT-13 elaborados con los aglomerados: a) polvos submicrométricos peletizados en tambor rotatorio, b) polvos nanométricos peletizados en tambor rotatorio, c) polvos comerciales Oerlikon Metco 6221.

7. Conclusiones

Se establecieron las condiciones adecuadas para obtener aglomerados de tamaño micrométrico a partir de polvos nanométricos y submicrométricos de alúmina-titania (AT-13) mediante peletización en tambor rotatorio. Se encontró que el uso de una solución de PVA comercial al 2,3% en peso como aglomerante, junto con parámetros específicos de velocidad de rotación (75 RPM), tiempo de residencia (60 segundos) y flujo de aglomerante (1,98 mL/min), permitieron obtener aglomerados con la distribución de tamaño deseada para su aplicación en proyección térmica.

Los resultados de relación de Hausner, demostraron que los polvos aglomerados AT-13 obtenidos mediante peletización en tambor rotatorio a partir de polvos submicrométricos, presentan una fluidez similar a la de los polvos comerciales utilizados como referencia en este estudio (Inframat S2613S y Oerlikon Metco 6221, los cuales son elaborados mediante secado por aspersión y en el caso del OM 6221, además fue sinterizado después de la aglomeración) y que son ampliamente utilizados para la fabricación de recubrimientos mediante proyección térmica. Así mismo, se pudo evidenciar que los gránulos peletizados en tambor rotatorio a partir de polvos nanométricos tienen una fluidez ligeramente inferior a la de los polvos comerciales Inframat S2613S y Oerlikon Metco 6221, lo que indica que, desde el punto de vista de la fluidez, los aglomerados de partículas nanométricas, también son utilizables como materia prima en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica.

Por su parte, los resultados del análisis de la friabilidad permitieron establecer que:

- Los aglomerados de partículas nanométricas obtenidos por peletización en tambor rotatorio poseen una menor resistencia a la abrasión y al impacto, que los otros tres polvos estudiados, a pesar de tener una alta área superficial, lo que puede ser debido a que el aglomerante no alcanza a humectar correctamente la totalidad o la mayoría de la superficie de las partículas y por lo tanto, la cohesión lograda entre ellas no fue suficiente para soportar las exigencias de las pruebas llevadas a cabo bajo los cuatro niveles de agresividad.

- Los aglomerados de partículas submicrométricas peletizados en tambor rotatorio poseen una resistencia mecánica comparable a la de los gránulos Inframat S2613S, especialmente en los niveles de agresividad más severos, siendo los peletizados más resistentes al impacto y los Inframat S2613S más resistentes al desgaste abrasivo. Dado que en condiciones de severidad baja y media el componente abrasivo puede ser predominante en las condiciones de ensayo y que los peletizados en tambor con partículas submicrométricas son más susceptibles a este tipo de daño, en estas condiciones de ensayo los peletizados de partículas submicrométricas presentaron un mayor nivel de desintegración y por ende mayores índices de friabilidad. Sin embargo, en condiciones de mayor agresividad del ensayo, en las que predomina el impacto, el desempeño de los peletizados fue similar al del polvo Inframat S2613S. El buen empaquetamiento que se puede lograr durante la peletización en tambor rotatorio, entre las partículas de alúmina TCH-63 cuyo tamaño varía entre 0,8- 2,0 μm y las de titania Kronos, con un tamaño entre 0,22 μm y 0,38 μm puede ser un factor clave para el buen desempeño mecánico de estos aglomerados.
- Aunque en términos de la resistencia mecánica y fluidez los aglomerados de partículas submicrométricas obtenidos a partir de peletización en tambor rotatorio presentan características adecuadas para su uso en la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, la sinterización puede mejorar aún más su resistencia mecánica, especialmente en condiciones en las que predomina la abrasión.
- Los aglomerados Oerlikon Metco 6221 fueron los más resistentes mecánicamente entre los polvos estudiados, sin embargo, cuando el ensayo de friabilidad es altamente agresivo, pueden experimentar desintegración por impacto. La buena resistencia mecánica de estos aglomerados puede ser atribuida a la unión de las partículas que los conforman y que se produce gracias al tratamiento térmico de sinterización que poseen.

Por otra parte, los resultados de la elaboración de los recubrimientos a partir de polvos peletizados en laboratorio, tanto submicrométricos como nanométricos, hacen evidente su menor fluidez, no obstante, un ajuste en los parámetros del equipo de alimentación hace posible el uso de estos aglomerados sin necesidad de un proceso de sinterización.

Lo anterior, demuestra la viabilidad de la peletización en tambor rotatorio sin sinterización, como una alternativa ambientalmente más sostenible que el secado por aspersión, convencionalmente utilizado para la aglomeración de partículas nanométricas y/o submicrométricas empleadas para la elaboración de recubrimientos mediante proyección térmica, gracias a que se reduce el consumo de agua y de energía en el proceso de aglomeración.

8. Recomendaciones

Explorar el uso de aglutinantes alternativos, como polímeros naturales o sintéticos, para mejorar la resistencia mecánica y la fluidez de los aglomerados. Analizar cómo la elección del aglutinante afecta la microestructura y la porosidad de los gránulos, así como su comportamiento durante la sinterización y la proyección térmica. Estudios recientes han demostrado que la adición de nanocelulosa a aglutinantes poliméricos puede mejorar significativamente la resistencia mecánica de los aglomerados [71]

Investigar el efecto de la temperatura, el tiempo de residencia y la atmósfera de sinterización en las propiedades de los aglomerados obtenidos por peletización. Desarrollar un proceso de sinterización superficial con un gradiente de temperatura controlado desde la periferia al centro, para mejorar la resistencia mecánica sin afectar significativamente el tamaño nanométrico y submicrométrico de las partículas. La sinterización instantánea (flash), una técnica que utiliza altas tasas de calentamiento y enfriamiento, ha demostrado ser prometedora para lograr este objetivo en otros materiales [72], [73].

Realizar experimentos con polvos de alúmina y titanía de diferentes tamaños de partícula para determinar cómo este factor afecta la resistencia mecánica, la fluidez y el comportamiento de los aglomerados durante la sinterización y la proyección térmica. Analizar la relación entre el tamaño de partícula inicial y la microestructura de los recubrimientos obtenidos. Investigaciones recientes sugieren que la combinación de partículas de diferentes tamaños puede mejorar la densificación y las propiedades mecánicas de los recubrimientos [74].

Analizar la viabilidad económica y ambiental de la peletización en tambor rotatorio. Realizar un análisis detallado de los costos y el impacto ambiental de la peletización en tambor rotatorio en comparación con el secado por aspersion, considerando el consumo de agua, energía y otros recursos. Evaluar la factibilidad de implementar la peletización en tambor rotatorio a escala industrial como una alternativa más sostenible y económica para la producción de polvos para proyección térmica. Considerar el uso de modelos de ciclo de vida para evaluar el impacto ambiental de ambas técnicas a lo largo de todo el ciclo de vida del producto [75]

8 Referencias

- [1] Y. An, S. Li, G. Hou, X. Zhao, H. Zhou, y J. Chen, «Mechanical and tribological properties of nano/micro composite alumina coatings fabricated by atmospheric plasma spraying», *Ceram. Int.*, vol. 43, n.º 6, pp. 5319-5328, abr. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.01.072.
- [2] Z. Y. Pan, Y. Wang, X. W. Li, C. H. Wang, y Z. W. Zou, «Effect of Submicron and Nano SiC Particles on Erosion Wear and Scratch Behavior of Plasma-Sprayed Al₂O₃/8YSZ Coatings», *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 21, n.º 5, pp. 995-1010, sep. 2012, doi: 10.1007/s11666-012-9800-z.
- [3] H. Zhang y J. F. Banfield, «Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂», *Chem. Rev.*, vol. 114, n.º 19, pp. 9613-9644, oct. 2014, doi: 10.1021/CR500072J.
- [4] L. Peltonen, H. Valo, R. Kolakovic, T. Laaksonen, y J. Hirvonen, «Electrospraying, spray drying and related techniques for production and formulation of drug nanoparticles», *Expert Opin. Drug Deliv.*, vol. 7, n.º 6, pp. 705-719, jun. 2010, doi: 10.1517/17425241003716802.
- [5] D. H. Huntington, «The Influence of the Spray Drying Process on Product Properties», *Dry. Technol.*, vol. 22, n.º 6, pp. 1261-1287, jun. 2004, doi: 10.1081/DRT-120038730.
- [6] Y. X. Ou *et al.*, «Recent advances and strategies for high-performance coatings», *Prog. Mater. Sci.*, vol. 136, p. 101125, jul. 2023, doi: 10.1016/j.pmatsci.2023.101125.
- [7] C. Prakash, S. Singh, G. Krolczyk, y B. S. Pabla, Eds., *Advances in Materials Science and Engineering: Select Proceedings of ICFMMP 2019*. en *Lecture Notes in Mechanical Engineering*. Singapore: Springer, 2020. doi: 10.1007/978-981-15-4059-2.
- [8] J. A. Arias *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, n.º 16, pp. 20936-20944, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.07.083.
- [9] H. Aghajani, Z. Valefi, y P. Zamani, «Composición de fases, microestructura, propiedades mecánicas y comportamiento frente al desgaste de recubrimientos nanoestructurados de Al₂O₃ y Al₂O₃-Y₂O₃ depositados mediante pulverización de plasma.», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 585, p. 152754, may 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2022.152754.
- [10] Y. Zhao, M. Lu, Z. Fan, Y. Yin, W. Lin, y H. Huang, «Ingeniería de superficies con láser de Ti-6Al-4V con polvo compuesto de TiO₂/Al₂O₃ para mejorar la resistencia al desgaste», *Smart Mater. Manuf.*, vol. 1, p. 100015, ene. 2023, doi: 10.1016/j.smmf.2023.100015.

- [11] G. Prashar y H. Vasudev, «Structure-property correlation and high-temperature erosion performance of Inconel625-Al₂O₃ plasma-sprayed bimodal composite coatings», *Surf. Coat. Technol.*, vol. 439, p. 128450, jun. 2022, doi: 10.1016/j.surfcoat.2022.128450.
- [12] V. Somani, «Alumina-aluminum Titanate-titania Nanocomposite: Synthesis, Sintering Studies, Assessment Of Bioactivity And Its Mechanical And Electrical Properties», *Electron. Theses Diss.*, ene. 2006, [En línea]. Disponible en: <https://stars.library.ucf.edu/etd/1116>
- [13] J. A. Arias Gómez, F. Vargas Galvis, y M. E. López Gómez, «Aglomeración de partículas nanométricas de ZrO₂ mediante peletización en tambor para uso en proyección térmica por llama oxi-acetilénica», 2014.
- [14] European Directorate for the Quality of Medicines, «Uniformity of mass of single dose preparations», en *European pharmacopoeia*, EDQM Strasbourg, 2006.
- [15] P. Di Martino, L. Malaj, R. Censi, y S. Martelli, «Physico-Chemical and Technological Properties of Sodium Naproxen Granules Prepared in a High-Shear Mixer-Granulator», *J. Pharm. Sci.*, vol. 97, n.º 12, pp. 5263-5273, dic. 2008, doi: 10.1002/jps.21400.
- [16] L. Z. HUI, «Application of microwaves in pharmaceutical processes», UNIVERSITY OF SINGAPORE, 2009.
- [17] S. Jeevanandham, D. Dhachinamoorthi, K. C. Sekhar, M. Muthukumaran, N. Sriram, y J. Joysaruby, «Formulation and evaluation of naproxen sodium orodispersible tablets â€“A sublimation technique», 2010.
- [18] F. M. Hurtado Hurtado, «Desarrollo de recubrimientos nanoestructurados de Al₂O₃ y Al₂O₃-TiO₂ depositados mediante proyección térmica oxiacetilénica, como una posible alternativa para la sustitución del cromoduro», 2019, Accedido: 19 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://bibliotecadigital.udea.edu.co/handle/10495/14025>
- [19] E. R. Passos y J. A. Rodrigues, «The influence of titanium and iron oxides on the coloring and friability of the blue fired aluminum oxide as an abrasive material», *Ceramica*, vol. 62, n.º 361, pp. 38-44, 2016, doi: 10.1590/0366-69132016623611960.
- [20] G. Paglia, «Determination of the structure of γ -alumina using empirical and first principle calculations combined with supporting experiments», Thesis, Curtin University, 2004. Accedido: 3 de diciembre de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://espace.curtin.edu.au/handle/20.500.11937/2341>

- [21] Z. Gómez, «Trabajo de investigación “Determinación de la estabilidad de las fases cristalinas de la alúmina (Al₂O₃)», *Univ. Ind. Santander*, 2006.
- [22] W. D. Kingery, H. K. Bowen, y D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons, 1976.
- [23] I. Levin y D. Brandon, «Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n.º 8, pp. 1995-2012, 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x.
- [24] M. Barsoum, *Fundamentals of Ceramics*. CRC Press, 2019.
- [25] C. Misra, *Industrial Alumina Chemicals*. American Chemical Society, 1986.
- [26] «Alúmina (óxido de aluminio, Al₂O₃) :: MakeItFrom.com». Accedido: 4 de diciembre de 2022. [En línea]. Disponible en: <https://www.makeitfrom.com/material-properties/Alumina-Aluminum-Oxide-Al2O3>
- [27] H. Zhang y J. F. Banfield, «Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂», *Chem. Rev.*, vol. 114, n.º 19, pp. 9613-9644, oct. 2014, doi: 10.1021/cr500072j.
- [28] U. Diebold, «The surface science of titanium dioxide», *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, n.º 5, pp. 53-229, ene. 2003, doi: 10.1016/S0167-5729(02)00100-0.
- [29] X. Chen y S. S. Mao, «Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications», *Chem. Rev.*, vol. 107, n.º 7, pp. 2891-2959, 2007.
- [30] A. Rico, P. Poza, y J. Rodríguez, «High temperature tribological behavior of nanostructured and conventional plasma sprayed alumina-titania coatings», *Vacuum*, vol. 88, pp. 149-154, feb. 2013, doi: 10.1016/j.vacuum.2012.01.008.
- [31] C. E. Capes, *Particle Size Enlargement*. Elsevier, 2013.
- [32] A. B. D. Nandiyanto y K. Okuyama, «Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges», *Adv. Powder Technol.*, vol. 22, n.º 1, pp. 1-19, ene. 2011, doi: 10.1016/j.appt.2010.09.011.
- [33] M. J. Rhodes y J. Seville, *Introduction to Particle Technology*. John Wiley & Sons, 2024.
- [34] S. M. Iveson, J. D. Litster, K. Hapgood, y B. J. Ennis, «Nucleation, growth and breakage phenomena in agitated wet granulation processes: a review», *Powder Technol.*, vol. 117, n.º 1, pp. 3-39, jun. 2001, doi: 10.1016/S0032-5910(01)00313-8.

- [35] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, y M. I. Boulos, *Thermal spray fundamentals: from powder to part*. Springer Science & Business Media, 2014.
- [36] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, y M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*. Springer Science & Business Media, 2014.
- [37] A. B. Spierings, M. Voegtlin, T. Bauer, y K. Wegener, «Powder flowability characterisation methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing», *Prog. Addit. Manuf.*, vol. 1, n.º 1, pp. 9-20, jun. 2016, doi: 10.1007/s40964-015-0001-4.
- [38] H. H. Hausner, «FRICTION CONDITIONS IN A MASS OF METAL POWDER.», *Int J Powder Met 3 No 4 7-13Oct 1967*, ene. 1967, Accedido: 4 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.osti.gov/biblio/4566075>
- [39] R. L. Carr, «Evaluating flow properties of solids», 1965.
- [40] S. M. A. Azar y A. A. Mousa, «8 - Mechanical and physical methods for the metal oxide powders production», en *Metal Oxide Powder Technologies*, Y. Al-Douri, Ed., en *Metal Oxides*, Elsevier, 2020, pp. 169-187. doi: 10.1016/B978-0-12-817505-7.00008-7.
- [41] W. Gao, F. Chen, X. Wang, y Q. Meng, «Recent advances in processing food powders by using superfine grinding techniques: A review», *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 19, n.º 4, pp. 2222-2255, 2020, doi: 10.1111/1541-4337.12580.
- [42] B. Finnigan *et al.*, «Segmented Polyurethane Nanocomposites: Impact of Controlled Particle Size Nanofillers on the Morphological Response to Uniaxial Deformation», *Macromolecules*, vol. 38, oct. 2008, doi: 10.1021/ma0508911.
- [43] J. Vercruyssen *et al.*, «Stability and repeatability of a continuous twin screw granulation and drying system», *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 85, n.º 3, Part B, pp. 1031-1038, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ejpb.2013.05.002.
- [44] J. A. Seitz y G. M. Flessland, «Evaluation of the Physical Properties of Compressed Tablets I: Tablet Hardness and Friability», *J. Pharm. Sci.*, vol. 54, n.º 9, pp. 1353-1357, sep. 1965, doi: 10.1002/jps.2600540926.
- [45] M. Al-Ali y R. Parthasarathy, «Influence of microwave drying and conventional drying methods on the mechanical properties of naproxen sodium drug tablets», *Particuology*, vol. 53, pp. 30-40, dic. 2020, doi: 10.1016/j.partic.2020.01.006.
- [46] J. Vertomnen y R. Kinget, «The Influence of Five Selected Processing and Formulation Variables on the Particle Size, Particle Size Distribution, and Friability of Pellets Produced in a

Rotary Processor», *Drug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 23, n.º 1, pp. 39-46, ene. 1997, doi: 10.3109/03639049709148480.

[47] N. Metta *et al.*, «Model development and prediction of particle size distribution, density and friability of a comilling operation in a continuous pharmaceutical manufacturing process», *Int. J. Pharm.*, vol. 549, n.º 1, pp. 271-282, oct. 2018, doi: 10.1016/j.ijpharm.2018.07.056.

[48] M. Šantl, I. Ilić, F. Vrečer, y S. Baumgartner, «A compressibility and compactibility study of real tableting mixtures: The impact of wet and dry granulation versus a direct tableting mixture», *Int. J. Pharm.*, vol. 414, n.º 1, pp. 131-139, jul. 2011, doi: 10.1016/j.ijpharm.2011.05.025.

[49] W. Du, X. Ren, Z. Pei, y C. Ma, «Ceramic Binder Jetting Additive Manufacturing: A Literature Review on Density», *J. Manuf. Sci. Eng.*, vol. 142, n.º 040801, feb. 2020, doi: 10.1115/1.4046248.

[50] «Inframat Advanced Materials». Accedido: 1 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <http://www.inframat.com/products/S2613S.htm>

[51] «Order Metco 6221 Thermal Spray Powder Online at myMetco». Accedido: 1 de mayo de 2023. [En línea]. Disponible en: <https://mymetco.oerlikon.com/en-us/product/metco6221>

[52] *HighScore Plus | Software de análisis XRD | Malvern Panalytical*. Accedido: 22 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore-with-plus-option>

[53] I. A. Lira-Hernández, F. R. Barrientos-Hernández, M. Pérez-Labra, A. M. García-Mercado, y J. A. Romero-Serrano, «Comments about Rietveld Analysis and Tolerance Factor: Y Doped BaTiO₃», oct. 2016, doi: 10.20944/PREPRINTS201610.0126.V1.

[54] ASTM D1200-10, «Standard test method for viscosity by Ford viscosity cup», ASTM West Conshohocken, Pennsylvania, 2014.

[55] E29 Committee, *Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves*. doi: 10.1520/E0011-15.

[56] H. Y. Saw, C. E. Davies, A. H. J. Paterson, y J. R. Jones, «Correlation between Powder Flow Properties Measured by Shear Testing and Hausner Ratio», *Procedia Eng.*, vol. 102, pp. 218-225, ene. 2015, doi: 10.1016/j.proeng.2015.01.132.

- [57] A. Saker, M.-G. Cares-Pacheco, P. Marchal, y V. Falk, «Powders flowability assessment in granular compaction: What about the consistency of Hausner ratio?», *Powder Technol.*, vol. 354, pp. 52-63, 2019.
- [58] «An investigation into the flowability of fine powders used in pharmaceutical industries - ScienceDirect». Accedido: 4 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www-sciencedirect-com.udea.lookproxy.com/science/article/pii/S0032591018304443>
- [59] A. Hassanpour, C. Hare, y M. Pasha, *Powder Flow: Theory, Characterisation and Application*. Royal Society of Chemistry, 2019.
- [60] «Powder morphology in thermal spraying - Nouri - 2019 - Journal of Advanced Manufacturing and Processing - Wiley Online Library». Accedido: 4 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/amp2.10020>
- [61] Md. Al-Amin, H. T. Mumu, S. Sarker, Md. Z. Alam, y M. A. Gafur, «Effects of sintering temperature and zirconia content on the mechanical and microstructural properties of MgO, TiO₂ and CeO₂ doped alumina–zirconia (ZTA) ceramic», *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 60, n.º 1, pp. 141-154, ene. 2023, doi: 10.1007/s43207-022-00194-0.
- [62] I. M. González García, «Síntesis de materiales compuestos a partir de escorias de acería», master thesis, 2013. Accedido: 1 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/18251>
- [63] R. Jasso-Terán, D. Hernández, J. Sánchez, P. Reyes, y L. De León Prado, «Nanopartículas magnéticas de zinc y calcio para aplicaciones en hipertermia magnética», *Rev. Fac. Ing.*, vol. 25, may 2016, doi: 10.19053/01211129.4632.
- [64] «(2) Eutectoid decomposition of aluminum titanate (Al₂TiO₅) ceramics under Spark Plasma (SPS) and Conventional (CRH) thermal treatments | Request PDF». Accedido: 6 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/274030080_Eutectoid_decomposition_of_aluminum_titanate_Al2TiO5_ceramics_under_Spark_Plasma_SPS_and_Conventional_CRH_thermal_treatments
- [65] F. Vargas, «Elaboration de couches céramiques épaisses à structures micrométriques et nanométriques par projections thermiques pour des applications tribologiques», These de doctorat, Limoges, 2010. Accedido: 6 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://theses.fr/2010LIMO4060>

- [66] J. R. Davis, «Process control equipment», en *Handbook of thermal spray technology*, ASM international, 2004, pp. 85-98.
- [67] A. Lynam, A. R. Romero, F. Xu, R. Wellman, y T. Hussain, «Thermal spraying of ultra-high temperature ceramics: a review on processing routes and performance», *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 31, n.º 4, pp. 745-779, 2022.
- [68] T. E. Fischer, Z. Zhu, H. Kim, y D. S. Shin, «Genesis and role of wear debris in sliding wear of ceramics», *Wear*, vol. 245, n.º 1, pp. 53-60, oct. 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00465-8.
- [69] I. D. F. Correa, «Étude tribologique à hautes températures de matériaux céramiques structurés à différentes échelles», phdthesis, Université de Limoges ; Universidad de Antioquia (Medellin), 2019. Accedido: 22 de junio de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://theses.hal.science/tel-02648104>
- [70] E. G. Kelly y D. J. Spottiswood, *Introduction to Mineral Processing*. Wiley, 1982.
- [71] K. L. Pickering, M. G. A. Efendy, y T. M. Le, «A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance», *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, vol. 83, pp. 98-112, abr. 2016, doi: 10.1016/j.compositesa.2015.08.038.
- [72] E. Gil-González, L. A. Pérez-Maqueda, P. E. Sánchez-Jiménez, y A. Perejón, «Flash Sintering Research Perspective: A Bibliometric Analysis», *Materials*, vol. 15, n.º 2, p. 416, ene. 2022, doi: 10.3390/ma15020416.
- [73] M. Biesuz, S. Grasso, y V. M. Sglavo, «What's new in ceramics sintering? A short report on the latest trends and future prospects», *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 24, n.º 5, p. 100868, oct. 2020, doi: 10.1016/j.cossms.2020.100868.
- [74] M. Krinitcyn, N. Svarovskaya, y M. Lerner, «Influence of Additives on Sinterability, Mechanical Properties and Oxidation Resistance of Wc-(Fe-Ni-Co) Nanopowders», 8 de julio de 2023, *Rochester, NY*: 4504295. doi: 10.2139/ssrn.4504295.
- [75] A. Bjørn *et al.*, «Review of life-cycle based methods for absolute environmental sustainability assessment and their applications», *Environ. Res. Lett.*, vol. 15, n.º 8, p. 083001, jul. 2020, doi: 10.1088/1748-9326/ab89d7.

9 Anexos

Anexo A

Método SAED para la alúmina.

Para determinar la distancia interplanar utilizando las imágenes SAED, se procede de la siguiente manera, se traza primero el círculo que contenga los brillos que es lo que nos indica cristalinidad de la siguiente manera:

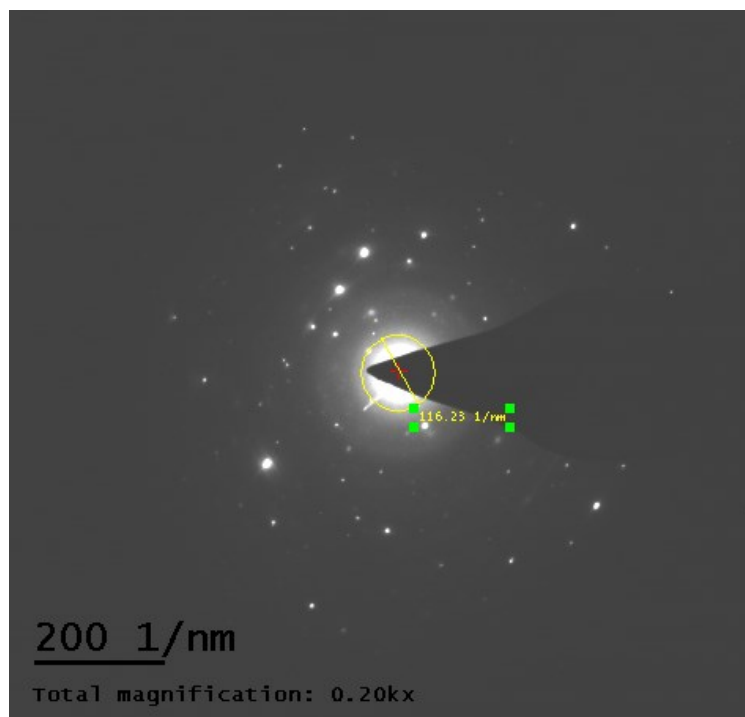
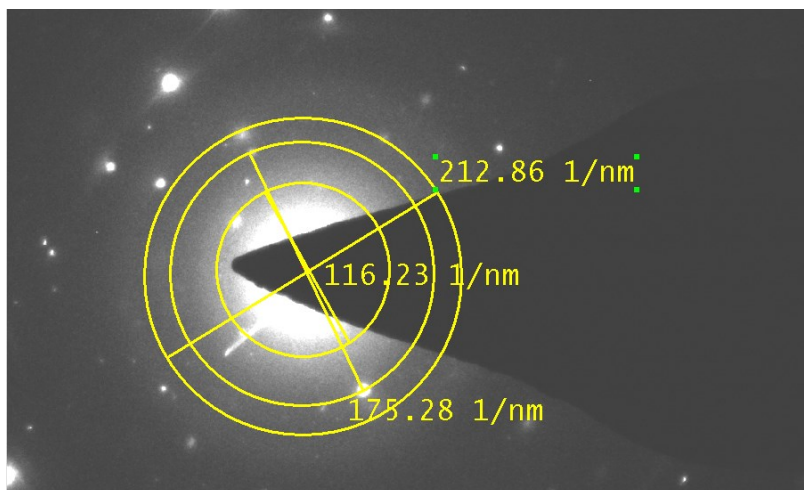


Figura 36. Cálculo del diámetro de anillos cristalinas Al_2O_3



Utilizando los diámetros calculados, se procede a determinar la constante de cámara correspondiente a la magnificación en la que se capturó la imagen SAED a 0.20 kV. Como se muestra en la Tabla 9, la constante de cámara se obtiene como 205.249 (Å/nm), y se registraron radios de 58.11, 87.64 y 106.43 1/nm.

Tabla 9. Constantes de cámara de la imagen SAED para la alúmina.

Longitud de Cámara (mm)	Ring	Reflexion hkl (Au)	d hkl Å	D (nm)	R (nm)	Constante de cámara λL (Å-nm)	Constante de cámara λL (Å-nm) promedio
150	1	111	2,355	184,081	92,0405	216,755	201,312
	2	200	2,039	219,541	109,7705	223,822	
	3	220	1,442	261,821	130,9105	188,773	
	4	311	1,230	286,011	143,0055	175,897	
200	1	111	2,355	199,511	99,7555	234,924	205,249
	2	200	2,039	217,861	108,9305	222,109	
	3	220	1,442	259,741	129,8705	187,273	
	4	311	1,230	287,301	143,6505	176,690	
300	1	111	2,355	108,351	54,1755	127,583	129,387
	2	200	2,039	127,971	63,9855	130,466	
	3	220	1,442	179,791	89,8955	129,629	
	4	311	1,230	211,171	105,5855	129,870	
490	1	111	2,355	112,271	56,1355	132,199	132,334
	2	200	2,039	131,091	65,5455	133,647	
	3	220	1,442	183,331	91,6655	132,182	
	4	311	1,230	213,511	106,7555	131,309	
680	1	111	2,355	113,261	56,6305	133,365	133,847
	2	200	2,039	131,281	65,6405	133,841	
	3	220	1,442	186,501	93,2505	134,467	
	4	311	1,230	217,421	108,7105	133,714	
970	1	111	2,355	115,511	57,7555	136,014	135,708
	2	200	2,039	132,811	66,4055	135,401	
	3	220	1,442		0		
	4	311	1,230		0		

De esta forma se procede al cálculo de la distancia interplanar con la siguiente fórmula:

$$d_{|k|} = \frac{\lambda L}{r}$$

λL : constante de cámara r : radio del anillo cristalino

Donde se obtiene

$$1. d_{|k|} = \frac{205.249}{58.11} = 3.53 \text{ \AA}$$

$$2. d_{|k|} = \frac{205.249}{87.64} = 2.34 \text{ \AA}$$

$$3. d_{|k|} = \frac{205.249}{106.43} = 1.92 \text{ \AA}$$

La técnica de SAED nos proporcionó información sobre la disposición de los planos cristalinos en una región seleccionada del material. Se obtienen patrones de difracción característicos que revelan la orientación cristalográfica y las distancias interplanares. Estos patrones se comparan con bases de datos de DRX, que contienen información sobre los patrones de difracción típicos de la alúmina. La comparación permite identificar los planos cristalinos y determinar la fase presente en la alúmina alfa como se muestra en la figura 5.

Structure: Finger, L W, Hazen, R M, *Journal of Applied Physics*, **49**, 5823 - 5826, (1978)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	-2	3,48136	25,567	63,9
2	1	0	4	2,55180	35,139	99,7
3	1	1	0	2,38050	37,760	46,7
4	0	0	6	2,16583	41,668	0,4
5	1	1	3	2,08622	43,337	99,6
6	2	0	2	1,96503	46,158	1,5
7	2	0	-4	1,74068	52,531	50,6
8	1	1	6	1,60200	57,480	100,0
9	2	1	1	1,54732	59,713	2,6
10	2	1	-2	1,51542	61,102	3,3
11	1	0	-8	1,51132	61,286	7,6
12	2	1	4	1,40510	66,489	39,5
13	3	0	0	1,37438	68,177	60,4
14	2	1	-5	1,33655	70,387	1,3
15	2	0	8	1,27590	74,275	1,5
16	1	0	10	1,23940	76,853	17,4
17	1	1	9	1,23454	77,211	9,2
18	2	1	7	1,19359	80,386	0,8
19	2	2	0	1,19025	80,658	6,7
20	3	0	-6	1,16045	83,180	0,4
21	2	2	3	1,14771	84,314	5,5
22	3	1	-1	1,13915	85,095	0,3
23	3	1	2	1,12625	86,307	4,0
24	2	1	-8	1,12456	86,468	2,9
25	2	0	-10	1,09933	88,967	8,0

Figura 37. Lista de picos DRX obtenida de Crystallography Open Database (COD) para Alúmina Alpha

Método SAED para el dióxido de titanio nanométrico

Para el cálculo de la distancia interplanar se procede con el mismo procedimiento mostrado para la alúmina.

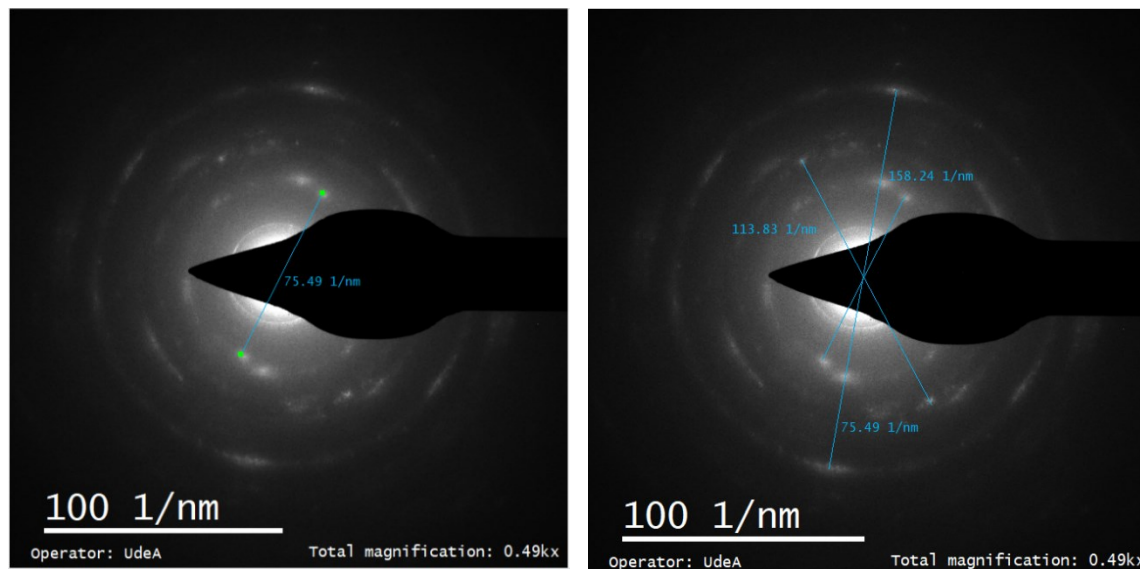


Figura 38. Cálculo del diámetro de anillos cristalinos TiO_2

Con los diámetros calculados se procede a obtener la constante de la cámara para la magnificación a la que fue capturada la imagen SAED 0.49kv. Como se observa en la Tabla 10, la constante es 132.334 ($\text{\AA}/\text{nm}$) y los radios obtenidos fueron 75.49, 113.83 y 158.24 $1/\text{nm}$.

Tabla 10. Constantes de cámara.

Tabla 10. Constantes de cámara de la imagen SAED para el óxido de titanio.

Longitud de Cámara (mm)	Ring	Reflexion hkl (Au)	d hkl Å	D (nm)	R (nm)	Constante de cámara λL (Å-nm)	Constante de cámara λL (Å-nm) promedio
150	1	111	2.355	184.081	92.0405	216.755	201.312
	2	200	2.039	219.541	109.7705	223.822	
	3	220	1.442	261.821	130.9105	188.773	
	4	311	1.230	286.011	143.0055	175.897	
200	1	111	2.355	199.511	99.7555	234.924	205.249
	2	200	2.039	217.861	108.9305	222.109	
	3	220	1.442	259.741	129.8705	187.273	
	4	311	1.230	287.301	143.6505	176.690	
300	1	111	2.355	108.351	54.1755	127.583	129.387
	2	200	2.039	127.971	63.9855	130.466	
	3	220	1.442	179.791	89.8955	129.629	
	4	311	1.230	211.171	105.5855	129.870	
490	1	111	2.355	112.271	56.1355	132.199	132.334
	2	200	2.039	131.091	65.5455	133.647	
	3	220	1.442	183.331	91.6655	132.182	
	4	311	1.230	213.511	106.7555	131.309	
680	1	111	2.355	113.261	56.6305	133.365	133.847
	2	200	2.039	131.281	65.6405	133.841	
	3	220	1.442	186.501	93.2505	134.467	
	4	311	1.230	217.421	108.7105	133.714	
970	1	111	2.355	115.511	57.7555	136.014	135.708
	2	200	2.039	132.811	66.4055	135.401	
	3	220	1.442		0		
	4	311	1.230		0		

De esta forma se procede al cálculo de la distancia interplanar con la misma fórmula utilizada en la alúmina

$$d_{|k|} = \frac{\lambda L}{r}$$

λL : constante de cámara r : radio del anillo cristalino

Donde se obtiene

1. $d_{|k|} = \frac{132.334}{75.49/2} = 3.50 \text{ \AA}$
2. $d_{|k|} = \frac{132.334}{113.83/2} = 2.325 \text{ \AA}$
3. $d_{|k|} = \frac{132.334}{158.24/2} = 1.67 \text{ \AA}$

Resultados

Finalmente se hace una revisión con bases de datos de los DRX de las tarjetas ICSD 98-003-6408, ICSD 98-007-6173 y ICSD 98-008-5492, que corresponden al dióxido de titanio (TiO₂) en las fases brookita, anatasa y rutilo respectivamente, de allí se encuentra que las distancias encontradas tienen mayor semejanza con la lista de picos de la Anatasa, ver Figura 8.

Peak list						
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	1	3,50983	25,356	100,0
2	0	1	3	2,42678	37,013	5,4
3	0	0	4	2,37525	37,847	17,9
4	1	1	2	2,32805	38,644	7,8
5	0	2	0	1,88850	48,145	27,3
6	0	2	2	1,75491	52,072	0,0
7	0	1	5	1,69748	53,974	17,8
8	1	2	1	1,66305	55,186	17,5
9	1	2	3	1,49039	62,242	2,6
10	0	2	4	1,47822	62,812	12,2
11	1	1	6	1,36208	68,878	6,9
12	2	2	0	1,33537	70,458	6,5
13	0	1	7	1,27732	74,179	0,6
14	1	2	5	1,26245	75,203	10,2
15	0	3	1	1,24809	76,221	2,7
16	0	2	6	1,21339	78,815	0,0
17	0	0	8	1,18763	80,873	0,4
18	0	3	3	1,16994	82,357	0,6
19	2	2	4	1,16402	82,868	4,7
20	1	3	2	1,15834	83,365	2,0

Figura 39. Lista de picos DRX Anatasa

Con ayuda de la página Project Materials se generó un difractograma del TiO₂ en la fase Anatasa donde se logra observa los picos 2Theta (25.35, 38.64 y 55.18) .