



## AGLOMERACIÓN Y SINTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE 3-YSZ PARA SU USO COMO MATERIA PRIMA DE RECUBRIMIENTOS POR PROYECCIÓN TÉRMICA

R. Muñoz<sup>1,2,\*</sup>, S. Marín<sup>1,2</sup>, N. Puentes<sup>3</sup>, E. Silva<sup>1,2</sup>, J. Arias<sup>1,2</sup>, F. Vargas<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Grupo de Investigaciones en Materiales y Recubrimientos Cerámicos (GIMACYR)

<sup>2</sup> Grupo de Investigaciones Pirometalúrgicas y de Materiales (GIPIMME) - Universidad de Antioquia. Medellín-Colombia

\* e-mail: [estefania.silva@udea.edu.co](mailto:estefania.silva@udea.edu.co)

PALABRAS CLAVE	RESUMEN
Peletización de nanopartículas, soluciones ligantes, aglomerados, sinterización	El presente trabajo muestra el proceso de aglomeración de nanopartículas de circonita estabilizada con itria 3% molar (3-YSZ) para su uso potencial como materia prima en la elaboración de recubrimientos por proyección térmica, empleando tres aglutinantes acuosos: i) PVA 2,3 % en peso (alcohol polivinílico de tipo comercial), ii) PVA 3 % en peso (grado reactivo, 99+% hidrolizado) y iii) Maltodextrina 37 % en peso (grado farmacéutico). La aglomeración se realizó mediante el proceso de peletización en tambor rotatorio y su posterior sinterización se llevó a cabo mediante la técnica de atomización en llama oxiacetilénica. Las soluciones acuosas fueron preparadas teniendo en cuenta que su viscosidad debe ser 20 cSt. La mojabilidad para cada ligante se determinó a partir del ángulo de contacto entre cada uno de los aglomerantes acuosos y una pastilla de 10 mm de diámetro y 6 mm de espesor fabricada a partir de nanopartículas compactadas. El rendimiento del proceso de aglomeración se estableció a partir del porcentaje de gránulos con tamaño de partícula entre 5 y 106 µm, respecto a las nanopartículas alimentadas al aglomerador. Los resultados indican que el rendimiento obtenido con el PVA grado comercial fue mayor (96,6 %) que el de la aglomeración llevada a cabo con Maltodextrina y con PVA grado reactivo, 92,5 % y 91,0 % respectivamente. Los aglomerados obtenidos a partir de PVA grado comercial con un tamaño menor a 25 µm fueron sinterizados tanto con una llama neutra, como con una oxidante. Los resultados indican que con la llama oxidante se alcanza tanto la sinterización, como la fusión superficial de los gránulos, mientras que con la llama neutra solo se logra la sinterización superficial de los aglomerados.

## PELLETISATION AND SINTERING OF 3-YSZ NANOPARTICLES TO THEIR USE AS FEEDSTOCK IN THERMAL SPRAYING COATINGS

### KEYWORDS

Nanoparticles pelletisation, binders for agglomeration, agglomerate sintering.

### ABSTRACT

The present work shows the results of agglomeration process of 3 mol % yttria-stabilized zirconia (3-YSZ) nanoparticles for their potential use as feedstock in thermal spraying coatings, using three aqueous binders: i) PVA 2.3 wt% (commercial type polyvinyl alcohol), ii) PVA 3% wt% (reagent grade, 99+% hydrolyzed) and iii) Maltodextrin 37 wt% (pharmaceutical grade). The pelletisation of nanoparticles was performed by the rotary drum process. Subsequently the sintering of agglomerated nanoparticles was carried out by oxyacetylene flame atomization. The aqueous solutions were prepared considering a viscosity of 20 cSt. The wettability for each binder was determined from the contact angle between each of the aqueous binders and a pellet 10 mm in diameter and 6 mm thickness made from compacted nanoparticles. The yield of the agglomeration process was established from the percentage of granules with a particle size between 5 and 106  $\mu\text{m}$ , regarding to the nanoparticles fed to the pelletizer. Results indicate that the maximal yield (96.6 %) was obtained for the granulation carried out using as binder the commercial PVA, while the yield for the agglomeration performed with Maltodextrin and analytical PVA as binders were 92.5 % and 91.0 % respectively. Considering the agglomeration results, granules obtained from commercial PVA with a size less than 25 $\mu\text{m}$  were sintered using both neutral and oxidizing flame. The results indicate that with the oxidizing flame both sintering and melting on the surface of granules were reached, while with the neutral flame only sintering of the nanoparticles on the surface of agglomerates is achieved.

## 1. INTRODUCCIÓN

En las dos últimas décadas, se ha demostrado que cuando las nanopartículas cerámicas aglomeradas se proyectan térmicamente para fabricar recubrimientos, suelen obtenerse estructuras bimodales [1]. Las nanopartículas retenidas en la estructura bimodal de los recubrimientos mejoran sustancialmente su adherencia, tenacidad a la fractura, resistencia al desgaste y al choque térmico [2-4]. Sin embargo, el uso de polvos nanométricos está sujeto a problemas de flujo, asociados a las fuerzas electrostáticas en partículas con una elevada área superficial. Las excesivas fuerzas electrostáticas que actúan sobre las nanopartículas las hacen altamente cohesivas y pueden provocar la obstrucción de los

conductos que las transportan, promoviendo flujos irregulares en los sistemas de alimentación para la proyección térmica [5,6], reduciendo el valor añadido que representa el uso de polvos nanométricos. Por este motivo, las nanopartículas se pulverizan como suspensiones líquidas o como gránulos micrométricos de nanopartículas aglomeradas. Los gránulos micrométricos pueden proyectarse utilizando alimentadores convencionales de materia prima en polvo [7].

El proceso de secado por aspersion se utiliza convencionalmente tanto a nivel industrial como de investigación para la aglomeración de partículas nanométricas para su uso en la elaboración de recubrimientos mediante



proyección térmica [8]. Aunque esta es una técnica versátil, puede presentar algunos inconvenientes en cuanto al elevado consumo de energía y líquidos, asociados a la necesidad de eliminar la fase dispersante que contiene las partículas nanométricas. Los gránulos obtenidos suelen ser sinterizados para mejorar la cohesión entre las nanopartículas que los componen, requiriendo un proceso térmico posterior con un elevado consumo energético [9].

La tendencia mundial hacia el desarrollo sostenible requiere la implementación de una técnica que utilice menos agua y energía para aglomerar partículas nanométricas o submicrométricas obteniendo gránulos con una distribución de tamaños entre 5 y 75  $\mu\text{m}$  [6]. Una técnica alternativa que cumple con estos requerimientos es la empleada en el grupo de investigación GIMACYR de la Universidad de Antioquia, utilizando un peletizador de tambor rotatorio. En este proceso, la aglomeración ocurre por la adición de pequeñas cantidades de una solución acuosa de aglutinante y la interacción entre las partículas al desplazarse a lo largo de la pared del tambor rotatorio, promoviendo el crecimiento y consolidación de gránulos, los cuales conservan la morfología esférica, propiciada por los efectos de impacto y fricción, asociados al movimiento relativo entre partículas. En trabajos anteriores, se ha utilizado como aglutinante una solución acuosa con 2,3 % en peso de PVA de grado comercial [6]. Sin embargo, se quiso evaluar el efecto de otras soluciones ligantes como PVA 3 % grado reactivo y Maltodextrina grado farmacéutico al 37 % en peso con una viscosidad de 20 cSt, para evaluar el rendimiento en términos de granulación con tamaño entre 5 - 106  $\mu\text{m}$ .

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Aglomeración

#### 2.1.1 Selección de materias primas

Para el proceso de aglomeración se seleccionaron nanopartículas de circonita estabilizada con itria 3% molar (3-YSZ), US Research Nanomaterials, Inc, con  $d_{50} \approx 40\text{nm}$ . Adicionalmente, se seleccionó el alcohol polivinílico (PVA) grado comercial adquirido localmente (Antioqueña de Químicos), PVA 99+% hidrolizado grado reactivo (Sigma Aldrich, USA) y Maltodextrina grado farmacéutico (Mckenna Group S.A.S, Colombia), para la elaboración de aglomerantes acuosos al 2,3 % en peso, 3,0 % y 37 % en peso respectivamente.

#### 2.1.2 Preparación de soluciones aglomerantes

Cada uno de los ligantes fue diluido en agua desionizada tipo II utilizando agitación magnética constante a 800 rpm para obtener las soluciones aglomerantes. Debido a la baja solubilidad del PVA a temperatura ambiente, la solución acuosa se calentó a 70 °C hasta que los polvos se solubilizaron completamente.

Árias et al [6], indica que la viscosidad cinemática de la solución aglutinante requerida para la aglomeración en el peletizador debe ser 20 cSt, con el fin de formar una niebla capaz de aglomerar las nanopartículas y obtener gránulos de tamaño micrométrico. Se realizaron pruebas preliminares para determinar la cantidad de PVA comercial y de grado reactivo, así como de maltodextrina, necesaria para obtener la solución acuosa con viscosidad cinemática 20 cSt. La viscosidad cinemática se midió con



una copa Ford #3 según la norma ASTM D1200-10 [10].

### 2.1.3 Mojabilidad

La mojabilidad de cada solución aglomerante sobre las nanopartículas se determinó a partir del ángulo de contacto, este es medido dejando caer una gota de aglutinante sobre la superficie de una pastilla de nanopartículas prensadas de 10 mm de diámetro y 6 mm de altura. La interfaz entre la pastilla y la gota de cada solución de aglutinante se analizó con un microscopio estereográfico y el ángulo de contacto se midió a partir de imágenes tomadas utilizando el software Image-J.

### 2.1.4 Relación sólido - líquido

La cantidad de aglomerante necesaria para el proceso de aglomeración se determinó mediante un método empírico desarrollado por el grupo GIMACYR, formando un pellet esférico (12 mm de diámetro) mediante amasado manual de las nanopartículas. Para obtener el pellet se pesan 2,5 g de nanopartículas de 3-YSZ, a continuación, se añade progresivamente la solución acuosa de aglomerante hasta alcanzar una pasta con una plasticidad adecuada para retener la forma del aglomerado tras su amasado manual.

### 2.1.5 Proceso de aglomeración

Los parámetros utilizados para aglomerar las nanopartículas de 3-YSZ por el método de peletización en tambor rotatorio se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Parámetros del proceso de aglomeración de nanopartículas de 3-YSZ usando tres tipos de soluciones aglomerantes

Variable	Valor
Polvos alimentados (g)	30
Aglomerante (mL)	7
Flujo de aglomerante (mL/min)	2
Ángulo de inclinación del tambor (°)	88
Velocidad de rotación del tambor (RPM)	75
Tiempo de aglomeración (s)	120

La aglomeración se llevó a cabo suministrando al interior del tambor 30 g de partículas nanométricas de 3-YSZ las cuales son expuestas a un movimiento constante y en forma de cascada. Este movimiento es debido a la rotación constante del tambor. Sobre el lecho de partículas se suministra el aglomerante en forma de spray o de finas gotas para humectar la superficie de cada nanopartícula. El aglomerante es alimentado por medio de una bomba peristáltica que conduce la solución acuosa a través de una manguera interna hasta una boquilla con una abertura de 426  $\mu\text{m}$ , a la cual además se alimenta una corriente de aire comprimido de bajo caudal y alta presión, a través de una manguera externa, para desplazar la solución de aglomerante hasta la boquilla y empujarla a través de su orificio, formando el spray de gotas micrométricas de aglomerante al interior del tambor

Las nanopartículas utilizadas para fabricar tanto las pastillas prensadas como los aglomerados en el tambor rotatorio, se secaron previamente a 110 °C durante 2 horas. Después del proceso de aglomeración, los gránulos se secaron a temperatura ambiente durante 3 días. Con el fin de obtener las partículas con un rango de tamaño entre 5  $\mu\text{m}$  y 106  $\mu\text{m}$  y determinar el rendimiento del proceso de aglomeración, los gránulos se

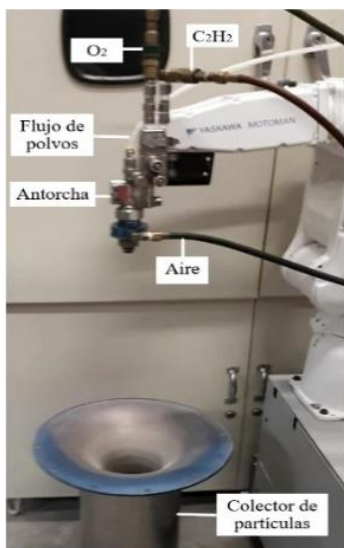


tamizaron utilizando mallas número 140 hasta 500, cuyas especificaciones están establecidas por la norma ASTM E11.

Finalmente, la caracterización morfológica de los gránulos de nanopartículas aglomeradas se realizó mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) utilizando un equipo JEOL JSM-6490LV.

## 2.2 Sinterización

La sinterización de los aglomerados se llevó a cabo empleando una antorcha Eutectic Castolin Terodyn 2000™, la cual está sujeta a un brazo robótico Yaskawa Motoman que permite tener un mejor control en la distancia de atomización de las partículas, como se puede observar en la Figura 1. Con el fin de evaluar el grado de sinterización se modificó la entalpia de la llama empleado una llama neutra y una llama oxidante. Los parámetros de sinterización se muestran en la Tabla 2.



**Figura 1.** Sinterización de partículas mediante atomización por llama

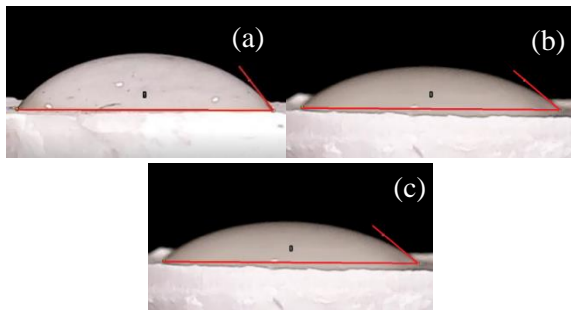
**Tabla 2.** Parámetros de sinterización para gránulos de 3-YSZ

Variable	Valores	
Relación volumétrica de gases C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> :O <sub>2</sub>	1:1,7 (Neutra)	1:3,2 (Oxidante)
Presión de O <sub>2</sub> (psi)	50	
Flujo de O <sub>2</sub> (l/min)	37	70
Presión de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (psi)	12	
Flujo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (l/min)	22	
Presión de N <sub>2</sub> (psi)	40	
Flujo de N <sub>2</sub> (l/min)	17	
Presión de aire (psi)	30	
Flujo de polvos (g/min)	4,74	
Distancia de proyección (cm)	70	
Boquilla	RL210	
Rotojet	RPA3	

## 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se utilizaron imágenes representativas para medir el ángulo de contacto entre las pastillas de nanopartículas y cada una de las soluciones aglomerantes, como se muestra en la Figura 2.





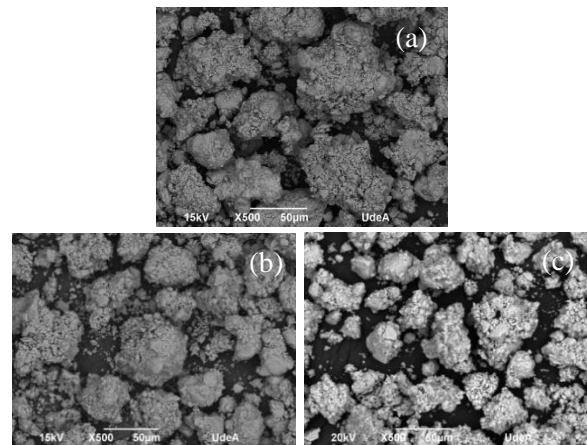
**Figura 2.** Ángulo de contacto entre pastillas de 3-YSZ y diferentes soluciones aglomerantes. a) PVA grado comercial, b) PVA grado reactivo, c) Maltodextrina grado farmacéutico

Los ángulos medidos para las soluciones acuosas aglomerantes con 2,3 % en peso de PVA de grado comercial y con 3,0 % en peso de PVA de grado reactivo son  $49,8^\circ \pm 3,0^\circ$  y  $45^\circ \pm 2,0^\circ$ , respectivamente. Además, para la solución aglutinante con 37 % en peso de maltodextrina de grado farmacéutico es de  $59,0^\circ \pm 4,2^\circ$ . Lo anterior indica que la solución acuosa con 3,0 % en peso de PVA grado reactivo tiene una mayor capacidad para humectar las nanopartículas, mientras que la solución de Maltodextrina tiene la menor humectabilidad.

Por otro lado, los resultados de la distribución del tamaño de los aglomerados se muestran en la Tabla 3. Los resultados indican que el rendimiento (% de la fracción -140 +500) de la aglomeración realizada con los ligantes PVA es similar ( $\approx 20\%$ ), mientras que el de la aglomeración con Maltodextrina es ligeramente inferior. Por su parte, la morfología de las nanopartículas de 3-YSZ, así como la de los gránulos obtenidos utilizando las tres soluciones acuosas de ligante se muestran en la Figura 3.

**Tabla 3.** Distribución de tamaño de los aglomerados obtenidos con las diferentes soluciones

Soluciones	Tamaño de gránulos [%]				Pérdidas del proceso
	-106 +75 $\mu\text{m}$	-75 +25 $\mu\text{m}$	-25 $\mu\text{m}$		
PVA Grado comercial	30,8	21,8	44,0	3,4	
PVA Grado reactivo	15,8	20,1	55,1	9,0	
Maltodextrina	9,8	17,1	65,6	7,5	



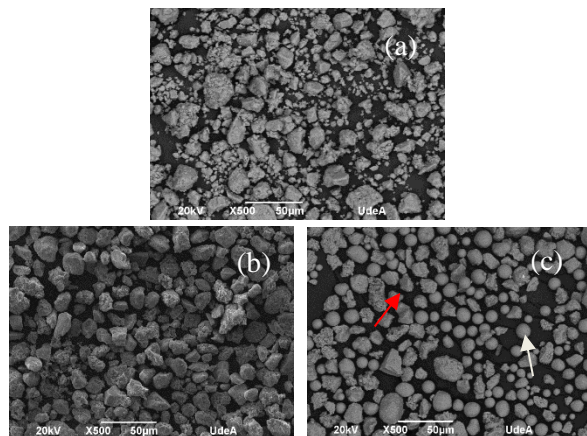
**Figura 3.** Morfología de las nanopartículas después del proceso de aglomeración. Aglomerados obtenidos con a) PVA 2,3 % en peso grado comercial, b) PVA 3,0 % en peso grado radioactivo, c) Maltodextrina 37% en peso

Los resultados de los análisis morfológicos muestran que los gránulos obtenidos con las soluciones aglomerantes de PVA son más esféricos que los fabricados con el aglomerante de Maltodextrina y están formados por aglomerados primarios también esféricos, mientras que los gránulos primarios obtenidos con la solución aglomerante de Maltodextrina tienen forma irregular.

En la Figura 4, se muestran los aglomerados 3-YSZ antes y después de la atomización con



una llama neutra y oxidante. A partir de las imágenes obtenidas se realizó la distribución de tamaño mediante análisis de imagen por medida del diámetro de Feret utilizando el programa Image-J. Los resultados se muestran en la Tabla 4.



**Figura 4.** Morfología de gránulos 3-YSZ. a) Sin atomizar, b) Atomizados con llama neutra, c) Atomizados con llama oxidante.

**Tabla 4.** Análisis granulométrico de gránulos 3YSZ atomizados.

Tamaño de grano	Gránulos sin atomizar	Llama oxidante (Fundidas)	Llama oxidante (Sinterizadas)	Llama neutra
D <sub>10</sub> [µm]	2,7	6,3	9,2	6,9
D <sub>90</sub> [µm]	13,6	13,9	17,7	19,6

Se encontró que los gránulos atomizados en llama oxidante que esferoidizaron (fundidos, flecha blanca) tienen un  $d_{10} = 6,3 \mu\text{m}$  y un  $d_{90} = 13,9 \mu\text{m}$ , correspondientes a aglomerados de tamaño menor a las que no lograron esferoidizar completamente (sinterizados, flecha roja), los cuales tienen un  $d_{10} = 9,2 \mu\text{m}$  y un  $d_{90} = 17,7 \mu\text{m}$ . Por otro lado, los gránulos atomizados en llama neutra mostraron partículas con un rango de tamaño más alto con un  $d_{10} = 6,9 \mu\text{m}$  y un  $d_{90} = 19,6 \mu\text{m}$ .

Los resultados indican que al aplicar una llama neutra, la temperatura y energía suministrada por esta no logra esferoidizar completamente los aglomerados, es decir, solo se sinterizaron como se puede observar en la Figura 4b, a diferencia de los atomizados con una llama oxidante, de menor temperatura, pero con una mayor longitud de llama, donde los gránulos tienen más tiempo de residencia en la llama [11] permitiendo que no solo se sintericen, sino que también se esferoidicen en mayor proporción en comparación con el proceso realizado con la llama neutra, permitiendo así obtener gránulos esféricos como se observa en la Figura 4c.

#### 4. CONCLUSIONES

- Los gránulos de nanopartículas de 3-YSZ aglomerados utilizando soluciones acuosas de PVA (grado comercial y reactivo) presentan una forma esférica, mientras que los de Maltodextrina tienen una forma predominantemente prismática. El mayor rendimiento de la aglomeración se alcanzó utilizando como aglomerante PVA grado comercial al 2,3 % en peso.
- Los gránulos prismáticos y la disminución del rendimiento, de los aglomerados obtenidos usando Maltodextrina como aglomerante, están relacionados con la menor capacidad de esta solución para humedecer las nanopartículas de 3-YSZ.
- Al modificar la entalpía de la llama en el proceso de sinterización se pudo



observar el cambio de la morfología de los gránulos. En el caso de la llama neutra, aunque las nanopartículas se sinterizan, estas no alcanzan el estado de fusión y por lo tanto, no se logra la esferoidización de los gránulos. Por su parte, con la llama oxidante las nanopartículas además de sinterizarse, las que se encuentran en la superficie de los gránulos alcanzan el estado de fusión, lo que les proporciona a los aglomerados una forma esférica.

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Minciencias por el soporte dado al proyecto 70395, el cual es parte del programa 111885270260, contrato Fiduprevisora-Unalmed 80740-167-2021.

## 6. REFERENCIAS

[1] Wang, L., Wang Y., Sun, X.G., et al., "Microstructure and indentation mechanical properties of plasma sprayed nano-bimodal and conventional  $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$  thermal barrier coatings", *Vacuum.*, vol. 86, pp. 1174-1185, 2012.

[2] Bansal, P., Pature N. P., Vasiliev A., "Improved interfacial mechanical properties of  $Al_2O_3-13wt\%TiO_2$  plasma-sprayed coatings derived from nanocrystalline powders," *Acta Materialia.*, vol. 51, pp. 2959-2970, 2003.

[3] Di Girolamo G., Marra F., Blasi C., Serra E., and Valente T., "Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of plasma sprayed nanostructured zirconia

coatings," *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 7, pp. 2711–2717, 2011.

[4] Skandan G., Yao R., Kear B. H., Qiao Y., Liu L., Fischer T. E., "Multimodal powders: a new class of feedstock material for thermal spraying of hard coatings," *Scr. Mater.*, vol. 44, no. 8–9, pp. 1699–1702, 2001.

[5] Fauchais P., Montavon G., Bertrand G., "From powders to thermally sprayed coatings," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 19, no. 1–2, pp. 56–80, 2010.

[6] Árias J. A. et al., "Pelletisation by tumbling as an alternative method of agglomerating nanometric particles for use as feedstock in bimodal structured flame-sprayed ceramic coatings," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 16, pp. 20936–20944, 2019.

[7] Fauchais P. L., Heberlein J. V. R., Boulos M. I., *Thermal spray fundamentals: from powder to part*, Springer Science & Business Media, 2014.

[8] Nandiyanto A. B. D. Okuyama K., "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, no. 1, pp. 1–19, 2011.

[9] Pawlowski L., *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings*, Wiley, 2<sup>nd</sup> Edition, 2008.

[10] Conshohocken W., "Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup 1," vol. 06, pp. 94–96, 1999.

[11] Cadavid E. Parra C. Vargas F., "Estudio de llamas oxiacetilénicas usadas en la proyección térmica," *Rev. Col. Mat.*, no 9, pp.15-26, 2016.

