

**Tesista:** Javier Oswaldo Bolaños Rivera

**Título al que aspira:** Doctor en Ciencia de Materiales, UNMDP

**Tema:** “Procesamiento y evaluación de materiales cerámicos porosos derivados de un polímero precerámico basado en silicio”

**Directora de tesis:** Dra. María Andrea Camerucci

**Co-director:** Dr. Mariano Talou

**Lugar de Trabajo:** Facultad de Ingeniería, UNMDP

**Fecha de Defensa:** 19 de diciembre de 2022

**Jurados:**

Dr. Nicolás Maximiliano Rendtorff Birrer (UNLP)

Dra. Nancy Esther Quaranta (UTN- San Nicolás)

Dra. Hernán Romeo (CDS, CONICET)

**Resumen**

El presente trabajo de Tesis se centra en el estudio del procesamiento de cuerpos cerámicos porosos en 3D de SiOC/SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C, el cual se basa en la consolidación directa de novedosas mezclas constituidas por un polímero precerámico líquido de tipo siloxano (silsesquioxano) con un agente porógeno y un material de relleno escasamente estudiado, y su posterior calcinación y pirólisis en atmósfera controlada de N<sub>2</sub>, y en la evaluación de los materiales desarrollados, denominados *materiales cerámicos derivados de polímeros* (‘PDCs’, por sus siglas en inglés), con vistas al uso en catálisis, energía y medio ambiente. Estos materiales se caracterizan por presentar nanoestructuras complejas y variadas composiciones químicas que son únicas y no pueden ser obtenidas por las vías tradicionales de procesamiento cerámico, las cuales determinan que posean una combinación inusual de propiedades, tales como alta estabilidad química, bajo coeficiente de expansión térmica, buena resistencia mecánica a alta temperatura, alta resistencia al ‘creep’, y excelente resistencia a la oxidación, entre otras, que los posicionan como potenciales candidatos para su aplicación en diversos campos tecnológicos emergentes.

La originalidad de este trabajo recae, por un lado, en el hecho que se estudia una ruta de procesamiento escasamente investigada basada en el empleo de sistemas que no han sido aún empleados formados por un siloxano líquido y un porógeno (partículas de sacarosa y esferas de parafina), con y sin agregado de relleno (polvo prepirolizado basado en oxicarbono de silicio y carbono libre), y por otro, en el enfoque integral con el que se aborda el análisis de los resultados obtenidos. Así, estos estudios, los cuales se iniciaron sobre la base de escasos reportes publicados, constituyen un valioso aporte en el área de procesamiento de cuerpos cerámicos porosos tridimensionales, más aun tratándose de materiales cerámicos derivados de polímeros, ya que, en este caso, el desarrollo de cuerpos en ‘bulk’ constituye todavía un enorme desafío tecnológico.

Dentro del complejo estudio abordado se incluye, como aspecto a ser tenido en cuenta en el diseño de estos materiales, el análisis exhaustivo del comportamiento reológico de las mezclas en función de la temperatura y el tiempo, de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas propuestos hasta temperaturas más elevadas que las comúnmente estudiadas para este tipo de materiales, de las microestructuras porosas

jerárquicas desarrolladas y de la estabilidad oxidativa de los materiales cerámicos, con el fin de avanzar en el conocimiento de las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades.

El trabajo de Tesis se dividió en cinco capítulos, los cuales comprenden:

- \* El diseño y estudio de la síntesis del polímero precerámico líquido de tipo siloxano y su caracterización fisicoquímica y reológica a partir de ensayos rotacionales en condiciones estacionarias y oscilatorias en función de la temperatura y el tiempo, entre otras variables.
- \* El estudio de dos procesos de entrecruzamiento del silsesquioxano sintetizado: (a) la condensación de grupos silanoles sin la presencia de amina, y (b) la condensación de grupos silanoles y/o adición al doble enlace carbono-carbono en presencia de una amina, con el objetivo de seleccionar el más adecuado para consolidar cuerpos en 'bulk', a partir del análisis de los sólidos obtenidos en forma de discos y de las propiedades viscoelásticas en función de la temperatura y el tiempo.
- \* La selección, acondicionamiento granulométrico, caracterización y estudio del comportamiento térmico de los agentes porógenos y el material de relleno a utilizar, así como, la evaluación de su desempeño en las etapas de consolidación y calcinación de los cuerpos híbridos.
- \* El diseño y la evaluación de mezclas polímero precerámico/porógeno y polímero precerámico/porógeno/relleno preparadas en condiciones experimentales previamente determinadas.
- \* El estudio de las etapas de consolidación directa de las mezclas preparadas y calcinación de los cuerpos híbridos para la remoción de los porógenos, y la caracterización de los cuerpos híbridos porosos obtenidos. Se incluyó la evaluación del comportamiento al flujo y las propiedades viscoelásticas en función del tiempo de los sistemas polímero precerámico/porógeno y polímero precerámico/porógeno/relleno.
- \* El estudio del proceso de transformación polímero-cerámico a partir del análisis de la evolución textural, fisicoquímica y microestructural de los cuerpos híbridos porosos obtenidos en función de la temperatura y con control de la atmósfera.
- \* El análisis de las microestructuras porosas jerárquicas desarrolladas luego de los tratamientos térmicos de pirólisis realizados analizando, en particular, la incidencia de la temperatura y del material de relleno.
- \* El estudio de la resistencia a la oxidación de los materiales finales en función de la temperatura y en relación con las microestructuras desarrolladas.

El tipo y cantidad de porógeno, la presencia del material de relleno y la temperatura de pirólisis fueron los principales factores determinantes de la composición química, las características y propiedades de las microestructuras porosas, y la estabilidad oxidativa de los materiales desarrollados.

El enfoque integral con que se abordó este estudio permitió avanzar en el conocimiento de las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades y, en consecuencia, establecer lineamientos científicos/tecnológicos para el diseño y fabricación de cuerpos cerámicos tridimensionales basados en SiOC/SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C con microestructuras porosas jerárquicas cuyas características y resistencia a la oxidación a alta temperatura resultan adecuadas para su uso en catálisis y medio ambiente.

## **Abstract**

The present PhD Thesis is focused on the study of the processing of 3D SiOC/SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/C-based porous ceramic bodies, which is based on the direct consolidation of novel mixtures formed by a liquid silicon-based preceramic polymer (polysiloxane), a porogen agent and a filler material, which have been scarcely studied, and its subsequent calcining and pyrolysis in a controlled atmosphere (i.e. N<sub>2</sub>), and on the evaluation of the developed materials, denoted as polymer-derived ceramics (PDCs) with a view to use in catalysis, energy and environment. These materials are defined as intrinsically complex nanostructured materials whose chemical compositions are unique and cannot be achieved by any other techniques. Moreover, these advanced materials have an unusual combination of properties, such as high chemical stability, low thermal expansion coefficient, good mechanical resistance at high temperature, high resistance to creep, and excellent resistance in oxidative and corrosive environments, among others, that position them as potential candidates for their application in various emerging technological fields.

The originality of this work must be related, on the one hand, to the fact that a poorly researched processing route, which is based on the use of systems formed by a liquid polysiloxane and a porogen agent, with and without the addition of a filler material (pre-pyrolyzed powder based on silicon oxycarbide and free carbon), which were not studied yet, is studied, and on the other hand, to the integral approach with which the analysis of the obtained results is carried out. Thus, these studies, which were started up based on scarce reports published, are a valuable contribution to the processing area of tridimensional porous ceramic bodies, even more, in the case of the polymer-derived ceramics, since in this case, the development of bodies in 'bulk' still constitutes a huge technological challenge.

The complex study carried out includes, as an aspect to be taken into account in the design of these materials, the exhaustive analysis of the rheological behavior of the mixtures as a function of temperature and time, the physicochemical properties of the proposed systems up to temperatures higher than that usually studied for this type of materials, the hierarchical porous microstructures developed and the oxidative stability of the ceramic materials, with the aim of advancing in the knowledge of the processing-microstructure-properties relationships.

The Thesis was divided in five chapters, which comprise:

- \* The design and study of the liquid preceramic polymer (polysiloxane) synthesis and its physicochemical and rheological characterization by rotational and oscillatory testing as a function of temperature and time, among other variables.
- \* The study of two cross-linking processes of the synthesized silsesquioxane: (a) the condensation of silanol groups thermally catalysed, and (b) the condensation of silanol groups and/or the addition to carbon-carbon double bond in the presence of an amine, with the aim of selecting the more adequate via to consolidate bodies in bulk by analysing the obtained solids as disks and the viscoelastic properties as a function of temperature and time.
- \* The selection, granulometric conditioning, characterization and study of the thermal behaviour of the porogen agents and the filler material to be employed, as well as the evaluation of their performance in the consolidation and calcining stages of the hybrid bodies.
- \* The design and evaluation of preceramic polymer/porogen and preceramic polymer/porogen/filler mixtures prepared using the previously determined experimental conditions.

- \* The study of the direct consolidation of the prepared mixtures and the calcining of the hybrid bodies to remove the porogen agent, and the characterization of the obtained porous hybrid bodies. The evaluation of the flow behavior and the viscoelastic properties of the polymer/porogen and preceramic polymer/porogen/filler systems as a function of time was also included.
- \* The study of the polymer-ceramic transformation process from the analysis of the textural, physicochemical and microstructural evolution of the obtained porous hybrid bodies as a function of temperature and with control of the atmosphere.
- \* The analysis of the developed hierarchical porous microstructures after carrying out the pyrolysis treatments, analyzing, in particular, the incidence of the temperature and filler material.
- \* The study of the oxidation resistance of the final materials evaluated as a function of temperature and in relation to the developed microstructures.

The type and amount of porogen, the presence of the filler material and the pyrolysis temperature were the main factors that determined the chemical composition, the characteristics and properties of the porous microstructures, and the oxidative stability of the developed materials.

The integral approach used in this study allowed advancing in the knowledge of the processing-microstructure-properties relationships, and in consequence, to establish scientific-technological guidelines for the design and fabrication of 3D SiOC/SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramic bodies with hierarchical porous microstructures, whose features and oxidation resistance at high temperature are adequate to be used in catalysis and environmental area.