

**Tesista:** María Laura Sandoval

Licenciada en Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Mar del Plata

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

**Tema:** “Desarrollo y caracterización de materiales celulares de mullita obtenidos por espumado y consolidación térmica con albúmina”

**Director de tesis:** Dra. Andrea Camerucci

**Co-director de tesis:** Dra. Analía Tomba Martínez

**Lugar de Trabajo:** División Cerámicos, INTEMA (Facultad de Ingeniería, UNMdP – CONICET)

**Fecha de Defensa:** 27 de marzo de 2014

**Jurados:** Dra. Liliana Garrido (CETMIC, Universidad Nacional de La Plata)  
Dra. Ruth Kiminami (Universidad Federal de São Carlos, Brasil)  
Dra. Mirta Aranguren (Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata)

## Resumen

El presente trabajo de Tesis se centra en el estudio del procesamiento coloidal de materiales cerámicos de mullita con estructura celular controlada y en la evaluación de sus propiedades térmicas y del comportamiento mecánico, en función de la temperatura y de las microestructuras desarrolladas, con vistas a su uso como aislantes térmicos. Dicho procesamiento, denominado en inglés *‘protein forming’*, el cual combina el método de espumado directo con la consolidación *in situ* por gelación térmica de la suspensión cerámica, se basa en el empleo de una proteína globular, albúmina de suero bovino, que actúa como agente espumante y consolidante/ligante de las partículas cerámicas, y como formador de la estructura celular del material, posteriormente a los tratamientos de calcinación y sinterizado. El estudio de este novedoso procesamiento se inició sobre la base de escasos reportes publicados en el campo de la ciencia de materiales, constituyendo así un valioso aporte, en particular, en el área de procesamiento de materiales cerámicos porosos.

Dada la enorme complejidad del sistema espumado cerámico-proteína, en el cual las interacciones entre los diferentes aditivos orgánicos, y entre éstos y las partículas cerámicas presentes en el medio de suspensión, juegan un rol significativo en la formación y estabilidad de la espuma que dificulta el control de las microestructuras celulares obtenidas, se incluyó en este trabajo el diseño y la evaluación de rutas de conformado alternativas a la convencionalmente reportada, con vistas a la obtención de los materiales celulares con control de la microestructura y elevada homogeneidad. Sumado a esto, y considerando el compromiso que existe entre lograr un material con buenas propiedades mecánicas partiendo de un sistema con elevada capacidad de espumado que a su vez se mantenga estable, se trabajó con suspensiones cerámicas concentradas, lo cual planteó un desafío adicional a la hora de obtener una elevada porosidad.

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

- \* La caracterización de los polvos comerciales de mullita y albúmina de suero bovino empleados.
- \* El estudio de: (a) la coloidesquímica y propiedades de flujo de las suspensiones acuosas de mullita y mullita con diferentes porcentajes de proteína, (b) el proceso de gelación de los sistemas mencionados por reología dinámica oscilatoria, en función de la temperatura y el tiempo, con el objetivo de evaluar las propiedades viscoelásticas de las suspensiones y determinar la temperatura de *‘onset’* de gelación y el tiempo de gelación, y (c) las propiedades físicas de los sistemas proteicos y

cerámico-proteico espumados, a partir de la evaluación de diferentes parámetros y de la estabilidad con el tiempo de reposo.

\* El diseño y la evaluación de rutas de consolidación (Ruta de Espumado a Temperatura, y Ruta de Metilcelulosa) alternativas a la convencionalmente empleada (Ruta Convencional), que permiten reducir la ocurrencia de los mecanismos de desestabilización de la espuma antes de la consolidación de la suspensión por gelación térmica, a la vez de minimizar la segregación de las partículas cerámicas. En el caso de la ruta que emplea metilcelulosa, se incluyó el estudio de las propiedades de flujo y viscoelásticas de suspensiones de mullita-BSA-metilcelulosa y el comportamiento de estos sistemas en función de la temperatura.

\* La caracterización microestructural de los conformados en verde obtenidos a partir de las diferentes rutas de conformado.

\* La evaluación del comportamiento mecánico de los discos en verde en relación con las características y propiedades de los sistemas espumados, tipo de ruta de conformado y microestructuras del material.

\* El análisis de las microestructuras celulares desarrolladas luego de los tratamientos térmicos de calcinación y sinterización.

\* El estudio del comportamiento mecánico y de las propiedades térmicas en función de la temperatura y en relación a las microestructuras desarrolladas.

La ruta de consolidación empleada fue determinante de las características de las diferentes microestructuras celulares desarrolladas, y junto con la composición de los sistemas de partida, afectaron el comportamiento térmico y mecánico de los materiales de mullita obtenidos.

El enfoque integral con que se abordó este estudio permitió avanzar en el conocimiento de las relaciones procesamiento-microestructura-propiedades, y en consecuencia, delinear lineamientos científicos/tecnológicos para el diseño y fabricación de materiales cerámicos celulares de mullita con microestructuras controladas y buenas propiedades mecánicas y térmicas, aún a alta temperatura, de uso como material estructural liviano y aislante térmico.

## **Abstract**

The present PhD Thesis is focused on the study of the colloidal processing of mullite ceramic materials with controlled cellular structure with a view to be used as thermal insulators. The evaluation of thermal properties and mechanical behavior of these materials, as a function of temperature and developed microstructures were also carried out. This processing method called 'protein forming', which combines the direct-foaming technique with on-site forming by thermogelation of the ceramic-protein suspension, is based on the use of a globular protein, bovine serum albumin (BSA), which acts as both a foaming and binder/consolidator agent of the ceramic suspension. Moreover, the protein acts as the former of the cellular structure of the material after burn-out and sintering treatments. The study of this novel processing method started up based on scarce reports published in the field of material science, being thus a valuable contribution, in particular, to the porous ceramic material processing.

The huge complexity of the foamed ceramic-protein system, in which the interactions among the different organic additives, and among these additives and ceramic particles in the suspension media, play a significant role in the formation and stability of the foam, hinders the control of obtained cellular microstructures. For this reason, the design and evaluation of forming routes alternative to the conventionally reported route were included in this work, in order to prepare cellular materials with controlled microstructures and high homogeneity.

Moreover, taking into account the compromise among the intention to develop a material with good mechanical properties from a system with a high foaming capacity which has to be also stable,

concentrated ceramic suspensions were used, which imposes an additional challenge when a high porosity is desired.

The Thesis was divided in seven chapters, which comprise:

- \* The characterization of the used commercial mullite and bovine serum albumin powders.
- \* The study of: (a) colloid-chemical and flow properties of aqueous mullite suspensions and aqueous mullite suspensions with different amounts of protein, (b) the gelation process of the mentioned systems by dynamic rheology as a function of temperature and time in order to evaluate the viscoelastic properties of these suspensions and determine the onset temperature of gelation and the time of gelation, and (c) physical properties of foamed protein systems and foamed ceramic-protein systems from the evaluation of different parameters and the stability with the stand time.
- \* The design and the evaluation of consolidation routes (Foaming at Temperature Route and Methylcellulose Route) alternative to the conventionally employed route (Conventional Route) in order to reduce both the occurrence of foam destabilization mechanisms before the thermal consolidation of the suspension by gelling process, and ceramic particles segregation. In the case of the Methylcellulose Route, the study of flow and viscoelastic properties of aqueous mullite-BSA-methylcellulose, and the behavior of these systems as a function of temperature were also included.
- \* The microstructural characterization of green bodies prepared from the different consolidation routes.
- \* The evaluation of the mechanical behavior of the green disks in relation to characteristics and properties of the foamed systems, type of forming route and microstructures of the material.
- \* The analysis of cellular microstructures developed after burn-out and sintering treatments.
- \* The study of the mechanical behavior and the thermal properties as temperature increased and in relation to developed microstructures.

The used consolidation route was determinant of the characteristics of the different developed cellular microstructures, and together with the composition of the starting systems, affects the thermal and mechanical behavior of obtained mullite materials.

The integral approach used in this study allowed to advance in the knowledge of the processing-microstructure-properties relationships, and in consequence, to establish scientific- technological guidelines for the design and fabrication of cellular ceramic materials with controlled microstructures and good thermal and mechanical properties to be used as lightweight structural materials and thermal insulators.