

Tesista: Mariano Talou

Profesor en Química. Universidad Nacional de Mar del Plata.

Doctor en Ciencia de Materiales. Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tema: "Procesamiento de materiales cerámicos porosos de mullita por consolidación directa con almidón"

Director de Tesis: Dra. María Andrea Camerucci

Lugar de Trabajo: INTEMA - Facultad de Ingeniería – UNMDP.

Fecha de Defensa: 26 de marzo de 2012

Jurados: Dr. Marcelo Villar (Universidad Nacional del Sur)

Dr. Alberto Néstor Scian (CETMIC, La Plata)

Dra. Guillermina Urretavizcaya (Centro Atómico Bariloche, CONICET)

Resumen:

El presente trabajo de tesis se centra, en particular, en el estudio del procesamiento de materiales cerámicos porosos de mullita por un novedoso método coloidal basado en la consolidación directa de suspensiones cerámicas por gelificación térmica de almidones, incluyendo el análisis del mismo en relación a las microestructuras y propiedades de los materiales porosos desarrollados.

Dadas las dificultades que se generan a la hora de emplear almidones nativos y el interés actual de avanzar en el conocimiento de aspectos no resueltos relacionados con este procesamiento, y considerando que los almidones nativos son de fácil disponibilidad y menor costo que los almidones comerciales modificados, habitualmente empleados, se incluyó en este trabajo la evaluación de rutas de consolidación que reemplazan a la convencional con vistas a la obtención de materiales porosos de mullita de uso como aislantes térmicos con control de las microestructuras desarrolladas.

Los resultados obtenidos permiten establecer bases científico/tecnológicas para el diseño y fabricación de materiales cerámicos porosos de mullita de uso como aislantes térmicos.

El desarrollo del trabajo, que comprende 8 Capítulos y un Anexo en el que se presenta una breve descripción de las técnicas generales de caracterización de materiales cerámicos que fueron empleadas, se puede dividir en tres partes.

La primera parte, comprendió: (a) la caracterización de los polvos comerciales de mullita y almidones nativos de mandioca, maíz y papa, y (b) la evaluación de: i) la coloidequímica y

reología de la suspensión acuosa de mullita; ii) del comportamiento reológico dinámico de las suspensiones de almidón en función de la temperatura, el tiempo y la deformación, incluyendo el análisis de la influencia de distintas variables de procesamiento, y iii) de las propiedades viscoelásticas y de flujo de las suspensiones de mullita-almidón.

Estos estudios permitieron determinar las condiciones experimentales óptimas para la preparación de la suspensión de mullita en forma estable y con elevada homogeneidad, y avanzar en el conocimiento del proceso de gelificación térmica de suspensiones acuosas de almidón en relación con las características estructurales y con la capacidad de hinchamiento granular y de retención de agua de los geles formados, y del efecto que ocasiona en el mismo la presencia de las partículas cerámicas. Los resultados obtenidos de esta parte se consideraron para la selección de las condiciones experimentales a emplear en el conformado de los cuerpos en verde de mullita.

La segunda parte del trabajo abarcó los estudios llevados a cabo sobre: a) el conformado de discos en verde de mullita por gelificación térmica de suspensiones acuosas de mullita-almidón a partir de diferentes rutas que se propusieron como vías alternativas a la empleada convencionalmente con almidones modificados; b) el proceso de remoción de los orgánicos, y c) la evaluación del comportamiento mecánico de los discos en verde desarrollados.

Se diseñaron y analizaron en comparación con la *Ruta Convencional* (RC), tres rutas de conformado denominadas, *Ruta de Sub-Gelatinizado* (RSG), *Ruta de Mezcla* (RM) y *Ruta Soluble* (RSL). La *Ruta de Sub-Gelatinizado* se diseñó con el objetivo de llevar al sistema a un estado incipiente de gelatinización en algunos de los gránulos tal que el proceso de gelatinización global sea activado al momento de alcanzar la temperatura necesaria para que se produzca, y disminuir el tiempo necesario para alcanzar una temperatura de consolidación uniforme en el volumen total de suspensión. Las rutas restantes, RM y RSL, se diseñaron con el objetivo de incrementar la viscosidad de las suspensiones acuosas de mullita-almidón de modo de evitar la segregación de partículas de mullita y gránulos de almidón. Los resultados demostraron que no es factible la preparación de cuerpos en verde de mullita por la *Ruta Convencional* debido a la ocurrencia de una importante segregación de los componentes promovida por la baja viscosidad de la suspensión de mullita-almidón y por el hecho de que la mullita y los almidones poseen densidades y tamaños de partículas muy diferentes que favorecen el proceso mencionado. Sin embargo, el uso de las rutas de consolidación propuestas permitió la obtención de cuerpos en verde de mullita con muy buena integridad, homogeneidad microestructural y elevada porosidad asociada a

cavidades distribuidas a lo largo de todo el espesor de los discos cuyo tamaño se relacionó principalmente con los tamaños de los gránulos de almidón.

Las rutas de conformado empleadas junto con el tipo de almidón determinaron la fractura de los cuerpos en verde, y significativamente, incidieron en los valores de la resistencia mecánica de los discos en verde de mullita sin calcinar. Los resultados obtenidos se atribuyeron a las características de los geles formados en relación con las condiciones de la suspensión de partida, a los tamaños de poros desarrollados a partir de cada tipo de almidón y a la incidencia positiva de mecanismos de deformación irreversible. Sobre la base de los resultados obtenidos, si se considera el mecanizado en verde, los almidones nativos de mandioca y maíz fueron los aditivos recomendados para la preparación de cuerpos porosos de mullita a partir de cualquiera de las rutas de conformado. En particular, el empleo del almidón de mandioca en el conformado de discos por la *Ruta Soluble* (RSL), y en mayor medida cuando se utiliza la *Ruta de Mezcla* (RM), resultó altamente recomendable.

Finalmente, la tercera parte de este trabajo, se refiere a los estudios realizados sobre la obtención de los materiales porosos de mullita, y la caracterización microestructural y evaluación de la conductividad térmica de los materiales obtenidos en función de la temperatura.

Se determinó que por tratamiento de todos los cuerpos en verde a la máxima temperatura de tratamiento evaluada (1650 °C) durante 2 h, la reacción de mullitización ocurrió en forma completa alcanzándose el máximo grado de densificación en la matriz, y que las diferentes rutas de conformado no inciden significativamente en el desarrollo microestructural de los materiales. Además, el tipo de almidón empleado en el conformado de los cuerpos no determinó variaciones en los rangos de porosidad determinados. A la máxima temperatura de tratamiento se obtuvieron materiales que presentaron una elevada porosidad total (mayores al 40 %), aportada principalmente por poros abiertos. La porosidad se asoció a grandes cavidades convexas originadas a partir de la remoción del almidón, interconectadas por canales de tamaño mucho menor (ventanas), e inmersas en una matriz de mullita altamente densificada cuya contracción se consideró responsable de la contracción volumétrica de los cuerpos.

Todos los materiales porosos de mullita obtenidos por tratamiento a 1650 °C presentaron conductividades térmicas en el rango de valores medidos por el método del pulso láser en materiales de mullita obtenidos por la ruta convencional de consolidación con almidón adecuados para su uso como aislantes térmicos. Ni la ruta de conformado, ni el tipo de almidón empleado

como agente formador de poros, determinaron diferencias significativas en los valores de conductividad térmica de los materiales.