



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MECÁNICAS DE
PEROVSKITAS $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$; (M: Mo, Mn)

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

DIEGO ANDRÉS PIÑA JUSTO

PROFESOR GUÍA
ALÍ AKBARI-FAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN
VIVIANA MERUANE NARANJO
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE
2017

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE:** Ingeniero Civil Mecánico
POR: Diego Andrés Piña Justo
FECHA: 23/11/2017
PROFESOR GUÍA: Alí Akbari-Fakhrabadi

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y MECÁNICAS DE PEROVSKITAS

$La_{0.6}Sr_{0.4}M_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$; (M: Mo, Mn)

En un escenario en el cual el calentamiento global es un factor de riesgo importante para la población a futuro, resulta fundamental innovar tecnológicamente para obtener energía libre de emisiones contaminantes. Este contexto ha dado pie al estudio de las celdas de óxido sólido reversibles (RSOFC), dispositivos capaces de generar energía eléctrica y térmica mediante un proceso electroquímico a partir de H_2 u otro combustible, y O_2 . Las propiedades más importantes para los componentes de las celdas son la conductividad eléctrica e iónica, junto con las propiedades mecánicas.

Este trabajo de memoria comprende un estudio específico de la dureza, tenacidad, módulo de elasticidad y caracterización estructural de discos lantano-basados de estructura perovskítica de fórmula $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ en el cual el *Fe* es substituido en parte por *Mn* y *Mo* alterando así sus propiedades mecánicas y eléctricas.

Se desarrolla una metodología para generar pequeños discos de los materiales $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$, $La_{0.6}Sr_{0.4}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ y $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ y poder estudiar la variación de propiedades mecánicas con respecto al estado no dopado. Se realiza síntesis sonoquímica de reactivos para generar nanopolvos, prensado uniaxial, sinterización, pulido, limpieza y thermal etching para preparar los discos. Una vez preparados estos se realiza un análisis de difracción de rayos X (XRD), ensayo de excitación por impulso (IET), indentación y fotografía SEM para analizar las indentaciones y poder así determinar las propiedades mecánicas. Para estos efectos se utilizan equipos pertenecientes a los departamentos de Ingeniería Mecánica, Ciencia de los Materiales, Geología y Física de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. El análisis de refracción de rayos X entrega los patrones correspondientes a las estructuras que componen los discos. Se logran identificar estas estructuras y su fase cristalina, identificando además las fases generadas en estructuras que contienen los respectivos dopantes.

Para simplificar la notación se refiere a las estructuras con sus respectivas abreviaciones; $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ (LSF), $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ (LSMnF) y $La_{0.6}Sr_{0.4}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ (LSMoF). Se logra apreciar que los resultados son acordes a la teoría, y se propone continuar la investigación para obtener otras propiedades del material, tales como tamaño de granos, longitud de enlace atómico, entre otros.

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo quisiera agradecer a mis padres, Elizabeth y Jaime, quienes siempre me han enseñado a ser una persona perseverante, a darme cuenta que tengo capacidades para lograr mis objetivos y entregarme su amor en los buenos y malos tiempos. Gracias por apoyarme durante toda mi vida y entregarme los valores que hoy me hacen ser quien soy, nunca olviden que los amo.

Quiero agradecer a Gonzalo Céspedes, quien fue mi primer amigo en la universidad, y uno de los más importantes y cercanos a mí desde ese entonces hasta ahora. Gracias por ser un pelucón que siempre estuvo ahí en los momentos difíciles, espero mi electro hamburguesa.

A mis amigos mecánicos que conocí cuando entré a la carrera, Karen, Franco, Matías Marín, Matías Yáñez, Pablo Valdivieso, Diego Páez, Rubén. A quienes se fueron presentando en el camino a lo largo de la carrera, Gregory, Celia, Camille, keké, Benjamín, Sebastián, Sergio Contreras, Maripangui, Emilio, Andrés Jiménez, y muchos más.

Quiero agradecer a mi amiga Catalina Bravo. Gracias por siempre escucharme y estar ahí cuando más lo necesité. A Ignacio “Pizarrita” Quinzacara. Eres de los mejores amigos que podría pedir, siempre has estado dispuesto a ayudarme y a seguirme en mis locuras. Mario Cerda, gracias por ser tan buen amigo, así tal cual. Carol Mc Donnell, gracias por ser tan buena amiga, apañarme y entenderme a mí y a Cui Cui. Ian, gracias por cocinar cuando a mí me da lata y por hacer DAB. Pablo Subiabre, gracias por apañarme cuando el Tío hacía de las suyas. A Cony y Felipe, por la amistad de estos últimos dos años y los lindos momentos vividos juntos.

Gracias Gabi por haber llegado a mi vida, el apoyo que me diste todo este último tiempo terminado la memoria y por la oportunidad de ser tu compañero, me has hecho enormemente feliz y te amo. A mis amigos Roberto, Gabriel, Andrés y Jonatan, gracias por la amistad que generamos a lo largo de la carrera, y por todo lo compartido, tomado y reído. Sé que nos seguiremos viendo ya que tenemos que armar nuestra empresa, así que saludó!

A mis amigos de Tropikalísimos, ustedes han sido un gran apoyo en esta etapa y hemos generado lazos de amistad que aprecio mucho. Yo los quiero mucho, a todos ustedes, y al Negro.

A mis profesores de la comisión, especialmente al profesor Alí, quien me dio mi primera ayudantía y terminó siendo mi profesor guía. Mi paso por la universidad no hubiese sido lo mismo sin usted, gracias por ayudarme cuando lo necesité, y por ser alguien en quien pude confiar. A mis amigos los funcionarios de molina, por todo lo que me han enseñado sobre la mecánica y sobre la vida, en especial a Hugo Barrera, a quien estimo mucho.

Por último, a mis perro León y a mi gata Bumi. Les amo, gracias por acompañarme durante largas horas de estudio durmiendo al lado mío y dejarme abrazarlos cuando me sentía triste o necesitaba ánimo. Son los mejores animalitos de mi mundo.

Tabla de contenido

1. Introducción.....	1
1.1. Antecedentes generales.....	1
1.1.1. Materiales Cerámicos.....	1
1.1.2. Dopaje.....	2
1.2. Motivación.....	2
1.3. Objetivos y alcances.....	2
1.3.1. Objetivo general.....	3
1.3.2. Objetivos específicos.....	3
1.3.3. Alcances.....	3
2. Antecedentes específicos.....	3
2.1. Celdas de combustible de óxido sólido.....	3
2.2. Celdas electrolizadoras de óxido sólido.....	5
2.3. Materiales perovskíticos y $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ como material para cátodos.....	6
2.4. $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ dopado con Mn	8
2.5. $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ dopado con Mo	11
2.6. Síntesis Sonoquímica.....	14
2.7. Técnica de excitación por impulso (IET).....	15
2.8. Indentación de Micro Dureza Vickers y Tenacidad a la Fractura.....	17
2.9. Estructura Cristalina y Composición de Fases.....	20
3. Metodología.....	22
3.1. Metodología Experimental.....	22
3.2. Síntesis de Nanopolvos.....	23
3.3. Prensado Uniaxial de Nanopolvos y Sinterización.....	24
3.4. Pulido y Limpieza.....	25
3.5. Thermal Etching.....	26
3.6. Difracción de Rayos X.....	27
3.7. Excitación de Impulso IET.....	28
3.8. Indentación y Fotografía SEM.....	29
3.9. Recursos.....	30
3.9.1. Recursos no financieros.....	30
3.9.2. Reactivos Químicos.....	31
4. Resultados y Discusión.....	32
4.1. Caracterización Mecánica.....	32
5. Conclusiones.....	47

6. Bibliografia.....	49
----------------------	----

Índice de tablas

Tabla 3.1: Reactivos utilizados en síntesis de nanopolvos	23
Tabla 4.1: Reactivos utilizados para síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	32
Tabla 4.2: Reactivos utilizados para síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3 - \delta$	32
Tabla 4.3: Reactivos utilizados para síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3 - \delta$	33
Tabla 4.4: Frecuencias naturales para modos de pastilla de LSF	39
Tabla 4.5: Frecuencias naturales para modos de pastilla de LSMnF	39
Tabla 4.6: Frecuencias naturales para modos de pastilla de LSMoF	39
Tabla 4.7: Variables y módulo de Young para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	40
Tabla 4.8: Variables y módulo de Young para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3 - \delta$	40
Tabla 4.9: Variables y módulo de Young para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3 - \delta$	40
Tabla 4.10: Durezas y Tenacidades para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	42
Tabla 4.11: Durezas y tenacidades para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3 - \delta$	43
Tabla 4.12: Durezas y tenacidades para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_3 - \delta$	43

Índice de figuras

Figura 2.1: Esquema de una celda combustible de óxido sólido en operación.....	4
Figura 2.2: Disposición típica de los componentes de una celda de óxido sólido unitaria.....	5
Figura 2.3: Esquema de una celda combustible de óxido sólido en operación.....	6
Figura 2.4 : Estructura cristalina de perovskita ABO_3	8
Figura 2.5: Patrones XRD para discos de LSCF, LSNF y LSCuF sinterizados a 1250°C por 2 [hr].	8
Figura 2.6: Sobrepotencial catódico en función de la intensidad de corriente durante la electrólisis a 1073K para $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Mn_{0.1}O_{3-\delta}$	10
Figura 2.7: Comportamiento de diferentes composiciones de perovskitas catódicas para la electrólisis de CO_2	11
Figura 2.8: Espectro de difracción de rayos X para $La_{0.6}Sr_{0.4}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ fabricado mediante método cítrico ácido-nitrato.	12
Figura 2.9: Conductividades del $La_{0.6}Sr_{0.4}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ y del $LaSrFeO_3$ entre 300 y 800°C	13
Figura 2.10: Conductividad del $La_{0.6}Sr_{0.4}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ en atmósferas de O_2 , aire y N_2 en un rango de temperaturas entre 300 y 800°C	13
Figura 2.11: Modos de vibración para discos donde $d \geq 10 \cdot h$	15
Figura 2.12: Configuración de los equipos y elementos para la toma de datos.....	16
Figura 2.13: Imágenes de indentaciones generadas con microscopio electrónico de barrido (SEM). Fuente: Elaboración Propia.....	18
Figura 2.14: Variables importantes a medir en indentación Vickers.....	18
Figura 2.15: Patrones XRD para discos de LSCF, LSNF y LSCuF sinterizados a 1250°C por 2 horas.....	21
Figura 2.16: Laboratorio de Difracción de Rayos X DFI.....	27
Figura 3.1: Equipos para filtración al vacío.....	34
Figura 4.0.2: Mortero con nanopulvos de $La_{0.6}Sr_{0.4}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ sin calcinar.....	34
Figura 4.0.3: Nanopulvos de $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ y $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ en cápsulas plásticas.....	34
Figura 4.6: Equipo de ensayo de tracción-compresión con el molde cargado dispuesto en su interior.	35
Figura 4.7: Pastillas de $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ y $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ sobre un crisol, dispuesto sobre un ladrillo refractario antes de entrar al proceso de sinterizado.....	36
Figura 4.8: Lijas utilizadas en pulido de muestras.....	37
Figura 4.9: Limpieza de pieza en tina de ultrasonido. Figura 24: Horno Nabertherm utilizado en tratamientos térmicos.....	37
Figura 4.10: Difractograma obtenido para $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ y $La_{0.6}Sr_{0.4}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ sinterizados a 1250°C por 2[hr].....	38
Figura 4.11: Gráfico de barras comparativo de la densidad aparente de las pastillas estudiadas..	41
Figura 4.12: Gráfico de barras comparativo del módulo de Young de los tres materiales estudiados.	41
Figura 4.13: Disposición de indentaciones en muestras.....	42
Figura 4.14: Gráfico de dureza para $F=4,904$ y $9,807$ para materiales en estudio.	44
Figura 4.15: Gráfico de tenacidad Anstis para $F=4,904$ y $9,807$ para materiales en estudio.	45
Figura 4.16: Gráfico de tenacidad Niihara para $F=4,904$ y $9,807$ para materiales en estudio.....	46

1. Introducción

Hoy en día la demanda energética crece día a día debido al constante aumento de la población mundial, por lo cual se hace urgente encontrar nuevas fuentes de energía. Actualmente las mayores fuentes energéticas mundiales son el petróleo, el carbón y el gas natural, sin embargo estos recursos son limitados su utilización es causa de emisiones de CO₂ y contaminación al medio ambiente [1]. Luego, se hace de gran importancia buscar una fuente de energía limpia para satisfacer la creciente demanda.

La tecnología de celdas de óxido sólido reversible (RSOC) es una de las más prometedoras fuentes de generación y almacenamiento de energía debido a su alta eficiencia de conversión de energía electroquímica, esto las convierte en una componente clave del futuro de la red energética aumentando la eficiencia y permitiendo la incorporación a gran escala de energías renovables a esta.

Las celdas se encuentran conformadas por un conjunto de electrodos con forma de membrana que comprenden un electrodo de combustible laminado, un electrolito sólido y un electrodo de oxígeno. Debido al funcionamiento a altas temperaturas y las exigencias mecánicas que presentan, es de gran importancia la selección de materiales al momento de diseñarlas, dado que no todos los materiales son compatibles entre sí para este fin.

El estudio de materiales para su uso en componentes de las RSOC se hace fundamental, siendo importante la caracterización estructural y mecánica de estos. Entre las técnicas utilizadas para conocer sus características mecánicas y estructurales destacan ensayos de microdureza, tenacidad a la fractura, análisis de difracción de rayos X, entre otros.

En esta memoria se estudiarán las propiedades estructurales y mecánicas de materiales perovskíticos de la forma $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$; (M: Mo, Mn) para su potencial uso en cátodos de celdas de óxido sólido de generación de energía y de electrólisis.

1.1. Antecedentes generales

Para una correcta comprensión de los objetivos de este trabajo, se procede a describir de manera general los conceptos experimentales básicos que forman parte de este.

1.1.1. Materiales Cerámicos

Los materiales utilizados para los componentes de las celdas de óxido sólido son por lo general cerámicos debido a su alta resistencia a la temperatura, ya que estos tienen un alto punto de fusión. Entre otras características importantes de los cerámicos que le dan ventaja a su utilización es que son en su mayoría materiales inertes químicamente y presentan alta dureza. Debido a que poseen

un alto punto de fusión, para fabricar componentes con ellos se suele ocupar otros procesos de manufactura, tal como la compactación y sinterización de nanopolvos cerámicos [2].

Este último proceso corresponde a la consolidación de una masa de partículas muy finas de cerámico para conformar un cuerpo poroso al aplicar una carga muy grande sobre un molde que los contenga, y así producir un objeto denso y poroso. Posteriormente el cuerpo se llevará a un horno donde se le entregará energía calorífica, y dependiendo del tamaño de partícula y la energía superficial el cuerpo generará enlaces entre sus partículas, resultando en un objeto más resistente ante impactos o perturbaciones externas.

1.1.2. Dopaje

Se denomina dopaje al proceso intencional de agregar impurezas en un material semiconductor puro con el fin de cambiar sus propiedades conductoras y mecánicas. Las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductores a dopar y la estructura base de estos, ya que no todos los dopantes son compatibles con algunas estructuras [3] [2].

El número de átomos dopantes necesitados para crear una diferencia en las capacidades conductoras y mecánicas de un semiconductor es muy pequeña [3].

1.2. Motivación

A pesar de que las celdas de óxido sólido parecen ser una solución limpia al problema energético mundial, aún requieren mucho desarrollo y optimización para lograr ser una solución económicamente atractiva y poder competir en el mercado. Es por esto que el estudio de nuevos materiales y sus variaciones es fundamental para obtener una gran base de datos y lograr así poner a prueba muchas combinaciones posibles hasta encontrar las configuraciones óptimas para ellas [2].

De esta manera, la motivación de este trabajo es estudiar más a fondo los dopajes del $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, más específicamente con manganeso y molibdeno. La importancia de estudiar este dopaje radica en los distintos usos frente a distintos escenarios que se les puede dar a esta variación de la composición, la gran mayoría asociados a la fabricación de celdas de óxido sólido para generación de energía. Se seleccionan como dopantes el Mn y Mo debido principalmente a que el uso de Mn en una perovskita usada para la conversión de CO_2 a CO muestra gran actividad y selectividad en la electrólisis de CO_2 , junto con una mayor densidad de corriente comparado con otros dopantes. Por otra parte, el dopaje con Mo mejora la conductividad eléctrica del $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$, logrando una mayor capacidad de transporte de electrones a través del material. Luego, es importante analizar las propiedades mecánicas de estos materiales dopados para validar su uso en diversas aplicaciones.

1.3. Objetivos y alcances

1.3.1. Objetivo general

El objetivo general de este trabajo corresponde a la fabricación de materiales perovskíticos $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (M: Mo, Mn) a partir de nanopulvos, estudio de su comportamiento mecánico de y compararlos entre ellos.

1.3.2. Objetivos específicos

El objetivo general se desarrolla por medio de los siguientes objetivos específicos:

- Fabricar discos de estudio de material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$; (M: Mo, Mn) mediante síntesis de nanopulvos, compactación y sinterizado.
- Realizar ensayos de difracción de rayos X, excitación por impulso e indentación.
- Cálculo de módulo de Young, dureza y tenacidad a la fractura de los discos generados.
- Caracterización estructural y mecánica del material en base a los resultados anteriores.

1.3.3. Alcances

Se consideran los alcances de este trabajo de memoria la preparación y estudio de las perovskitas mencionadas, a partir de muestras formadas mediante el método sonoquímico, proceso de compactación de los nanopulvos y posterior sinterizado. Se considera un alcance de tipo descriptivo, en el cual se caracteriza el material mediante los siguientes ensayos y propiedades; indentación (microdureza y tenacidad a la fractura) y módulo elástico. Se realiza un análisis teórico de los resultados obtenidos.

Este trabajo de memoria no contempla la fabricación de un cátodo funcional para uso en celdas de óxido sólido.

2. Antecedentes específicos

2.1. Celdas de combustible de óxido sólido

Las celdas de óxido sólido (SOFC) como una potencial fuente de generación de energía han atraído mundialmente la atención debido a la alta eficiencia de conversión de energía, poca generación de polución hacia el medio ambiente y una excelente flexibilidad en cuanto a combustibles que se pueden utilizar en ellas.

Estas celdas son reactores electroquímicos que pueden convertir directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica con gran eficiencia, de esta forma pueden reducir sustancialmente la dependencia del petróleo y el impacto ambiental. Usualmente trabajan en un rango típico entre 500 y 1000 °C. Estas están conformadas por un electrolito situado entre un cátodo y un ánodo, los cuales se encuentran conectados mediante un interconector. El electrolito es un óxido cerámico que generalmente se encuentra en el centro de la celda para facilitar la generación de vacancias de oxígeno y transportar la carga iónica entre el cátodo y el ánodo. El cátodo y el ánodo son electrodos donde se realizan diferentes reacciones: el oxígeno se reduce a iones óxido consumiendo dos electrones en el cátodo y el combustible se reduce formando dos electrones en el ánodo [4].

En el ánodo se oxida el combustible (hidrógeno, gas natural, metano, etc.) y los electrones circulan a través del interconector hacia el cátodo, donde son consumidos en el proceso de reducción de oxígeno. Los iones son transportados a través del electrolito, y dependiendo del tipo de celda son generados/consumidos en los electrodos durante los procesos redox correspondientes. El interconector también protege al electrolito de la atmósfera reductora. Como el cátodo y el ánodo son porosos facilitan el transporte de los reactivos y productos a través de los componentes. En la figura 2.1 se muestra un esquema de una celda combustible de óxido sólido en operación [4] [5].

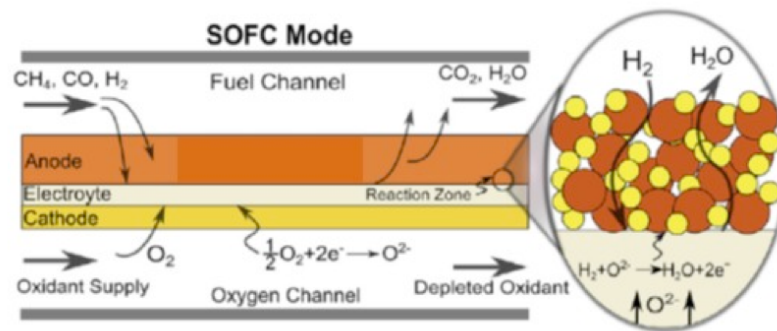


Figura 2.1: Esquema de una celda combustible de óxido sólido en operación [6].

En la figura 2.2 se muestra la disposición típica de los componentes de una celda de óxido sólido unitaria. Una configuración unitaria típica puede generar alrededor de 1[V], por lo cual para generar mayor energía se deben usar “stacks” de celdas unitarias [4].

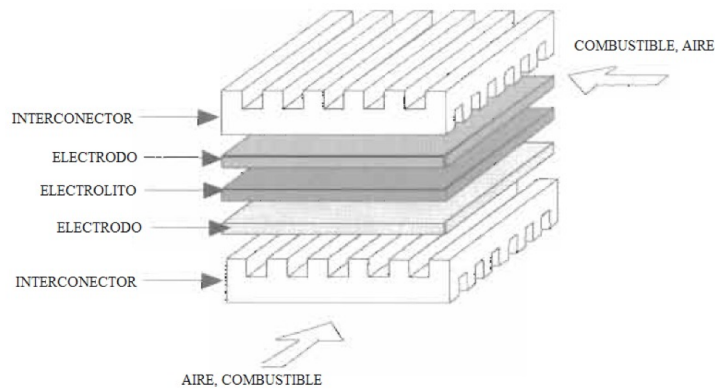


Figura 2.2: Disposición típica de los componentes de una celda de óxido sólido unitaria [4].

Las celdas de combustible no producen emisiones de contaminantes, aunque cuando se usan combustibles fósiles como metano o gas natural se produce CO_2 , pero en cantidades mucho menores que con los motores convencionales. Dependiendo del combustible ocupado se obtendrá también vapor de agua.

En general, las celdas se pueden clasificar por su diseño físico, direcciones del flujo del combustible y comburente, temperatura de operación y tipo de soporte. Con respecto a la temperatura, existen tres tipos de celda; De baja temperatura ($500\text{-}650^\circ\text{C}$), de temperatura intermedia ($650\text{-}800^\circ\text{C}$) y de alta temperatura ($800\text{-}1000^\circ\text{C}$) [6].

2.2. Celdas electrolizadoras de óxido sólido

A diferencia de las SOFC, las celdas electrolizadoras de óxido sólido (SOEC) son capaces de electrolizar vapor de agua y/o CO_2 para generar H_2 y/o CO respectivamente. Si estos componentes se electrolizan juntos se puede obtener Syngas ($\text{H}_2 + \text{CO}$). Esto se logra utilizando electricidad externa para generar una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, generado de esta manera una reacción similar pero opuesta a la que se efectúa en SOFC. Esto permite que se pueda generar combustible a partir de electricidad y recursos abundantes para ser almacenado o usado en otros procesos [7].

En el caso de la producción de CO se emplea la reacción $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Se pueden utilizar fuentes de calor externas para maximizar la eficiencia eléctrica a altas temperaturas, lo cual ofrece ventajas termodinámicas y cinéticas para la electrólisis. En este caso, el CO generado puede utilizarse como gas combustible, convertido a hidrocarburo mediante reacciones con H_2 , o usado para reducir el óxido de hierro a hierro puro en el proceso de generación de hierro. En general, la aplicación de las SOEC en la tecnología actual implica un aumento significativo en la sustentabilidad económica y cuidado del medio ambiente. En la figura 2.3 se puede apreciar un esquema de una celda electrolizadora de óxido sólido en operación [7].

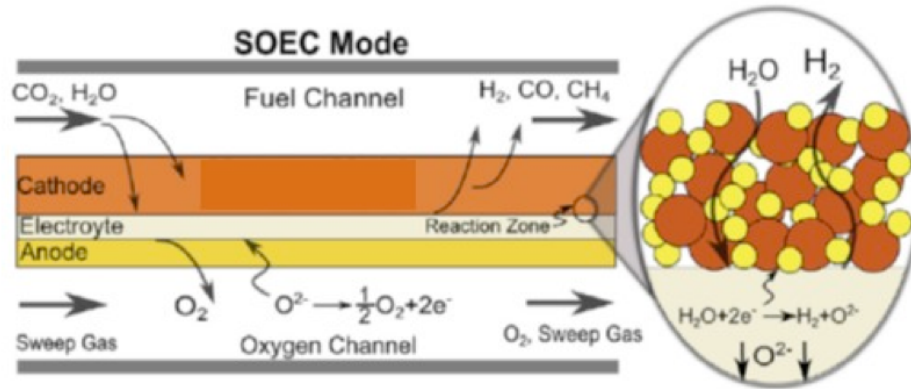


Figura 2.3: Esquema de una celda combustible de óxido sólido en operación [6].

2.3. Materiales perovskíticos y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ como material para cátodos

Los materiales con estructura de perovskita han sido ampliamente utilizados en la fabricación de electrodos para celdas de óxido sólido, esto debido a que presentan propiedades requeridas en estos componentes, tales como magneto-resistencia, superconductividad y sobre todo conductividad mixta iónica-electrónica, la cual es fundamental al momento de seleccionar un material para electrodo.

Las perovskitas son una familia de óxidos de composición general ABO_3 donde A y B son cationes con una valencia total de hasta +6. En la figura 2.3 se puede observar como se dispone geoméricamente cada elemento de la estructura perovskítica. La estructura típica consiste en 12 cationes de mayor tamaño coordinados situados en el espacio A y 6 cationes pequeños coordinados situados en el espacio B [7]. A pesar de que la mayoría de los compuestos presenta esta estructura ideal cúbica, muchos óxidos tienen estructuras ligeramente distorsionadas, con una simetría hexagonal u ortorrómbica, por ejemplo.

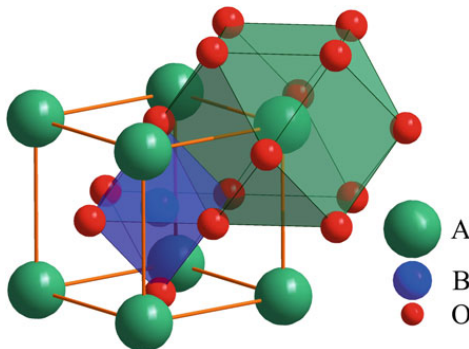


Figura 2.4: Estructura cristalina de perovskita ABO_3 [8].

El desarrollo de materiales perovskíticos con una estructura cristalina flexible del tipo ABO_3 ha recibido mucha atención debido a que sus estructuras pueden ser adaptadas con dopaje o co-dopaje para obtener un gran número de variaciones en cuanto a propiedades mecánicas y de transporte electrónico/iónico.

Ha sido probado que con la apropiada selección de los materiales (o combinaciones de estos) que ocupan el sitio A y B pueden cambiar drásticamente las características electromecánicas y hacerlos más útiles como componentes de celdas de óxido sólido [7].

En las celdas de combustible tipo SOFC de bajas temperaturas, el cátodo frecuentemente limita la resistividad de la celda, debido a su elevado sobrepotencial, normalmente mucho mayor que el sobrepotencial del ánodo. Esto último es producido por la elevada concentración de polarización y elevada energía de activación a bajas temperaturas.

El material perovskítico $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ (LSF) es utilizado para cátodos, donde se reduce el oxígeno a iones de oxígeno. Este suele ocuparse ya que posee buen nivel de porosidad, es estable en medios oxidantes, cataliza la disociación de oxígeno y posee una buena conductividad iónica [9].

El mayor rival del $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_{3-\delta}$ en cuanto a celdas sólidas de alta temperatura $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$ (LSM), debido a su estabilidad con los electrolitos de zirconia, sin embargo a menores temperaturas presenta un aumento considerable de sobrepotencial. Por ejemplo, a 1000°C el sobrepotencial del LSM es $1 \Omega\text{cm}^{-2}$, pero al disminuir la temperatura a 500°C el sobrepotencial aumenta a $2000 \Omega\text{cm}^{-2}$. Por esta razón, a pesar de su baja conductividad eléctrica, para reemplazar el cátodo LSM a bajas-medias temperaturas se ha preferido el LSF [10].

Luego, el estudio del LSF y sus distintos dopantes se hace importante para su utilización en SOFC y SOEC de bajas-intermedias temperaturas. En cuanto al análisis XRD, el patrón general del $La_{0.9}Sr_{0.1}M_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ sinterizado a 1250°C por 2 horas, diferenciado por estructuras presentes, se puede apreciar en la figura 2.2, donde M corresponde en este caso a Co, Ni y Cu. Los patrones obtenidos en este trabajo de título para Mn y Mo deben compartir los mismos picos principales [9] [11].

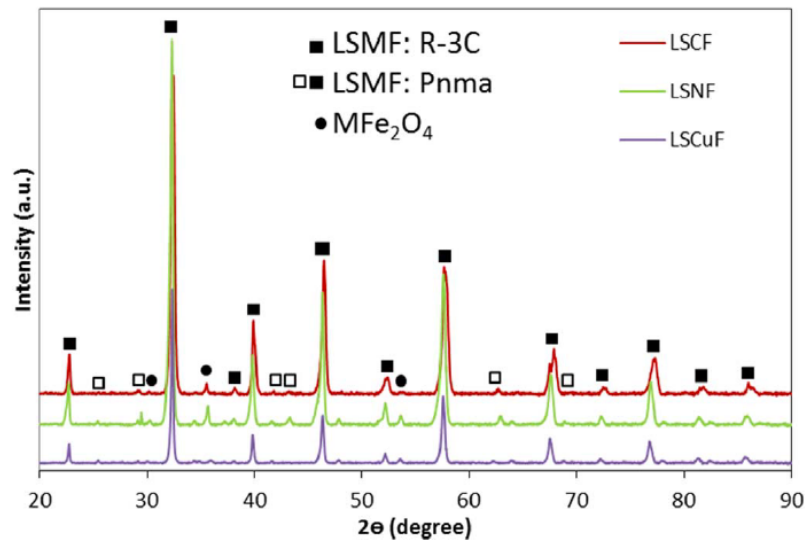


Figura 2.5: Patrones XRD para discos de LSCF, LSNF y LSCuF sinterizados a 1250°C por 2 [hr] [9].

2.4. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ dopado con Mn

Se ha estudiado el material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ para su uso en cátodos para usos en celdas de oxido solido reversibles para co-electrólisis (SOEC) de CO_2 y $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ a temperaturas intermedias utilizando un electrolito de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ [9].

La conversión electroquímica de dióxido de carbono a monóxido de carbono ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$) corresponde a un importante avance en el proceso de transformación de gases invernaderos a combustible o químicos utilizables para otros fines. Para este fin se ha estudiado la conversión electroquímica del CO_2 a CO y H_2O en un cátodo de una celda de oxido sólido de electrólisis (SOEC) usando un electrolito de $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ (LSGM) a temperaturas elevadas (973-1173K). Este último es un buen candidato para electrolito de electrólisis debido a su gran conductividad iónica a temperaturas intermedias [9].

A pesar de que generalmente se utiliza níquel como dopante en perovskitas que conforman cátodos en SOEC, se ha descubierto que la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ muestra una mucho mayor actividad y selectividad en la electrólisis del CO_2 , logrando una densidad de corriente de electrólisis de CO_2 de $0.52 \left[\frac{\text{A}}{\text{cm}^2} \right]$ a 1,6[V] y 1173K. En contraste a lo anterior, la sustitución de Co, Cu y Ni disminuyen el rendimiento anódico del LaFeO_3 , resultando en una disminución de la corriente de electrólisis [9].

Luego, una celda que utilice $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ como material catódico posee una alta selectividad para la electrólisis del CO_2 a CO sin formación de carbono libre.

La figura 2.6 muestra las curvas de densidad de corriente v/s voltaje usando catodos de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Donde M: Mn,Co,Ni y Cu) para la electrólisis de CO_2 a 1073K. Se concluye que el Mn es más efectivo como aditivo en el lugar de Fe debido a que muestra una mayor densidad de corriente para el mismo voltaje que otros materiales.

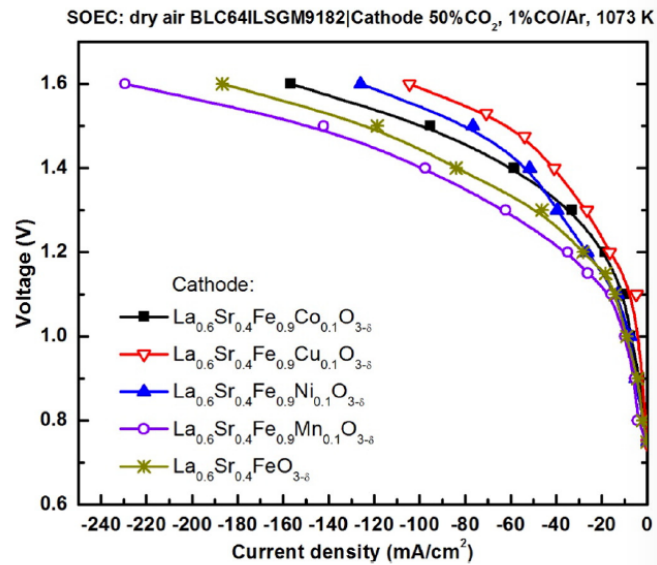


Figura 2.6: Curvas I-V para electrólisis de CO_2 con distintos dopantes en $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{M}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [9].

En la figura 2.7 se muestra el sobrepotencial catódico en función de la intensidad de corriente durante la electrólisis a 1073K. Se puede apreciar que a misma densidad de corriente las pérdidas de sobrepotencial son menores cuando se utiliza la perovskita dopada con Mn. La pérdida de potencial se relaciona con la adsorción/desorción disociativa de CO_2 y otras especies activas en la superficie del cátodo [9].

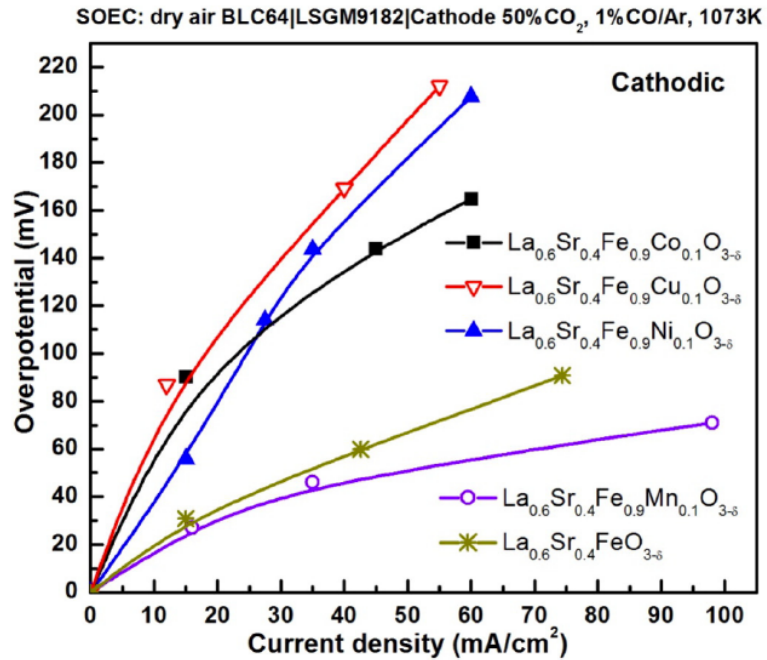


Figura 2.7: Sobrepotencial catódico en función de la intensidad de corriente durante la electrólisis a 1073K para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [9].

Debido a que el Mn presenta resultados positivos en la perovskita de base $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$, se realizan estudios sobre la proporción entre Mn y Fe que debe existir en esta. Al probar con concentraciones variables de 0,1, 0,2 y 0,3 [9].

La figura 2.8 muestra el comportamiento de diferentes composiciones de perovskitas catódicas para la electrólisis de CO_2 . De esto se desprende que la cantidad ideal de Mn que debe utilizarse es de 0,1 debido a para esa concentración se cuenta con una mayor densidad de corriente para un mismo voltaje, a diferencia de otras composiciones donde la intensidad de corriente será menor para tal voltaje [9].

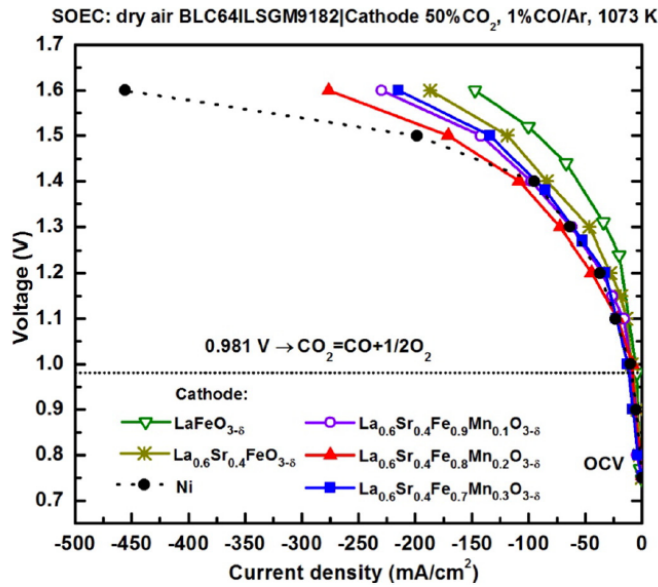


Figura 2.8: Comportamiento de diferentes composiciones de perovskitas catódicas para la electrólisis de CO_2 [9].

Debido a los beneficios que este dopaje presenta, es relevante estudiar las propiedades mecánicas del material dopado para complementar la información existente del material.

2.5. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ dopado con Mo

Dentro de las SOFC, las celdas de óxido sólido de temperaturas intermedias (IT-SOFC) han mostrado tener grandes ventajas, incluyendo una gran selectividad del material, fácil manejo de calor y agua, junto con disminución del costo de producción de estas mismas.

Luego, se ha hecho muy importante el desarrollo de IT-SOFC's operadas entre 500-700°C, sin embargo la operación a la temperatura inferior lleva a una reducción de la reactividad catalítica del material catódico y un rápido aumento de la resistencia por polarización en la interfaz cátodo-electrolito, por lo que se hace importante buscar soluciones a este problema al estudiar los cátodos para uso en IT-SOFC [11].

Estudios demuestran que el material para cátodo $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ preparado mediante un proceso cítrico de ácido-nitrato para su uso en IT-SOFC presenta un buen desempeño. Se ha descubierto que dopar la perovskita con molibdeno mejora la conductividad eléctrica de la muestra de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$. En este sentido, la máxima conductividad alcanzada llega a 159 [Scm^{-1}] en un rango de temperaturas entre 300-800°C, en aire [11].

Al combinar este cátodo con una membrana conductora de protones para electrolito del material $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ de 35[μm] de espesor, y probarlo en una configuración con un ánodo compuesto de material NiO – BZCY en el rango 500-700°C, con H_2 como combustible y aire como

oxidante, se logra llegar a una densidad de potencia máxima de $496 \text{ [mWcm}^{-2}\text{]}$ con una resistencia de polarización interfacial de $0.15 \text{ [}\Omega\text{cm}^2\text{]}$ a 700°C [11].

Esto sitúa al $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ en un rango de preferencia superior ante sus similares dopado con cobalto, pues los cátodos que contienen este último presentan un alto costo de producción, posibilidades de evaporación del cobalto durante el proceso y altos índices de expansión térmica [11].

En la figura 2.9 se puede ver el espectro obtenido en la caracterización de rayos x para el material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizado a 1000°C por 5 horas. Se indica en el estudio que los patrones siguen el comportamiento del LaFeO_3 , lo cual implica que las muestras poseen una estructura perovskítica cúbica [11].

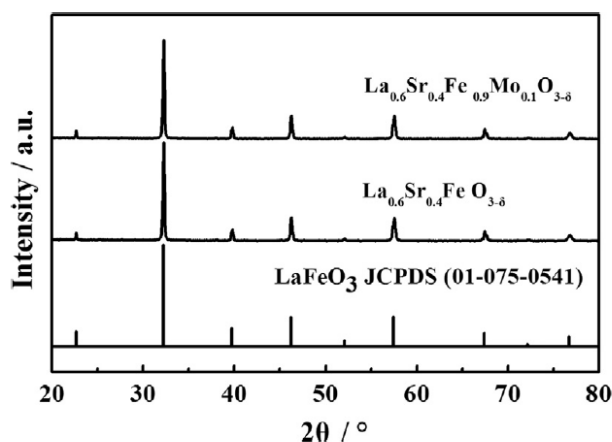


Figura 2.9: Espectro de difracción de rayos X para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ fabricado mediante método cítrico ácido-nitrato [11].

En la figura 2.10 se pueden apreciar la conductividades del $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ y del LaSrFeO_3 entre 300 y 800°C , mostrando un máximo de $159 \text{ [Scm}^{-1}\text{]}$ y a $112 \text{ [Scm}^{-1}\text{]}$ respectivamente a 475°C . Se puede apreciar que la conductividad del material dopado con molibdeno es considerablemente superior al material base [11].

Se puede notar que las conductividades siguen el mismo patrón de variación con el aumento de temperatura, este patrón es de esta manera debido a la movilidad de iones de oxígeno, la cual incrementa al aumentar la temperatura, lo cual implica un aumento de conductividad. La disminución de esta pasando los 475°C se explica por la disminución de concentración de vacancias para oxígeno [11].

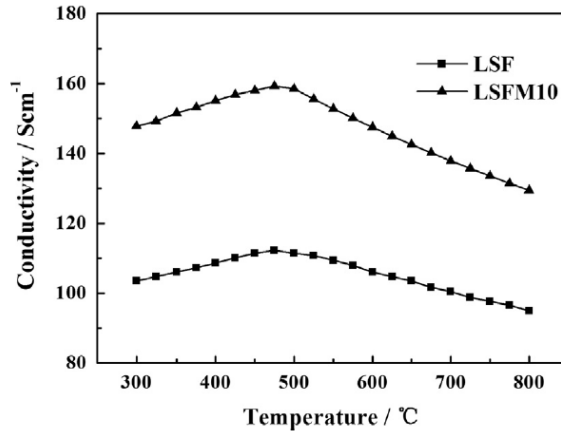


Figura 2.10: Conductividades del $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ y del LaSrFeO_3 entre 300 y 800°C [11].

En la figura 2.11 se grafica la conductividad del $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ en atmósferas de O_2 , aire y N_2 en un rango de temperaturas entre 300 y 800°C. Las conductividades se ven afectadas de acuerdo a la ecuación $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons \text{O}_\text{O}^{\times} + 2\text{h}^{\bullet}$. Esta ecuación de equilibrio de reacción se ve afectada por la presión parcial de oxígeno, la cual al aumentar resulta en un incremento de los espacios libres para electrones y conductividad total del material [11].

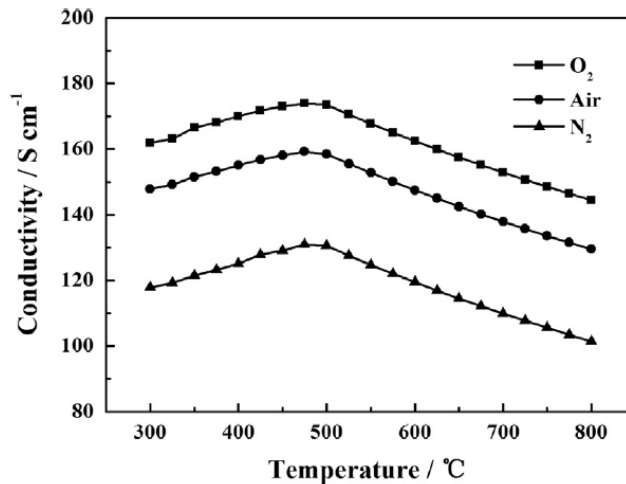


Figura 2.11: Conductividad del $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ en atmósferas de O_2 , aire y N_2 en un rango de temperaturas entre 300 y 800°C [11].

Debido a los beneficios que este dopaje presenta, es relevante estudiar las propiedades mecánicas del material dopado para complementar la información existente del material.

2.6. Síntesis Sonoquímica

La sonoquímica es la rama encargada de estudiar la capacidad de la energía que es transportada por las ondas sonoras para provocar aceleraciones químicas, de esta manera, la síntesis sonoquímica corresponde a la fabricación de materiales nanocristalinos tanto cerámicos como metales asistida con ultrasonido de baja frecuencia.

El método consiste en la disolución mediante agitación de cantidades estequiométricas de reactivos (en este caso nitratos) para fabricar el material en agua destilada. La cantidad de tiempo que se someterá la solución a agitación y la frecuencia de giro del excitador dependerá de cada caso en particular, para los materiales utilizados en esta memoria el tiempo de mezclado de dos horas en total.

Simultáneamente se prepara una solución de agua destilada e hidróxido de sodio (NaOH), la cual será agregada posteriormente y cuya función corresponde a mantener los niveles de pH durante la síntesis del nanomaterial. Esto se debe a que la disociación del hidróxido en Na^+ y OH^- produce una solución fuertemente básica debido a los iones de OH^- .

Una vez que todos los reactivos han sido agregados a la solución de agua destilada, la solución se traslada a la tina de ultrasonido, donde se continúa agitando con un agitador vertical periódico. En esta etapa se agrega la solución de hidróxido de sodio de manera lenta, ya que al ser una reacción exotérmica puede aumentar mucho la temperatura.

Al mezclarse las dos soluciones, los iones de sodio se unen con la parte nitrato de los reactivos, evitando así que se vuelvan a unir a estos. Para los materiales utilizados en este trabajo de título se mantendrá la agitación por dos horas.

Al finalizar el mezclado en la tina de ultrasonido, el material se traslada cuidadosamente a un recipiente de filtrado, el cual se encuentra conectado a una bomba de vacío. Se filtra el material una y otra vez en intervalos de doce horas hasta que el pH (inicialmente básico) se torna neutro. Cada vez que se realiza una nueva etapa de filtrado se agrega agua destilada, para que de esta manera los nitratos de sodio sean eliminados.

Una vez que se alcanza el pH neutro, el material (que se encuentra en forma de pasta) se lleva al proceso de secado, luego al molido con mortero y finalmente a la calcinación. Posteriormente se puede realizar la etapa del prensado uniaxial.

2.7. Técnica de excitación por impulso (IET)

La técnica de excitación por impulso (IET), para efectos de este trabajo de título, corresponde a un método para determinar el módulo de elasticidad de los materiales mediante la medición de las frecuencias naturales de dos modos de vibración de las pastillas generadas mediante compactación uniaxial, las cuales por medio de correlaciones matemáticas entregarán el módulo de Young del material.

El ensayo consiste en golpear una muestra con un pequeño martillo, generando en este excitación de sus modos de vibración. Para las pastillas que cumplen con la relación de diámetro y altura $d \geq 10 \cdot h$, existirán dos principales modos de vibración, los cuales están representados en la imagen 2.12. Las regiones en negro indican zonas donde no hay desplazamiento perpendicular al plano representado, y las zonas blancas indican el máximo desplazamiento en la vibración [12].

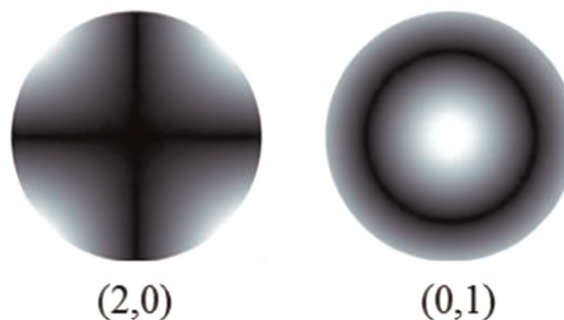


Figura 2.12: Modos de vibración para discos donde $d \geq 10 \cdot h$ [12]

El modo de vibración que se excite dependerá de dónde se golpee la pastilla con el martillo; si se golpea al centro se espera excitar mayormente el modo (0,1), en cambio, si se golpea cercano al borde se espera excitar mayormente el modo (2,0). Los discos deben encontrarse dispuestos en algún medio que minimice el amortiguamiento o interferencia en las vibraciones, de modo de minimizar la interacción con el medio y minimizar la existencia de condiciones de borde [12].

Cerca de los discos se sitúa un micrófono de alta sensibilidad que capta las diferencias de presión producidas por la vibración del disco, y entrega esta información a un sistema de adquisición y procesamiento de datos que calcula la transformada de Fourier de la señal, entregando la frecuencia natural de vibración para cada modo. En la figura 2.13 se representa la configuración de los equipos y elementos para la toma de datos [12].

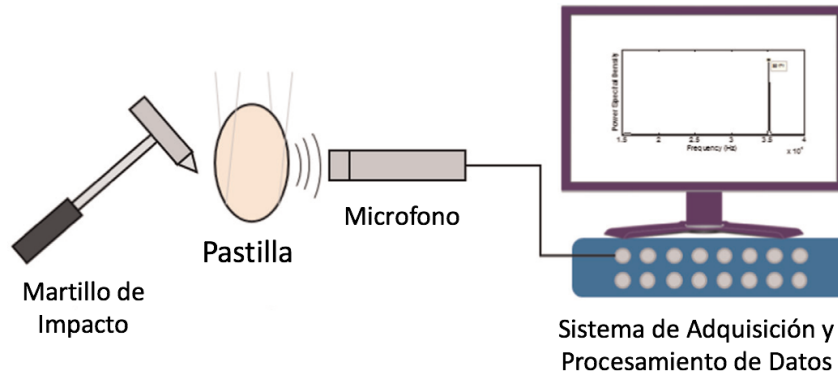


Figura 2.13: Configuración de los equipos y elementos para la toma de datos [12].

Una vez medidas las frecuencias naturales y a raíz de la ecuación (2.1) se puede obtener la ecuación (2.2), donde f_{20} corresponde a la frecuencia natural en [Hz] del modo (2,0), h y r corresponden a la altura y el radio de la pastilla en [mm], ρ corresponde a la densidad aparente del disco en [g/mm³], y ν corresponde al radio de Poisson, el cual se considera como $\nu = 0,3$ dada la geometría de los objetos en estudio. El módulo de Young se denota como E [GPa] [12].

Gracias a la ecuación (2.3) se puede corroborar que las frecuencias naturales de ambos modos se han medido como corresponde, entregando así validez a los resultados calculados mediante este método [12].

$$f_{20} = \frac{0.2458 \cdot h}{r^2} \sqrt{\frac{E}{\rho \cdot (1 - \nu^2)}} \quad (2.1)$$

$$E = \left(\frac{f_{20} \cdot r^2}{0.2458 \cdot h} \right)^2 \cdot \rho \cdot (1 - \nu^2) \quad (2.2)$$

$$f_{01} = 1.682 \cdot f_{20} \quad (2.3)$$

En el caso de la existencia de porosidad en los discos, tal como el caso en estudio, se debe recurrir a un modelo matemático basado en la geometría para obtener el módulo de elasticidad correspondiente al material sin porosidades. Para esto se utiliza la ecuación (2.4), donde P corresponde a la porosidad, E corresponde al módulo de Young medido con porosidad, E_0

corresponde al módulo de Young del material con $P = 0$ y b corresponde a una constante geométrica. En este caso $b = 4,5$. Tomando esto en consideración se puede calcular el módulo de Young teórico en el caso donde la porosidad es inexistente con la ecuación (2.5) [12].

$$\frac{E}{E_0} = e^{-b \cdot P} \quad (2.4)$$

$$E_0 = \frac{E}{e^{-4,5 \cdot P}} \quad (2.5)$$

2.8. Indentación de Micro Dureza Vickers y Tenacidad a la Fractura

La indentación es una prueba que permite la caracterización mecánica del material en dos propiedades, microdureza y tenacidad a la fractura. El ensayo consiste en la aplicación de una carga definida sobre el material utilizando un indentador de diamante con geometría piramidal de base cuadrada. Luego de aplicar la carga por un tiempo definido queda una marca en el material y grietas radiales desde los vértices de la marca.

La primera permite el cálculo de microdureza tipo Vickers mediante la relación entre el área de la marca y la carga aplicada. Por otro lado, las grietas permiten el cálculo de la tenacidad a la fractura al relacionar las dimensiones de las mismas, el módulo de Young del material y la carga aplicada.

Las imágenes a medir se generan con ayuda del microscopio electrónico de barrido (SEM), y son similares a las mostradas en la figura 2.14. [13].

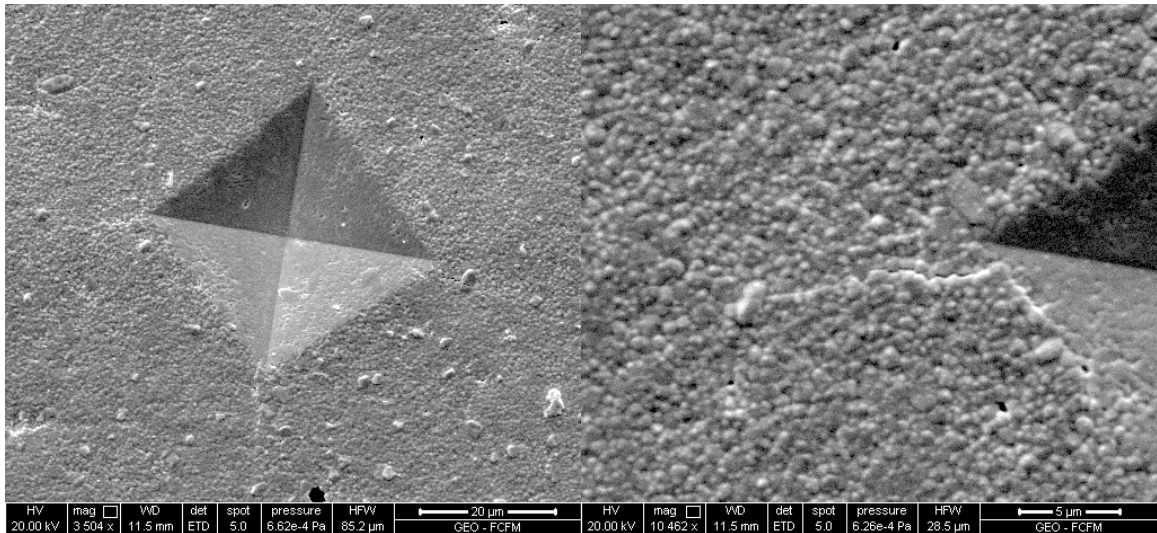


Figura 2.14: Imágenes de indentaciones generadas con microscopio electrónico de barrido (SEM). Fuente: Elaboración Propia.

2.8.1. Cálculo de Microdureza Vickers

Primero que todo se deben identificar las distancias a medir, en la figura VVV se muestra un esquema de una indentación, donde denominamos d_1 y d_2 a las diagonales que unen las esquinas de la indentación, y l_1, l_2, l_3 y l_4 la longitud de las grietas generadas a partir de estas esquinas [13].

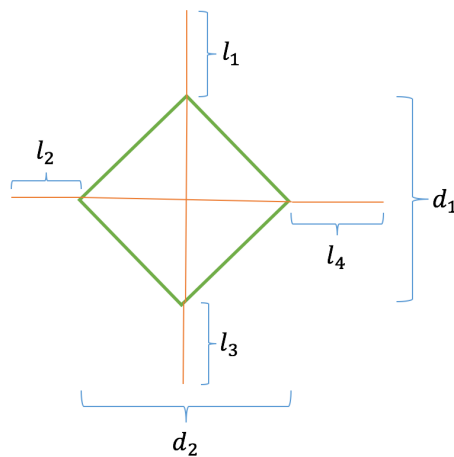


Figura 2.15: Variables importantes a medir en indentación Vickers. Elaboración Propia.

Para el cálculo de dureza Vickers se utiliza la ecuación (2.6).

$$H_v = \frac{0,001854 \cdot F}{\bar{d}^2} \text{ [GPa]} \quad (2.6)$$

Donde F = Carga aplicada[N] y \bar{d} = Promedio de las diagonales de la indentación [mm].

Luego, al tener forma piramidal existirán solo dos diagonales el promedio se calcula con la ecuación (2.7), donde d_i corresponde al las mediciones válidas de diagonales, donde no hay imperfecciones y puede considerarse para efectos del cálculo [13]. Con esto se puede obtener la dureza directamente utilizando la ecuación (2.6).

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (2.7)$$

2.8.2. Cálculo de Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura se denota por K_{IC} . Para su efecto se debe considerar la longitud de las grietas provocadas por la indentación. Denotamos consiguientemente estas cuatro como l_1, l_2, l_3 y l_4 . El largo promedio \bar{l} de grieta estará definido por la ecuación (2.8), donde l_i corresponde al las mediciones válidas de diagonales, donde no hay imperfecciones y puede considerarse para efectos del cálculo. En el caso en que no se pueda medir alguna de las grietas se toma un promedio simple de las que si haya sido posible medir [14] [15].

$$\bar{l} = \frac{\sum_{i=1}^n l_i}{n} \quad (2.8)$$

K_{IC} estará definido por dos ecuaciones, siendo la primera la ecuación de Anstis (2.9), la cual se muestra a continuación:

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H_v} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{F}{c^{3/2}} \quad (2.9)$$

donde $c = \frac{\bar{d}}{2} + \bar{l}$ [μm], tal que K_{IC} [MPa√m] ; E [MPa] ; H_v [MPa] [14] [15].

La ecuación (10) se compara con el obtenido mediante la ecuación de Niihara (2.10), la cual corresponde a:

$$K_{IC} = 0,0089 \left(\frac{E}{0,927H_V} \right)^{\frac{2}{5}} \frac{2F}{\sqrt{d}} \quad (2.10)$$

tal que K_{IC} [$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$]; E [MPa]; H_V [MPa] [14] [15].

De esta forma se obtiene la microdureza Vickers y tenacidad a la fractura a partir de las indentaciones realizadas en los materiales [14] [15].

2.9. Estructura Cristalina y Composición de Fases

La difracción de rayos X es un fenómeno físico que se produce incidir un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un objeto de estructura cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

Este fenómeno difractivo puede describirse mediante la ley de Bragg, presente en la ecuación (2.11) que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal [16];

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}(\theta) \quad (2.11)$$

La difracción de rayos en muestra policristalina permite abordar la identificación de fases cristalinas (todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. De esta forma, los materiales sintetizados y posteriormente sinterizados pueden ser estudiados para ver qué fases los componen y en qué proporciones. De esta manera se pueden obtener representaciones gráficas del espectro de los materiales, tal y como se muestra en la figura 2.16 para los materiales LSCF, LSNF y LSCuF sinterizados a 1250°C por 2 horas. En el caso de que existan picos no característicos deben ser analizados para determinar su material de origen [9] [11].

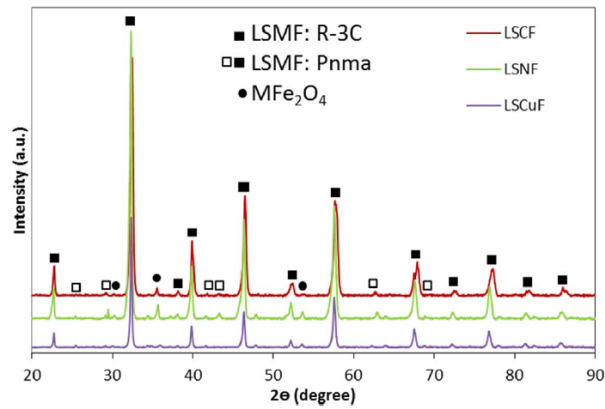


Figura 2.16: Patrones XRD para discos de LSCF, LSNF y LSCuF sinterizados a 1250°C por 2 horas [9].

Posteriormente mediante otros programas es posible realizar un análisis de los datos obtenidos luego de haber identificado todos los picos presentes en el espectro, y de esta manera obtener el tamaño de los cristales y parámetros de celdas de cada una de las fases que componen el material, además del tipo de cristalización.

3. Metodología

3.1. Metodología Experimental

Para este trabajo de memoria se ha desarrollado una metodología que facilita la fabricación de cada una de las muestras y su posterior análisis. A continuación se detallan los pasos que corresponden a procedimientos experimentales controlados; Síntesis de Nanopulvos, Prensado Uniaxial de Polvos y Sinterización, Pulido y Limpieza, Thermal Etching, Difracción de Rayos X, Excitación de Impulso (IET) e Indentación y fotografía SEM, todo esto suponiendo la fabricación de una sola de las muestras. En la figura 3.1 podemos apreciar un diagrama de la metodología a seguir, donde las últimas dos filas corresponden a cálculos y análisis que no se explicitan en esta sección ya que fueron expuestos en la sección de Antecedentes específicos o se presentarán en Resultados y Discusión.

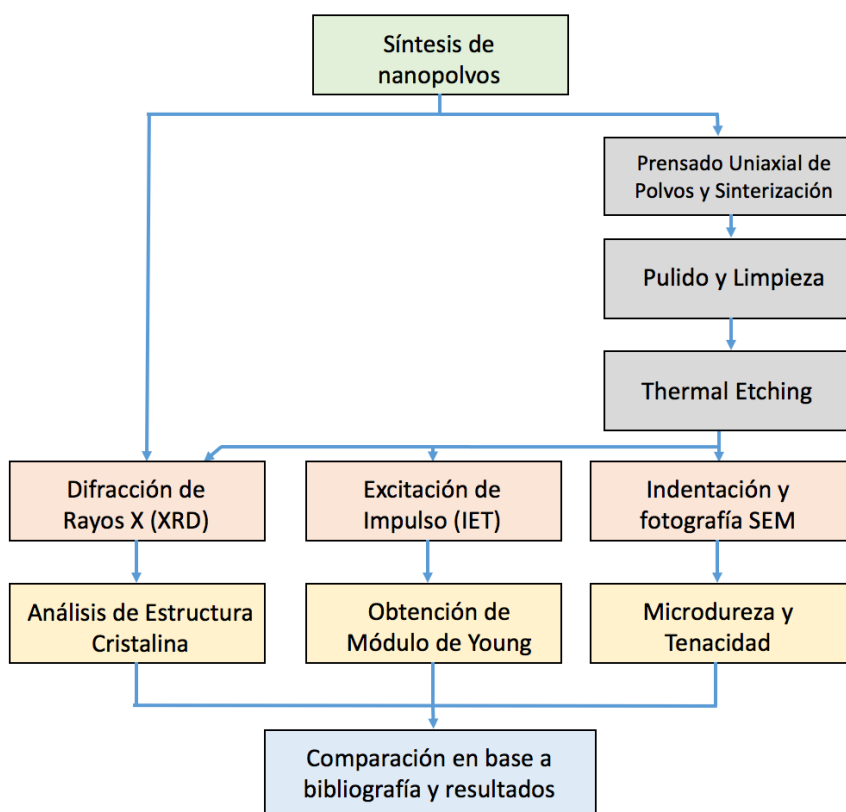


Figura 3.1: Diagrama de la Metodología. Elaboración Propia.

3.2. Síntesis de Nanopolvos

Inicialmente se tienen reactivos químicos comerciales, los cuales contienen los elementos que se desean utilizar. Estos reactivos se masan según el cálculo de las proporciones estequiométricas correctas de cada uno presentes en $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ con (M: Mo, Mn), para de esta forma obtener la cantidad exacta que deberá utilizarse en el proceso. Los reactivos químicos utilizados en esta memoria se detallan en la tabla 3.1 presentada a continuación.

Tabla 3.1: Reactivos utilizados en síntesis de nanopolvos

Nombre reactivo	Composición química	M.M [g/mol]
Nitrato de Lantano (III) Hexahidrato	$\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,01
Nitrato de Estroncio	$\text{N}_2\text{O}_6\text{Sr}$	211,63
Nitrato de Hierro (III) Nonahidrato	$\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00
Molibdato de Amonio Tetrahidrato	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235,86
Nitrato de Manganeso (II) Tetrahidrato	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	251,01

Posteriormente se llena un vaso precipitado con 100[ml] de agua destilada y se sitúa el agitador magnético en su interior, el cual girará inicialmente a 350[rpm]. Los reactivos se agregan uno a uno y se disuelven en agua destilada mediante agitación magnética por 2 [h], para obtener una solución homogénea. Es importante no sobresaturar la solución, por lo cual si se van a agregar grandes cantidades de algún soluto es recomendable hacer esto en un vaso precipitado distinto, y luego al haberse disuelto agregar a la mezcla a medida que gira. También se puede agregar más agua destilada antes de agregar el nuevo reactivo para mitigar este efecto.

Una vez que todos los reactivos se encuentran disueltos, el vaso precipitado se sitúa en el interior de la tina de ultrasonido y se coloca sobre esta un soporte de agitador con forma de hélice. Se instala un agitador con forma de hélice de tal forma que la hélice quede inmersa en la mezcla, y se configura para que funcione intermitentemente cada 2 [s]. Se llena la tina con agua por fuera del vaso precipitado, y se enciende esta de tal manera que la turbulencia generada por las vibraciones se forme justo dentro del vaso.

Continuando con la agitación sonoquímica, se agrega gota a gota solución hidróxido de sodio en agua destilada a la mezcla, de esta forma la reacción química sea más lenta y las partículas serán menos aglomerables. Esto además ayuda a regular el pH durante la síntesis del material.

El hidróxido de sodio transforma la mezcla en una sustancia con un pH básico, y a medida de que se vaya lavando el material con agua destilada en la etapa de filtrado, los iones de sodio se unirán con el nitrato que acompaña a los metales de los reactivos utilizados, evitando nuevamente su unión

y eliminándolos de la mezcla. Esto implicará la disminución del pH de la mezcla, la cual debe llegar a poseer pH neutro, punto en el cual los nitratos ya no estarán presentes.

Luego de 20[*min*] tras haber agregado la solución de hidróxido de sodio, se detiene y retira el agitador. Se monta la bomba de vacío conectada a un matraz de destilación, sobre el cual se sitúa un vaso de filtrado al vacío con un filtro de papel de baja permeabilidad en su interior. Se vierten los contenidos del vaso precipitado sobre el vaso de filtrado, el cual se cubre con Parafilm para evitar contaminaciones, y se enciende la bomba de vacío. Es fundamental sellar todas las uniones entre equipos con Parafilm para evitar filtraciones y así lograr que el proceso se realice en vacío.

Se filtra el solvente durante 10[*h*] y luego se detiene la bomba de vacío. Se habrá formado un material pastoso semi deshidratado. Cuidadosamente se vierte el contenido del vaso de filtrado sobre un vaso precipitado limpio, y se lava todo el equipo de laboratorio utilizado con agua destilada para evitar contaminaciones.

Se agregan 75[*ml*] de agua destilada al vaso precipitado con la pasta y se revuelve manualmente con una espátula hasta que el material vuelva a tener una consistencia líquida. Una vez que esto ocurre, se monta nuevamente la bomba de vacío y se vierte el contenido del vaso precipitado en el vaso de filtrado, utilizando un nuevo filtro. Se repite este proceso 7 veces o hasta que la solución llegue a pH neutro, momento en el cual se retira y se realiza secado en un horno a 110°C por 1[*h*], dentro del mismo vaso precipitado. Es importante no perder material al momento de hacer trasvasije.

Una vez seco, el material deshidratado se muele manualmente en un mortero cerámico, hasta lograr un tamaño de partícula lo más fino posible. Posteriormente este polvo se vierte en un crisol cerámico con tapa, el cual se introduce nuevamente al horno para su calcinación a 800°C por 2[*h*]. Al retirar del horno los polvos se almacenan en capsulas plásticas para evitar su contaminación.

De esta manera se logra obtener los nanopolvos del material deseado. Es importante recalcar que en todos los pasos del proceso que no involucran intercambio de masa se cubre la solución para evitar su contaminación con elementos externos.

3.3. Prensado Uniaxial de Nanopolvos y Sinterización

Posteriormente se prepara el polvo para ser compactado uniaxialmente y crear las pastillas de 25[*mm*] de diámetro. El Polvo ya preparado se masa en la balanza electrónica y divide en pipetas que en su conjunto contendrán 3[*g*]. Simultáneamente los moldes de las pastillas, los cuales se encuentran sumergidos en aceite para evitar oxidación de estos mismos, se limpian con alcohol metílico de 97°. Una vez limpios se espolvorean con una delgada capa de estearato de zinc que evitará la adhesión de los polvos preparados con las paredes del molde al momento de compactarse.

Posteriormente este material se degrada a escoria con la temperatura a la que se llevará a cabo la Sinterización, y es pulido en la siguiente etapa.

Cada molde cuenta con cuatro partes, la base (La cual contiene el punzón inferior), el punzón superior, el troquel y el desmontador. Posterior al espolvoreado con cerámico, se monta el troquel sobre la base y se introducen los nanopulvos dentro de este. Luego, se introduce cuidadosamente el punzón superior y se desliza hasta que topa el fondo. Se toma el molde desde la base y se coloca sobre el cabezal inferior del equipo de compresión uniaxial. Posterior a esto se configura el equipo para presionar el molde a 90[MPa] durante 60[s]. Al haber sido presionado, se sube manualmente el cabezal superior del equipo y se retira el molde, al cual se gira y retira la base, y en su lugar se coloca el desmontador.

Esta nueva configuración se coloca nuevamente en el equipo y se vuelve a ejercer presión tal que el punzón superior continúe avanzando y libere la pastilla de polvos recién creada. En esta etapa es importante tener cuidado con la pastilla, debido a que posee una alta fragilidad y puede fracturarse fácilmente al exponerse a fuerzas externas.

Al haber terminado el proceso de compactación uniaxial la pastilla se coloca sobre un crisol cerámico resistente a altas temperaturas, y se introduce a un horno tubular para su sinterización a 1250°C durante 2[h]. Para esto deben usarse los implementos de seguridad adecuados, tales como guantes resistentes térmicamente y utilizar la varilla de carga y descarga para centrar el crisol dentro del horno.

La variación de temperatura dentro del horno debe ser lenta, o los esfuerzos generados en la pastilla durante su calentamiento y enfriamiento pueden provocar que se fracture, es por esto que se recomienda programar el horno para subir desde 0°C hasta 1250°C en 9[h], y bajar a este mismo ritmo luego de las 2[h] a las cuales ocurre la sinterización.

Una vez finalizada la sinterización, se retira cuidadosamente el crisol del horno y se extrae la pastilla para pasar a la siguiente etapa.

3.4. Pulido y Limpieza

Luego de la sinterización las pastillas presentan pequeños defectos superficiales provocados por previa adhesión a las paredes del molde, distribución poco uniforme de los polvos dentro de la matriz y deformaciones a causa de la temperatura. Debido a esto es necesario realizar una etapa de pulido en seco para de este modo acercar lo más posible la pastilla a la figura de un disco ideal y así facilitar los ensayos que se realizarán sobre ella.

El pulido debe realizarse en seco ya que de otra manera se generan óxidos indeseados en la superficie de la pastilla. Para este propósito se utiliza una pulidora de discos giratorios con velocidad angular regulable entre 0 y 500[rpm]. Sobre los discos se colocan lijas que variarán su tamaño de grano a medida que se requiera un pulido más fino. Se ocuparán exactamente granos 320, 400, 500, 600, 800, 1000, 1500, 2000, 2500, 3000 de norma americana en ese orden.

Primero se retira el seguro que asegura la lija, se sitúa la lija previamente recortada de forma circular dentro del disco, y se coloca el seguro nuevamente. Se enciende la máquina y se regula la velocidad hasta alcanzar las 200[rpm]. Se toma el disco y se presiona suavemente contra la lija en un punto fijo sin que se mueva u oscile de su posición, en esta etapa es recomendable utilizar dedales plásticos para asegurar la sujeción de la pastilla y que no se suelte. Luego de aproximadamente tres minutos puliendo en esa posición, se apaga la máquina y retira la pastilla. Se verifica en un microscopio que todas las líneas de pulido van en un mismo sentido, y de cumplirse esto se lleva nuevamente la pastilla a la pulidora, pero esta vez se gira en noventa grados de modo que las líneas de pulido nuevas se formen perpendicularmente a las ya formadas, y de esta manera compensar los efectos del pulido sobre la calidad superficial de la pastilla.

Por cada lija se debe repetir este proceso entre 2 a 3 veces antes de pasar a la siguiente lija. El lado por el cual no se realizarán ensayos de microdureza se puede solamente hasta grano 1000. Una vez finalizado el pulido se debe limpiar la pastilla, ya que esta presenta micro porosidades en las cuales se deposita polvo que se desprende al momento de pulir. Para esto se utiliza la tina de ultrasonido.

Se prepara la tina de ultrasonido conectándola con su cable de alimentación a la corriente. Posteriormente se llena un vaso precipitado de 50[ml] con 15[ml] de alcohol, y se deposita la pastilla dentro de él. A continuación se coloca el vaso en el centro de la tina, y esta se llena con agua hasta que el nivel de agua al exterior del vaso es idéntico al nivel de alcohol dentro de este. Luego se enciende la tina la cual comienza a transmitir vibraciones al fluido y por ende a la pastilla, la cual comienza a liberar todo el polvo que estaba atrapado en sus poros.

Luego de 5 minutos vibrando, se retira el vaso precipitado y se retira la pastilla, la cual se rocía con alcohol para limpiarla y se deshace del alcohol sucio que queda en el vaso reemplazándolo por alcohol nuevo, que coincida con el nivel anteriormente descrito.

Este procedimiento se realiza tres veces para asegurar que la limpieza de la pieza ha sido satisfactoria

3.5. Thermal Etching

El tratamiento de Thermal Etching se realiza una vez que la pastilla se encuentra pulida a grano 3000 y limpiada en la tina de ultrasonido. La pastilla se coloca sobre un crisol cerámico resistente a altas temperaturas, y se introduce a un horno tubular. Para las pastillas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ con (M: Mo, Mn) se realiza a 1200°C durante 30[min], tomando en cuenta que a variación de

temperatura dentro del horno debe ser lenta, o los esfuerzos generados en la pastilla durante su calentamiento y enfriamiento pueden provocar que se fracture, es por esto que nuevamente se recomienda programar el horno para subir desde 0°C hasta 1250°C en 9[h], y bajar a este mismo ritmo luego de la hora en la cual se realiza el Etching [9] [11].

Una vez que este procedimiento finalice la estructura de la pastilla será uniforme y correspondiente a la esperada en el rango de utilización para su uso en celdas de óxido sólido. Además los esfuerzos presentes dentro del material debido al pulido se aliviarán y el grano se definirá y será observable en el microscopio.

Una vez finalizado el Thermal Etching, se retira cuidadosamente el crisol del horno y se extrae la pastilla para pasar a las siguientes etapas.

3.6. Difracción de Rayos X

Al salir del Thermal Etching las pastillas se someten al análisis de difracción de rayos X. Este análisis se realiza en el Laboratorio de Cristalografía y Difracción de Rayos X del Departamento de Física de la FCFM. Debe también realizarse esta etapa para los polvos recién sintetizados de cada material, para asegurarse su correcta síntesis.

El laboratorio se encuentra equipado con dos difractómetros de polvo, un Siemens D5000 y un Bruker D8 Advance, el primero con detector de centelleo y el segundo con un detector lineal, ambos instrumentos poseen geometría Bragg-Brentano e intercambiador de muestras.

Una vez que se deja la pieza, el encargado Andrés Ibáñez realiza el análisis correspondiente el cual estará listo aproximadamente en dos semanas. Transcurrido este tiempo se debe ir a retirar la muestra y se hace entrega de un archivo “.raw” que posee el análisis de difracción de la muestra. En la figura 3.2 se muestra las dependencias del laboratorio de XRD del Departamento de Física.



Figura 3.2: Laboratorio de Difracción de Rayos X DFI.

3.7. Excitación de Impulso IET

La excitación de impulso IET se realiza en el Laboratorio de Vibraciones Mecánicas de la FCFM. Como se menciona en la sección anterior de Antecedentes específicos, se espera medir los modos de vibración de las pastillas para así obtener su módulo de elasticidad en base a relaciones empíricas. Para este efecto se requieren los siguientes materiales:

- Tarjeta de Adquisición (Econ Avant ML-7016)
- Computador con programa Data Acquisition Analysis
- Micrófono
- Cable BNC-BNC
- Martillo de ensayo
- Algodón
- Cinta Adhesiva

Primero se debe conectar el cable BNC-BNC al micrófono en uno de sus extremos y a la tarjeta de adquisición en el otro, esta debe estar conectada por USV al computador.

Posteriormente se coloca el disco de ensayo sobre una base de algodón lo más holgado posible, de tal forma que al golpearlo con el martillo este pueda vibrar libremente sin ser interferido y/o amortiguado en mayor medida por el algodón. De ser necesario se puede utilizar cinta adhesiva para fijar el algodón en algunas partes a la mesa.

Luego se coloca en una posición firme el micrófono, lateralmente cercano al disco con la cabecilla mirando hacia el disco, de tal forma que quede lo mas cerca posible sin que el disco pueda golpear o rozar con alguna superficie del micrófono, así se asegura una buena obtención del sonido de parte del equipo [12].

El siguiente paso corresponderá a encender el computador y la tarjeta de adquisición, luego abrir el programa “Data Acquisition Analysis”. Dentro de este se realiza la configuración de los canales a ocupar, y las frecuencias a medir.

Una vez que la configuración ha sido realizada, se procede a la recolección de datos. Se selecciona “PLAY” en la ventana del programa, se espera un tiempo pequeño para comenzar a golpear la pieza en su centro o en su borde (dependiendo que modos de vibración se quieran excitar). Los golpes con el martillo deben realizarse de la manera más seca posible para evitar que el martillo golpee más de una vez al disco debido a que esto podría generar interferencia. El tiempo entre cada golpe debe ser de aproximadamente 3 segundos, tiempo en el cual la pastilla ya debería haber dejado de vibrar. Se realizan aproximadamente veinte mediciones por modo de vibración, para de

esta manera al momento de analizar los datos seleccionar el mejor golpe que represente a cada pastilla.

Es muy importante asegurar que la calidad de los datos sea optima, no debe haber ningún otro sonido en la sala o laboratorio en donde se esta realizando el muestreo, de modo que en el caso que exista ruido ambiental de algún tipo es mejor esperar a que este pase.

Al terminar el muestreo, el programa guarda automáticamente los datos en la carpeta de destino seleccionada, y genera un archivo en Matlab en el cual se puede apreciar la transformada de Fourier de los golpes realizados, en base a esto se obtendrá la frecuencia de los peaks, que en nuestro caso serán las frecuencias naturales del disco.

3.8. Indentación y Fotografía SEM

El test de microdureza se realiza en el Laboratorio de Pulvimetalurgia del Departamento de Ciencias de los Materiales de la FCFM. Aquí se encuentra el durómetro Vickers.

Cada pastilla es medida con dos cargas distintas, 9,8[N] y 4,9[N] con un período de indentación de 10 segundos cada una y un total de 15 veces por cada valor de carga a modo de minimizar el error. Las indentaciones se realizarán por la cara que fue pulida a grano 3000 en la etapa de pulido. Pese a que las indentaciones con ambas cargas pueden diferenciarse fácilmente debido a la profundidad de indentación, se corta una sección delgada de cinta adhesiva la cual se adhiere diametralmente a la pieza, de esta forma a uno de los lados de esta cinta se indentará con 9,8[N] y al otro 4,9[N], para evitar confusión.

Una vez marcada la pastilla, se enciende la máquina. Se sitúa la pastilla en la bandeja móvil, con la cara que se indentará hacia arriba. Se escoge la carga y se selecciona tiempo de indentación de 10[s], esto se realizará para todas las pastillas y mediciones. A continuación se procede a observar la pastilla con el lente y a maniobrar la bandeja móvil de modo de quedar cerca de la línea de la cinta adhesiva, una vez encontrado el punto donde se quiera indentar se cambia manualmente la cámara por el indentador, y se presiona “Begin Test” en la pantalla táctil. Luego de 10[s] el equipo terminará de indentar y se selecciona la cámara nuevamente. Se observa que la indentación se haya realizado correctamente, luego de eso se manipula la bandeja móvil y se mueve a lo largo de la cinta una distancia tal que las grietas formadas por el ensayo de dureza no interfieran con las grietas que se formarán en un nuevo ensayo de dureza.

Este proceso se repetirá 15 veces por cada configuración de carga. Es importante que el lugar donde se indente esté relativamente libre de porosidades, ya que estas generarán errores sistemáticos o de medición debido a que las grietas pueden introducirse en ellos, y lo lograr ser medidas posteriormente como corresponde. Es posible que también ocurran fenómenos como la ruptura de

la superficie del material en la zona donde se indenta, esto se debe a que probablemente bajo esa zona existe una porosidad no visible que cede ante el esfuerzo aplicado.

Al haber realizado todas las mediciones, se lleva la pieza al laboratorio SEM (microscopio electrónico de barrido), perteneciente al Departamento de Geología de la FCFM. Aquí, se deposita sobre las piezas una delgada película de oro, a modo que sea más fácil para los electrones representar a mayor detalle la imagen generada. Se debe fotografiar cada indentación realizada y las gritas generadas por esta para luego ser analizada y obtener valores de dureza y tenacidad a la fractura

3.9. Recursos

Los recursos principales que se requirieron para el desarrollo de este trabajo tienen un carácter no financiero y están principalmente relacionados a programas y equipos de laboratorio pertenecientes a la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile, tanto del Departamento de Ingeniería Mecánica como de Geología y Física. También se requerirán reactivos químicos para la síntesis de los materiales junto con agua destilada, alcohol, y otros fungibles. Esto se detalla a continuación.

3.9.1. Recursos no financieros

Los recursos no financieros relacionados a equipos de laboratorio utilizados son los siguientes:

- Equipos y computadores del Departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile.
- Software MATLAB, Licencia académica provista por la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile y el Departamento de Ingeniería Civil Mecánica.
- Balanza, agitadores y bomba de vacío, Depto Ingeniería Mecánica.
- Hornos, Depto Ingeniería Mecánica.
- Tina de ultrasonido, Depto Ingeniería Mecánica.
- Difractómetro, Depto de Física.
- Microscopios electrónicos de transmisión y barrido, Depto de Geología.
- Pulidoras de discos, Depto Ingeniería Mecánica.
- Equipo experimental de compresión y tracción, Depto Ingeniería Mecánica.
- Microscopio óptico, Depto Ingeniería Mecánica.
- Durómetro Vickers. Depto Ciencias de los Materiales.
- Micrófono y tarjeta de adquisición, Depto Ingeniería Mecánica.

3.9.2. Reactivos Químicos

A continuación se presentan los ya mencionados reactivos químicos utilizados en el trabajo de memoria para sintetizar los nanopulvos. Estos se encuentran disponibles en el laboratorio de materiales avanzados del Depto de Ingeniería Mecánica.

- Nitrato de Lantano (III) Hexahidrato
- Nitrato de Estroncio
- Nitrato de Hierro (III) Nonahidrato
- Molibdato de Amonio Tetrahidrato
- Nitrato de Manganeso (II) Tetrahidrato

4. Resultados y Discusión

4.1. Caracterización Mecánica

4.1.1. Síntesis de nanopolvos

En primer lugar se masan los reactivos correspondientes para generar cada nanopolvo. Estequiométricamente la cantidad de cada reactivo debe coincidir con la fórmula general $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ para la muestra sin dopaje y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ donde (M: Mo, Mn) para las muestras con dopaje respectivamente. Se toma arbitrariamente la treintava parte de la masa correspondiente a un mol de lantano y se calcula la masa del resto de los reactivos en función de ello, de esta forma las cantidades de cada reactivo serán realistas en función de la cantidad de pastillas que se quieren generar. En las tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran respectivamente los reactivos usados para la síntesis de cada nanopolvo, indicando su composición química, masa molar y masa utilizada, correspondientemente.

Tabla 4.1: Reactivos utilizados para síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$			
Nombre reactivo	Composición química	M.M [g/mol]	Masa utilizada [g]
Nitrato de Lantano (III) Hexahidrato	$\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,01	8,66
Nitrato de Estroncio	$\text{N}_2\text{O}_6\text{Sr}$	211,63	2,82
Nitrato de Hierro (III) Nonahidrato	$\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	13,46

Tabla 4.2: Reactivos utilizados para síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$			
Nombre reactivo	Composición química	M.M [g/mol]	Masa utilizada [g]
Nitrato de Lantano (III) Hexahidrato	$\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,01	8,66
Nitrato de Estroncio	$\text{N}_2\text{O}_6\text{Sr}$	211,63	2,82
Nitrato de Hierro (III) Nonahidrato	$\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	12,12
Molibdato de Amonio Tetrahidrato	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1235,86	0,59

Tabla 2.3: Reactivos utilizados para síntesis de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$			
Nombre reactivo	Composición química	M.M [g/mol]	Masa utilizada [g]
Nitrato de Lantano (III) Hexahidrato	$\text{LaN}_3\text{O}_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433,01	8,66
Nitrato de Estroncio	$\text{N}_2\text{O}_6\text{Sr}$	211,63	2,82
Nitrato de Hierro (III) Nonahidrato	$\text{FeN}_3\text{O}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404,00	12,12
Nitrato de Manganeso (II) Tetrahidrato	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	251,01	0,84

Se prepara un vaso precipitado con 100[ml] de agua destilada y se sitúa el agitador sonoquímico en su interior girando a 350[rpm]. Los reactivos se van agregando uno a uno, y a medida que se disuelven se agrega el próximo reactivo. De ser necesario se agrega más agua destilada para evitar la sobresaturación. Una vez que todos los reactivos han sido agregados continúan en agitación por 2[h].

Luego, se traslada el vaso precipitado a la tina de ultrasonido para la síntesis sonoquímica. Se utiliza además un agitador intermitente con forma de hélice para aumentar el movimiento de la mezcla. Continuando con la agitación se agrega gota por gota la solución hidróxido de sodio en agua destilada a la mezcla, y se continúa mezclando durante 20[min].

Posteriormente se preparan los equipos para realizar el filtrado con la bomba de vacío y se filtra el la solución durante 10[h] mediante la utilización de la bomba de vacío y filtros intercambiables de baja permeabilidad. Este proceso se repite 7 veces para cada material hasta que la solución llega a pH neutro, momento en el cual se retira y se realiza secado en el horno a 110°C por 1[h], molido del material en el mortero hasta obtener un grano fino y luego proceso de calcinación a 800°C por 2[h]. En la figura 4.1 se muestra la disposición de los equipos para el proceso de filtrado al vacío; la bomba de vacío conectada al matraz de destilación, y el vaso de filtrado, todo sellado con Parafilm para evitar filtraciones de aire. En la figura 4.2 se muestra el mortero utilizado, dentro del cual se encuentran nanopolvos de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ sin calcinar.

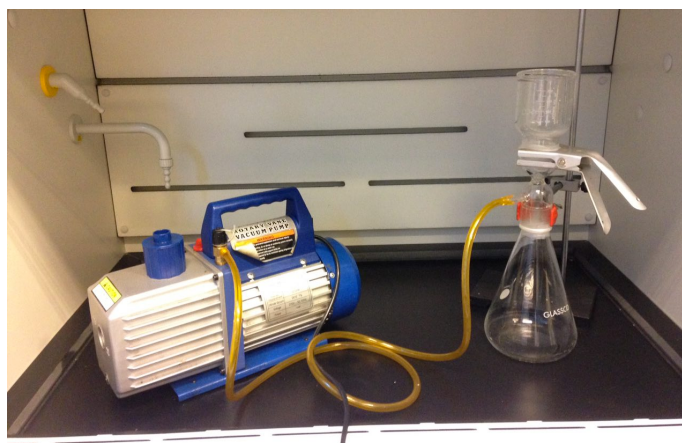


Figura 4.1: Equipos para filtración al vacío.

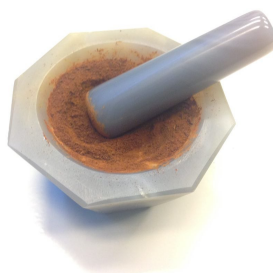


Figura 4.2: Mortero con nanopolvos de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ sin calcinar.

De esta manera se logra obtener los nanopolvos de los materiales a estudiar. Durante los procesos se logra proteger la mezcla del ambiente para evitar su contaminación. El polvo calcinado resultante se almacena en cápsulas plásticas para evitar su contaminación, tal como las que se muestran en la figura 4.3.

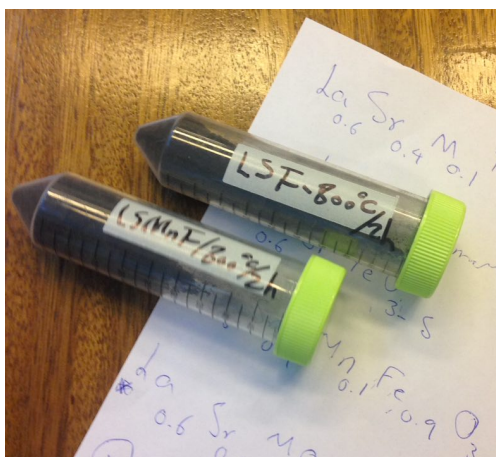


Figura 4.3: Nanopolvos de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ en cápsulas plásticas.

4.1.2. Prensado Uniaxial de Polvos

Se masan los nanopolvos en la balanza electrónica hasta sumar 3[g] en total de cada uno y se almacena esta cantidad en pipetas. Se selecciona el molde cilíndrico de diámetro interior 25 [mm] para generar los discos. Se limpia el aceite protector del molde con alcohol metílico de 97° y se deja secar completamente. Una vez que el molde está seco se cubre la superficie interior del molde con estearato de zinc para brindar una lubricación a este y evitar que las superficies internas se adhieran entre ellas o con el material que será compactado.

Cuidadosamente se monta el molde y se introduce el nanopolvo correspondiente dentro de este utilizando una espátula, procurando que el material se distribuya uniformemente dentro del molde. Luego, se introduce el molde superior y toda la estructura se monta sobre la superficie de compresión del equipo de ensayo de tracción-compresión. Se configura el equipo para presionar el molde a 90[MPa] durante 60[s]. Al haber sido presionado, se sube manualmente el cabezal superior del equipo y se retira el molde, al cual se gira y retira la base, y en su lugar se coloca el desmontador. Se realiza una nueva compresión para desmontar el molde y se separan nuevamente los cabezales para retirar la pastilla compactada en verde. En la imagen 4.4 se muestra el equipo de ensayo de tracción-compresión con el molde cargado dispuesto en su interior.

A medida de que se van generando las pastillas se van colocando en envases individuales con algodón en su interior, para evitar su contaminación y protegerlas de impactos. Cada vez que se termina de usar el molde debe limpiarse nuevamente para evitar contaminación de los nanopolvos entre sí. Una vez limpios los moldes se repite el proceso.

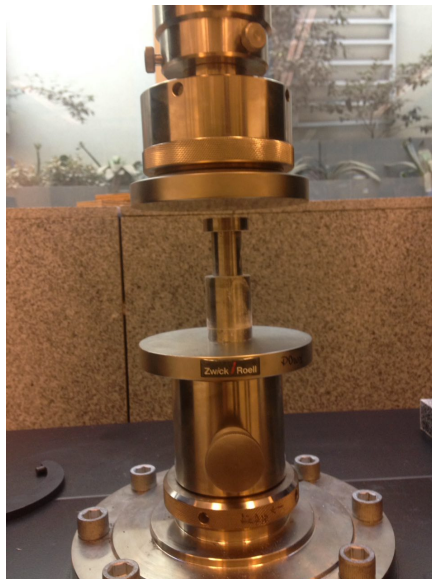


Figura 4.4: Equipo de ensayo de tracción-compresión con el molde cargado dispuesto en su interior.

4.1.2. Sinterizado

Luego de la compactación uniaxial las pastillas se colocan con cuidado sobre un crisol cerámico resistente a altas temperaturas, y se introducen en el horno a 1250°C durante 2[h]. Se utiliza una subida y bajada de 9[h] para cada una de las muestras. El crisol se coloca sobre un ladrillo refractario y se introduce al horno Nabertherm utilizando el equipo de protección anti quemaduras correspondiente. Al momento de retirarlo se asegura que la temperatura sea alrededor de 70°C, debido a que no es posible que el horno baje más que eso en períodos cortos debido a su aislación interna. En la figura 4.5 se muestran pastillas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ sobre un crisol, dispuesto sobre un ladrillo refractario antes de entrar al proceso de sinterizado.



Figura 4.5: Pastillas de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ sobre un crisol, dispuesto sobre un ladrillo refractario antes de entrar al proceso de sinterizado.

Las pastillas ya sinterizadas se guardan en muestrarios plásticos y pasan a la etapa de pulido.

4.1.3. Pulido, Limpieza y Thermal Etching

Se pulen las pastillas utilizando la pulidora de discos sin utilizar agua. Se utilizan lijas desde grano 320 hasta grano 3000. En la imagen 4.6 se muestran las lijas utilizadas para pulir cada pastilla. Uno de los lados de las pastillas se lija hasta grano 3000 y el otro hasta grano P1000. Para pulir las piezas se utiliza una técnica desarrollada personalmente; se sostiene la pastilla con un dedal de goma para evitar que se suelte, y se coloca suavemente en el disco giratorio a 250[rpm], luego de 2[min] se apaga el equipo, retira la pieza y se gira en 90°, y se pule nuevamente por 2[min]. Se repite este proceso 3 veces antes de pasar a siguiente lija más fina, de esta manera se asegura que las líneas de pulido son uniformes.



Figura 4.6: Lijas utilizadas en pulido de muestras.

Una vez terminada la etapa de pulido se limpian las muestras en la tina de ultrasonido, introduciéndolas a un vaso precipitado con alcohol. Luego de limpiarlas se verifica en el microscopio óptico que no existan contaminaciones en los poros, y se colocan nuevamente en el crisol sobre el ladrillo refractario para realizar el Thermal Etching en el horno Nabertherm. El etching se realiza a 1200°C por 30[min], con 9[h] de subida y de bajada. En la figura 4.7 se puede apreciar la limpieza de la pieza en la tina de ultrasonido, y en la figura 4.8 se muestra el horno Nabertherm utilizado [9] [11].



Figura 4.7: Limpieza de pieza en tina de ultrasonido. Figura 4.8: Horno Nabertherm utilizado en tratamientos térmicos.

4.1.5. Análisis de Estructura Cristalina

Se realiza un análisis de difracción de rayos X a cada pastilla estudiada. En la imagen 4.9 se presenta el difractograma obtenido para el $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ y el $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ sinterizados a 1250°C por 2[h]. El eje vertical indica la intensidad de los picos en unidades arbitrarias y el eje horizontal indica el doble del ángulo de incidencia. Se puede apreciar que existen muchos picos comunes, particularmente la estructura $\text{LaSrM}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, donde M representa a los elementos Mn y Mo, y x representa la concentración de tal elemento en el compuesto [9] [11].

En el caso de $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ se aprecian concentraciones de SrMoO_4 de estructura tetragonal. Es importante considerar que los compuestos sintetizados y sinterizados no se encuentran en la base de datos del programa utilizado, por lo cual es necesario identificar los picos uno a uno y hacer una selección de materiales que coincidan con estos y que tengan los mismos componentes de lo que se ha fabricado.

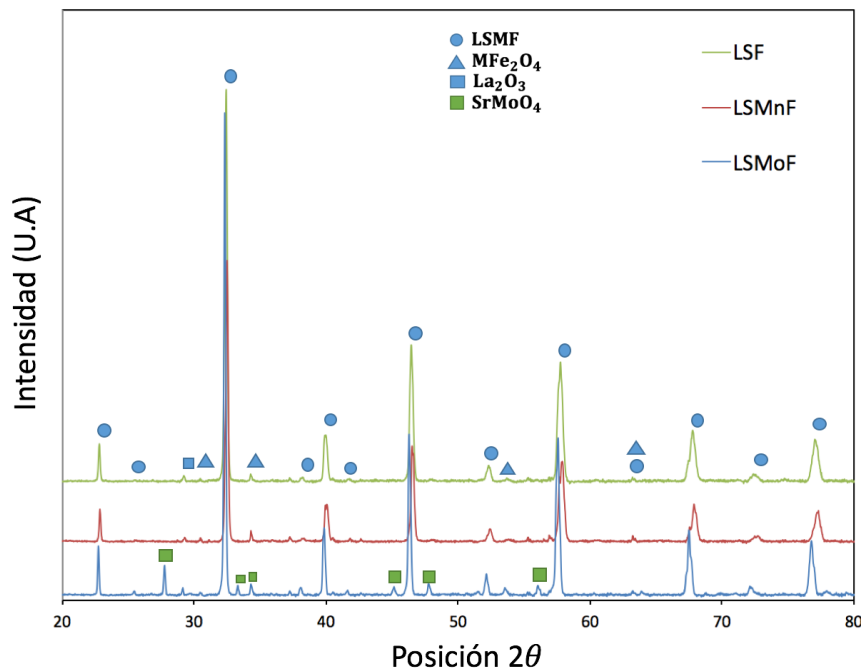


Figura 4.9: Difractograma obtenido para LSF, LSMnF y LSMoF sinterizados a 1250°C por 2[h].

Los picos presentes son bien definidos debido a que el tamaño de los cristales es mayor, y el difractograma entrega resultados con menos ruido y resulta más fácil diferenciar las distintas fases presentes. Además no existen mayores contaminaciones de los materiales, por lo cual no hay picos externos que generen interferencias. Esto también indica que el sinterizado fue realizado correctamente.

Se puede concluir que los materiales perovskíticos fueron sintetizados correctamente, pues su patrón es igual al patrón base del $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ y no presentan impurezas de otros elementos.

Además se logran identificar los picos característicos ocasionados mediante los dopantes y asociarlos a materiales que presentan la misma composición [9] [11].

4.1.6. Calculo de Módulo Elástico

Después del etching las pastillas se masan y miden para obtener sus parámetros físicos tales como su altura y radio, para luego calcular la densidad aparente. Posteriormente se prepara una cama de algodón sobre el cual se sitúa la muestra, se prepara el sistema de obtención y procesamiento de datos junto con el micrófono, y se comienzan las pruebas de excitación por impacto.

Se excitan ambos modos de vibración y se obtiene la frecuencia natural de estos, los cuales se comparan en base a la teoría y se concluye que los datos obtenidos son acorde a estos, con errores muy pequeños que se asocian a errores experimentales o sistemáticos. En las tablas 4.4, 4.5 y 4.6 se presentan las frecuencias naturales medidas para cada modo de vibración, además de el ratio entre estas, el cual según la teoría debería ser igual a 1.682. En estos casos se obtuvieron errores entre 0,746% y 1,665% con respecto a la teoría, por lo cual los resultados son aceptables.

En las tablas 4.7, 4.8 y 4.9 se muestran los resultados del cálculo del módulo de Young para los tres materiales, junto con los parámetros relevantes para el cálculo de este mismo. Para el coeficiente de Poisson ν se selecciona 0,3 debido a la geometría en estudio.

Tabla 4.4: Frecuencias naturales para modos de pastilla de LSF.

Material	Modo	Frecuencia [Hz]	Ratio	Error [%]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$	Modo (0,1)	37880	1,669	0,746
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$	Modo (2,0)	22690		

Tabla 4.5: Frecuencias naturales para modos de pastilla de LSMnF.

Material	Modo	Frecuencia [Hz]	Ratio	Error [%]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$	Modo (0,1)	41531	1,664	1,076
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$	Modo (2,0)	24960		

Tabla 4.6: Frecuencias naturales para modos de pastilla de LSMoF.

Material	Modo	Frecuencia [Hz]	Ratio	Error [%]
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mo}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$	Modo (0,1)	46196	1,654	1,665
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mo}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$	Modo (2,0)	27930		

Tabla 4.7: Variables y módulo de Young para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$		
ν	0,3	
ρ_{aparente}	0,0062013	$\left[\frac{\text{g}}{\text{mm}^3}\right]$
f_{20}	22690	[Hz]
r	9,333	[mm]
h	1,585	[mm]
E	145,20	[GPa]

Tabla 4.8: Variables y módulo de Young para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$		
ν	0,3	
ρ_{aparente}	0,005711884	$\left[\frac{\text{g}}{\text{mm}^3}\right]$
f_{20}	24960	[Hz]
r	9,145	[mm]
h	1,630	[mm]
E	141,09	[GPa]

Tabla 4.9: Variables y módulo de Young para $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$.

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mo}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$		
ν	0,3	
ρ_{aparente}	0,005547454	$\left[\frac{\text{g}}{\text{mm}^3}\right]$
f_{20}	27930	[Hz]
r	9,230	[mm]
h	1,840	[mm]
E	139,73	[GPa]

En la figura 4.10 se presenta un gráfico de barras comparativo de la densidad aparente de las pastillas estudiadas, esta se calcula a partir de la masa y las dimensiones volumétrica de las pastillas. Al haber pasado por el mismo proceso de compresión, se concluye que la diferencia entre las densidades aparentes no se relaciona con el proceso de compactación uniaxial, sino que con el efecto de los dopantes en el material. Una de las causas posibles de la diferencia de porosidades es la variación de la capacidad de sinterización del material dopado bajo las mismas condiciones de sinterización (1250°C por 2[h]), lo cual se relaciona directamente con la variación del punto de fusión del material compuesto debido a que los dopantes tienen distinto punto de fusión.

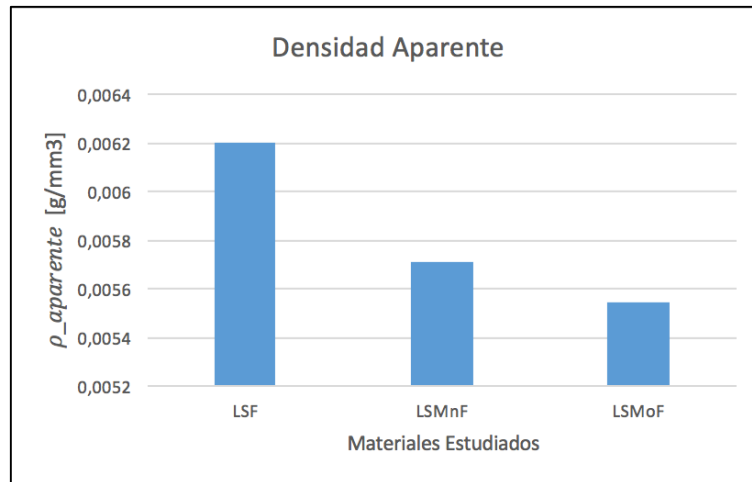


Figura 4.10: Gráfico de barras comparativo de la densidad aparente de las pastillas estudiadas.

En la figura 4.11 se presenta un gráfico de barras comparativo del módulo de Young de los tres materiales estudiados. Como se puede ver, el módulo de elasticidad es mayor para el material sin dopaje, seguido por el material dopado con manganeso y finalmente el material dopado con molibdeno. El modulo de elasticidad depende de tres grandes factores para las pastillas estudiadas, el tamaño de grano, porosidad y enlaces presentes en la microestructura, siendo estos últimos los más relevantes. Para esta memoria los tamaños de grano son similares entre todos los materiales, y la porosidad no tiene gran efecto dado el método de excitación por impulso utilizado, ya que este considera los efectos de la porosidad en sí.

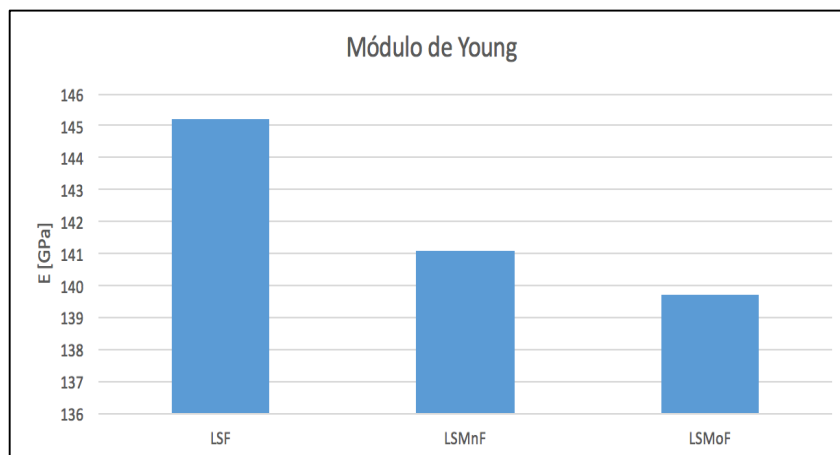


Figura 4.11: Gráfico de barras comparativo del módulo de Young de los tres materiales estudiados.

Se concluye que la posible causa del comportamiento del módulo de elasticidad se debe a la generación de pequeñas irregularidades en la red cristalina al existir átomos que no pertenecen a ella, lo cual podría afectar los enlaces generados en algunas secciones de la estructura. De esta manera, mientras más grande sea el radio atómico en comparación con el hierro original de la

estructura, mayores irregularidades generaría y menor sería el módulo de elasticidad, suponiendo que estos átomos simplemente ocupan los espacios tipo B que se forman en la estructura perovskítica.

4.1.7. Microdureza y Tenacidad

Se realizan las micro-indentaciones en todas las muestras con dos cargas diferentes; 4,903[N] (HV-0,5) y 9,807 [N] (HV-1), con un período de aplicación de carga de 10[s] utilizando la indentadora Vickers. Las mediciones se realizan por la cara que ha sido pulida hasta grano 3000, y se toman 15 mediciones por carga. Estas se realizan a lo largo del diámetro de la muestra como se muestra en la figura 4.12. La separación entre cada indentación es suficiente tal que las grietas generadas por cada ensayo no se interceptan y no afectan los resultados de ninguna manera posible.

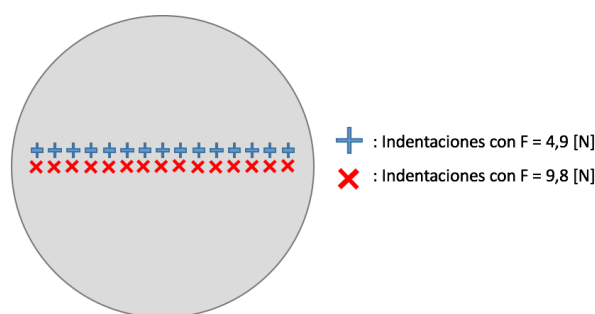


Figura 4.12: Disposición de indentaciones en muestras.

Se miden las distancias de las diagonales de la indentación y de las grietas generadas en las esquinas de la indentación y se calcula utilizando las ecuaciones (2.7), (2.10) y (2.11) la dureza H_v [MPa], tenacidad de Anstis K_{ic} [$MPa\sqrt{m}$] y tenacidad de Niihara K_{ic} [$MPa\sqrt{m}$] en base a densidad aparente de las piezas en base al módulo de Young obtenido en el cálculo del módulo elástico.

Algunas indentaciones deben descartarse debido a micro fracturas en el mismo lugar donde se realizan, producidas por aplicar la fuerza sobre un lugar donde se encontraba una porosidad bajo la superficie. Los resultados se presentan en las tablas 4.10, 4.11 y 4.12.

Tabla 4.10: Durezas y Tenacidades para $La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$.

Material	Fuerza [N]	H_v [MPa]	K_{ic} [$MPa\sqrt{m}$] Anstis	K_{ic} [$MPa\sqrt{m}$] Niihara
$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$	4,903	6124 ± 647	$1,55 \pm 0,18$	$1,98 \pm 0,18$
$La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_3$	9,807	5454 ± 1242	$1,81 \pm 0,48$	$2,03 \pm 0,13$

Tabla 4.11: Durezas y tenacidades para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$.

Material	Fuerza [N]	Hv [MPa]	Kic [$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$]	
			Anstis	Niihara
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$	4,903	5522 ± 722	$1,69 \pm 0,18$	$1,89 \pm 0,16$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$	9,807	5408 ± 561	$1,99 \pm 0,27$	$2,22 \pm 0,24$

Tabla 4.12: Durezas y tenacidades para $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mo}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$.

Material	Fuerza [N]	Hv [MPa]	Kic [$\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$]	
			Anstis	Niihara
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mo}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$	4,903	5103 ± 778	$2,21 \pm 0,48$	$2,31 \pm 0,34$
$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mo}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$	9,807	5275 ± 435	$2,76 \pm 0,26$	$2,83 \pm 0,22$

En la figura 4.13 se grafica la dureza Hv de las pastillas de los distintos materiales, donde los puntos marcados con azul corresponden a mediciones realizadas con $F = 4,903[\text{N}]$ y los puntos marcados en rojo corresponden a $F = 9,807[\text{N}]$. Podemos notar que para ambos valores de fuerza, la dureza del $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{FeO}_3$ es mayor que la del $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$, y a su vez ambas son mayores que la de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Mo}_{0,1}\text{Fe}_{0,9}\text{O}_{3-\delta}$.

Este resultado es esperable debido a los valores de módulo de elasticidad obtenidos. Se espera que a menor módulo de elasticidad la dureza sea menor, lo cual se cumple. La porosidad tendrá además un efecto importante sobre la dureza, ya que puede ocurrir que existan poros bajo la superficie de medición, sin embargo el efecto de la porosidad se mitiga eliminando los valores de dureza que se encuentran lejos del rango promedio de los datos obtenidos. Esto es válido ya que el nivel de porosidad de las muestras es relativamente bajo, cercano al 7%.

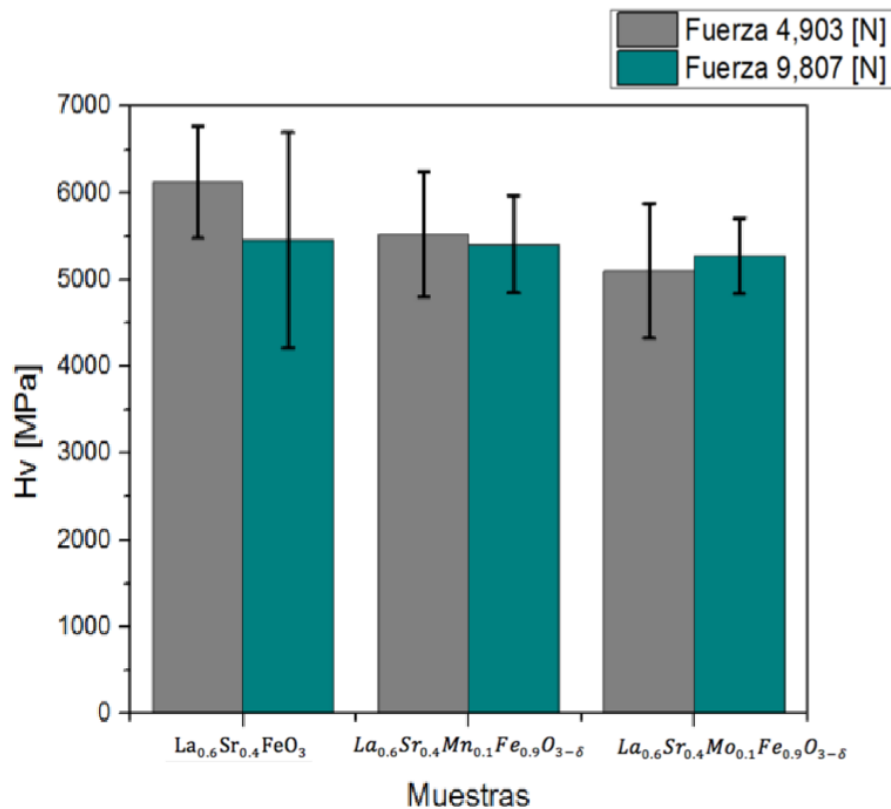


Figura 4.13: Gráfico de dureza para F=4,904 y 9,807 para materiales en estudio.

En la figura 4.14 se grafica la tenacidad K_{Ic} según la ecuación de Anstis de las pastillas de los distintos materiales, donde los puntos marcados con azul corresponden a mediciones realizadas con $F = 4,903[N]$ y los puntos marcados en rojo corresponden a $F = 9,807[N]$. Podemos notar que para ambos valores de fuerza, la tenacidad del $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ es menor que la del $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$, y a su vez ambas son menores que la de $La_{0.6}Sr_{0.4}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$. Esto tiene sentido, pues la tenacidad es inversamente proporcional a la dureza H_v , por lo cual a mayor dureza se esperaría menor tenacidad en este caso, lo cual se cumple.

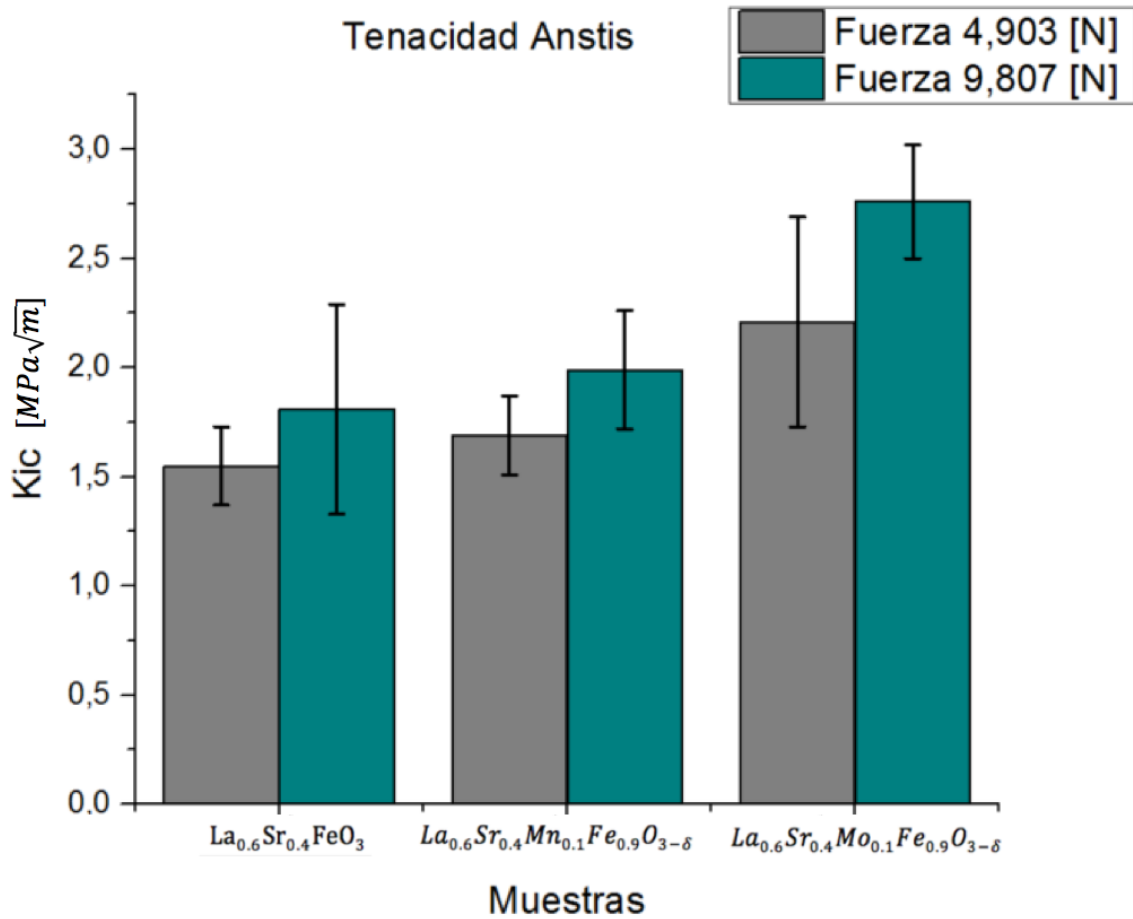


Figura 4.14: Gráfico de tenacidad Anstis para F=4,903 y 9,807 para materiales en estudio.

Un comportamiento similar se puede apreciar en la figura 4.15, donde se grafica la tenacidad K_{Ic} según la ecuación de Niihara de las pastillas de los distintos materiales, donde los puntos marcados con azul corresponden a mediciones realizadas con $F = 4,903[N]$ y los puntos marcados en rojo corresponden a $F = 9,807[N]$. Podemos notar que para $F = 9,807[N]$ la tenacidad del $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$ es menor que la del $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$, y a su vez ambas son menores que la de $La_{0.6}Sr_{0.4}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$. Esto concuerda con el comportamiento anterior, sin embargo para $F = 4,903[N]$ se tendrá que la tenacidad de $La_{0.6}Sr_{0.4}Mn_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$ es menor que la de $La_{0.6}Sr_{0.4}FeO_3$, la cual a su vez es menor que la de $La_{0.6}Sr_{0.4}Mo_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$.

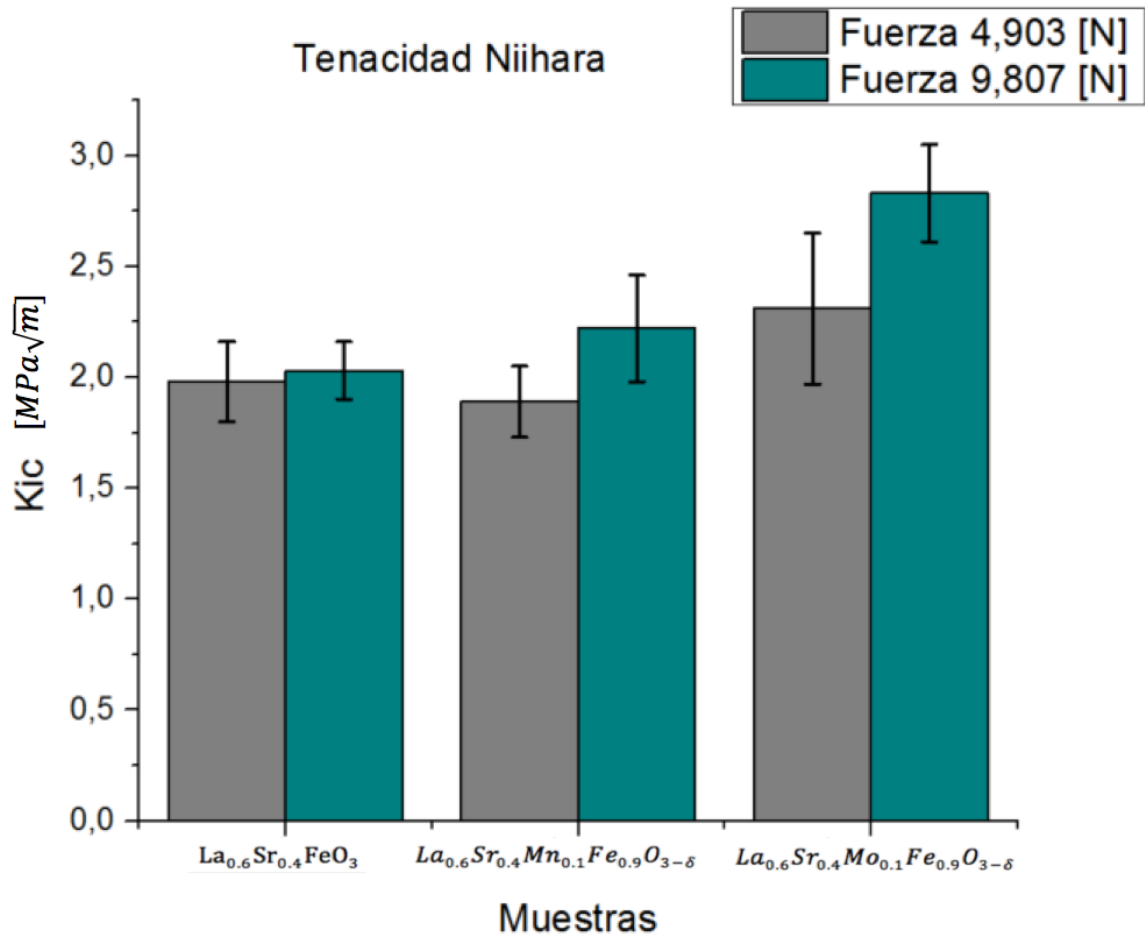


Figura 4.15: Gráfico de tenacidad Niihara para F=4,903 y 9,807 para materiales en estudio.

En general los valores de tenacidad obtenidos aplicando $F = 9,807[N]$ en la indentación son más representativos de las propiedades mecánicas de los materiales cerámicos compactados a partir de nanopulvos, ya que son menos afectados por las porosidades.

5. Conclusiones

Se logra fabricar materiales perovskíticos de estructura $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (M: Mo, Mn) a partir de nanopulvos utilizando el método sonoquímico, estudiar sus propiedades mecánicas y realizar una comparación entre ellos.

Se calcula estequiométricamente la cantidad de reactivos a utilizar para cada material, estos se mezclan en una solución de agua destilada mediante agitación magnética y posteriormente se utiliza el método sonoquímico y agrega hidróxido de sodio para que los componentes se mezclen para luego ser filtrados. Para la etapa de filtración se utiliza una bomba de vacío. Posteriormente los materiales resultantes se secan en un horno a 110°C por 1[hr], se muelen en un mortero y calcinan a 800°C por 2[h].

Los nanopulvos son luego comprimidos unidireccionalmente para obtener discos, los cuales luego se sinterizan a 1250°C por 2[h]. Los discos generados se pulen según la metodología descrita, se limpian y someten a thermal etching. Al hacer esto se obtiene correctamente tres discos de cada material listos para someterse a las pruebas de caracterización mecánica y estructural.

Se realiza un análisis de refracción de rayos X para los discos fabricados, y se obtienen los patrones correspondientes a las estructuras que los componen. Se logran identificar estas estructuras y su fase cristalina, identificando además las fases generadas en estructuras que contienen los respectivos dopantes.

Utilizando la metodología descrita se logra realizar un test de excitación por impulso a cada una de las piezas, obteniendo así su módulo de elasticidad. Se determina que para $E_{\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3} = 145,2$ [GPa], $E_{\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}} = 141,09$ [GPa] y $E_{\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}} = 139,73$ [GPa], respectivamente. Los valores obtenidos se encuentran dentro del rango esperado según investigaciones anteriores del mismo material con otros dopantes.

Posteriormente se realizan indentaciones con el durómetro Vickers sobre la cara más pulida de los discos, se obtienen imágenes de estas indentaciones en el SEM y se miden las longitudes de indentación. Utilizando las relaciones matemáticas conocidas se calcula dureza y tenacidad para cada muestra, de esta forma se obtiene que $Hv_{\text{LSF}} = 6124 \pm 647$ [MPa], $Hv_{\text{LSMnF}} = 5522 \pm 722$ [MPa] y $Hv_{\text{LSMoF}} = 5103 \pm 778$ [MPa] para $F = 4,903$ [N], y $Hv_{\text{LSF}} = 5454 \pm 1242$ [MPa], $Hv_{\text{LSMnF}} = 5408 \pm 561$ [MPa] y $Hv_{\text{LSMoF}} = 5275 \pm 435$ [MPa] para $F = 9,807$ [N], lo cual tiene sentido ya que el módulo de Young es mayor en $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ y menor en $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$.

Midiendo las longitudes de grietas se calcula la tenacidad a la fractura de las muestras. Los resultados con $F = 9,807$ [N] resultan ser más representativos para las muestras ya que son afectados en menor medida por la porosidad. Para $F = 9,807$ [N] se obtiene $K_{\text{ICLSF}} = 1,81 \pm$

0,48 [MPa√m], $K_{IC_{LSMnF}} = 1,99 \pm 0,27$ [MPa√m] y $K_{IC_{LSMoF}} = 2,76 \pm 0,26$ [MPa√m] para la ecuación de Anstis. Para la ecuación de Niihara se obtiene $K_{IC_{LSF}} = 2,03 \pm 0,13$ [MPa√m], $K_{IC_{LSMnF}} = 2,22 \pm 0,24$ [MPa√m] y $K_{IC_{LSMoF}} = 2,83 \pm 0,22$ [MPa√m]

Esto último cumple con la teoría ya que a menor dureza las pastillas presentan mayor tenacidad a la fractura. Luego, se puede concluir que los discos fueron fabricados exitosamente y por lo tanto se puede caracterizar los materiales a partir de ellos. Se espera que futuros trabajos continúen estudiando las propiedades microestructurales de estos materiales con mayor detalle.

6. Bibliografía

- [1] bp.com. (2017). Statistical Review of World Energy. [online] Available at: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> [Recuperado el 15 de Sept. de 17]
- [2] M. N. Rahaman, Ceramic processing and sintering. Marcel Dekker, Inc., 2nd ed., 2003.
- [3] bp.com. (2017). Statistical Review of World Energy. [online] Available at: <http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html> [Recuperado el 15 de Sept. de 17].
- [4] K. K. S. C. Singhal, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier Advanced Technology, 2003.
- [5] N. Q. Minh and M. B. Mogensen, Reversible Solid Oxide Fuel Cell Technology for Green Fuel and Power Production. The Electrochemical Society Interface, 2013.
- [6] C. Wendel and R. B. P. Kazempoor and, Novel electrical energy storage system based on reversible solid oxide cells: System design and operating conditions. Journal of Power Sources 276, 2005.
- [7] A. F. Wells, Structural Inorganic Chemistry. Oxford University Press, 1984
- [8] J. Irvine and P. Connor, Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures. Past, Present and Future Perspectives for SOFC Technologies. Springer-Verlag, 2013.
- [9] Ishihara, T., Wang, S. and Wu, K. (2017). Highly active oxide cathode of La(Sr)Fe(Mn)O₃ for intermediate temperature CO₂ and CO₂-H₂O co-electrolysis using LSGM electrolyte. Science Direct.
- [10] redalyc. (2017). Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). [online] Available at: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57025669011> [Recuperado 15 Sep. 2017].
- [11] Yu, T., Mao, X. and Ma, G. (2014). A novel cobalt-free perovskite La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-δ} cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. Science Direct.
- [12] A. Akbari-Fakhrabadi, V. Meruane, M. Jamshidijam, M. A. Gracia-Pinilla, and R. Mangalaraja, Effect of rare earth dopants on structural and mechanical properties of nano-ceria synthesized by combustion method. Material Science & Engineering, 2016

[13] K. Fu, Y. Tang, and L. Chang, Toughness Assessment and Fracture Mechanism of Brittle Thin Films Under Nano-Indentation. Intechopen, 2016.

[14] K. Niihara, A fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. Journal of Materials Science Letters, 1983.

[15] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, and D. B. Marshall, A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. Journal of the American Ceramic Society, 1981.

[16] D. R. Askeland, Ciencia e Ingeniería de los Materiales. International Thomson Editores, 3rd ed., 1998.