



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

## **ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FERROELASTICO DE PEROVSKITAS BASADAS EN LANTANO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

**RICARDO TYRONE ROJAS SEPÚLVEDA**

PROFESOR GUÍA:  
ALI AKBARI-FAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
ROGER BUSTAMANTE PLAZA  
RODRIGO PALMA HILLERNS

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por proyecto FONDECYT de iniciación 11160202.

SANTIAGO DE CHILE  
2018

**RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR AL  
TÍTULO DE:**

Ingeniero Civil Mecánico

**POR:** Ricardo Tyrone Rojas Sepúlveda

**FECHA:** 07/05/2018

**PROFESOR GUÍA:** Ali Akbari-Fakhrabadi

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO FERROELÁSTICO E PEROVSKITAS BASADAS  
EN LANTANO.**

Este trabajo consiste en un estudio de las características ferroelásticas de materiales cerámicos a utilizar en la fabricación de celdas sólidas, es decir se busca realizar ensayos de compresión a distintos materiales cerámicos ferroicos, y estudiar sus curvas de deformación/esfuerzo, que en caso de presentar ferroelasticidad serían no lineales debido a un cambio de dominios producido por el esfuerzo aplicado y deberían presentar creep a temperatura ambiente.

Para esto se fabrican las piezas necesarias para los procesos de sinterizado de las probetas, y para el posterior corte y pulido, con lo que se fabrican probetas de  $\text{LaCoO}_3$  (LCO),  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) y  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  (LSNF). Estas probetas se someten a ensayos de compresión a 60 [MPa], 90 [MPa] y 150 [MPa] donde son comprimidas y luego se mantiene la carga máxima durante 1 hora para evaluar presencia de creep ferroelástico. Durante estos ensayos, se miden las deformaciones sobre las probetas usando un extensómetro, y 2 cámaras de alta resolución de forma independiente.

Las probetas de LSNF resultaron ser muy frágiles, y se fracturaron durante los primeros ensayos, por lo que estas fueron limitadas solo a 90 [MPa], mientras que las de LSCF se comprimieron hasta 150 [MPa] logrando hacer su cambio de dominio completo.

Del trabajo realizado se observa que las probetas de LCO, LSCF y LSNF presentan comportamiento ferroelástico, siendo esta última la que tiene un comportamiento más leve debido a la baja presencia de una estructura cristalina romboédrica en comparación a la ortorrómbica. Además, se logra evaluar las cámaras como sensor de deformación en elementos de bajo tamaño, de forma satisfactoria, identificando movimientos y deformaciones muy pequeñas, pero, con el costo de tener un ruido intrínseco a cada medición de deformación ya que requiere la obtención de 4 puntos para esto. Además, se detectaron problemas en la celda de carga de 100 [kN] de la máquina de compresión, la cual genera grandes oscilaciones en los esfuerzos aplicados aun cuando se debe mantener a esfuerzo constante, esto pudo ser notado gracias a los gráficos de desplazamiento y deformación obtenidos por las cámaras. Aun así, se puede atribuir una reducción en la ferroelasticidad de las probetas al dopar con níquel, encontrando cambios de pendiente menos severos mientras que el dopaje con hierro y estroncio reducía los puntos críticos.

Las cámaras también permitieron encontrar 2 problemas, se obtuvieron módulos de Young más bajos de los esperados en ensayos similares, esto puede ser atribuido a problemas por la celda de carga (ya que en algunas zonas el esfuerzo es mucho mayor al que se espera), por caras de las probetas que no fueron pulidas satisfactoriamente ya que se detectaron concentraciones de esfuerzo que generaron grietas en los materiales y a una baja porosidad en algunas de las probetas (cuyo origen también se puede relacionar a las celdas de carga).

# Tabla de contenido

1	Introducción .....	1
1.1	Motivación .....	2
1.2	Objetivos .....	2
1.2.2	Objetivos Específicos .....	2
1.3	Alcances .....	2
2	Antecedentes .....	3
2.1	Antecedentes Generales .....	3
2.1.1	Celdas de combustible. ....	3
2.1.2	Cerámicos .....	4
2.1.3	Dopaje .....	4
2.1.4	Perovskitas .....	4
2.2	Materiales ferroicos. ....	7
2.2.1	Deformación .....	9
2.2.2	Ferroelasticidad .....	10
2.2.3	Creep .....	12
2.2.4	Creep Ferroelástico: .....	13
3	Metodología .....	16
3.1.1	Ensayo de compresión: .....	16
3.1.2	Medición de deformación .....	17
3.1.3	Extensómetro. ....	19
3.1.4	Fabricación de las probetas.....	20
3.2	Materiales a ensayar .....	23
3.2.1	LaCoO <sub>3</sub> (LCO).....	23
3.2.2	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub> – $\delta$ (LSCF).....	25
3.2.3	La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Ni <sub>0.1</sub> Fe <sub>0.9</sub> O <sub>3</sub> – $\delta$ (LSNF).....	27
3.3	Recursos .....	28
4	Resultados .....	29
5	Discusión. ....	32
5.1	Análisis de sensores. ....	32
5.2	LCO .....	37
5.3	LSCF. ....	42

5.4	LSNF.....	45
5.5	Comparación.....	52
6	Conclusiones.....	56
7	Bibliografía .....	58

# 1 Introducción

Durante los últimos años, la tecnología que da vida a las celdas solidas ha avanzado junto con una mayor demanda en distintos rubros gracias a sus beneficios. En particular, su alta eficiencia, tener solo agua como residuo, independencia de combustibles fósiles, bajos niveles de ruidos, fácil de mantener, entre otros.

Algunos de los avances en esta tecnología, ya sea en corrientes alcanzadas o en rendimiento, se deben a la utilización de perovskitas en la fabricación de estas celdas, tal como se vieron avances en las celdas fotovoltaicas gracias al aprovechamiento de las propiedades de las perovskitas.

En este informe, se busca estudiar el comportamiento mecánico de las perovskitas (en particular, su ferroelasticidad), para comprender su relación esfuerzo/deformación a temperatura ambiente y así poder usarlo en el diseño de celdas sólidas.

Las celdas de combustible son celdas electroquímicas que convierten energía química en electricidad a través de una reacción electroquímica de un combustible basado en oxígeno. Para su fabricación se necesita un cátodo y un ánodo y para esto es necesario utilizar conductores con una alta conductividad iónica y electrónica y con resistencia a altas temperaturas, es por esto por lo que entre los materiales más usados para estas celdas están las perovskitas que serán estudiadas en este informe.

En esta memoria se estudiarán las propiedades mecánicas y ferroelásticas de perovskitas de la forma  $\text{LaCoO}_3$  y 2 variaciones de  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  con  $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$ . para su potencial uso en cátodos de celdas de óxido sólido de generación de energía y de electrólisis.

## 1.1 Motivación

## 1.2 Objetivos

### 1.2.1 Objetivo General

- Estudiar el comportamiento mecánico de distintas perovskitas, para estudiar su uso en celdas sólidas.

### 1.2.2 Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto del dopaje en el comportamiento ferroelástico de las perovskitas basadas en Lantano.
- Estudiar el funcionamiento de la correlación de imágenes digitales (DIC) para el estudio de las deformaciones ferroelásticas de perovskitas.

## 1.3 Alcances

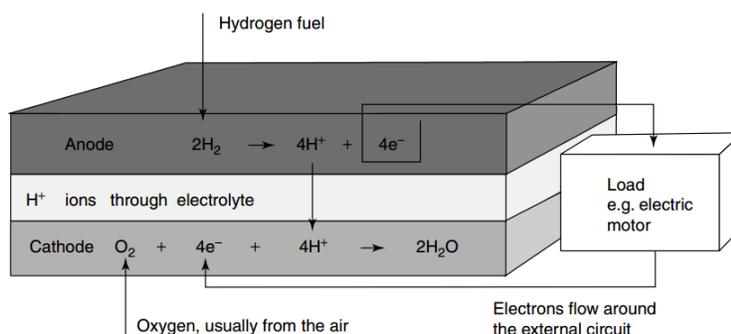
En este trabajo de memoria se consideran como alcances la preparación de las perovskitas a estudiar mediante compactación de los nanopulvos y sinterizado, y luego el estudio de las características ferroelásticas. Se realiza un alcance descriptivo, en el cual se caracteriza el material mediante ensayos de compresión, analizando módulos de Young, creep e histéresis a temperatura ambiente, finalmente realiza un análisis teórico de los resultados.

## 2 Antecedentes

### 2.1 Antecedentes Generales

#### 2.1.1 Celdas de combustible.

Una celda de combustible es una celda electroquímica, que convierte energía química en electricidad a través de una reacción electroquímica de combustible basado en hidrogeno y oxígeno u otro agente oxidante, la oxidación electroquímica de átomos de hidrogeno con oxígeno ocurre en el ánodo [1]. En la figura 2.1 se puede ver un diagrama del funcionamiento de una celda de combustible:



**Figura 2.1: Celda SOFC. [2]**

Estas celdas no contaminan al generar la energía (tienen como desecho solamente agua), tiene una alta eficiencia (al ser un proceso químico) y la energía que no es directamente convertida en energía eléctrica, se transforma en energía calórica, aumentando la temperatura de las celdas. [1]

El mayor problema con las celdas de combustible son sus altos costos de producción y la lentitud en la reacción (lo que produce corrientes bajas). Para intentar solucionar esto, se han utilizado distintos tipos de celdas de combustible.

Entre estas, destacan en particular las celdas de combustibles de oxido solido o Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) que operan a muy altas temperaturas, típicamente entre 650°C y 1000°C, lo que significa que este calor puede ser aprovechado fácilmente para alcanzar altos rendimientos, además en el caso de los SOFC, se han probado ampliamente el uso de perovskitas para fabricar los componentes de estas celdas debido a sus propiedades conductoras que se originan en sus propiedades ferroicas, esto será detallado con mayor detalle en la sección 2.1.4.

Como se muestra en la figura 2, las celdas de combustible son muy delgadas, y están compuestas por capas, se pueden tener por ejemplo 5 celdas de combustible en serie en 5 [mm] incluyendo los separadores cerámicos. Debido a estos espesores tan bajos, en el proceso de fabricación de las celdas sólidas, se utiliza comúnmente el crecimiento epitaxial, en el cual se hacen depósitos de una capa delgada del material sobre otra, generando así una nueva película. Esto no produce problemas al hacerse sobre una capa del mismo material, pero en láminas delgadas de semiconductores es

crítico, ya que al tener materiales distintos se tendrán parámetros de red distintos, estos generaran deformaciones o crecimientos relajados en distintas zonas de la lámina, lo que producirá propiedades electrónicas, térmicas y mecánicas no homogéneas a lo largo del material. [3], esto se produce por irregularidades en la red cristalina en las uniones entre los distintos materiales, además de distintos coeficientes de dilatación térmica que provocaran esfuerzos de corte y de compresión al dilatarse las distintas laminas, es importante identificar las propiedades que determinan el comportamiento mecánico de estos materiales para poder diseñar acorde a esto, o de ser necesario modificar estos materiales para hacer su comportamiento similar al de los que entran en contacto con estos.

### 2.1.2 Cerámicos

Los materiales utilizados para los componentes de las celdas de óxido solido son por lo general cerámicos, se llama así a los materiales que no son metálicos ni orgánicos.

Entre otras características importantes de los cerámicos que le dan ventaja a su utilización, es que son en su mayoría materiales inertes químicamente, tienen un alto punto de fusión, alta dureza y dependiendo de su composición pueden ser semiconductores, superconductores, ferroeléctricos o aislantes. Debido a que poseen un alto punto de fusión, para fabricar componentes con cerámicos se suele ocupar procesos de manufactura, tal como la compactación y sinterización de nano polvos cerámicos. [4]

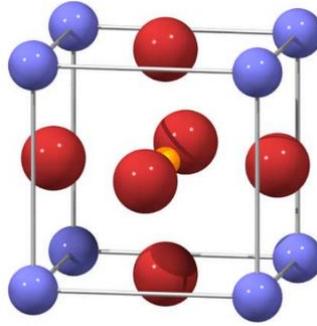
### 2.1.3 Dopaje

Dopaje, se refiere al proceso de agregar impurezas en un material semiconductor puro de manera controlada, para modificar las propiedades eléctricas de este. Las impurezas utilizadas dependen del tipo de semiconductores a dopar y la estructura de base de datos, ya que no todos los dopantes son compatibles con algunas estructuras. El número de átomos dopantes necesarios para crear una diferencia en las capacidades conductoras y mecánicas de un semiconductor es muy pequeño.

### 2.1.4 Perovskitas

La perovskita es el nombre con el que es conocido el trióxido de calcio. ( $\text{CaTiO}_3$ ), pero también es el nombre de un grupo más general de cristales con una estructura similar. En el caso del trióxido de calcio, su estructura está compuesta por un átomo de calcio en el centro, átomos de oxígeno en los centros de las aristas ( $12 \times \frac{1}{4}$ ) y un átomo de titanio en cada vértice ( $8 \times \frac{1}{8}$ ). [5]

De esta forma, se le llama perovskita a los minerales con una formula química de la forma  $\text{ABO}_3$  donde A es un catión de gran tamaño y que puede ser un alcalino, alcalinotérreo o lantánido. Y B es un catión de tamaño medio preferentemente con una coordinación octaédrica, normalmente es un cristal de transición. En la figura 2.2 se puede ver una representación de la estructura de una perovskita.



**Figura 2.2. Celda unitaria de una perovskita. Con A en amarillo, B en morado y O en rojo. [5]**

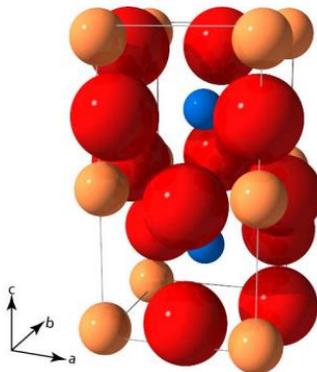
Así, la estructura de la perovskita queda definida por un catión positivo de gran tamaño en su centro, cationes positivos de menor tamaño en sus vértices y aniones de pequeño tamaño en sus aristas.

Dependiendo de qué átomos o moléculas se utilizan en su estructura, las perovskitas pueden tener una gran variedad de propiedades, incluyendo, magnetoresistencia, ferroelasticidad, ferroelectricidad, cambio en su estructura, alto poder térmico. Algunas perovskitas son superconductores, lo que significa que pueden conducir electricidad sin resistencia.

Los materiales de perovskita exhiben propiedades inusuales que han sido estudiadas extensivamente tanto para aplicaciones prácticas como para modelos teóricos. En particular, para las celdas de combustible se buscan perovskitas con una alta conducción iónica y electrónica, que son las propiedades que les permiten funcionar como cátodos y ánodos. Es bajo estos criterios que se eligió estudiar las perovskitas basadas en Lantano, que se encuentran entre las más prometedoras para estas aplicaciones con sus propiedades conductoras. [5]

Las perovskitas a estudiar en este trabajo son de  $La_{0.6}Sr_{0.4}M_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$  con  $M = Ni, Co$ . Las cuales poseen una estructura con una mezcla de estructuras romboédrica y ortorrómbica.

La estructura ortorrómbica utiliza el espacio denominado Pnma y tiene una figura como la descrita en la figura 2.3



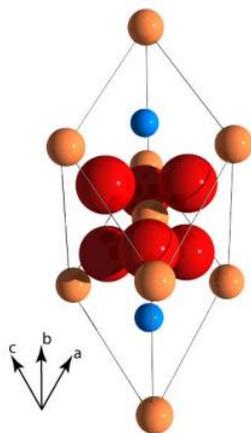
**Figura 2.3 Celda unitaria de la estructura ortorrómbica [103], con A (azul), B (amarillo) y O (Rojo). [5]**

Y las coordenadas de sus átomos están descritas por la siguiente tabla 2.1.

**Tabla 2.1 Características de estructura ortorrómbica (u, v, m, n dependerán de la estructura).** [5]

Sitio	Ubicación	Coordenadas
Catión A	(4c)	$\pm [ (u, v, 1/4) (1/2-u, v + 1/2, 1/4)$
Catión B	(4b)	$(1/2, 0, 0) (1/2, 1/2, 0) (0, 0, 1/2) (0, 1/2, 1/2)$
Anión O1	(4c)	$\pm [(x, y, z) (1/2-x, y+ 1/2, 1/2-z) (-x, -y, z+1/2)$
Anión O2	(8d)	$((x+1/4, 1/4 - y, -z)$

Por otro lado, la estructura romboédrica utiliza el espacio R-3c y tiene una estructura como la descrita en la figura 2.4 y las coordenadas de sus átomos están descritas por la tabla 2.2.



**Figura 2.4 Celda unitaria de la estructura romboédrica [102], con A (azul), B (amarillo) y O (Rojo).** [5]

**Tabla 2.2 Características de estructura romboédrica (utilizando coordenadas hexagonales).** [5]

Sitio	Ubicación	Coordenadas
Catión A	(6a)	$(0,0, \frac{1}{4})$
Catión B	(6b)	$(0,0,0)$
Anión O	(18e)	$(x,0, \frac{1}{4})$

## 2.2 Materiales ferroicos.

Las perovskitas analizadas en estos ensayos son materiales ferroicos, es decir, presentan propiedades que pueden cambiar frente a un estímulo externo, tal como la ferroelasticidad donde cambia la resistencia de un material sometido a un esfuerzo, o un material ferromagnético que se polariza al ser sometido a un campo magnético.

### **Cambio de fase.**

Se hablará de cambios de fase en un material ferroico, cuando este cambie la simetría de su estructura debido a un efecto externo, es decir es una forma simplificada de llamar una “transición de fase sujeta a un cambio en la simetría”. Así, los materiales ferroicos se definen como materiales que poseen al menos una transición de fase que cambia la simetría direccional del cristal. Este cambio se puede presentar como ferromagnetismo, ferroelasticidad, o ferroelasticidad. [6]

Por ejemplo, un cristal de acero a altas temperaturas se encontrará en una fase paramagnética, donde al aplicarse un campo magnético produce una respuesta en forma de un momento magnético. Mientras que a bajas temperaturas tiene una fase ferromagnética (momento magnético distinto a cero incluso sin un campo magnético aplicado). Como este momento magnético es “espontáneo” tendrá una dirección dependiente de la estructura del material y por lo tanto cambio su simetría. [6]

En el caso de la estructura cristalina del material, al deformarse esta se puede producir en más de una dirección dependiendo de la simetría inicial, por ejemplo, imaginar un cuadrado (con 2 lados verticales y 2 horizontales), y suponer que se produce una reducción espontánea de simetría convirtiéndose en un rectángulo. Esto puede ocurrir en 2 direcciones, ya sea elongando el par vertical y contrayendo el horizontal o viceversa. Así se obtienen 2 posibles estados de orientación, en un material ferroico estos se llaman “dominios”, y al reordenarse la estructura cristalina del material se producen distintos dominios en su estructura. [6]

### **Dominios**

Los materiales ferroicos están fragmentados en “dominios”. Un dominio es una región espacialmente extendida con una dirección constante y un orden de parámetros. Los dominios vecinos son llamados “pares de dominios”.

Los distintos dominios de un material ferroico tienen la misma estructura cristalina, pero difieren en su orientación mutua, quiralidad y posición. Por lo tanto, cuando se refiere a un sistema de coordenadas, este tendrá diferentes coeficientes de tensores. El análisis de la relación entre estos tensores permite analizar los experimentos para observar e investigar los distintos dominios. También permite computar las propiedades promedio de cada tensor. [6]

Así, un dominio es una porción homogénea de un derivado de una estructura, las cuales comúnmente coexisten teniendo la misma estructura cristalina pero diferentes orientaciones, quiralidades o posiciones. En la literatura, los dominios también son llamados “variantes”. [6]

La aparición de dominios es un caso particular de “twinning” el cual es definido como: “estructura policristalina, compuesta de 2 o más porciones homogéneas de la misma especie de cristales en

yuxtaposición y orientados entre ellos según leyes bien definidos. Así, el twinning causado por transiciones de fase es llamado “transformation twinning” que es el que produce los dominios.

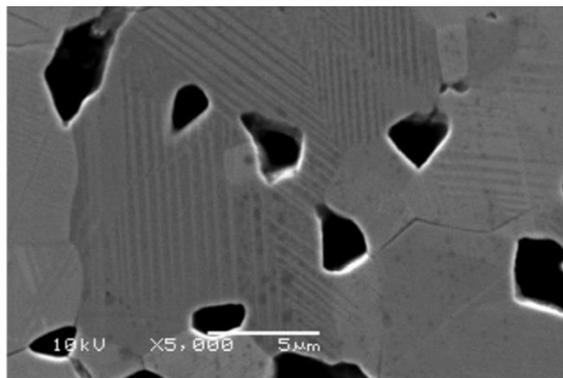
El cambio de fase de una estructura prototipo produce la formación de un “agregado” heterogéneo en regiones homogéneas. La naturaleza del agregado (en un espécimen de multidominio), además de depender de las simetrías antes y después del cambio de fase, también dependen de la presencia de ciertos pares de dominios.

Así una pared de dominio se puede entender como una separación entre 2 zonas homogéneas del material ferroico, donde tienen la misma estructura cristalina, pero distintas orientaciones, quiralidades o posiciones.

Bajo ciertas condiciones, un dominio ferroico se puede hacer crecer a expensas de un dominio vecino. Cuando esto ocurre la pared del dominio que los separa se aleja de un dominio, aumentando su tamaño y reduciendo el del vecino. Especialmente a altas temperaturas, donde los cambios en algunos de los componentes podrían producir “vacíos” que permitirían a los bordes de grano moverse más fácilmente.

Durante una transición ferroelástica, se producen distorsiones en el enrejado del par ferroelástico, es decir, se producen pequeñas rotaciones para hacer contacto en las paredes del dominio y así minimizar la energía de deformación del espécimen, en los materiales ferroelásticos, esto ocurre principalmente cuando los 2 dominios son derivados de una misma fase inicial. Como ambas orientaciones ferroelástica son solo pequeñas distorsiones del prototipo, y, por lo tanto, de sí mismas las variaciones deberían ser pequeñas.

En la figura 2.5 se muestra un ejemplo de un material ferroico con granos entre 5 y 10 [ $\mu\text{m}$ ] y dominios en distintas orientaciones que aparecen como líneas paralelas.



**Figura 2.5 Material ferroico con dominios visibles en imagen SEM. [7]**

## 2.2.1 Deformación

Un material responde a un esfuerzo deformándose. Para un determinado esfuerzo, un material rígido (como el acero) se deforma ligeramente, mientras que un material más dúctil, como el polietileno, se deforma mucho más. El módulo elástico del material describe esta propiedad.

El módulo elástico, está definido por la ley de Hooke, la cual es meramente una descripción de la observación experimental que cuando las deformaciones son pequeñas, la deformación es prácticamente proporcional al esfuerzo, es decir es linealmente elástico. [4] Así, para una compresión simple se tiene la ecuación (2.1)

$$\sigma = E \epsilon_n \quad (2.1)$$

Donde:

$\sigma$ =Esfuerzo [Pa]

$\epsilon$  = Deformación nominal  $l/l_0$  [%]

E= Modulo elástico [Pa]

Es importante destacar que esto solo se cumple para esfuerzos pequeños, más específicamente, menores a un cierto esfuerzo crítico llamado límite elástico. Un esfuerzo menor a dicho límite producirá solo deformaciones elásticas, las cuales se revierten al liberar la carga sobre el cuerpo.

En general, los sólidos tienen un límite elástico, tras el cual el material se fractura, o se deforma plásticamente. Cuando un material es deformado plásticamente, este presentara histéresis, es decir que incluso después de retirar el esfuerzo, este tendrá deformaciones residuales permanentes debido a las dislocaciones producidas a nivel de estructura cristalina.

Finalmente, si el esfuerzo y la deformación siguen aumentando, el material fallara en forma de una fractura.

En la figura 2.6 se puede observar un gráfico estándar sobre la deformación en un material cerámico frágil al ser sometido a un esfuerzo.

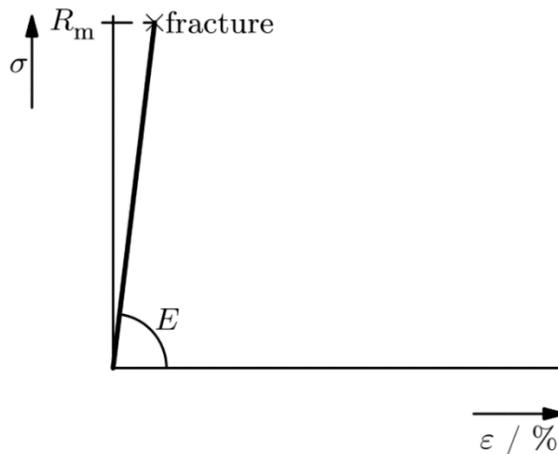


Figura 2.6. Evolución común de un cerámico al ser sometido a esfuerzo. [4]

También es importante analizar la deformación lateral de estos materiales al ser sometidos a compresión, para esto se define el coeficiente de Poisson como:

$$\nu = \frac{-\varepsilon_{trans}}{\varepsilon_{long}} \quad (2.2)$$

Donde:

$\varepsilon_{trans}$ : Es la deformación transversal del material

$\varepsilon_{long}$ : Es la deformación longitudinal del material.

En un material isótropo elástico perfectamente incompresible, este coeficiente debería ser igual a 0,5.

### 2.2.2 Ferroelasticidad

Un material ferroelástico, se define por la existencia de 2 o más dominios con posibles orientaciones estables en su estructura, y por la posibilidad de cambiar de una de estas orientaciones a la otra sin difusión, mediante la aplicación de un esfuerzo externo.

Una fase ferroelástica usualmente se forma mediante una fase de transición que reduce la simetría de una fase inicial. Esta fase ferroelástica está sometida a varios esfuerzos espontáneos producidos por la distorsión de la celda unitaria con respecto a la fase inicial. La diferencia en los distintos esfuerzos espontáneos entre las distintas alternativas permite que el esfuerzo externo se acople energéticamente con el estado de esfuerzos del sistema y conduzca un cambio de orientación, análogo al cambio de polarización espontánea producido por un campo eléctrico en un material ferroeléctrico. [5]

En un cristal ferroelástico, los dominios de diferentes orientaciones pueden coexistir y formar límites gemelos. Al activarse por un esfuerzo externo, esos bordes gemelos se pueden desplazar, resultando en el crecimiento de un estado de orientación a expensas de otro, así como una respuesta de esfuerzo-deformación. [5]

En particular, las perovskitas pueden poseer por ejemplo una estructura romboédrica, que posee 2 orientaciones equivalentes en su estructura, facilitando altamente un cambio de planos al aplicarse un esfuerzo. Además, un cambio en la orientación estructural puede producir aumentos en la resistencia a la fractura de un material y disminución de esfuerzos en las zonas con mayor carga. Es por esto, que es importante estudiar las características de estos materiales.

En la figura 2.7 se puede apreciar la estructura cubica inicial de una perovskita, y una estructura ya distorsionada

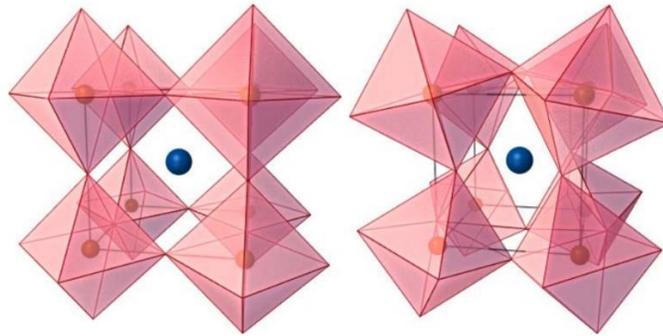


Figura 2.7. (a) Estructura cubica (b) Estructura ortorrómbica. [5]

En un material ferroelástico, se espera que inicialmente la deformación sea linealmente dependiente con el esfuerzo, como sería en cualquier material cerámico frágil, pero después de un cierto esfuerzo crítico la deformación debería mostrar un aumento progresivo con el aumento en el esfuerzo mientras se producen gradualmente los cambios estructurales en el material estudiado, hasta que se termina por completo el cambio de orientación, produciendo así un módulo elástico inicial, uno de transición y uno final. Luego, al iniciar la descarga, el desplazamiento decrece linealmente debido a la recuperación elástica de la deformación y de forma no lineal por que recupera su estructura original.

Al remover el esfuerzo, se observan deformaciones residuales en el material, es decir se produce histéresis, teóricamente, esta desaparecería en ciclos posteriores si se hiciera la compresión con una carga lo suficientemente grande, como para hacer todos los cambios de dominio en la probeta y que no queden estructuras en un estado intermedio.

En la figura 2.8 se puede ver la evolución típica de un material ferroelástico al ser comprimido y luego retirar la carga.

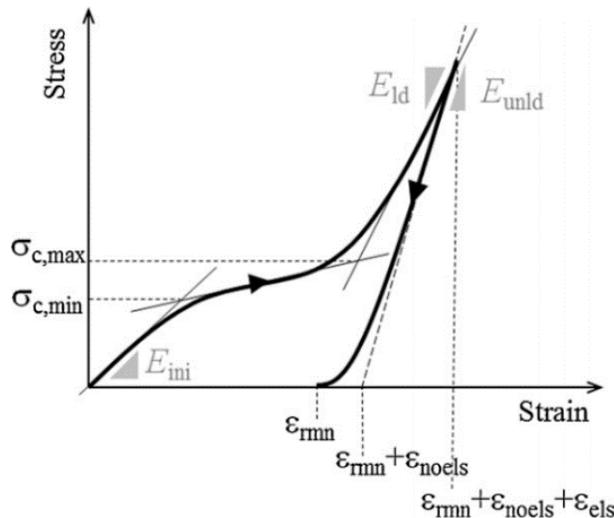
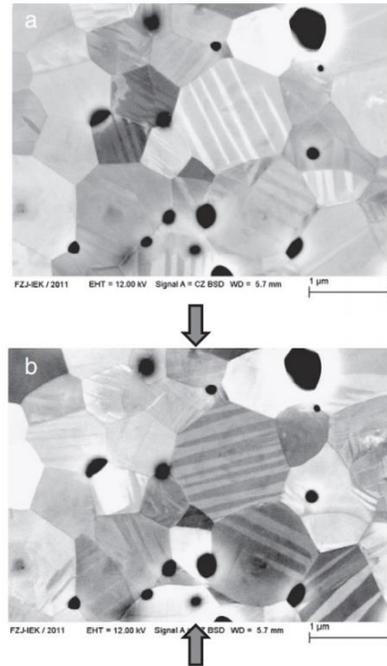


Figura 2.8. Forma típica de ensayo de compresión en material ferroelástico. [8]

En particular, la estructura romboédrica (R-3c) cuando tiene ángulos cercanos a  $60^\circ$ , se asemeja mucho a la estructura cubica, y por lo tanto con un esfuerzo lo suficientemente fuerte esta se puede deformar lo suficiente como para producir un cambio de dominio. Esto se muestra en la figura 2.9, en la cual se ve la imagen SEM de un material ferroelástico que al ser comprimido cambia la orientación de sus dominios, que aparecen como líneas paralelas en direcciones distintas en la figura (a) y (b).



**Figura 2.9 Imagen SEM de LCO (a) Granos del material antes de compresión (b) Imagen con la compresión aplicada en dirección de las flechas. [9]**

Por otro lado, la estructura ortorrómbica también logra hacer un cambio de dominio como la estructura romboédrica, pero este es mucho más leve y se produce en un rango de esfuerzos mucho mayor, por lo que es más difícil de detectar. [10]

### 2.2.3 Creep

También conocido como fluencia lenta, es un fenómeno en el cual aumenta la deformación que sufre un material al ser sometido a una tensión constante.

Si bien en un material a temperatura ambiente, al aplicarse una presión esta producirá una deformación inmediata en este, este no necesariamente es el caso a altas temperaturas de al menos  $0,5 T_m$  donde  $T_m$  es la temperatura de fusión del material. La deformación por creep es una función del esfuerzo, tiempo, temperatura, tamaño de grano y forma, microestructura, movilidad de defectos y otro parámetro del material.

El creep a altas temperaturas en aceros, sigue el comportamiento de 3 etapas descrito en la figura 2.10:

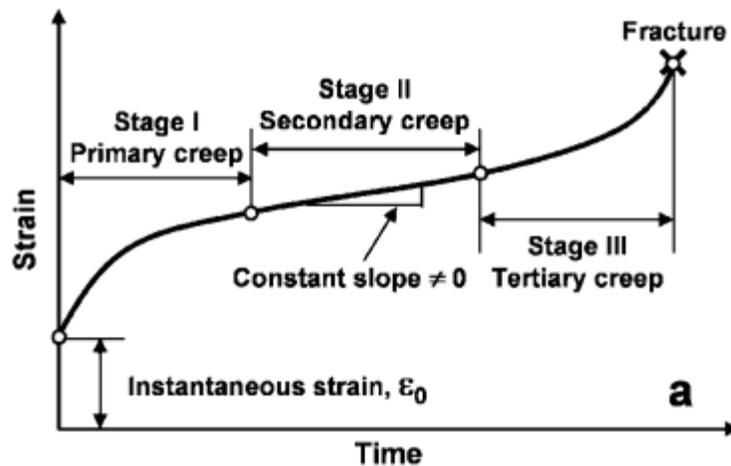


Figura 2.10 Curva de creep en aceros a alta temperatura. [11]

**Fase I:** Durante la fase inicial, o creep primario/creep transiente, la velocidad de deformación es relativamente alta, pero decrece con el tiempo debido a un proceso análogo a “endurecimiento por trabajo a baja temperatura”. La densidad de dislocaciones aumenta, en muchos materiales la dislocación entre granos se forma y reduce el tamaño de granos

**Fase II:** En la fase secundaria, conocida como “fase de creep constante” es la más estudiada, donde la microestructura no varía durante esta etapa, es decir que los efectos de recuperación son concurrentes con la deformación. No se pierde fuerza del material durante las primeras 2 etapas. Cuando se habla de la velocidad del creep, generalmente se refieren a la deformación/tiempo durante esta etapa.

**Fase III:** En el creep terciario, la velocidad de deformación incrementa exponencialmente con el tiempo, debido a un fenómeno de unión de grietas internas o vacíos decreciendo el área efectiva del espécimen. Se pierde fuerza rápidamente en esta etapa y se modifica la forma del material permanentemente. Esta etapa lleva eventualmente a la fractura del material. [11]

#### 2.2.4 Creep Ferroelástico:

Los materiales que presentan ferroelasticidad, sufren de un creep al estar sometidos a esfuerzos superiores a sus puntos críticos de cambios de fase, pudiendo incluso presentar creep a temperatura ambiente como se muestra en la figura 2.11, como se indica en la figura, se considerara la deformación por creep como la diferencia entre la deformación instantánea cuando se detiene el aumento de esfuerzo y la deformación actual.

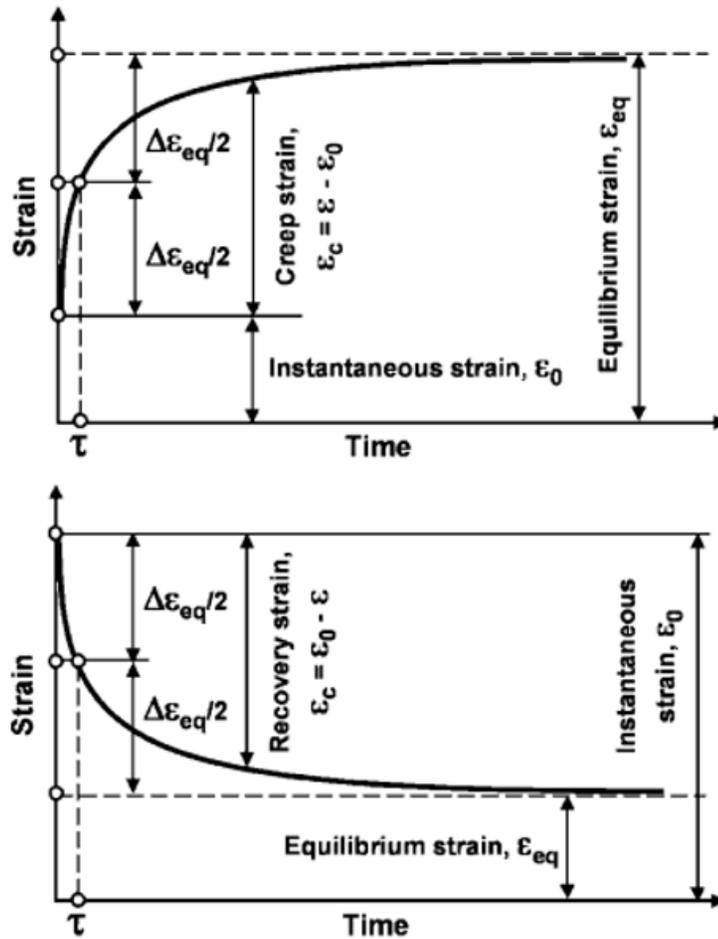


Figura 2.11 Curvas típicas de creep ferroelástico y sus componentes [11]

En este caso, el creep es altamente dependiente con el esfuerzo aplicado, aparece una vez se supera el esfuerzo crítico mínimo (ya que solo desde ese punto el esfuerzo puede producir el cambio de fase que permite la aparición de este creep), y será mayor mientras más cercano sea al esfuerzo crítico superior, ya que, a esfuerzos demasiado altos, ya se habrá producido la mayor parte de la transición de fase.

Por ejemplo, en la figura 2.12 se muestran distintas compresiones de un material donde se mantiene el creep a carga máxima durante 2000 [s], en este caso a 30 [MPa] el creep es muy bajo, mientras que a 60 [MPa] es mucho más alto, a los 120 (cercano al stress crítico máximo), es aún mayor, para finalmente volver a reducirse.

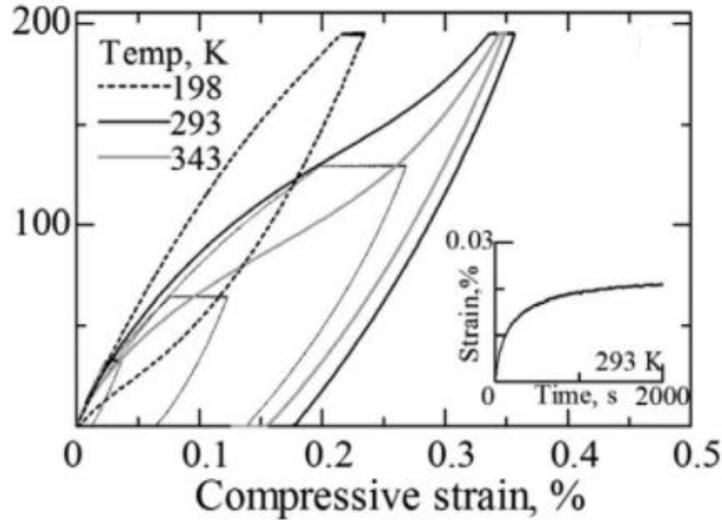


Figura 2.12 Creep Ferroelástico a distintas temperaturas. [12]

Las curvas de creep térmico pueden ser caracterizadas por una simple formula de potencia

$$\Delta\varepsilon = a t^b \quad (2.3)$$

Por otro lado, para caracterizar el creep ferroelástico, es necesario utilizar series de Prony. [7]

$$\Delta\varepsilon = \sum_i C_i [1 - \exp(-\frac{t}{\tau_i})] \quad (2.4)$$

Las cuales se ajustan más fácilmente a las curvas de creep Ferroelásticos usando  $i=2$ .

Donde  $C_i$  es una constante que define la amplitud y  $\tau_i$  el tiempo al que la curva cambia su pendiente (se indica en la figura 2.11 su representación). Esto debido a que hay una cantidad finita de dominios que pueden cambiarse y el creep ferroelástico se detiene al saturar el material con la nueva orientación de los dominios.

## 3 Metodología

Se estudiarán 3 perovskitas de distinta composición en esta memoria, siendo estas perovskitas de  $LaCoO_3$  y 2 variaciones de  $La_{0.6}Sr_{0.4}M_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-\delta}$  con  $M = Ni, Co$ .

Se usarán probetas del tipo paralelepípedo, con medidas aproximadas de:

- Ancho: 5 [mm]
- Largo: 3 [mm]
- Alto: 10 [mm]

El ensayo de compresión se realizará siguiendo las indicaciones entregadas en la norma ASTM E9-09.

Una vez terminado este ensayo se hará un análisis de cada una de las propiedades mecánicas de estos materiales, para finalmente hacer una comparación entre ellos.

### 3.1.1 Ensayo de compresión:

En este ensayo, un espécimen es sometido a una carga de compresión axial que se incrementa, tanto la carga como la deformación son monitoreadas de forma continua o en incrementos finitos determinando así las propiedades mecánicas. Esto se hace siguiendo la norma ASTM E9-09 que define este ensayo a temperatura ambiente.

Las propiedades mecánicas que se obtienen con este ensayo incluyen: Límite elástico, límite de elasticidad, módulo de Young y curva esfuerzo/deformación.

El montaje para este ensayo incluye la máquina de compresión, y los distintos soportes que permiten fijar la probeta para que esta no se mueva durante el ensayo, que evite deformaciones sobre dichos soportes ensuciando así las deformaciones medidas, y que pueda controlar el pandeo en la probeta de ser necesario para solo medir la compresión axial. Un ejemplo de la configuración para el ensayo se muestra en la figura 3.1.

Las probetas se pueden fabricar en forma cilíndrica o paralelepípedos.

Las probetas cortas se utilizan comúnmente en materiales metálicos, que se utilizan comúnmente en formas de placas delgadas para llevar la carga a la superficie, las medianas, para propiedades compresivas de materiales, las probetas largas se utilizan para definir el módulo elástico de los materiales.

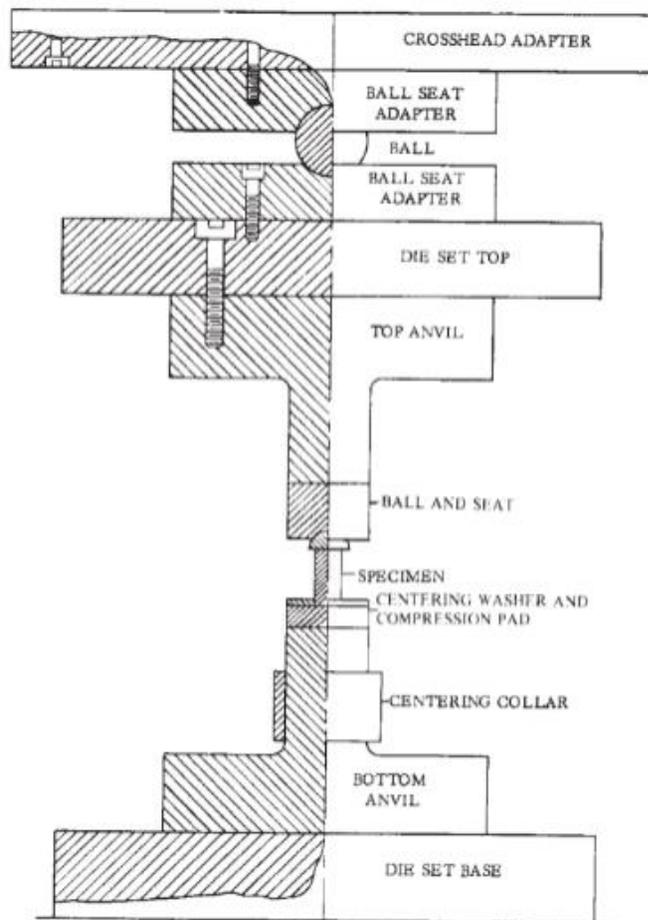


Figura 3.1: Montaje para ensayo de compresión según ASTM – E9. [13]

Probetas rectangulares o en placas: Los especímenes deben ser planos, y preferentemente del espesor completo del material. De ser necesario se debe usar un soporte lateral para evitar el pandeo el ancho y largo dependerán de las dimensiones del soporte a utilizar. El largo debe ser suficiente como para que al sufrir deformaciones se pueda encontrar el límite elástico, pero no lo suficientemente largo como para permitir pandeo.

Las probetas no pueden tener variaciones mayores a un 1% o 0,002 [in] en su diámetro, largo, ancho o alto (lo que sea menor), además, las superficies maquinadas deben tener una terminación de 63 [ $\mu$ in] o mejor. [13]

### 3.1.2 Medición de deformación

Para medir la deformación de las probetas, se utilizó un sistema de cámaras de alta resolución y procesamiento de imágenes. Para esto, se pinta un patrón sobre la cara de la probeta (utilizando timbres del fabricante de las cámaras), dependiendo del tamaño de esta y luego se enfocan ambas cámaras a la probeta, se utiliza luego un calibrador para poder reconocer dicho patrón y se graba la secuencia para analizar la deformación.

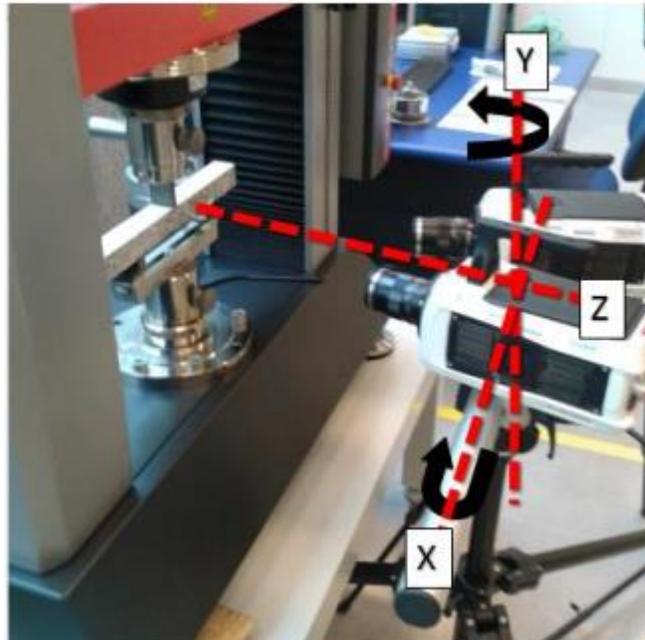


Figura 3.2 Arreglo de cámaras y objeto a medir. [14]

Se crea una malla de puntos utilizando el patrón pintado, y esto permite seguir el movimiento de cada uno de estos, midiendo así el desplazamiento de cada uno y también las deformaciones. En la figura 3.3 se muestra la diferencia en visión entre las 2 cámaras producidas por el ángulo, y en este caso se está enfocando la interfaz de calibración, que permite coordinar así la visión de las 2 cámaras.

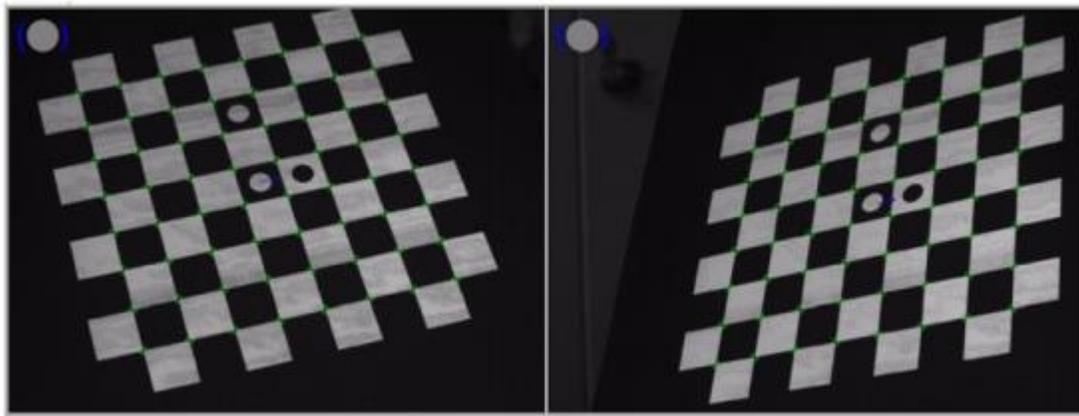


Figura 3.3 Imagen captada por ambas cámaras. [14]

Es importante considerar que, si bien el desplazamiento tiene una componente producida por la deformación de la base de la máquina de ensayos al recibir presión, el programa tiene una función para considerar el cuerpo como un rígido y permite estudiar el comportamiento solo de las deformaciones. Aun así, para tener resultados más consistentes se decide no usar esta función a menos que se especifique lo contrario.

Una de las grandes ventajas de este método de medición es que permite obtener las deformaciones en distintos puntos del material, como se muestra en la figura 3.4. Para así poder evitar las zonas que tienen concentración de deformaciones debido a irregularidades.

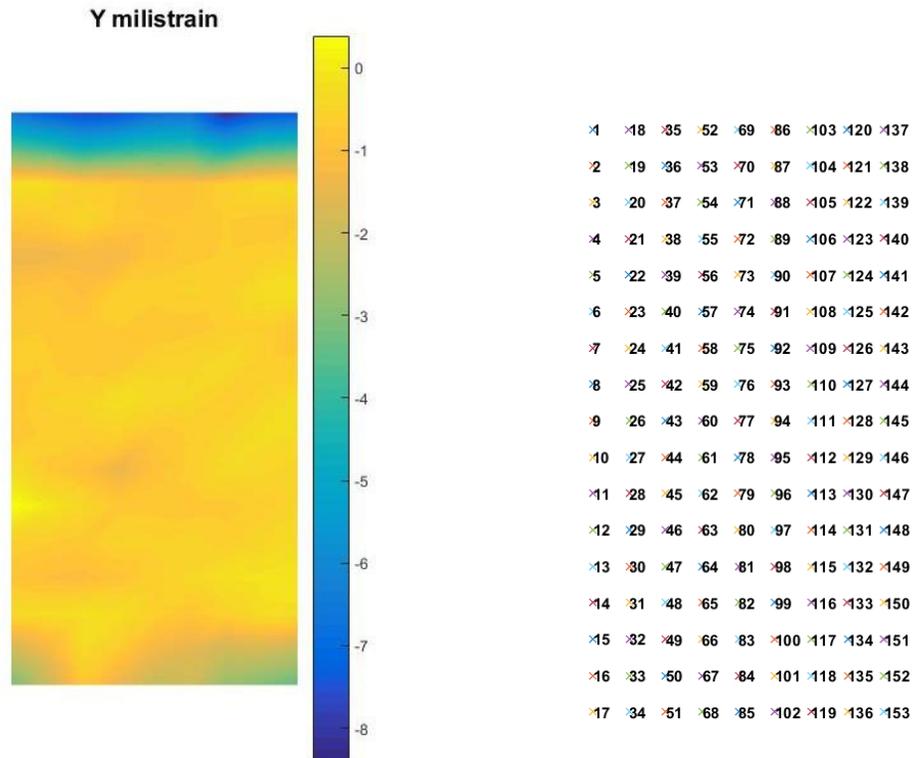
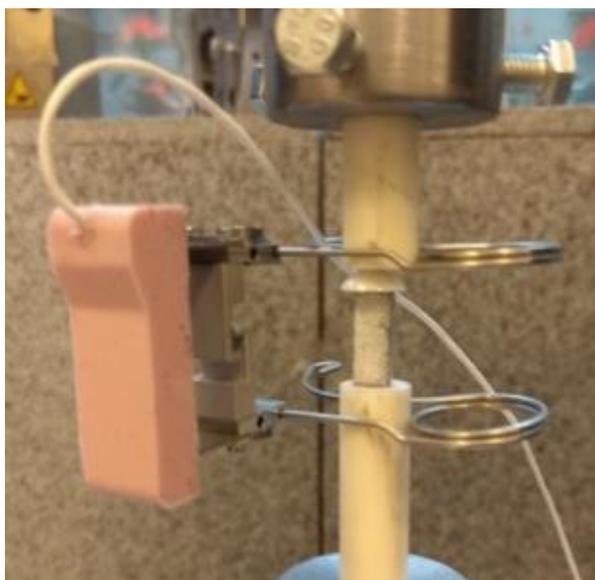


Figura 3.4 Desplazamiento vertical de puntos en probeta registrada por cámaras y software ISTR4 4D.

### 3.1.3 Extensómetro.

Para medir la deformación también se utiliza un extensómetro, este es el medidor estándar para este tipo de ensayos. El problema es que para poder estudiar la deformación horizontal se necesitan al menos dos extensómetros y solo se cuenta con uno. Este funciona haciendo correr una corriente por un conductor. Dependiendo de la distancia entre ambos puntos de medición, cambia la inductancia del sensor, cambiando así la diferencia de voltaje lo que permite obtener la distancia entre ambos puntos con una alta precisión sin ensuciar el ensayo (como lo haría un extensómetro resistivo).



**Figura 3.5 Montaje experimental.**

El problema de este tipo de sensor es que realiza su medición sosteniéndose en las barras de alúmina, por esto también mide las deformaciones de estas barras, por lo que es necesario identificar y remover esta deformación de los resultados para tener los resultados reales del ensayo.

#### 3.1.4 Fabricación de las probetas

Por los alcances de esta memoria, la fabricación de las probetas inicia con los nanopolvos ya preparados, y se utilizara el método de prensado uniaxial y sinterización.

Para este método, es necesario fabricar los moldes que se utilizaran para hacer las probetas, para poder lograr las tolerancias necesarias según la norma ASTM-E9. Para esto, es necesario usar una fresadora CNC para lograr los ángulos rectos al interior del molde.

Se fabricó así el molde que se puede apreciar en la figura 3.7, donde se tiene un sacado de 3x16 [mm] en un cilindro de diámetro 20 [mm] y altura 200 [mm], además, se fabricaron las 2 piezas que entran en este molde para comprimir la probeta, cuyo espesor dependerá de la cantidad de polvo a utilizar.



**Figura 3.7 Matriz para fabricación de probetas.**

Así, se determina el tamaño que se quiere alcanzar con las probetas, y se selecciona una cantidad de polvo basándose en la densidad esperada después del proceso de compresión y sinterizado, en este caso estas densidades, en este caso, como todos los materiales ensayados tenían densidades casi idénticas, se utilizó 1 [g] de polvo para cada probeta, sabiendo que después de fabricarlas sería necesario reducir cada probeta para eliminar irregularidades esto se controlando usando la balanza que se muestra en la figura 3.8.

Por lo tanto, utilizando los envases cerámicos del laboratorio, se introduce la cantidad deseada en las capsulas para proceder a la fabricación.



**Figura 3.8 Pesado de polvos a usar para fabricar probetas.**

Estos nanopolvos se introducen en la matriz, donde son comprimidos durante un minuto. Una vez realizada esta compresión, los polvos toman la forma del molde, pero sin ser un material resistente, para esto es necesario aumentar su temperatura en un horno, cercano a su punto de fusión para que los nanopolvos se unan.

Se sintetizan las probetas a 1250 [°C] durante 2 [h]. Así obtiene la probeta, pero con irregularidades producidas por la manufactura, en particular con el proceso del horno, para poder utilizarla es necesario pulir las superficies a ensayar, y de ser necesario pulir también todas las caras para tener

las tolerancias requeridas por la norma. Se utiliza entonces una cortadora de diamante como la de la figura 3.9 para obtener las tolerancias deseadas.



Figura 3.9 Máquina de corte/pulido.

Se utilizaron 2 métodos, cada uno con distintas ventajas.

**-Corte:** Las primeras probetas ensayadas fueron cortadas usando la máquina de corte con disco diamantado del departamento de materiales, el problema es que las probetas se vuelven altamente frágiles al ser presionadas, y debido al uso de probetas muy pequeñas era necesario presionarlas para que la fuerza que sujeta la probeta sea superior a la fuerza producida por el disco de corte. Así, en las probetas se generaron distintas fracturas en sus bordes, que hacían necesario volver a pulir las superficies, por lo tanto, se decidió usar directamente el método del pulido.

**-Pulido:** En la misma cortadora de diamantes, se adhiere un disco de pulido al disco de corte para poder pulir las piezas, se avanza así lentamente en las caras de la probeta hasta que se alcanza la tolerancia deseada.

Finalmente, se realiza un recocido sobre las probetas para eliminar las tensiones superficiales producidas durante el corte o pulido de las probetas.

## 3.2 Materiales a ensayar

### 3.2.1 LaCoO<sub>3</sub> (LCO)

LaCoO<sub>3</sub>, es una perovskita de óxido interesante, ya que los esfuerzos de tensión pueden causar ferromagnetismo a temperaturas menores a 80 [°K], mientras que el LCO de espesores mayores no es magnético a bajas temperaturas. Posee una estructura cristalina romboédrica a temperatura ambiente (R3-c), y una distorsión de una estructura cubica a los 1000 [°C], aun así, mantiene una estructura romboédrica hasta temperaturas cercanas a su punto de fusión [15]

Al realizar un ensayo de flexión en 4 puntos se muestran los resultados que se muestran en la figura 3.8, donde se puede apreciar un primer cambio de pendiente alrededor de los 40 [MPa], y un segundo cambio de pendiente (endurecimiento) a los 70 [MPa]. Ya que el comportamiento inicial de la curva es similar a todas las temperaturas, se puede calcular el módulo de Young entre 0 y 9 [MPa] como 72 [GPa]. [15]

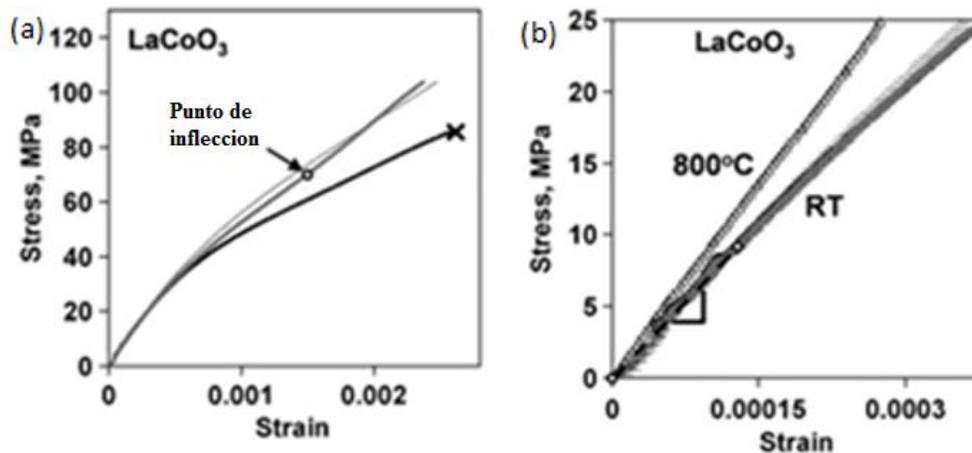


Figura 3.10 (a) Cambio de pendiente en probeta de LCO (b) Zona lineal, donde se calcula E. [15]

Estas perovskitas han reportado endurecimiento ferroelástico, atribuido al cambio de dominio, es decir que, bajo cierto esfuerzo crítico, la perovskita tendrá un comportamiento de su curva de deformación/esfuerzo lineal y sobre este aumentara la pendiente al llegar a un nuevo estado estable. En este caso el LCO hace un cambio de dominio de su estructura romboédrica. Como se mencionó, el material hace este cambio de dominio de forma espontánea al aumentar la temperatura, de la misma forma, aumentar la temperatura reduce el esfuerzo necesario para realizar este cambio de dominio [15]

El comportamiento ferroelástico también queda evidenciado por la histéresis que se produce en las probetas ensayadas, se aprecian deformaciones de 0.17% para esfuerzos de 150 [MPa] como se ve en la figura 3.11 (a), luego en (b) se muestra que este material tiene una baja dependencia de la velocidad de carga, finalmente en la figura (c) se repiten los ciclos de compresión y se puede ver

claramente que no se producen nuevas histéresis como las de la figura (a), lo que indica que esta histéresis es producto de la ferroelasticidad, y que una vez que ya se realizaron los cambios de dominio esta no aumenta ni decrece al repetir el esfuerzo.

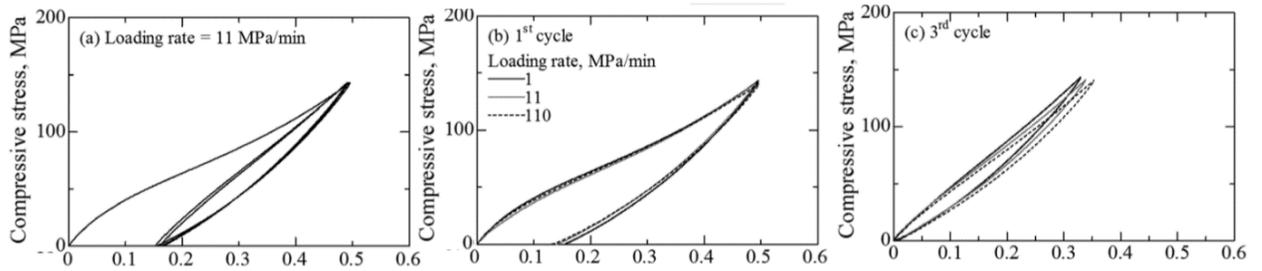


Figura 3.11 Curvas de deformación-esfuerzo de LCO bajo compresión uniaxial a 293 [°K]. [7]

Debido a su comportamiento ferroelástico, el LCO también presenta un creep ferroelástico a temperatura ambiente, este se muestra en la figura 3.12 donde se ve un aumento muy rápido en la deformación durante los primeros 2 minutos para saturarse rápidamente, al mantener un esfuerzo de 150 [MPa] (cerca, pero menor al esfuerzo de saturación reportado).

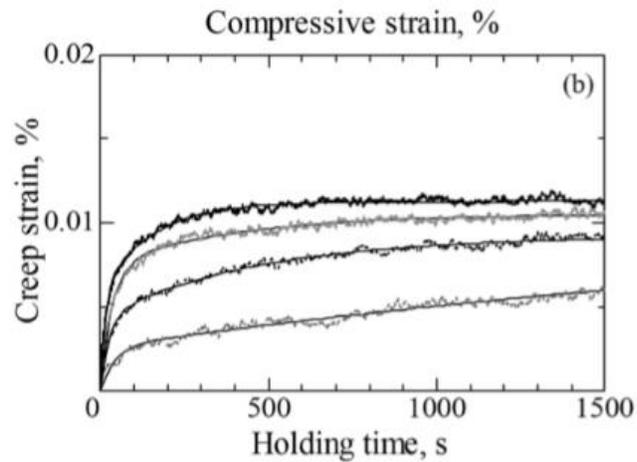


Figura 3.12 Creep ferroelástico en LCO a 150 [MPa]. [7]

### 3.2.2 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)

El  $\text{LaCoO}_3$  es semiconductor a temperatura ambiente, mientras que al sustituirlo con 20% calcio o estroncio aumenta su conductividad iónica y electrónica. Así, al dopar estas perovskitas con Sr, es decir obteniendo  $\text{LaSrCoO}_3$ , estas adquieren una mayor conductividad iónica y una conductividad electrónica muy alta de sobre  $1000 \text{ [S cm}^{-1}\text{]}$ , pero una mala estabilidad de fase. Al llegar a una sustitución de estroncio por lantano la estructura cristalina se transforma en cubica, a niveles moderados de sustitución de calcio o estroncio de hasta 0,2 [mol] en cambio, la estructura romboédrica distorsionada se mantiene a temperatura ambiente. La transición entre romboédrica y cubica se produce a los  $900 \text{ [}^\circ\text{C]}$  para estos materiales.

El problema de esta perovskita es que tiene una dilatación térmica muy alta, lo que genera problemas en las láminas de las celdas solidas durante el funcionamiento, por esto se agrega Fe al material, aumentando su conductividad y reduciendo su dilatación térmica.

En la figura 3.14 se presentan varios ensayos sobre LSCF.

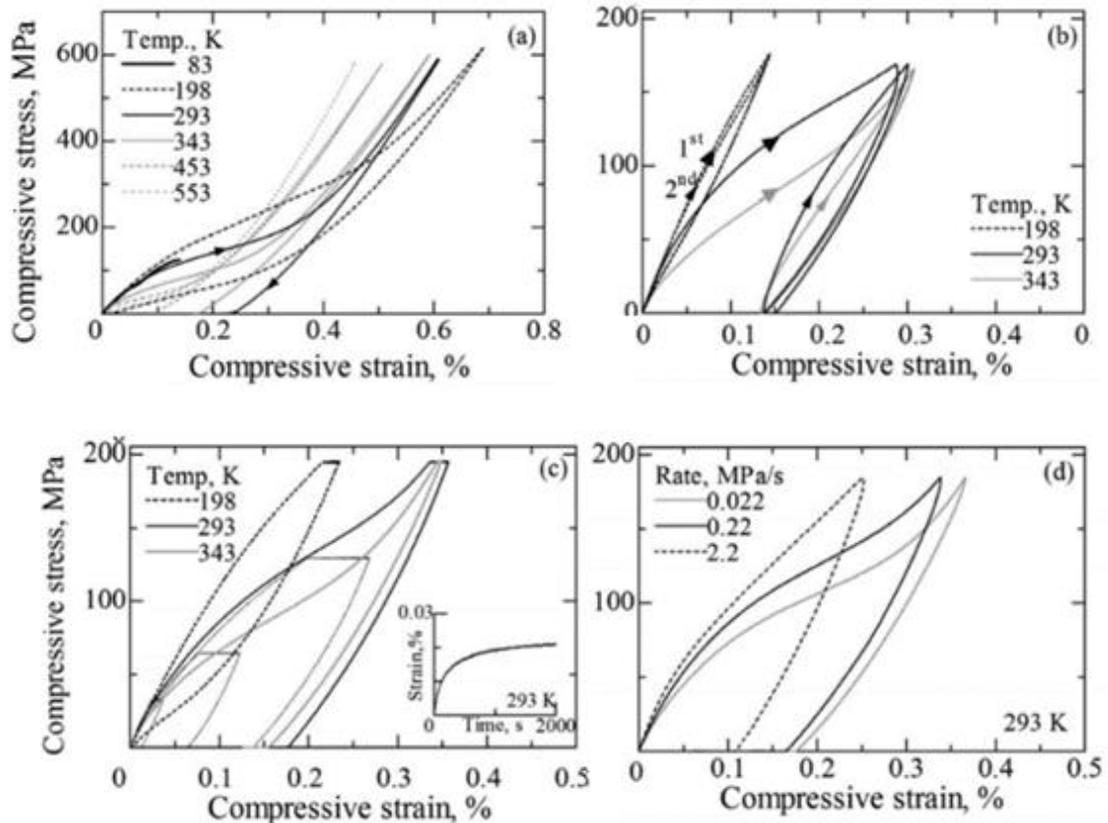
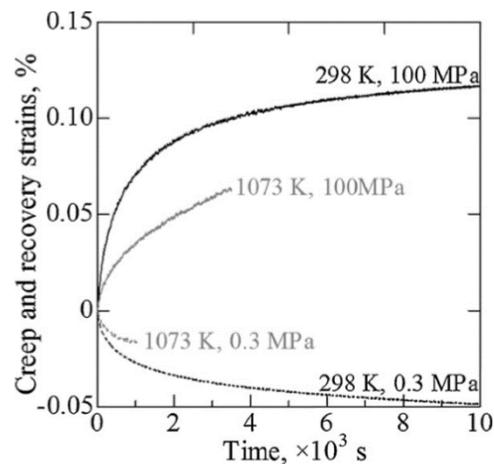


Figura 3.14 Distintos ensayos de compresión en LSCF. [7]

Las principales propiedades que se desprenden de estos ensayo son; (a) el esfuerzo crítico y forma de la curva es dependiente de la temperatura, bajando la histéresis y los esfuerzos críticos al aumentar la temperatura, (b) al repetir los ciclos de compresión no aumenta la histéresis, esto debido a que esta es producida solo por los cambios de dominio y no hay una deformación plástica que debilite el material, (c) el creep ferroelástico aumenta para esfuerzos cercanos al esfuerzo crítico, pero al sobrepasarlo este se reduce, (d) la forma de las curvas es altamente dependiente en la velocidad de carga, y al reducirla, se tiene un efecto similar al de aumentar la temperatura, mostrando más fácilmente su comportamiento ferroelástico al usar velocidades de carga más bajas.

En la figura 3.10 se aprecia una deformación inicial lineal, luego un primer punto cambio en la pendiente a los 30 [MPa] y luego un endurecimiento a los 50 [MPa], se ve también una deformación no lineal durante la descarga y una marcada histéresis. En la figura 3.11, se muestra el mismo ensayo realizado a distintas temperaturas. El punto crítico de endurecimiento es reducido al aumentar la temperatura, y se reduce la deformación.

En la figura 3.12 se presenta el creep ferroelástico producido a 0.3MPa y a 100 [MPa], en este caso el creep ferroelástico tiene una pendiente inicial mucho más alta a temperatura ambiente, esto ocurre tanto en la descarga como en la descarga.



**Figura 3.12** Creep ferroelástico a 293 [°K] y a 1073 [°K]. [8]

En la figura 3.13, se presentan los esfuerzos críticos mínimos y máximos de ferroelasticidad a distintas temperaturas.

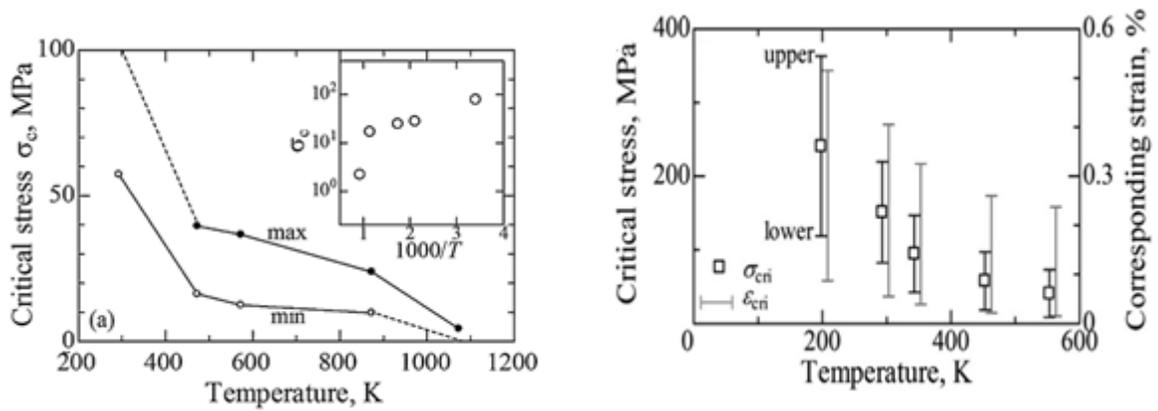


Figura 3.13 Esfuerzos y deformaciones críticas según temperatura. [8]

En este caso, el más crítico es el esfuerzo crítico a temperatura ambiente, El cual se puede encontrar a 59 [MPa] y a un esfuerzo superior a 100 [MPa], en la figura 3.13 (b) se reportó el mismo esfuerzo crítico mínimo a 60 [MPa] y un esfuerzo máximo a 140 [MPa].

Este comportamiento ferroelástico se produce por un cambio de dominio, en este caso, las probetas utilizadas tienen una composición con una mezcla de estructuras ortorrómbicas (Pnma) y romboédricas (R-3c). De estas, las romboédricas son las que han reportado un comportamiento ferroelástico más notorio.

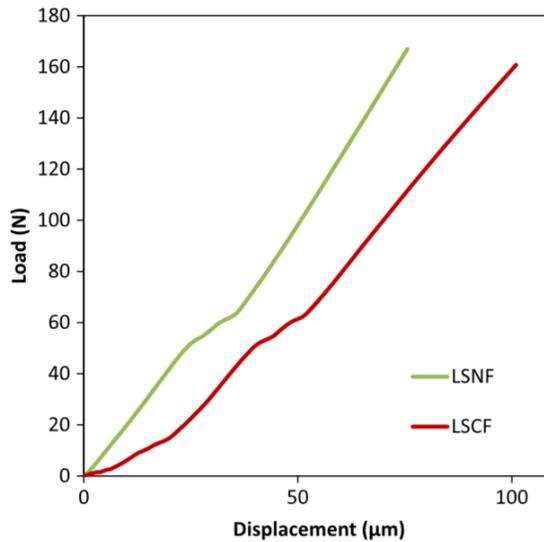
En este caso, el material de LSCF utilizado tiene un 60% de R-3C y un 38% de Pnma, donde es importante destacar el gran porcentaje de peso de R-3C que es la estructura donde se acentúa más el comportamiento ferroelástico, debido a tener 0.4 [mol] de Sr. [16]

### 3.2.3 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSNF)

Las perovskitas producidas con cobalto están entre las más estudiadas por sus propiedades conductoras, pero aun presentan problemas, en particular un alto coeficiente de dilatación térmica, lo cual es particularmente problemático debido a las altas temperaturas que alcanzan las celdas sólidas durante su funcionamiento además del alto precio del cobalto.

Es por esto, que los cátodos libres de cobalto han atraído la atención. Es un material con el que se han encontrado resultados similares es con el Níquel. Así, los resultados obtenidos con las perovskitas de LSNF han sido satisfactorios, ya que poseen una baja resistencia a la polarización y buenos rendimientos y es un buen candidato para su uso en celdas sólidas. A pesar de esto, se han realizado muy pocos estudios sobre las propiedades mecánicas y ferroelástica del LSNF.

En la figura 3.14 se muestran ensayos de flexión de perovskitas de LSNF y LSCF.



**Figura 3.14** Curva Carga/Desplazamiento de LSCF y LSNF durante flexión de 3 puntos a temperatura ambiente. [16]

En la curva, se aprecia un comportamiento no lineal, lo que indicaría un comportamiento ferroelástico en ambos materiales con esfuerzos críticos similares.

Al igual que el LSCF, estas probetas fueron sinterizadas a 1250°C durante 2[h], en este caso, la composición tiene un mayor porcentaje de peso de Pnma (54%) y un 42% de R-3C, es decir, su porcentaje de R-3c es menor que en las probetas de LSCF, y es la estructura donde tiene un comportamiento ferroelástico más notorio. [16]

### 3.3 Recursos

#### Recursos Financieros

Los fondos utilizados fueron obtenidos del fondo del proyecto del profesor guía Ali Akhbari-Fakrabadi, “Fondecyt N° 11160202” y corresponden principalmente a la compra de materiales y fabricación de piezas en máquinas CNC y a compra de herramientas y materiales para la fabricación de las probetas.

#### Recursos no financieros

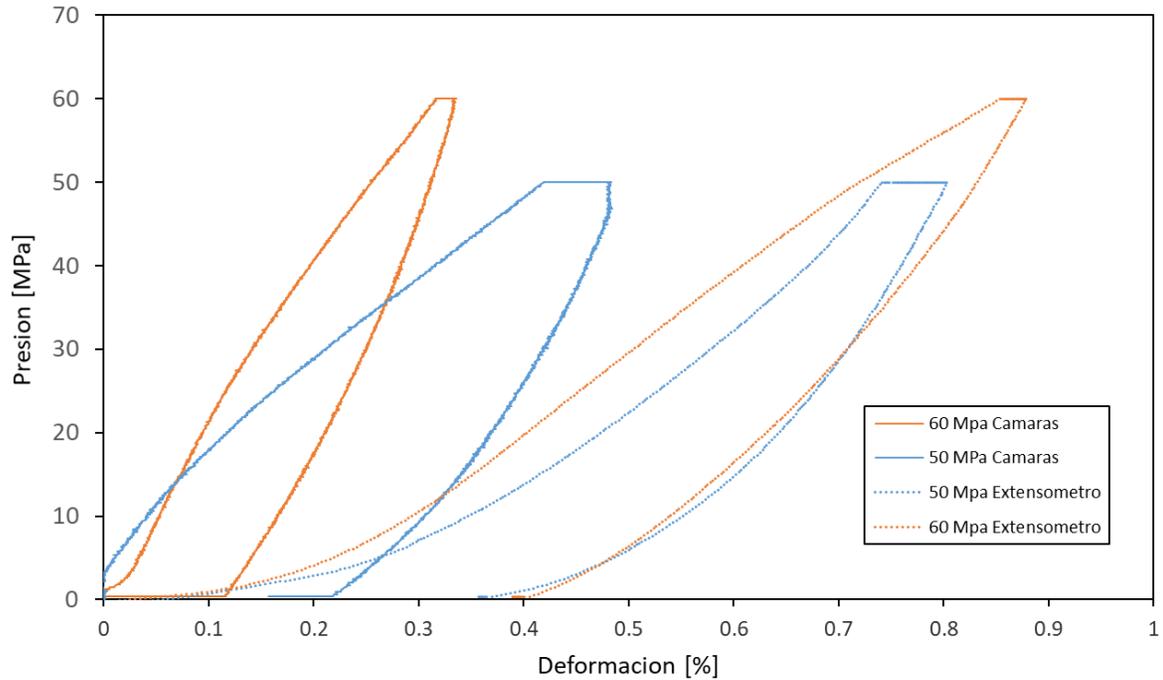
Los recursos no financieros relacionados a uso de equipos de laboratorio utilizados son los siguientes:

- Balanza, hornos, cortadora de diamante, equipo experimental de compresión y tracción, y cámaras de alta definición del departamento Ingeniería Mecánica y del departamento de Materiales.

## 4 Resultados.

A continuación, se presentan las curvas obtenidas para los distintos ensayos:

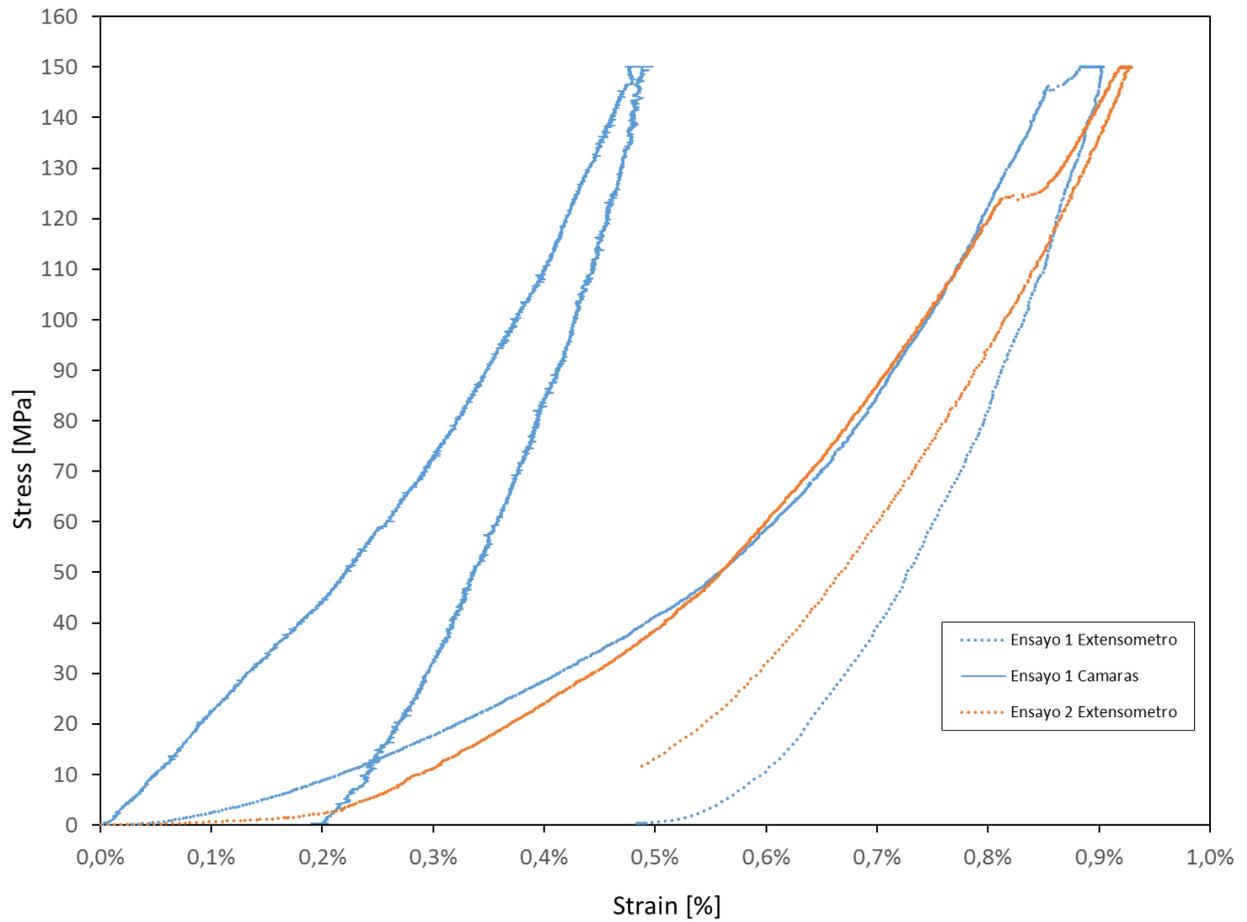
De los ensayos de LCO se obtienen las curvas de la figura 4.1.



**Figura 4.1** Curvas de deformación/esfuerzo en probetas de LCO.

En este ensayo la perovskita que se sometió al esfuerzo de 50 [MPa] se deformó demasiado debido a irregularidades en su cara trasera y al retirar la presión se fracturó, es por esto por lo que solo se tomará en consideración el resultado del ensayo a 60 [MPa].

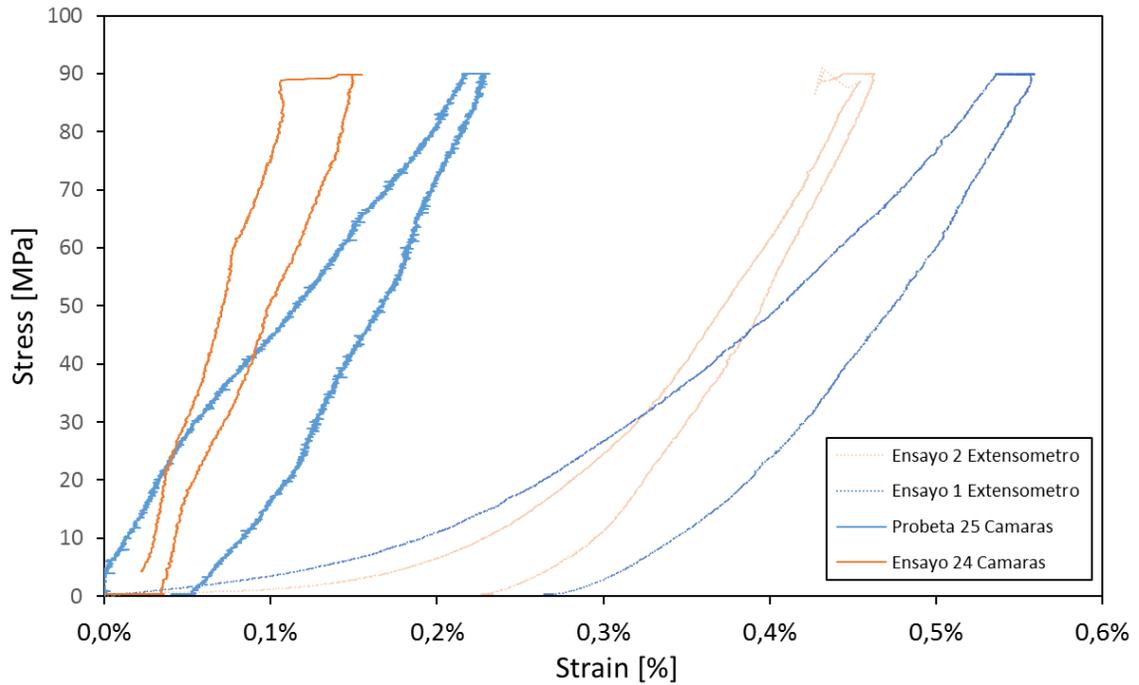
Para los ensayos de LSCF se obtienen las curvas de la figura 4.2.



**Figura 4.2** Curvas de deformación/esfuerzo en probetas de LSCF.

No se registró con las cámaras el segundo ensayo por un error en el manejo del software.

Finalmente, para los ensayos de LSNF, se obtienen las curvas de la figura 4.3:



**Figura 4.3** Curvas de deformación/esfuerzo en probetas de LSNF.

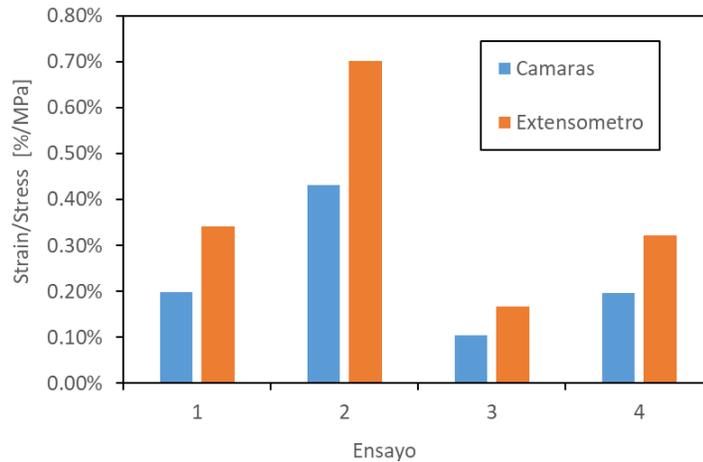
También hay otro ensayo que se agrega en la discusión, pero sufrió una fractura total a los 97 [MPa] por lo que no se agregó en este gráfico, aun así, debido a que exhibe comportamiento no lineal se analizan sus resultados.

## 5 Discusión.

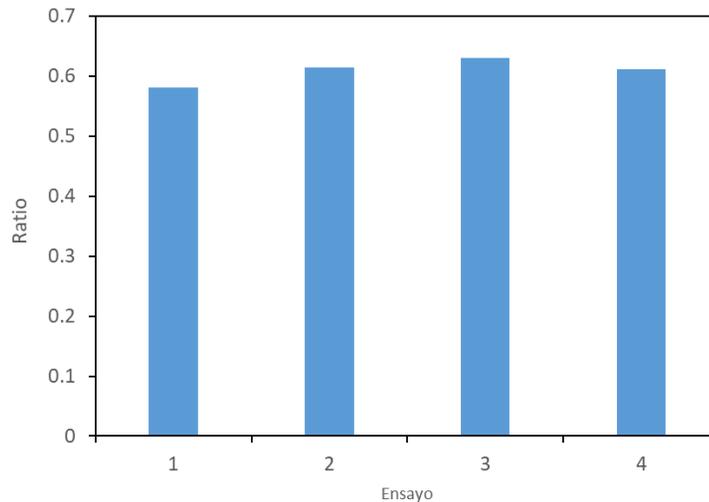
### 5.1 Análisis de sensores.

De los resultados en general, destacan inmediatamente 2 cosas, la diferencia entre los resultados obtenidos con extensómetro y los obtenidos con las cámaras, y los ruidos aparecidos en algunas señales.

Si bien hay una diferencia considerable entre las mediciones realizadas por las cámaras y las realizadas por el extensómetro, las formas de las curvas se mantienen en general una vez es corregida la deformación agregada por la barra de alúmina, lo que permite identificar puntos críticos en ambos gráficos y así validar los resultados. En la figura 5.1 se grafica la relación entre deformación y esfuerzo medidas en cámaras y extensómetros, y se encuentra que esta relación es mayor en el extensómetro, en la figura 5.2 se muestra la razón entre ambos factores, donde se muestra que es contante cercano a 0,6 por lo que se puede atribuir a un problema en las mediciones del extensómetro.



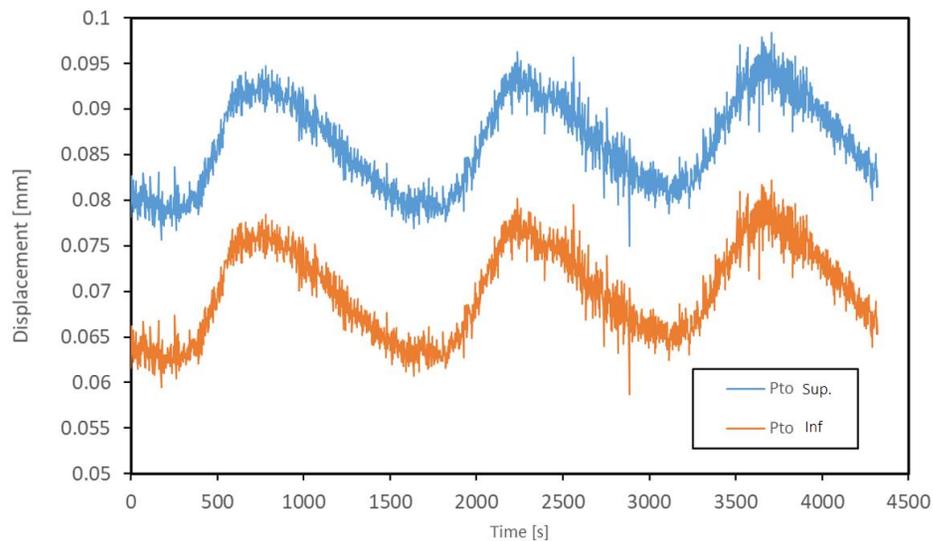
**Figura 5.1 Relación entre la deformación medida con cámaras/extensómetro y la relación deformación/esfuerzo de la probeta.**



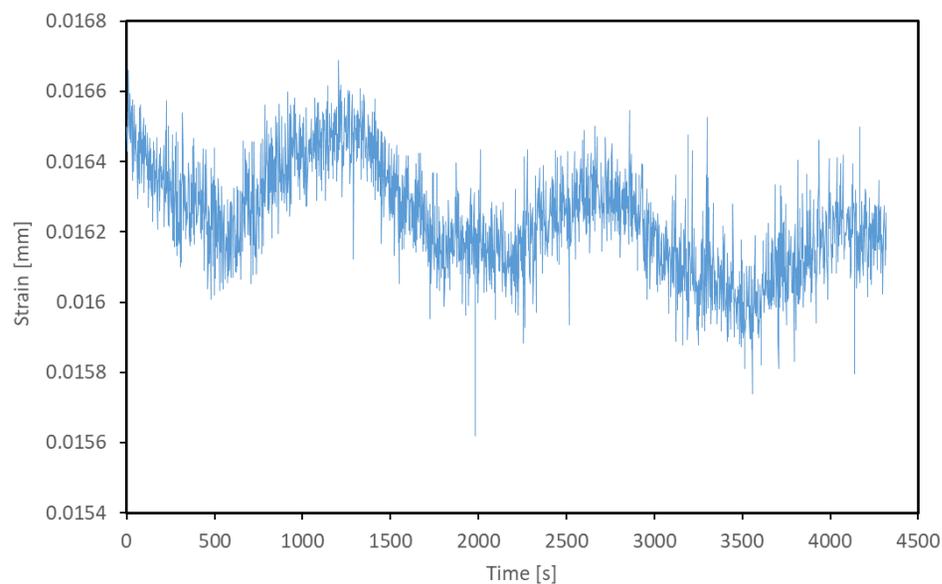
**Figura 5.2 Razón entre las deformaciones medidas en cámaras sobre las medidas en extensómetro.**

La razón entre las deformaciones medidas por las cámaras y el extensómetro es de aproximadamente 0.6 y lo suficientemente constante, las pequeñas diferencias pueden ser explicadas por las irregularidades en probetas en las caras no pulidas (deformaciones no homogéneas).

Para analizar el ruido, se hace un seguimiento de distintos puntos de una probeta. Para iniciar, se presentará la diferencia entre los resultados obtenidos por la cámara y por el extensómetro utilizando el ensayo de compresión de LSNF sometida a una fuerza constante 5 [N] según lo definido en la máquina de compresión. En la figura 5.3, se muestra el seguimiento de 2 puntos de la probeta (superior e inferior) realizada por la cámara, mientras que en la figura 5.4, se muestra la resta entre ambos desplazamientos, representando la deformación de la probeta en el tiempo, se aprecia claramente un ruido de baja frecuencia y un ruido de alta frecuencia afectando las mediciones.



**Figura 5.3 Desplazamiento de 2 puntos de cámaras.**

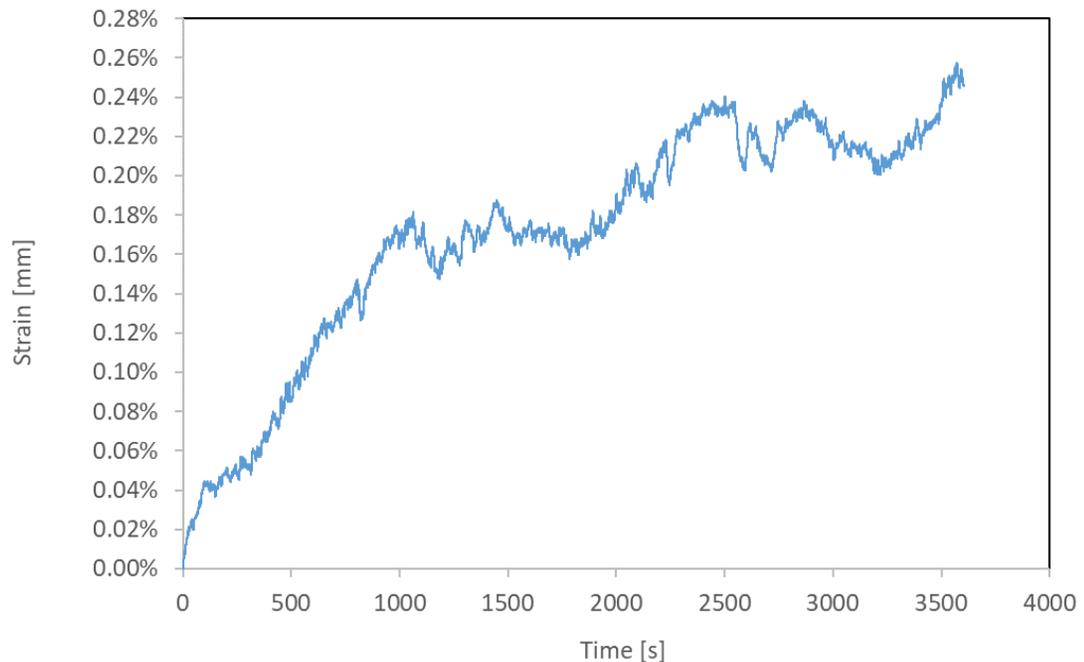


**Figura 5.4 Deformación en probeta obtenida como la resta entre los desplazamientos de 2 puntos extremos en la probeta.**

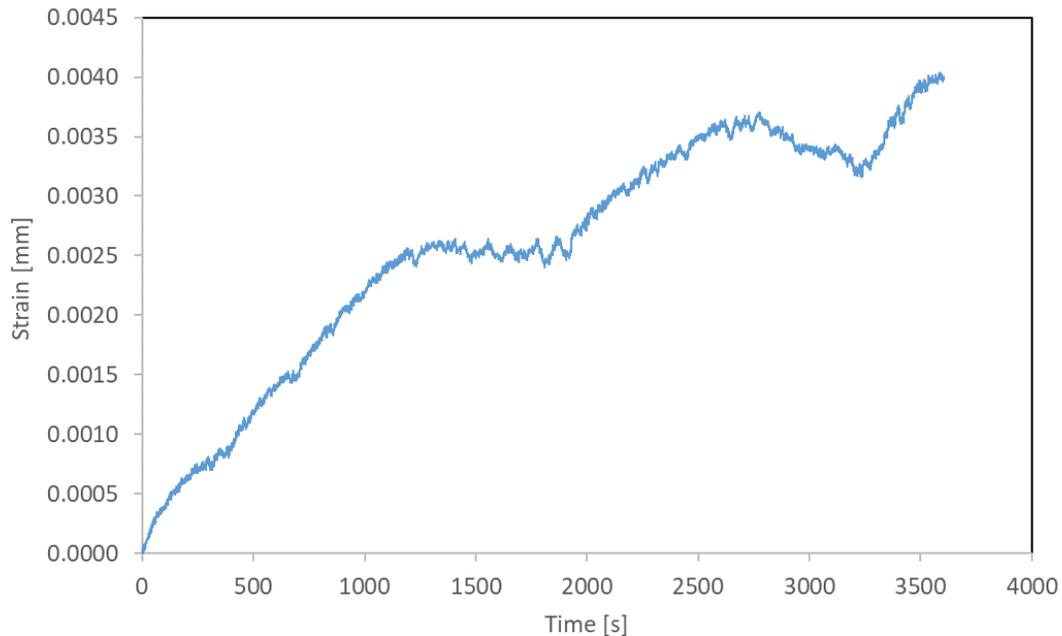
El ruido de baja frecuencia corresponde al producido por la celda de carga, el cual deforma la probeta y las bases de acero de la máquina, es por esto por lo que tanto el punto inferior como el superior tienen grandes desplazamientos, y también se aprecia una deformación en la probeta. El ruido de alta frecuencia corresponde al ruido del sensor, en este caso al de la cámara. Al restar ambas series se obtiene la deformación de la probeta. El problema, es que, al sumarse ambos ruidos, dificulta mucho la eliminación del ruido de baja frecuencia.

En este caso, si bien se puede apreciar el cambio de la deformación durante la medición, manteniendo el mismo esfuerzo (que es bajo), también aparece el ruido de baja frecuencia que hace más difícil interpretar los resultados obtenidos al tener una gran amplitud, lo que es particularmente perjudicial al intentar medir creep, donde la deformación es menor que mientras se aplica un esfuerzo, y tiene magnitudes similares al ruido y es más difícil diferenciar si es un creep de fase primaria o secundaria.

En la figura 5.5 se muestra la deformación medida por el extensómetro durante el creep (a carga constante) y en la figura 5.6 se muestra la deformación medida por el travesañ en el mismo periodo de tiempo.



**Figura 5.5 Deformación a carga máxima medida con extensómetro.**



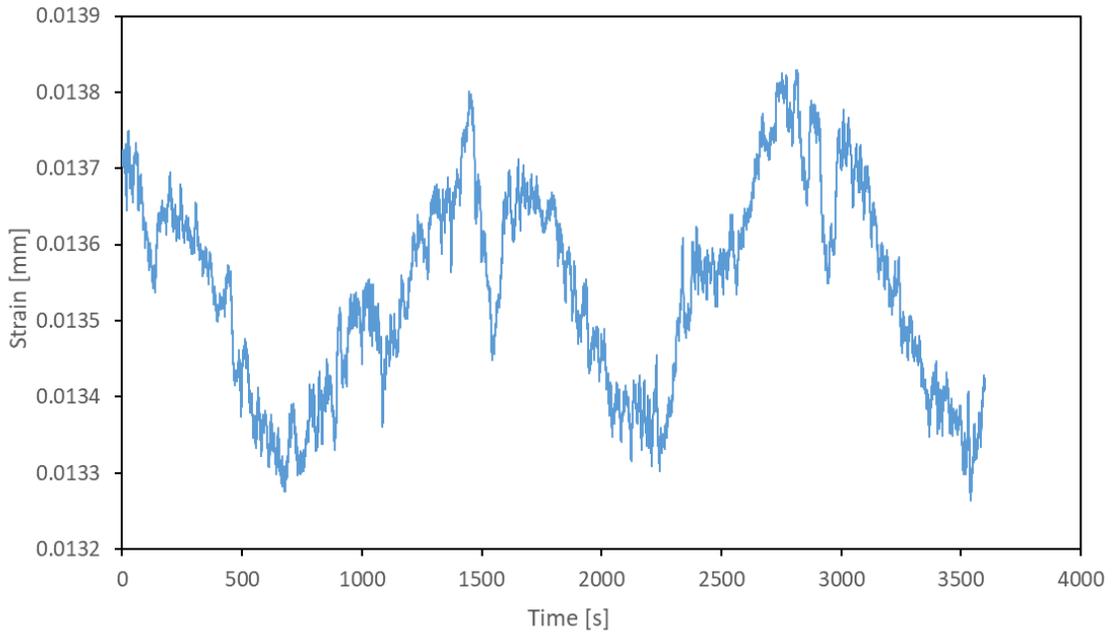
**Figura 5.6 Deformación a carga máxima medida con travesaño.**

Se puede apreciar claramente que el ruido es mucho más notorio en las medidas del extensómetro, ya que la amplitud de esta medición es mucho menor, mientras que, al tomar las mediciones con el travesaño, este ruido es comparativamente mucho menor (debido a las deformaciones de las piezas de acero de la máquina de compresión que también se deforman).

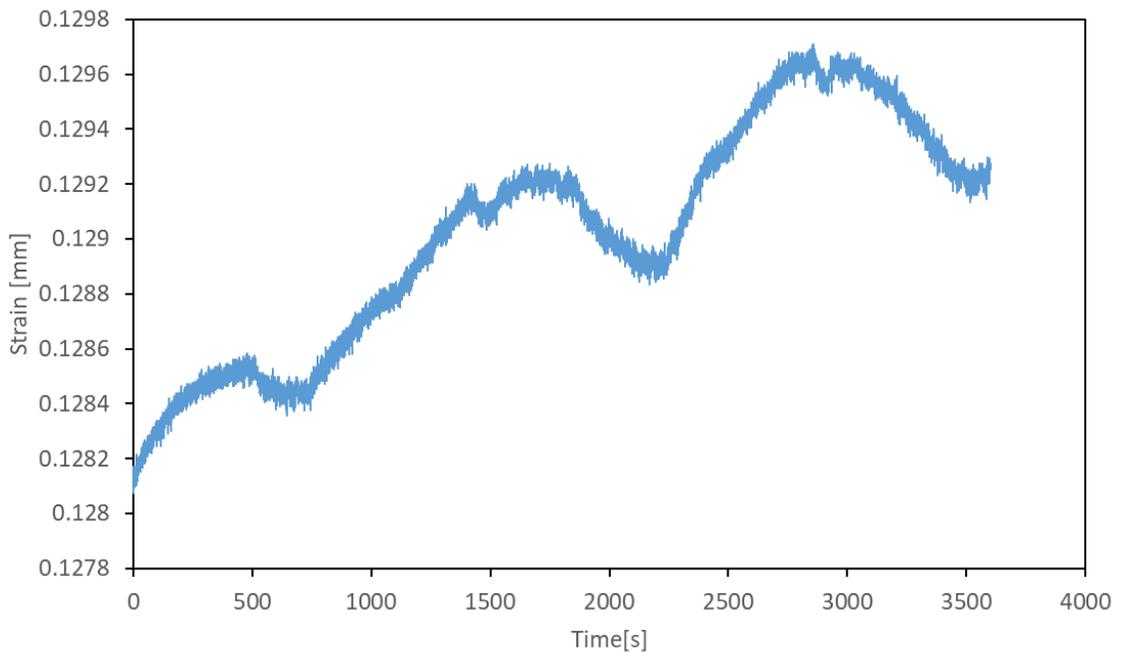
Nuevamente, aparece el ruido producido el sensor y la celda de carga por las mismas razones, pero permite un seguimiento más fácil de las tendencias de la deformación ya que el ruido de alta frecuencia es menor en el extensómetro al ser una sola medida y no una resta de 2 mediciones.

A modo de comparación, se hace un ensayo sobre la barra de alúmina que sostiene las probetas, obteniendo los resultados de las figuras 5.7 y 5.8 en el extensómetro y travesaño.

Nuevamente aparecen ambos ruidos, ya que las deformaciones sufridas por el material son muy pequeñas, en particular esta barra no presenta creep, esto se puede apreciar en la figura 5.7 ya que los valles y peaks de este ensayo se mantienen, por el contrario, el travesaño si aumenta su deformación al mantener la carga. Esto evidencia una deformación del acero de esta máquina durante un esfuerzo constante (razón por la cual no se utilizan las mediciones del travesaño para este experimento).



**Figura 5.7** Deformación en barra de alúmina a carga constante medida con extensómetro.



**Figura 5.8** Deformación en barra de alúmina a carga constante medida con travesaño.

## 5.2 LCO

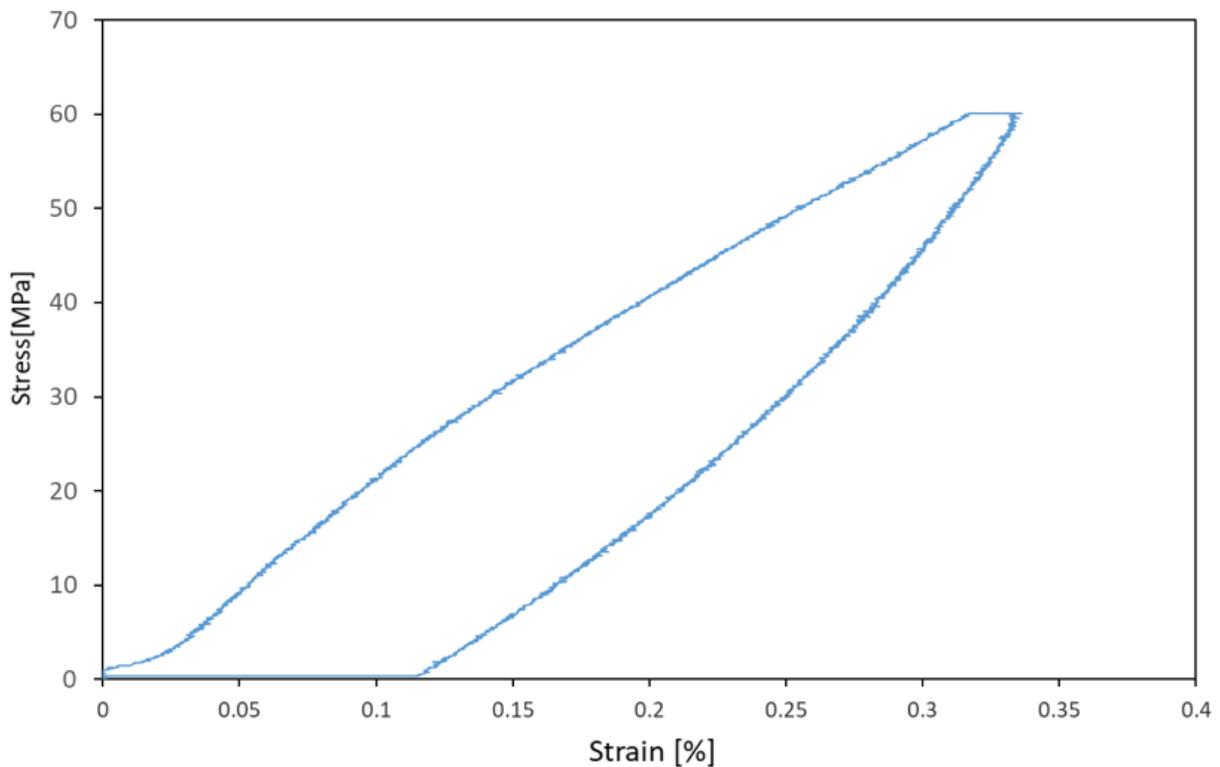
En las perovskitas de LCO, las curvas de compresión obtenidas siguen la forma esperada en particular el ensayo a 60 [MPa], si bien la deformación que sufre la probeta es mayor que la indicada en los antecedentes, puede ser explicado por una mayor porosidad en la probeta y por una velocidad de carga mucho mayor el cual aumenta la deformación para un esfuerzo dado.

En la tabla 5.1 se presentan los 2 puntos críticos de los cambios de pendiente y los módulos de Young obtenidos en cada recta, y en la figura 5.9 se muestra la curva de donde se obtienen estos datos.

**Tabla 5.1 Parámetros Ferroelásticos LCO.**

Parámetro	Magnitud.
$E_1$ (10-20 [MPa]) [GPa]	24.8
$E_2$ (50-60 [MPa]) [GPa]	16.6
$\sigma_{c1}$ [MPa]	18
$\sigma_{c2}$ [MPa]	35
Histéresis	0.12%

El hecho de que se produzca una reducción en el módulo de Young en vez de un endurecimiento ocurre porque aún no se llega al esfuerzo crítico de saturación, por lo tanto, el cambio de pendiente a los 38 [MPa] es en este estado en el cual el material aún está en fase de transición y no ha llegado a un esfuerzo que logre terminar el cambio de dominio, en este estado de transición los esfuerzos internos del material favorecen la deformación.

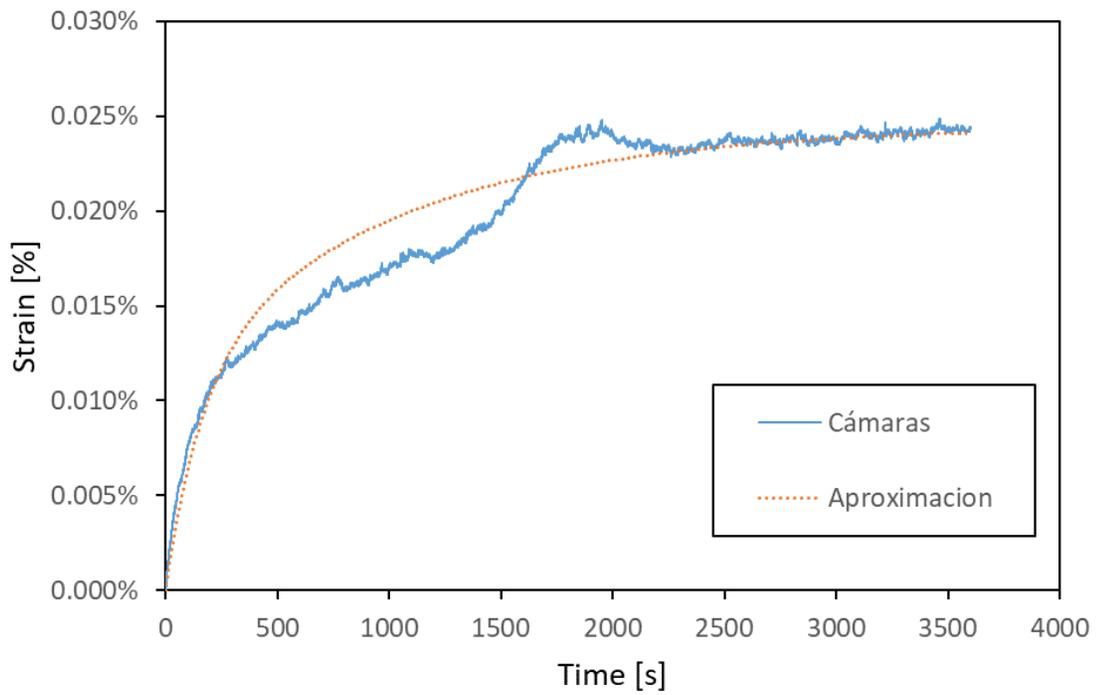


**Figura 5.9** Curva de deformación/esfuerzo en probeta de LCO.

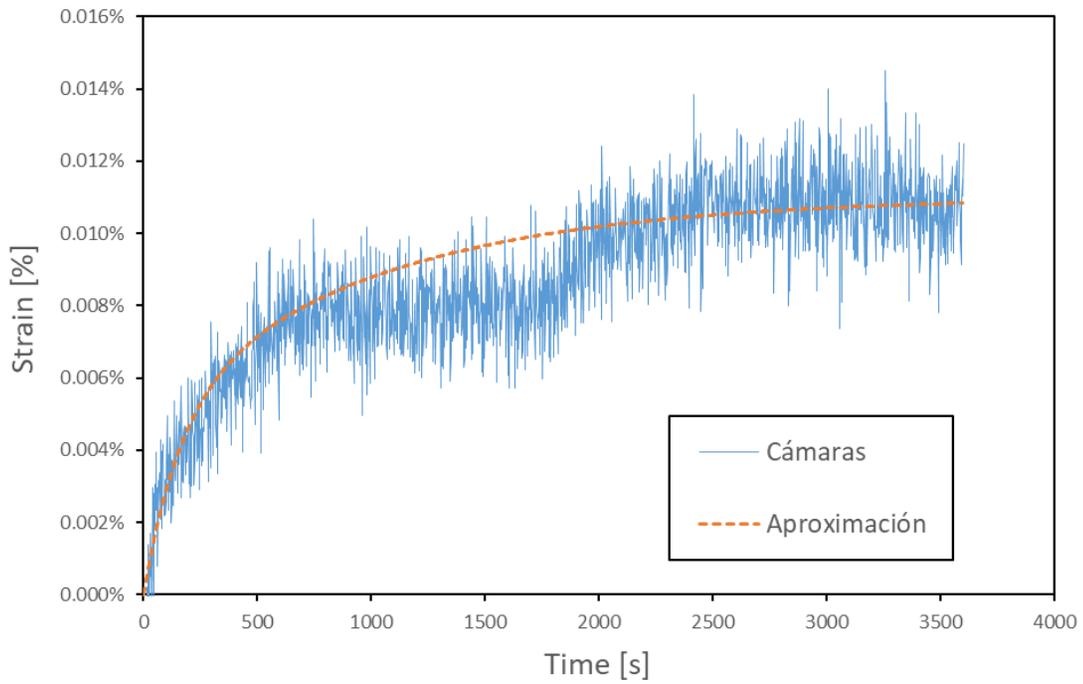
Esto queda también evidenciado por la presencia de creep ferroelástico, ya que el material sigue deformándose al mantener constante el esfuerzo, para esto se analiza la deformación a carga máxima y mínima, estas curvas se muestran en la figura 5.10 y 5.11 se evidencia un fenómeno de creep ferroelástico, donde hay un aumento en la deformación a carga máxima de 0,0105%, 50% de esta deformación durante los primeros 4 minutos, por lo que tiene la forma representativa del creep ferroelástico aun al mantener la compresión durante 1 hora, ya que el esfuerzo aplicado es menor al de saturación (esperado alrededor de los 150 [MPa]).

Este creep, es levemente superior que el creep encontrado en los antecedentes. Esto se explica por, una mayor de formación de la muestra, donde el creep producido por esta muestra es menor relativo a la deformación total, y a que como se indicó en los antecedentes, la velocidad de carga no tiene una gran incidencia en las deformaciones del LCO.

Para los análisis de creep se muestra en las figuras en azul la deformación medida por las cámaras y en una línea naranja segmentada la aproximación realizada con la serie de Prony.



**Figura 5.10** Creep a carga máxima, medido con extensómetro.



**Figura 5.11** Creep a carga máxima medido con cámaras.

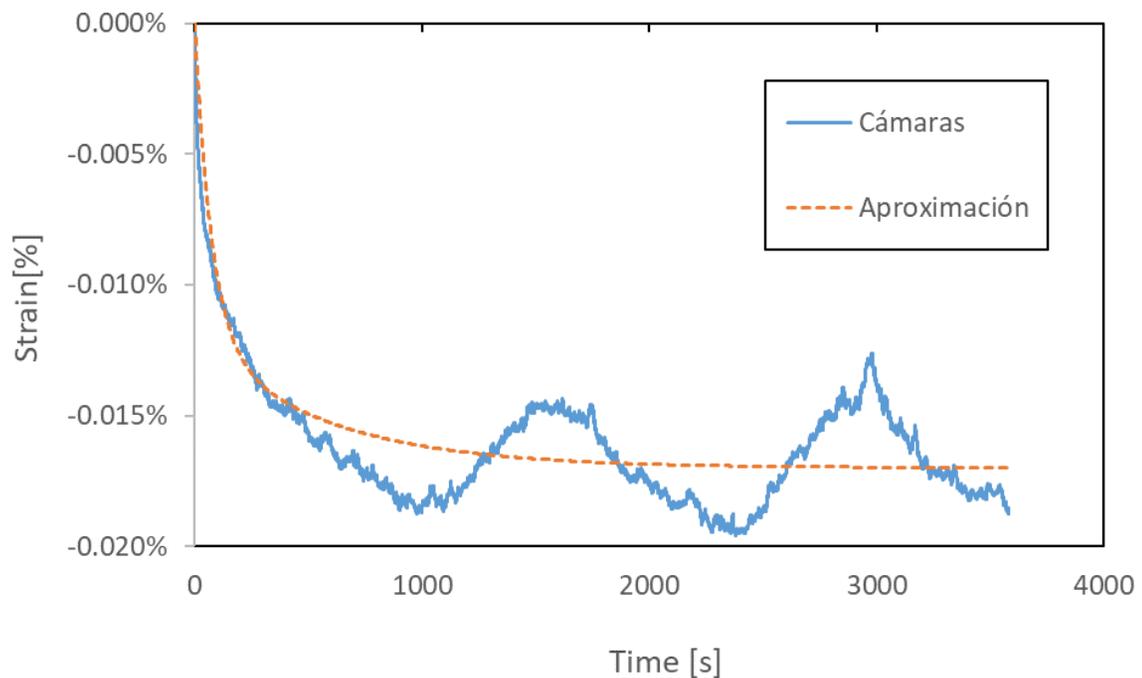
En la tabla 5.2 se presentan los parámetros de la serie de Prony que define estas curvas.

**Tabla 5.2 Parámetros de curvas de creep de LCO.**

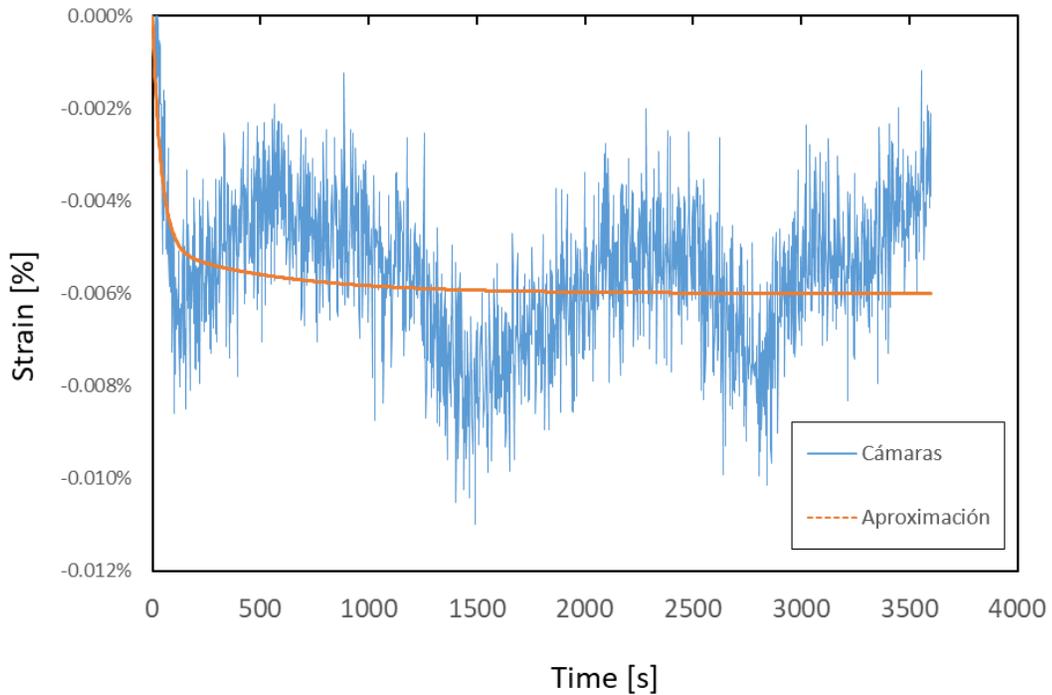
Parámetro	Cámaras	Extensómetro
Creep Max	0.024%	0.011%
$C_1$	0.00011	0.00005
$\tau_1$	80	80
$C_2$	0.000135	0.00006
$\tau_2$	500	500

Debido a los ruidos, se hace imposible usar un software que entregue estos parámetros ya que no logran encontrar la distribución típica del creep con este nivel de ruido, por esto se arma la curva siguiendo las series de prony, y se itera con datos que permitan ajustar la curva a los puntos medios de las oscilaciones.

Por otro lado, el creep a carga mínima se muestra en la figura 5.13 y 5.14, si bien, nuevamente aparecen las deformaciones producidas por el ruido de la celda de carga, se puede apreciar la forma de la curva muy similar a la esperada.



**Figura 5.12 Deformación a carga mínima medida con extensómetro, la línea segmentada corresponde a la curva ajustada a los datos obtenidos con el extensómetro.**



**Figura 5.13** Deformación a carga mínima medida con cámaras, la línea segmentada corresponde a la curva ajustada a los datos obtenidos con las cámaras.

La curva presenta creep ferroelástico, y las amplitudes de estas deformaciones son de aproximadamente un medio de las deformaciones durante el creep a carga máxima y con una pendiente inicial muy alta. Es importante destacar que la oscilación de la celda de carga fue mucho menor en este ensayo, ya que se usó la celda de carga de 1 [kN].

Así, los parámetros de las series de Prony de estas curvas son los que se presentan en la tabla 5.3.

**Tabla 5.3** Parámetros de creep ferroelástico a carga mínima.

Parámetro	Cámaras	Extensómetro
Creep Max	0.017%	0.006%
$i$	2	2
$C_1$	0.008	0.012
$\tau_1$	53	157
$C_2$	0.009	0.014

Además, las cámaras muestran en la figura 5.14 que la probeta no tiene concentraciones de deformaciones aparte de las de las orillas, por lo tanto, basta con evitar los primeros y últimos puntos de la probeta para tener resultados limpios.

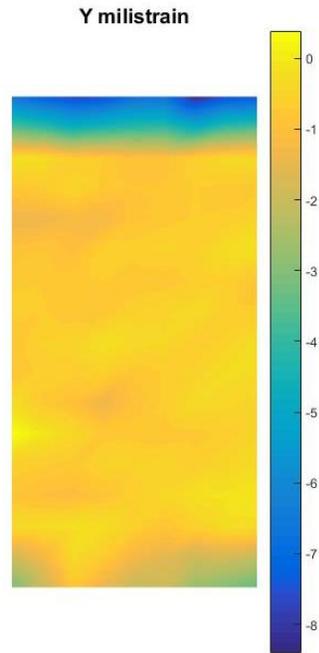


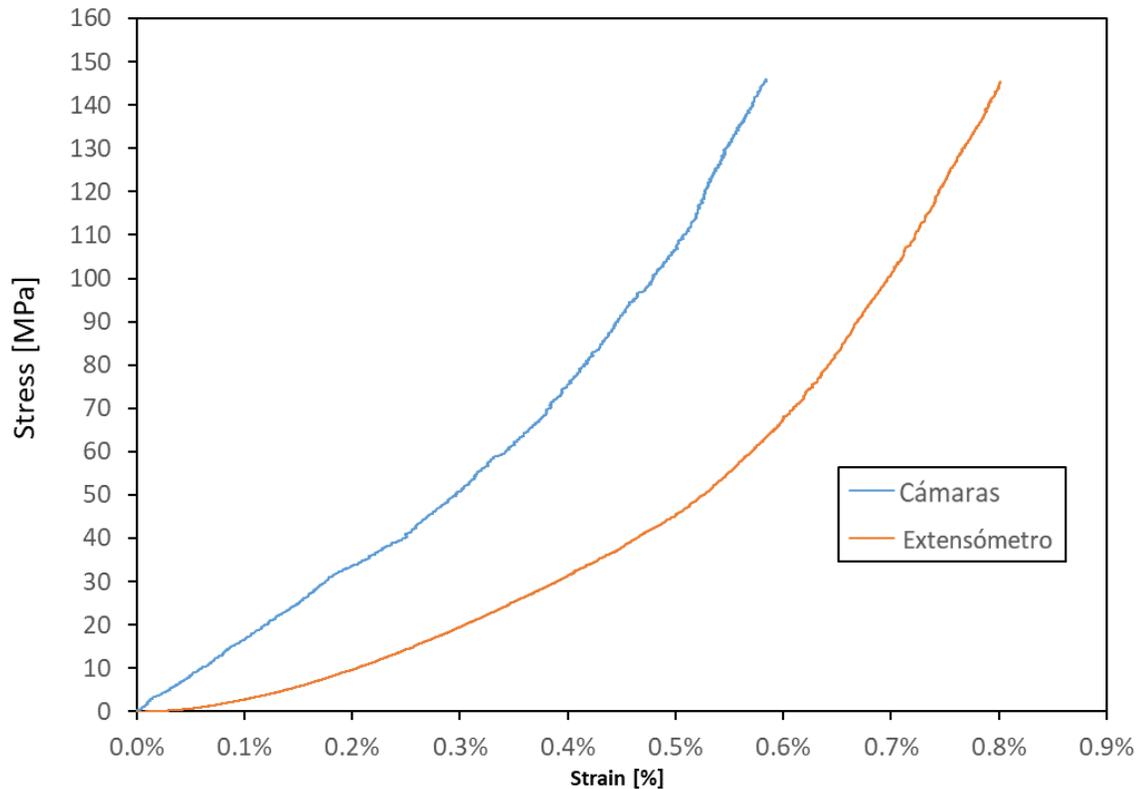
Figura 5.14 Deformación vertical en probeta LCO obtenida por cámaras y software ISTR4 4D.

### 5.3 LSCF.

En el caso de los ensayos de LSCF, estos también presentan un comportamiento no lineal como se puede apreciar en la figura 5.15, con un primer cambio de pendiente a los 30 [MPa], un segundo cambio de pendiente a los 65 [MPa] y un último cambio a los 115 [MPa] en este caso el módulo de Young aumenta después del último punto crítico, esto es comparable a las curvas de compresión de LSCF a mayor temperatura, lo que es consistente con haber usado una velocidad de carga baja y haber llegado al esfuerzo de saturación. Estos datos se presentan en la tabla 5.4.

Tabla 5.4 Parámetros en curvas de compresión.

Parámetro	Cámaras	Extensómetro
$E_1$ (20-30 [MPa]) [GPa]	16.1	14.67
$E_2$ (130-140 [MPa]) [GPa]	25.5	52.33
$\sigma_1$ [MPa]	31	40
$\sigma_2$ [MPa]	65	68
$\sigma_3$ [MPa]	115	101

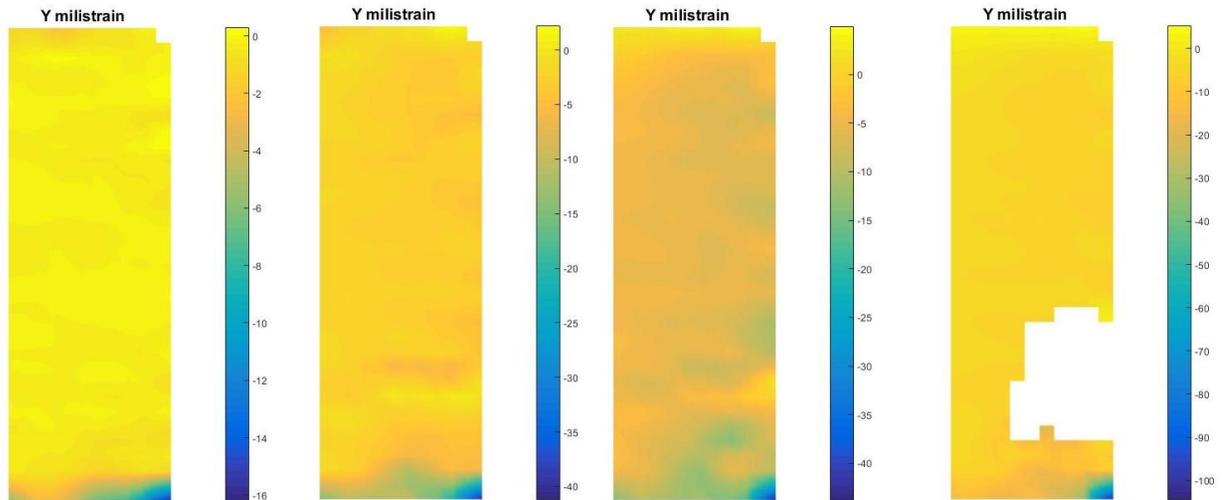


**Figura 5.15** Curva de deformación/esfuerzo en probeta de LSCF medido con cámaras/extensómetro.

El esfuerzo crítico alrededor de los 60 [MPa] y un esfuerzo crítico máximo superior a 100 [MPa] es consistente con los resultados vistos en los antecedentes, pero la forma de la curva se asemeja mucho más a las de alta temperatura que a las curvas de ensayos a temperatura ambiente, en este caso se está usando una velocidad de carga baja, lo que como se indicó podría generar curvas con esta forma.

Estos resultados se validaron repitiendo el ensayo obteniendo la misma curva como se muestra en la figura 4.2 donde la forma de la curva durante compresión es la misma, y la diferencia durante la descarga se produce por una fractura superficial casi al llegar a la carga máxima (solo curva con extensómetro).

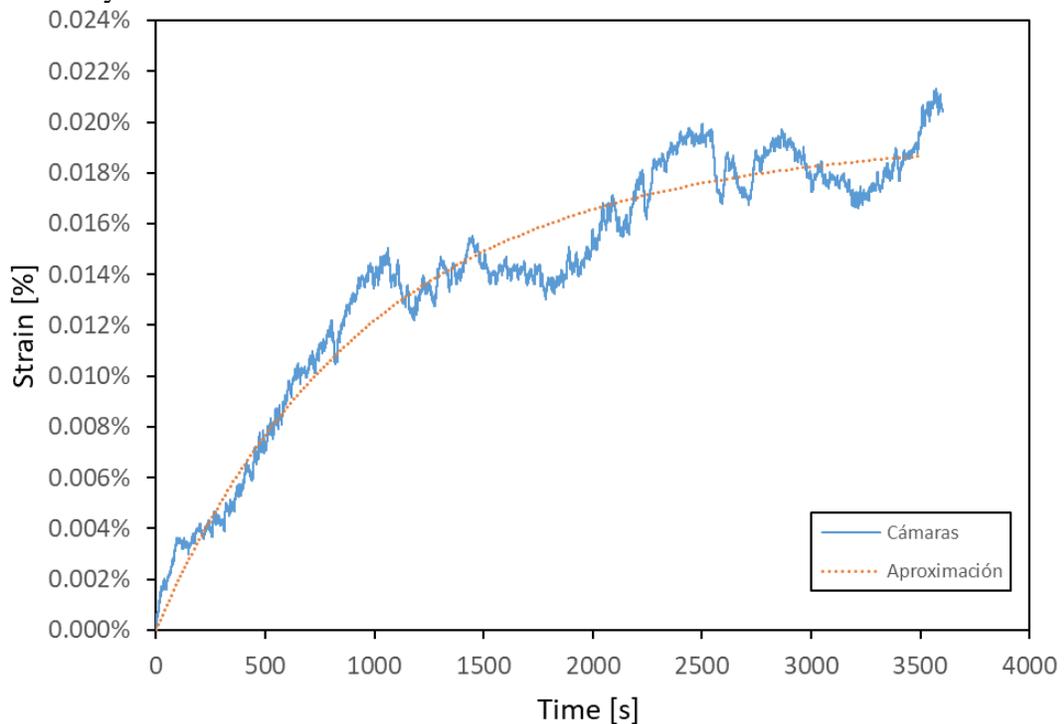
Es importante destacar, que durante el ensayo la probeta sufrió una fractura superficial, que hacía imposible tomar todos los puntos para calcular la deformación. En la figura 5.16 se muestra la evolución de la deformación vertical de los puntos medida por el software de las cámaras.



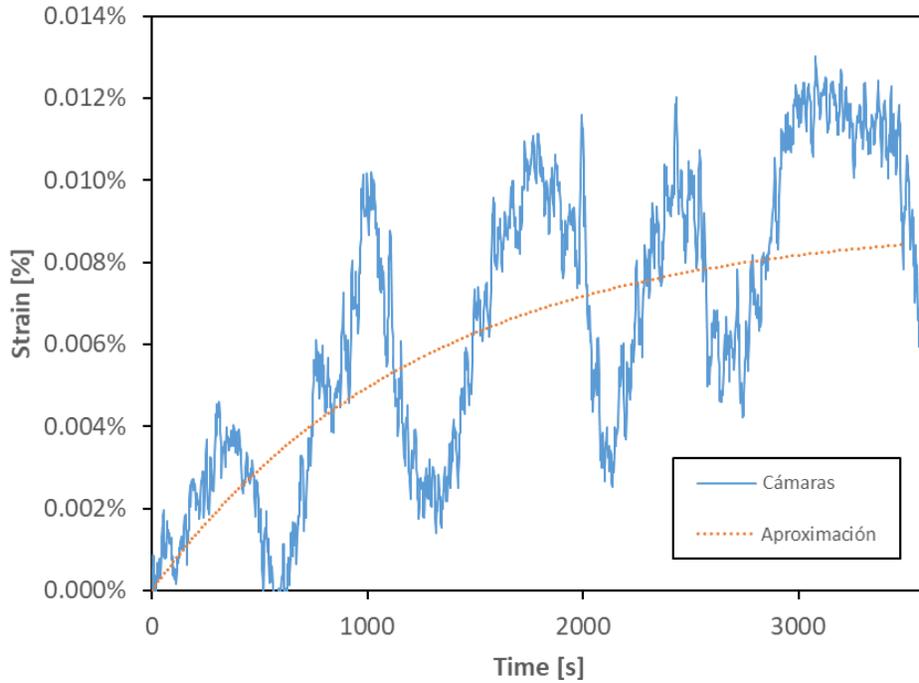
**Figura 5.16 Deformación medida por cámaras en probetas de LSCF, (a) 200 [s]  
(b) 2000 [s] (c) 6168[s] (d) 6170[s].**

Se puede apreciar cómo la cámara detectó una concentración de deformaciones en el área inferior derecha de la probeta que aumentó con el tiempo, finalmente, en las figuras (c) y (d) se ven las 2 imágenes consecutivas a los 147 [MPa] donde se produce la fractura, para la figura 5.15 se cortó la curva antes de esta fractura, pero se puede apreciar su efecto en la figura 4.2

En el caso de la deformación a carga máxima, las curvas obtenidas corresponden a las mostradas en la figura 5.17 y 5.18.



**Figura 5.17 Creep ferroelástico a carga máxima según extensómetro en LSCF**



**Figura 5.18 Creep ferroelástico a carga máxima según cámaras en LSCF.**

En este caso, la curva de creep a carga máxima sigue la forma esperada del creep ferroelástico, teniendo la forma de un creep en fase primaria, aunque con una pendiente bastante baja al inicio. La deformación es baja, debido a la baja velocidad de carga, y a que ya se alcanzó un punto con cierta estabilidad al ser superior al segundo punto crítico. Los parámetros de estas curvas a carga máxima se presentan en la tabla 5.5:

**Tabla 5.5 Parámetros de curva de creep ferroelástico de LSCF.**

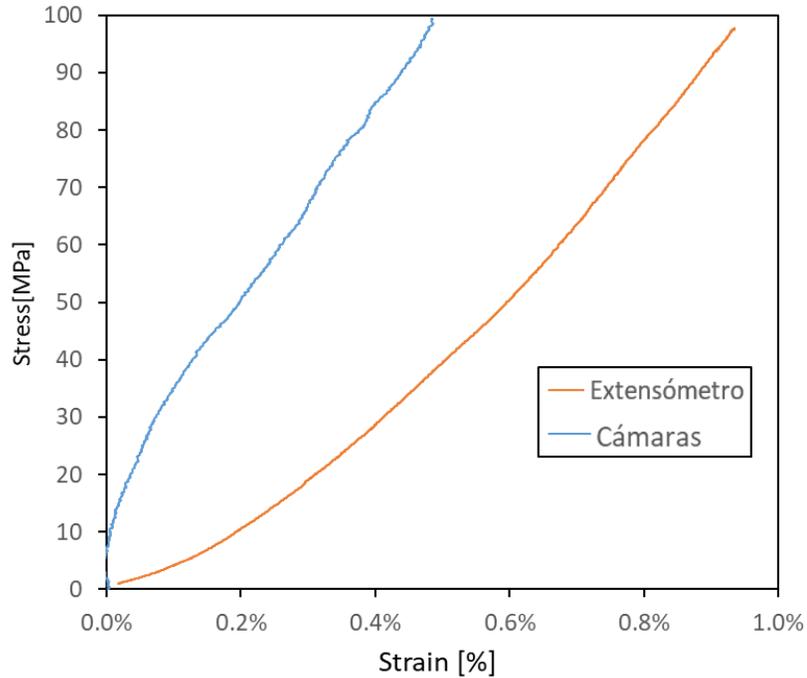
Parámetro	Cámaras	Extensómetro
$C_1$	0.0002	0.00011
$\tau_1$	1100	800
$C_2$	0.00007	0.000085
$\tau_2$	1300	1400

## 5.4 LSNF

En el caso de las curvas de LSNF, se lograron hacer ensayos a 90 [MPa] sin fracturas totales, o con grietas menores.

El primer ensayo se muestra en las figura 5.19, y en la tabla 5.6 sufrió una fractura total a una presión baja (97 [MPa]), antes de eso siguió una curva con una forma similar a las probetas de LCO, teniendo un primer cambio de pendiente a los 30 [MPa] y un segundo cambio mucho más ligero a los 65 [MPa], el cual si bien representa un bajo aumento de E, sigue siendo mucho más bajo que el inicial, por lo que no corresponde a la saturación de la probeta. Es importante destacar que fue la única probeta con fractura total, y también corresponde a ser la que más se deformó.

Es importante destacar que la deformación inicial de esta probeta es muy baja, lo que hace que el ruido de la celda de carga genere una inconsistencia en la deformación inicial adquirida por las cámaras.

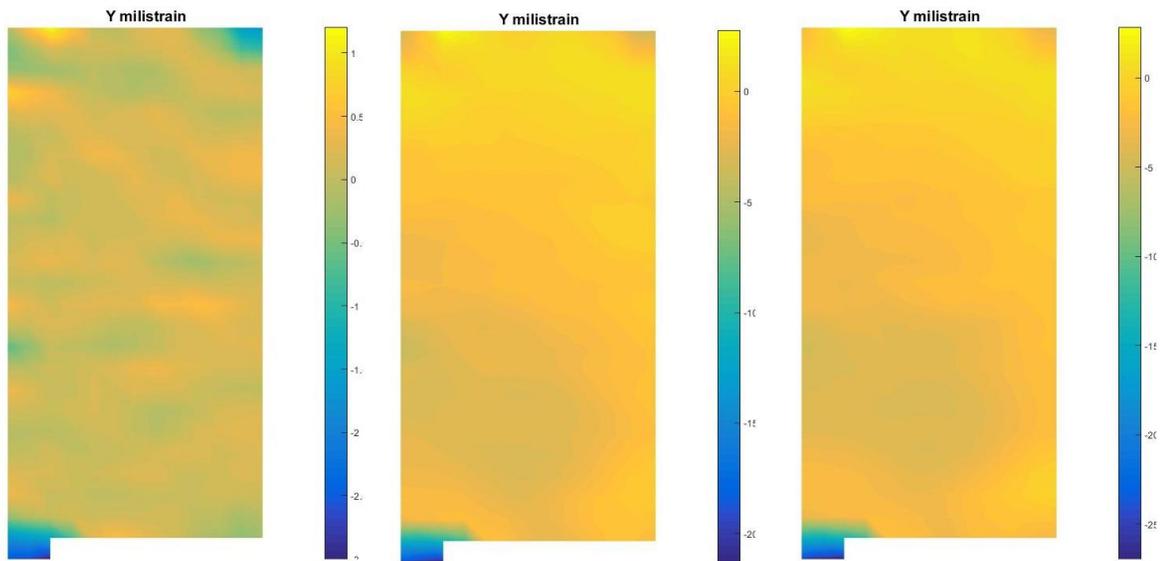


**Figura 5.19** Curva de deformación/esfuerzo de ensayo de LSNF con cámaras y extensómetro.

**Tabla 5.6** Parámetros de curva de compresión de LSNF.

Parametro	Camaras	Extensómetro
$E_1$ (15-30 [MPa]) [GPa]	29.98	14,45
$E_2$ (50-70 [MPa]) [GPa]	14.37	11,35
$E_3$ (75-85 [MPa]) [GPa]	17.01	14.94
$\sigma_1$ [MPa]	30	25
$\sigma_2$ [MPa]	65.3	58,57

En esta de LSNF se tienen evoluciones normales ya que no hay grietas que produzcan pérdida de puntos a seguir, como se ve en la figura 5.20



**Figura 5.20 Evolución de deformación en probeta de LSNF.**

La evolución de la deformación de esta probeta fue normal, teniendo una alta concentración de deformaciones en sus esquinas, además, las cámaras tuvieron problemas detectando los puntos inferiores de la probeta, es por esto por lo que para los análisis se usaron puntos algo alejados del borde. Es importante destacar que esta probeta sufrió una fractura total (razón por la que no se tienen más datos después de la compresión) y que se quería llegar a una presión de 150 [MPa]

En el segundo ensayo, la deformación es mucho menor, nuevamente hay una reducción del modulo de young despues de un primer punto critico, seguido por un nuevo aumento. Esta vez, estos se producen a los 32 y 80[MPa] como se ve en la tabla 5.7 y figura 5.21.

**Tabla 5.7 Parametros de curva de compresión de LSNF.**

Parametro	Camaras	Extensómetro
$E_1(40-55 \text{ [MPa]}) \text{ [GPa]}$	39.1	32.82
$E_2(70-90 \text{ [MPa]}) \text{ [GPa]}$	59.3	38.73
$\sigma_1 \text{ [MPa]}$	32	33.39
$\sigma_2 \text{ [MPa]}$	80	48

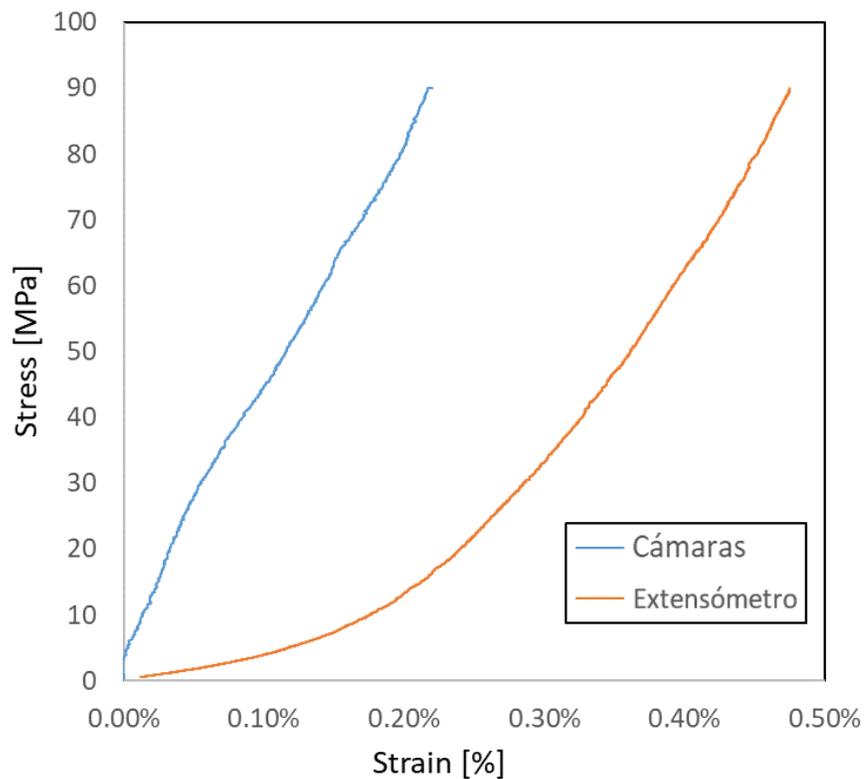


Figura 5.21 Curva de deformación/esfuerzo de ensayo de LSNF con cámaras y extensómetro.

En este ensayo no se producen fracturas, pero la cámara pierde la ubicación de algunos puntos en las orillas, que es también donde se concentran las deformaciones antes de esto como se ve en la figura 5.22.

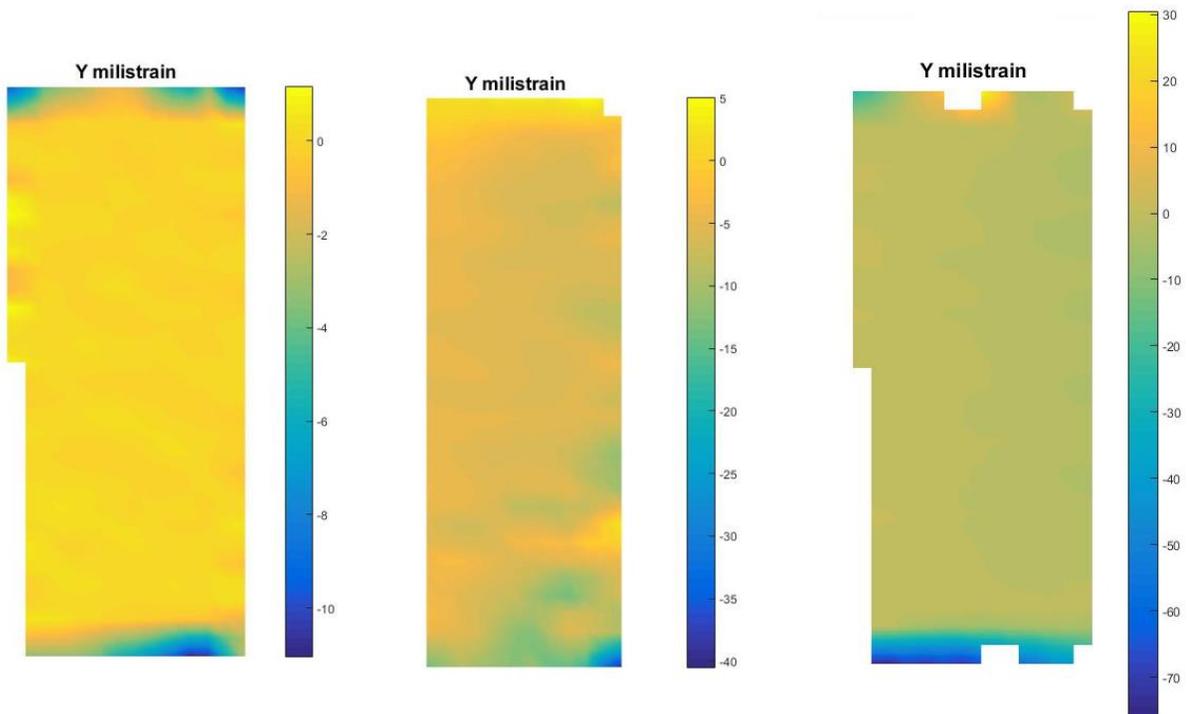


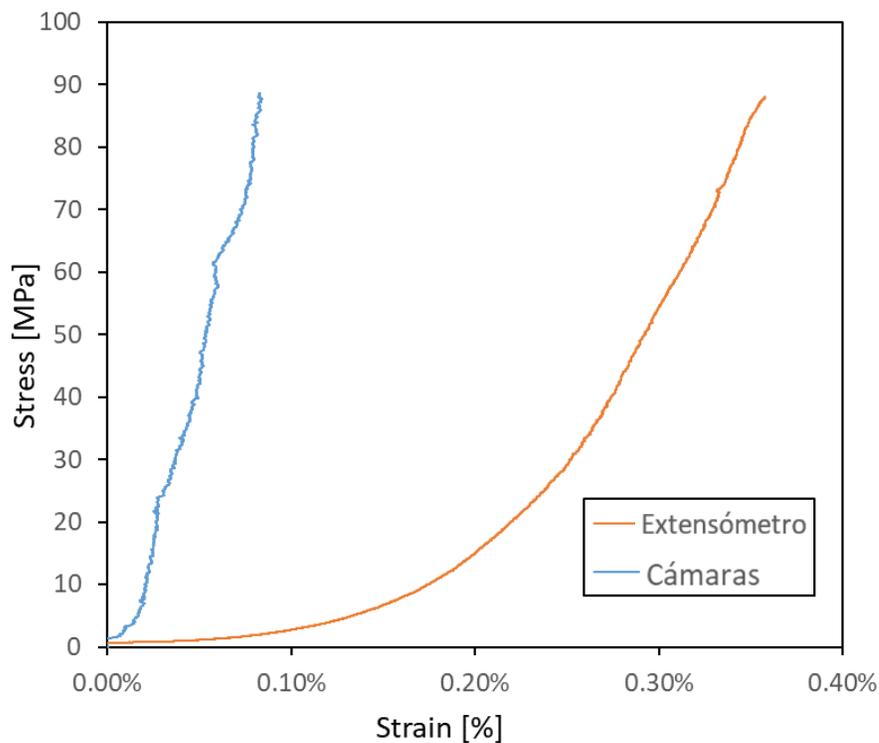
Figura 5.22 Evolución de deformación en probeta de LSNF.

Finalmente, el ultimo ensayo repite deformaciones similares al anterior, con cambio de pendiente a los 30 [MPa] y a los 65 [MPa], si bien, estos coinciden con 2 de los peaks del ruido de baja frecuencia, queda en evidencia el cambio de pendiente al comparar la pendiente que toma la recta inmediatamente antes e inmediatamente despues de los peaks, aun asi, debido a la baja deformación y a esta coincidencia de los peaks, es muy dificil obtener resultados confiables de este ensayo.

Esto se muestran en la figura 5.23 y la tabla 5.8

**Tabla 5.8 Parámetros de curva de compresión**

Parametro	Camaras	Extensómetro
$E_1$ (10-20 [MPa]) [GPa]	159.48	26.28
$E_2$ (30-55 [MPa]) [GPa]	140.08	58.48
$E_3$ (75-85 [MPa]) [GPa]	174.27	65.86
$\sigma_1$ [MPa]	24	25
$\sigma_2$ [MPa]	63	63

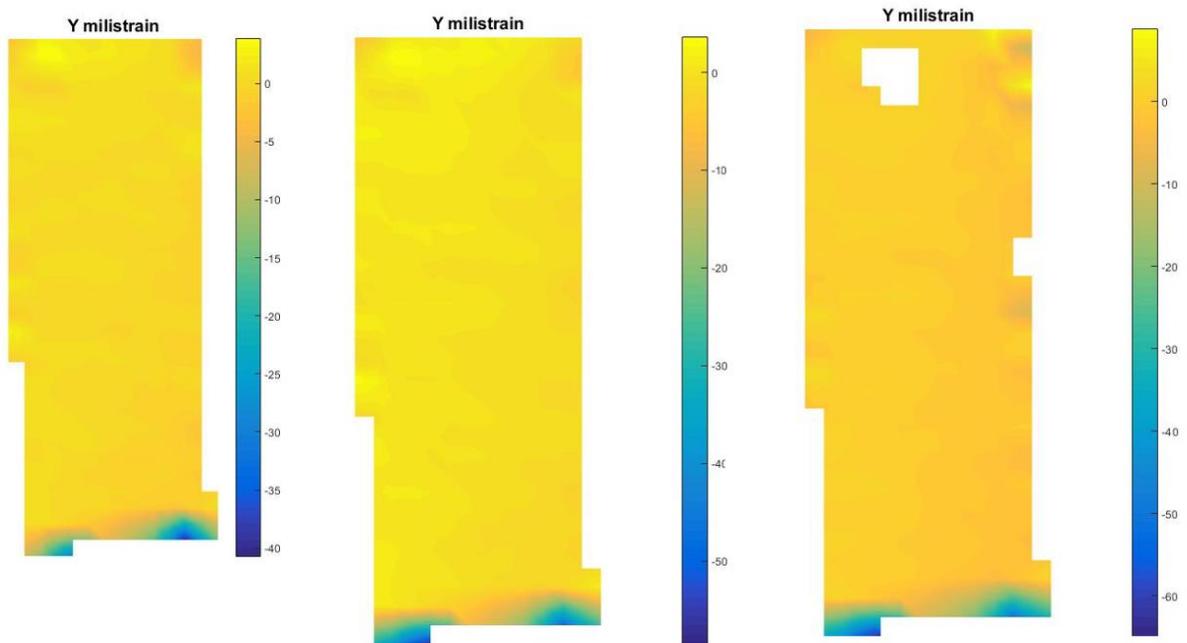


**Figura 5.23 Curva de deformación/esfuerzo de ensayo 24 medido con cámaras.**

Así, en las 3 probetas de LSNF tienen cambios de pendientes más ligeros, que se inician alrededor de los 30 [MPa] y un ligero aumento cercano a los 65 - 80 [MPa], y sigue una forma típica de comportamiento ferroelástico a temperatura ambiente bajando su módulo de Young durante la fase de transición en comparación a la inicial.

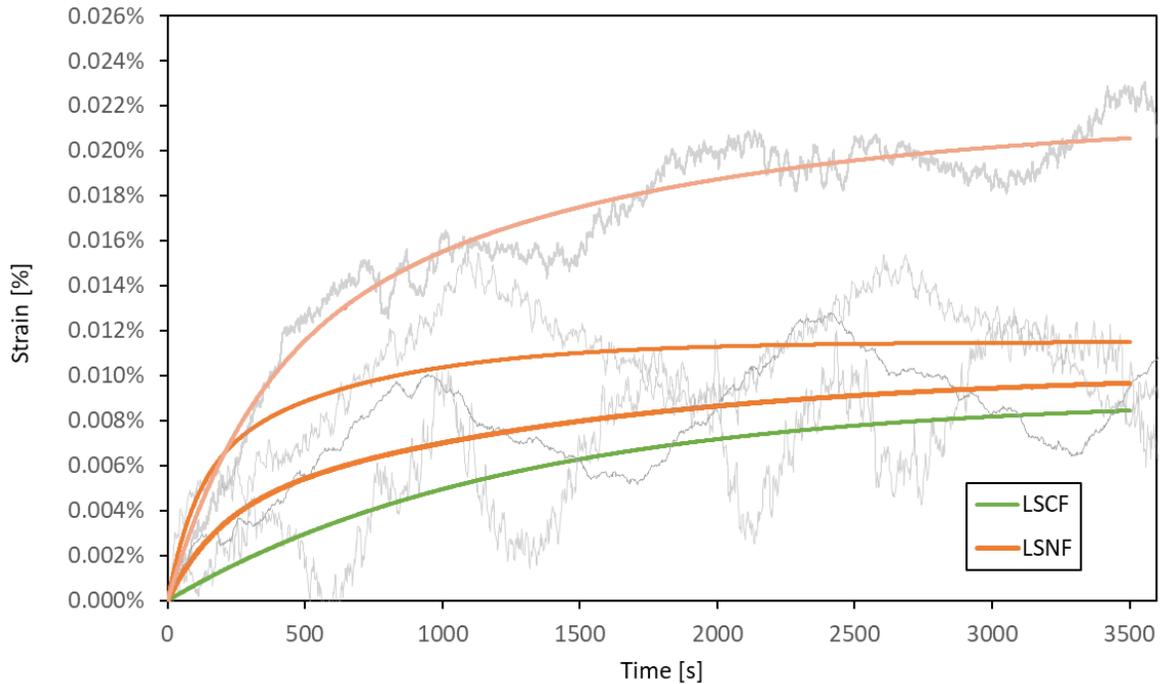
Estos puntos críticos, son muy similares a los encontrados en los ensayos de LSCF, pero el segundo punto crítico si bien presenta endurecimiento es mucho menor a lo esperado para un punto de saturación ya que se encuentra a los 65-80 [MPa].

En esta probeta, se produce una pérdida de los puntos superiores del ensayo, como se ve en la figura 5.24 esta correspondería a una grieta superficial que aparece en la probeta y que no permite reconocer estos puntos, pero, no genera un impacto en las curvas de deformación debido a que es muy superficial.



**Figura 5.24** Evolución de deformación en probeta de LSNF.

En el caso del creep a carga máxima se muestran las curvas en la figura 5.25, nuevamente se tienen curvas con formas similar al creep en fase primaria, lo que corresponde a un creep ferroelástico a temperatura ambiente, las amplitudes están alrededor de los 0.009% en una hora logrando un 50% de esta deformación a los 10 [min]. En el gráfico, también se agrega a modo de comparación el creep medido para LSCF en color verde, el cual es menor al encontrado para LSNF.



**5.25 Creep en probetas de LSNF y LSCF.**

Ambas tienen un tiempo de deformación de aproximadamente 12 [min], y la deformación alcanzada por ambas es similar.

Para las 3 curvas se tienen los siguientes parámetros:

**Tabla 5.8 Parámetros de serie de Prony para probetas de LSNF.**

Parámetro	Ensayo 1 Cámaras	Ensayo 2 extensómetro.	Ensayo 2 Cámara.
$C_1$	0.00011	0.0001	0.000037
$\tau_1$	230	300	180
$C_2$	0.000075	0.000115	0.000065
$\tau_2$	1400	1400	1400

Esta deformación, es mayor a la que se encuentra en el ensayo de LSCF, si bien, esto está en contra de lo que era esperado por la composición del material ya que, si LSNF tiene un mayor porcentaje de dominios ortorrómbicos lo que reduce sus propiedades ferroelásticas, pero al mantener el esfuerzo a 90 [MPa], este se mantiene en fase de transición, lo que explica el mayor creep. Esto ocurre ya que, con la baja velocidad de carga usada, el material no acumula energía que produce las deformaciones, si no que se va deformando de forma más gradual mientras se aplica la carga.

## 5.5 Comparación

Así, el LSNF presenta un comportamiento ferroelástico, el cual puede ser identificado por sus curvas de compresión no lineales y el creep a temperatura ambiente. Tiene un creep ferroelástico que produce una gran deformación al mantener la carga a los 90 [MPa], lo que indica que se superó el esfuerzo crítico de cambio de dominio, pero aún se encuentra en fase de transición. Este esfuerzo crítico correspondería al punto de los 30 [MPa], lo cual es el mismo que en el ensayo de LSCF.

La gran cantidad de probetas fracturadas de LSNF indican que este material es más frágil que el LSCF, lo cual ya se había indicado en ensayos de dureza y flexión, ya que las probetas de LSCF alcanzaron los 150 [MPa] con fracturas menores cercanos a los 140 [MPa], mientras que las de LSNF muy pocas lograron llegar a los 90 [MPa].

**Tabla 5.9 Resumen de puntos críticos y módulos de elasticidad.**

Parámetro	LCO	LSCF	LSNF	LSNF	LSNF
$\rho$ [ $\frac{g}{cm^3}$ ]	5.25	5.42	4.41	5.12	5.45
$\rho_{relativa}$ [%]	72	80.5	65.8	76.3	81.3
$\sigma_{c1}$ [MPa]	18	31	30	32	24
$\sigma_{c2}$ [MPa]	35	65	65	80	63
$\sigma_{c3}$ [MPa]	-	115	-	-	-
$E_1$ [GPa]	16	-	29	-	159
$E_2$ [GPa]	24	16	14	39	140
$E_3$ [GPa]	-	25	17	59	174

En la literatura se indica que el cambio de pendiente para LSCF a temperatura ambiente debía ser aproximadamente a los 50 [MPa], mientras que acá se obtuvo un valor crítico a los 31, el cual corresponde al cambio dependiente encontrado al realizar el ensayo a 200°C. Esto significaría que la velocidad de carga no solo afecta las pendientes de los nuevos ensayos, sino que también logra modificar levemente los puntos críticos. En ensayos similares se había encontrado el primer punto crítico a los 30 [MPa] a temperatura ambiente y a 25 [MPa] al aumentar la temperatura a 100 °C.

Los puntos críticos concuerdan con lo esperado, los módulos de Young son muy bajos en comparación a lo visto en los antecedentes, esto podría ser explicado por las oscilaciones, que en verdad están generando un mayor esfuerzo en el material, una alta porosidad en las probetas o por irregularidades en las caras frontales de las probetas.

La ferroelasticidad se puede atribuir principalmente a la aparición de dominios Ferroelásticos, y la aparición de estos depende de la estructura del material, si se produce una reducción de simetría a una estructura que tiene ángulos que permitan un cambio de dominio esto será posible, así cualquier efecto de los dopantes sobre la ferroelasticidad se produce debido a los cambios que estos producen en las estructuras cristalinas.

Los módulos de Young antes y después de los puntos críticos son en general mucho más bajos que los indicados en los antecedentes, esto se puede relacionar a la alta porosidad de las muestras, ya que en el caso del LSNF la muestra con la mayor densidad relativa (81.3%) en comparación a la teórica tiene una elasticidad esperada muy similar a la indicada a los antecedentes mientras que la

que tiene la densidad relativa más baja tiene un módulo e Young muy bajo y sufrió una fractura total durante el ensayo. Es importante destacar que estas densidades fueron medidas tomando en cuenta el volumen medido geométricamente y no el método de Bernoulli, por lo que en las piezas que tenían sacados superficiales aparecidos durante el recocido se obtienen densidades ligeramente más bajas a las reales.

También parte de esto se puede atribuir a la baja velocidad de carga que en el caso de LSNF y LSCF aumenta la deformación para un determinado esfuerzo por el mismo fenómeno que el creep como se muestra en la figura 3.14 en el caso de LCO el efecto es menor ya que el creep también lo es, y finalmente se puede atribuir al ruido agregado por la celda de carga, ya que el esfuerzo medido no es constante al calcular el módulo de Young y el esfuerzo aplicado sobre las probetas podría ser mayor al que indica la máquina de ensayos

Además, se puede atribuir la variabilidad en la porosidad también a este ruido y que podría explicar las grandes diferencias en porosidad de las muestras de LSNF a pesar de que todas se sometieron a las mismas condiciones.

La diferencia entre el LCO sin dopar y el LSCF es la adición de estroncio y hierro utilizados para mejorar la conductividad y reducir la dilatación térmica, estos produjeron primero un aumento en los esfuerzos mínimos y máximos de los cambios de dominio, es decir que se necesita una mayor cantidad de energía para iniciar el cambio en la estructura cristalina. En materiales ferroelásticos los puntos críticos y la separación entre estos dependen principalmente de la estructura cristalina y el ángulo que esta necesita cambiar para realizar el cambio de dominio, por lo que se cree que en este caso se produce un aumento del ángulo romboédrico al dopar con estroncio y hierro en A y B respectivamente, esto no puede ser comprobado ya que no se realizó un análisis que permita obtener este ángulo.

El dopaje con estroncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) sustituyendo lantano ( $\text{La}^{3+}$ ) también produce un aumento en el radio promedio del catión A, mientras que para compensar por la diferencia en cargas los cationes en B ( $\text{Co}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$ ) se oxidan a un estado tetravalente, reduciendo el tamaño promedio de los cationes en B y aumentando la fuerza de los enlaces entre B y O [17]. Estos factores son los que provocan el cambio en la estructura romboédrica.

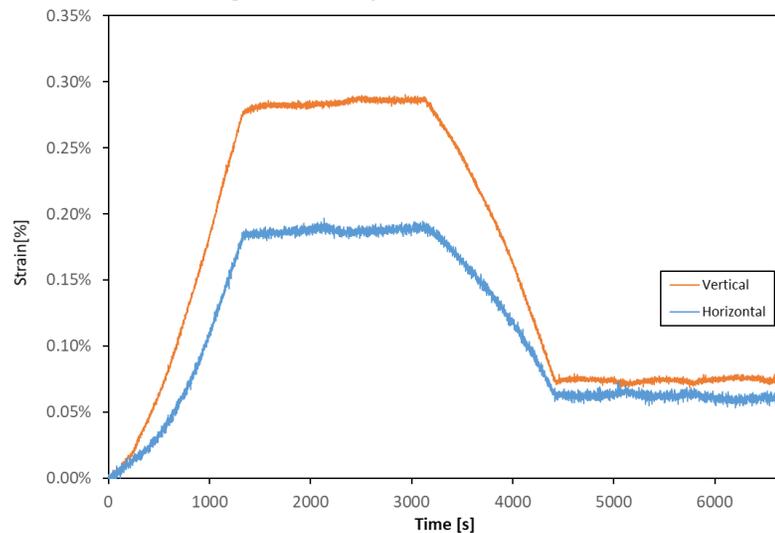
Las diferencias entre LSCF y LSNF se reducen a la utilización de níquel en vez de cobalto en el dopaje, si bien el níquel y el cobalto son elementos de propiedades similares para estas perovskitas el uso de níquel produce una mayor proporción de estructura ortorrómbica, esto produce un comportamiento ferroelástico con cambios más suaves en el módulo de Young. Además, al usar níquel en vez de cobalto se tienen los mismos puntos críticos que en LSCF. Esto tiene sentido ya que tanto el níquel, como el cobalto tienen tamaños similares y están en una baja concentración en el material por lo que este cambio no produce cambios mayores en el ángulo de la estructura romboédrica.

Las cámaras son verificadas en cada ensayo, ya que la medición de posición inicial de los puntos coincide con lo medido usando un pie de metro (con diferencias debido a los problemas que tiene la cámara detectando las orillas con un mallado grande) lo que descarta problemas en la calibración de estas.

Si bien, las oscilaciones generadas por la celda de carga son lo suficientemente grandes como para suponer que la fuerza aplicada es grande, las concentraciones de deformación y esfuerzo parecen indicar problemas en la manufactura de las probetas, en particular con las caras frontales/traseras que se curvan durante el proceso de recocido y que luego concentran esfuerzos en estos puntos y podría explicar la mayor deformación de las probetas.

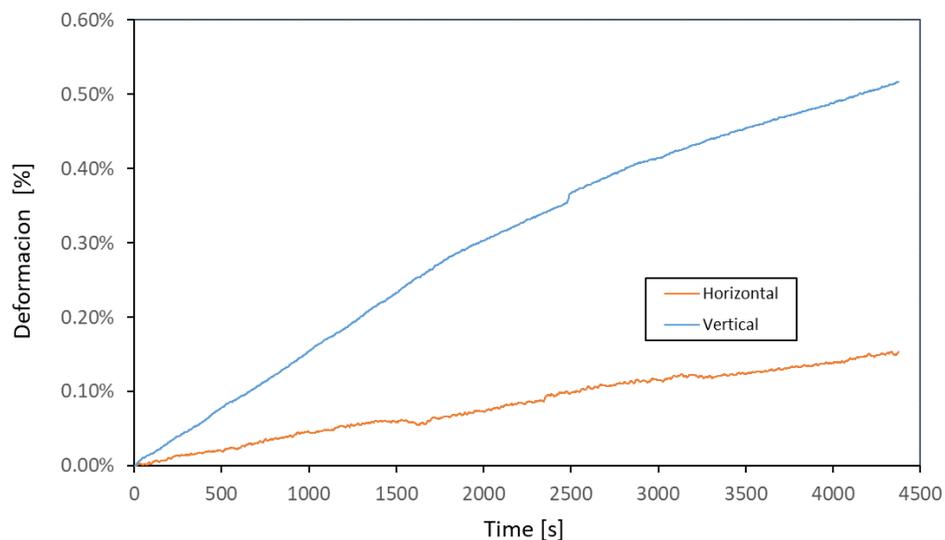
Finalmente, en uno de los ensayos se obtienen módulos elásticos mucho más altos, pero es en esta misma, que al tener deformaciones muy bajas las oscilaciones complican mucho obtener resultados reales.

Usando las cámaras se pueden también medir deformaciones verticales y horizontales de las probetas, como se muestra en las figuras 5.26 y 5.7



**Figura 5.26 Deformación horizontal y vertical de LCO.**

Se analizaron la deformación antes y después del periodo de esfuerzo constante, encontrando un coeficiente de Poisson alrededor de 0,5 para el LCO, acercándose a 0.5 al aumentar el esfuerzo.



**Figura 5.27 Deformación horizontal y vertical de LSCF.**

En el caso del LSCF se tiene un coeficiente de Poisson que inicialmente es de 0.25 y aumenta hasta 0.3 al llegar a la deformación máxima.

Aun así, debido a las oscilaciones y sumadas al ruido de las cámaras, estos números no son muy exactos, de la misma manera no se pudo obtener el creep a carga mínima de las probetas de LSCF y LSNF, ya que el usar la celda de carga de 100 [kN] el ruido era muy superior a las deformaciones que se producían, lo que hacía imposible identificar el creep.

## 6 Conclusiones

Se lograron fabricar las probetas de LCO, LSCF y LSNF utilizando el método de compresión de nanopulvos (obtenidos por el método sol-gel y sonoquímico) y posterior sinterizado, y se realizan ensayos de compresión para estudiar sus propiedades ferroelásticas, además de hacer una comparación entre los métodos de medición.

Se maquinan las piezas necesarias para fabricar las probetas (moldes y soportes), esto incluye las matrices a utilizar como moldes para hacer la compresión de los polvos, y soportes utilizados para hacer el corte y limado de las probetas. Con esto, se pone el material necesario dentro de la matriz y se utiliza la máquina de compresión para comprimir los polvos, luego se retiran las probetas de la matriz y se sinterizan a 1250°C por 2[h]. Luego son cortadas o pulidas en una cortadora de diamante y se someten a un recocido para eliminar tensiones superficiales y deformaciones ferroelásticas.

Se realizaron los ensayos de compresión siguiendo la norma ASTM-E9, se mide la deformación sobre las probetas usando un extensómetro que se sujeta sobre los soportes de alúmina y también se hacen las mediciones con cámaras de alta definición. Al comparar las mediciones se encuentra una relación de 0,6 en las deformaciones encontradas por las cámaras y por el extensómetro.

Se identifican problemas en las celdas de carga, que generan deformaciones oscilantes sobre los materiales ensayados y sobre los soportes, desplazando los puntos observados con la cámara en 0.02 [mm] por cada oscilación con un periodo de 25 [min], y generando también deformaciones pequeñas sobre las probetas, que aparecen al analizar los resultados con menores deformaciones, como el creep. Estas oscilaciones son muy problemáticas al intentar calcular los módulos de Young iniciales, que, al ser muy altos, las pequeñas variaciones en las deformaciones generan grandes diferencias en los resultados obtenidos.

En todas las probetas se presenta comportamiento ferroelástico, con curvas de compresión no lineales, la probeta de LCO presenta cambios de pendiente a los 16 y 24 [MPa], mientras que las probetas de LCNF presenta cambios de pendiente a los 31, 65 y 115 [MPa] mientras que el LSNF los presenta a los 30 y 65 [MPa], en el caso del LSNF se producían grietas que no permitieron llegar a los 150 [MPa], es decir LCNF y LSCF tienen esfuerzos críticos mínimos mal altos que el LCO.

Al analizar el creep a temperatura ambiente, los 3 materiales lo presentaron, el del LCO fue muy similar al esperado según los antecedentes tanto en forma como en magnitud donde alcanza una deformación de 0.105%, logrando el 50% de esto a los 4[min], el LSCF alcanza un 0.008% de deformación y el 50% de esto a los 10[min] y finalmente el LSNF alcanza un 0.009% y un 50% de

esto a los 2 minutos. En este caso la probeta de LSNF presenta un creep notablemente mayor a las de LSCF a pesar de estar a una menor presión, esto se explica porque las probetas de LSCF ya superaron su esfuerzo crítico de saturación, mientras que la probeta de LSNF aún se encuentra en la fase de transición lo que queda también demostrado por la gran velocidad a la que aumenta su deformación al iniciar el creep, en ambos casos el creep que se produce en ambas probetas es mucho menor a las de LCO.

Finalmente, se analizan los módulos de Poisson de los materiales, estos son bastante altos, en la probeta de LCO, es de 0.47, en el caso del LSCF es de 0.3 y en las probetas de LSNF es de 0.2, si y se producen aumentos al aumentar el esfuerzo aplicado sobre la probeta, llegado a 0.5 en el caso del LCO y a 0,35 en el LSCF y a 0.25 en el LSNF.

Los módulos de Young obtenidos son menores a los indicados en los antecedentes, esto se puede atribuir a una alta porosidad en las muestras (ya que las muestras con mayor porosidad presentaban deformaciones similares a las esperadas) y a una baja velocidad de carga que aumenta la deformación en estos materiales debido al creep ferroelástico. Además, se cree que hay una gran influencia del ruido de la celda de carga ya que el esfuerzo aplicado podría ser mucho mayor al indicado por la maquina en las zonas donde se mide la deformación para el cálculo del módulo de Young y este mismo ruido podría haber provocado la mayor porosidad, generando diferencias en los esfuerzos aplicados sobre las matrices al momento de hacer las probetas.

Así, al dopar LCO con estroncio y hierro aumenta el esfuerzo necesario para iniciar los cambios de dominio y el esfuerzo necesario para completar los cambios de dominio, este aumento se relaciona a un aumento en el ángulo romboédrico de la estructura cristalina que se producen al aumentar al aumentar el tamaño promedio de los cationes en A y reducir el de los cationes en B.

Por otro lado, al dopar con níquel en vez de cobalto (LSNF) no produce cambios en los esfuerzos críticos por lo que no cambio significativamente los ángulos de la estructura romboédrica, pero si hace que el comportamiento ferroelástico sea más leve esto se atribuye a que el dopaje con níquel produjo un mayor porcentaje de estructura ortorrómbica, y es la estructura romboédrica a que define el comportamiento ferroelástico en el LSCF que usa cobalto se tiene un 60% de estructura romboédrica, mientras que al dopar con níquel se tiene un 42%, lo que explica los cambios en el módulo de Young más bajos al llegar a cada punto crítico.

## 7 Bibliografía

- [1] I. EG&G Technical Services, Fuel Cell Handbook, 2004.
- [2] A. Mirahmadi, «Numerical Modeling of Planar Molten Carbonate Fuel Cells,» Fuel Cell Sci. Technol, vol. 8, 2011.
- [3] G. Koster y G. Rijnders, Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides, Woodhead Publishing, 2015.
- [4] J. Roesler, H. Harders y M. Baeker, Mechanical Behaviour of Engineering Materials, Springer, 2007.
- [5] M. R. Levy, Crystal Structure and defect property predictions in ceramic materials, Imperial College of Science, Technology and Medicine, 2005.
- [6] V. Wadhawan, Introduction to Ferroic Materials, Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [7] W. Araki, T. Abe y Y. Arai, «Ferroelasticity and spin-state transitions of LaCoO<sub>3</sub>,» Journal of Applied Physics, vol. 116, 2014.
- [8] J. M. Wakako Araki, «Ferroelastic deformation of La<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> under uniaxial compressive loading,» Journal of the European Ceramic Society, vol. 33, 2013.
- [9] B. Huang, R. Steinbrech y J. Malzbender, «Direct observation of ferroelastic domain effects in LSCF perovskites,» Solid State Ionics, vol. 228, 2012.
- [10] W. Araki, «Mechanical behaviour of ferroelastic lanthanum metal oxides LaMO<sub>3</sub>,» Journal of the European Ceramic Society, vol. 36, 2016.
- [11] M. Lugovy, S. Viktor y . O. Nina, «Room-temperature creep of LaCoO<sub>3</sub> -based perovskites: Equilibrium strain under compression,» Phys. Rev. B, vol. 78, 2008.
- [12] W. Araki, T. Abe y A. Yoshio, «Anomalous variation of the mechanical behaviour of ferroelastic LaSrCoFeO during the ferro-to-paramagnetic transition,» Scripta Materialia, vol. 99, 2015.
- [13] ASTM, Standard Test Methods of Compression Testing of Metallic Materials at Room Temperature, 2018.
- [14] E. Gamboa, Reduccion del error experimental en los campos de deformacion obtenidos por un sistema de correlacion de imagenes digitales, Universidad de Chile, 2015.

- [15] N. Orlovskaya et al., «Thermal and mechanical properties of  $\text{LaCoO}_3$  and  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CoO}_3$  perovskites,» *Journal of Power Sources*, vol. 182, 2008.
- [16] A. Akbari-Fakhrabadi, V. Meruane y M. Jamshidijan, «Structural and mechanical properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{M}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  (M: Co, Ni and Cu) perovskites,» *Ceramics International*, vol. 43, 2016.
- [17] B. B. Kjeldby, «Effect of Firing Temperature on the Kinetics of Oxygen Reduction in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells,» Norwegian University of Science and Technology, 2015.