



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

ESTUDIO DE CREEP FERRO-ELÁSTICO EN  $\text{LaCoO}_3$ , MEDIANTE INDENTACIÓN

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE  
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

OLIVER BENJAMÍN RODRÍGUEZ CARREÑO

PROFESOR GUÍA:  
ALI AKBARIFAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
VIVIANA MERUANE NARANJO  
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE  
2018

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO  
POR: OLIVER BENJAMÍN RODRÍGUEZ CARREÑO  
FECHA: 2018  
PROF. GUÍA: ALI AKBARIFAKHRABADI

## ESTUDIO DE CREEP FERRO-ELÁSTICO EN $\text{LaCoO}_3$ , MEDIANTE INDENTACIÓN

La ferroelasticidad es un fenómeno que ocurre en materiales en que su relación esfuerzo-deformación no se comporta de forma lineal. Los óxidos metálicos de lantano, como el  $\text{LaCoO}_3$ , con estructura de perovskita, poseen un comportamiento de creep ferroelástico a temperatura ambiente. La forma más usual de medir el comportamiento ferroelástico es la compresión uniaxial, sin embargo también se puede estudiar mediante indentación plana. Es por eso que el objetivo de este trabajo es desarrollar un método experimental basado en la indentación y compresión de probetas de  $\text{LaCoO}_3$ , con estructura de perovskita, para caracterizar su comportamiento ferroelástico. Para ello se investigaron distintas metodologías para analizar el comportamiento ferroelástico, para la indentación se calculó la resistencia al contacto ( $S$ ) con la cual se puede calcular el esfuerzo crítico de cambio de fase del material. Y para la compresión, a partir de la curva descarga de esfuerzo deformación se calcularon el módulo de elasticidad inicial, el de cambio y el final, con los cuales se puede obtener de igual manera el esfuerzo crítico de cambio de fase. Además se calcularon la densidad, la porosidad y el tamaño de grano tanto de las barras como de los discos.

A partir de los datos obtenidos por el extensómetro y por el sistema de cámaras DIC, se graficaron las curvas características de esfuerzo-deformación en el tiempo, fuerza-deformación y resistencia al contacto versus carga. Con la cuales se caracterizó el comportamiento de ferroelasticidad y creep ferroelástico en el material. Para comparar el comportamiento ferroelástico obtenido por indentación y el obtenido por compresión, se compararon los valores de los esfuerzos críticos de cambio de fase obtenidos, resultando mayor el obtenido por compresión. Ocupando series de Prony con relajación de tiempo, y usando hasta el tercer término, se modeló el comportamiento de creep ferroelástico, a partir de los datos obtenidos por indentación.

En resumen, se logró ocupar el método de indentación plana para determinar las características mecánicas ferroelásticas de discos de  $\text{LaCoO}_3$  con estructura cristalina de perovskita. Encontrando deflexiones en las curvas de carga (en gráficos de fuerza versus deformación), calculando los parámetros característicos de la deformación ferroelástica, como el esfuerzo crítico de cambio de fase, el cual resultó ser de mayor magnitud en los ensayos de compresión que en los ensayos de indentación.

De la medición de la densidad y la porosidad, se obtuvo que los discos son más densos que las barras y presentan una menor porosidad. Además se calcularon las constantes de la serie de Prony para poder modelar el comportamiento de creep ferroelástico.

Finalmente para poder comprender de mejor forma el efecto del esfuerzo sobre los materiales ferroelásticos con estructura de perovskita, es necesario obtener una mayor cantidad de datos experimentales.



*A todos los reprimidos, para que encuentren su voz y salgan a la luz*



# Agradecimientos

En primer lugar quisiera agradecer a mis padres, Jaime Rodríguez y Cleide Carreño, quienes desde la temprana edad me inculcaron los valores del esfuerzo y la constancia, sin los cuales no podría haber alcanzado mis metas. A mis amigos y compañeros de estudio, con los cuales vivimos esta gran aventura de entrar a la universidad, apoyándonos mutuamente en cada momento (Felipe Arriagada, Viviana Olivares e Israfil Salazar). También agradezco al profesor Ali Akbari por haberme guiado durante este proceso de aprendizaje. Finalmente agradezco a Nicolás Melis, un compañero de vida sin igual.



# Tabla de Contenido

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
0.1. Objetivos . . . . .	2
0.1.1. Objetivo General . . . . .	2
0.1.2. Objetivos Específicos . . . . .	2
<b>1. Antecedentes Específicos</b>	<b>3</b>
1.1. Cerámicos . . . . .	3
1.2. Perovskitas . . . . .	3
1.3. Deformación . . . . .	5
1.4. Materiales Ferróicos . . . . .	6
1.5. Ferroelasticidad . . . . .	7
1.6. Creep o Termofluencia . . . . .	10
<b>2. Metodología</b>	<b>13</b>
2.1. Fabricación y preparación de discos y barras de LCO . . . . .	13
2.2. Ensayo de indentación sobre discos, a temperatura ambiente . . . . .	16
2.3. Ensayo de compresión de barras, a temperatura ambiente . . . . .	18
2.4. Caracterización del comportamiento ferroelástico mediante compresión e impresión . . . . .	20
2.5. Caracterización del creep ferroelástico mediante indentación. . . . .	21
<b>3. Resultados y Análisis</b>	<b>22</b>
<b>Conclusión</b>	<b>39</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>41</b>



# Índice de Tablas

1.1. Posiciones atómicas para perovskitas romboédricas (utilizando coordenadas basadas en ejes hexagonales. [Levy(2005)] . . . . .	5
3.1. Parámetros de estructura y resultados de refinamiento de XRD de nano-polvos de LCO calcinados a 800°C/2h y de discos sinterizados a 1400°C/10h . . . .	23
3.2. Densidad y Porosidad de barras y discos de LCO . . . . .	27
3.3. Parámetros de evaluación de curva de carga para analizar ferro elasticidad .	33
3.4. Constantes de serie de Prony para ensayos de indentación para cargas máximas de 200, 300 y 400 [N] . . . . .	38

# Índice de Ilustraciones

1.1.	<i>Estructura cristalina de perovskita</i> [A.Akbari(2016)] . . . . .	4
1.2.	<i>Celda unitaria de perovskita romboédrica R-3c.Las esferas azules representan los cationes A, las amarillas los cationes B y las rojas el oxígeno.</i> [Levy(2005)]	4
1.3.	<i>Deformación unitaria</i> [S.(2013)] . . . . .	5
1.4.	<i>Gráfico de Esfuerzo versus Deformación</i> [F.Rivas Cruz(2013)] . . . . .	6
1.5.	<i>Curva de Esfuerzo v/s Deformación ferroelástica.</i> [Jurgen Malzbender(2012)]	8
1.6.	<i>Obtención de parámetros ferroelásticos.</i> [K. Takeda(2016)] . . . . .	9
1.7.	<i>Curva característica de Creep</i> [R.(2017)] . . . . .	10
1.8.	<i>Curva característica de Creep ferroelástico.</i> [Michael J. Reece(2008)] . . . . .	11
1.9.	<i>Recuperación para cerámicos ferro-elásticos.</i> [Michael J. Reece(2008)] . . . . .	12
2.1.	<i>Diagrama de flujo del desarrollo de la metodología.</i> . . . . .	13
2.2.	<i>Máquina de ensayos mecánicos ZWICK/ROELL</i> . . . . .	14
2.3.	<i>Horno Nabertherm ocupado para realizar los tratamientos térmicos de sinterizado y recocido</i> . . . . .	15
2.4.	<i>Programa en matlab para medir y registrar el tamaño de grano</i> . . . . .	16
2.5.	<i>Indentador circular plano(izquierda) y barra (derecha), ambos en alumina</i> . .	17
2.6.	<i>Montaje experimental para la indentación de discos de LCO.</i> [A.Akbari(2018)]	17
2.7.	<i>Sistema de cámaras, para la obtención de imágenes y su posterior correlación digital, (sistema DIC)</i> . . . . .	19
2.8.	<i>División de las imágenes en facetas</i> . . . . .	19
2.9.	<i>División de las imágenes en facetas</i> . . . . .	20
3.1.	<i>Patrones XRD de los nano-polvos calcinados a 800°C/2h y de los discos sinterizados a 1400°C/10h</i> . . . . .	22
3.2.	<i>HRTEM micrografías de nano-polvos de LCO calcinados a 800°C/2h.</i> [.] . . .	23
3.3.	<i>Micrografía 1 de disco de LCO</i> . . . . .	24
3.4.	<i>Micrografía 2 de disco de LCO</i> . . . . .	24
3.5.	<i>Micrografía 3 de disco de LCO</i> . . . . .	25
3.6.	<i>Micrografía 4 de disco de LCO</i> . . . . .	25
3.7.	<i>Micrografía 5 de disco de LCO</i> . . . . .	26
3.8.	<i>Distribución del tamaño de grano de discos de LCO recocidos a 1200°C/1h</i> .	26
3.9.	<i>Mapa de colores del sistema DIC, que representa las deformaciones verticales en la barra</i> . . . . .	28
3.10.	<i>Deformación v/s Fuerza, para carga máxima de 200 [N] con tiempo de espera 5 [min]</i> . . . . .	29

3.11. Primera derivada de la fuerza respecto a la deformación v/s deformación . . .	29
3.12. Segunda derivada de la fuerza respecto a la deformación v/s carga . . . . .	30
3.13. Comparación de curvas de esfuerzo deformación obtenidas por cámaras(DIC) y por extensómetro.[A.Akbari(2018)] . . . . .	31
3.14. Calibración de curva de extensómetro con datos de cámaras[A.Akbari(2018)]	32
3.15. Esfuerzo versus deformación, para carga de parte central de la barra (datos DIC)[A.Akbari(2018)] . . . . .	33
3.16. Fuerza v/s Deformación para 3 cargas distintas. . . . .	34
3.17. Primera derivada de la Fuerza con respecto a la Deformación, para 3 cargas distintas. . . . .	34
3.18. Deformación en el tiempo para ensayo de carga máxima 300 [N], para 3 ciclos de 1 hora. . . . .	36
3.19. Fuerza v/s deformación para ensayo de carga máxima 300 [N], para 3 ciclos de 1 hora. . . . .	36
3.20. Primera derivada de la fuerza respecto a la deformación v/s deformación, para curvas de carga de ensayo de 3 ciclos. . . . .	37
3.21. Curvas de Creep, obtenidas de ensayos de impresión para 3 cargas distintas, junto a su serie de Prony. . . . .	38

# Introducción

En las últimas décadas se han ido desarrollando nuevas tecnologías las cuales demandan a las ciencias e ingenierías nuevos materiales con múltiples propiedades, que se adecuen y estén a la altura de los nuevos avances. Es así como se han comenzado a estudiar los materiales con estructura de perovskita, que han demostrado poseer una gran variedad de propiedades, dependiendo de su composición. Una de esas propiedades es la ferroleasticidad, fenómeno que demuestra un comportamiento no lineal en la deformación elástica del material y que se encuentra presente en los óxidos metálicos de lantano, con estructura de perovskita, como el  $\text{LaCoO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{LaFeO}_3$ .

Cuando se habla del comportamiento no lineal de la deformación elástica en las perovskitas, se hace alusión a que estos materiales al ser perturbados por un esfuerzo, cambian su estructura interna, ocurriendo una reordenación y reorientación de sus dominios cristalinos (lo que se denomina cambio de fase), para poder minimizar la energía de la deformación por cada, sin embargo estos cambios van generando pequeñas tensiones dentro del material y por ende un comportamiento no lineal de su deformación.

Para poder comprender mejor este fenómeno, lo que se hace actualmente son ensayos de compresión uniaxial para obtener sus curvas de esfuerzo-deformación y analizar su curva de carga, determinando de esta forma el esfuerzo crítico en el cual ocurre el cambio de fase del material.

En estudios recientes, se han reportado otras posibilidades de evaluar las características ferroelásticas de las perovskitas, entre ellas se encuentra la indentación esférica, con la cual se ha podido determinar el esfuerzo crítico de cambio de fase, analizando sus curvas de esfuerzo-deformación.

Otro método de indentación ampliamente ocupado en la determinación de características mecánicas es el ensayo de indentación plana, el cual presenta mayores ventajas sobre los dos métodos antes mencionados, ya que al presentar un área de contacto pequeña y casi constante, se obtiene esfuerzos constantes para cargas constantes, simplificando así los análisis teóricos. A partir de los datos obtenidos experimentalmente, y de sus curvas características, es posible obtener la resistencia al contacto, con la cual se pueden determinar otras características mecánicas, como el esfuerzo crítico de cambio de fase.

Finalmente en este estudio, se investigarán las propiedades ferroelásticas del  $\text{LaCaO}_3$ , mediante dos metodologías, la compresión de barras y la indentación de discos, de donde se obtendrán las medidas de deformación del material y la carga ejercida.

## 0.1. Objetivos

### 0.1.1. Objetivo General

El objetivo de este trabajo es desarrollar y evaluar un método experimental basado en la indentación y compresión de probetas de  $\text{LaCoO}_3$  con estructura de Perovskita, para la caracterización del comportamiento ferroelástico y del creep ferroelástico a temperatura ambiente en dicho material.

Para lograr este objetivo general se pretende cumplir con los siguientes objetivos específicos

### 0.1.2. Objetivos Específicos

- Investigar y aplicar metodologías para analizar el comportamiento ferroelástico a partir de las mediciones obtenidas.
- Determinar las características mecánicas de probetas de LCO con estructura de perovskita.
- Obtener curvas características, a partir de los datos medidos en los ensayo de indentación y compresión.
- Comparar el método de indentación con el método de compresión, en la determinación del comportamiento ferroelástico del LCO.
- Modelar el comportamiento del creep ferroelástico en LCO.

# Capítulo 1

## Antecedentes Específicos

### 1.1. Cerámicos

Los materiales cerámicos son aquellos que están constituidos por elementos inorgánicos metálicos y no metálicos, aunque suelen contener mayormente elementos no metálicos, generalmente para su fabricación se involucran distintos procesos térmicos. Pueden tener una estructura cristalina, amorfa o una mezcla de las dos, lo que hace que este material pueda presentar una gran variedad de propiedades según su composición, sin embargo, sus principales características son: en su mayoría inertes químicamente, tiene alto punto de fusión, gran dureza, resistencia a la compresión y a la corrosión, gran fragilidad. Dependiendo de su composición estos materiales pueden ser aislantes, semiconductores, superconductores o ferroléctricos. Como presentan altos puntos de fusión, sus procesos de manufactura suelen involucrar procesos de compactación y sinterización de polvos cerámicos, y una serie de tratamientos térmicos. [J.Roesler(2007)]

### 1.2. Perovskitas

Perovskita es el nombre que se le da a la estructura cristalina presente naturalmente en el Titanato de Calcio ( $\text{CaTiO}_3$ ), pero que también adoptan muchos otros óxidos con estructura del tipo  $\text{ABO}_3$ , donde A y B son cationes de distintos tamaños, siendo A el catión más grande, posicionándose en las esquinas de la celda (0,0,0), el cual puede ser un alcalino, alcalinotérreo o lantánico. B es un catión de tamaño medio, que está en el centro de la celda (1/2,1/2,1/2), como se aprecia en la figura 1.1.

Ésta estructura cristalina puede tener una gran variedad de propiedades, dependiendo de los átomos o moléculas que se ocupen en su conformación, propiedades tales como la magnetorresistencia, ferroelectricidad, ferroelasticidad, alto poder térmico, cambios estructurales, entre otras, además varias perovskitas son superconductores, esto quiere decir que son capaces de conducir una corriente eléctrica sin oponer resistencia.[Levy(2005)]. Gracias a estas

propiedades poco usuales, es que durante las últimas décadas se han estudiado tanto en modelos teóricos como en aplicaciones prácticas y se han utilizado especialmente en celdas solares y en celdas sólidas de combustión, debido a la alta conductividad iónica y electrónica, lo que les permite funcionar como cátodos y ánodos.

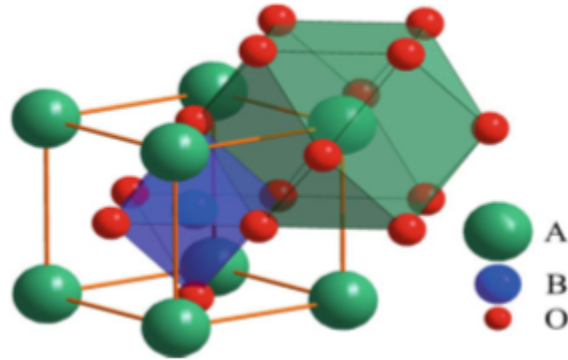


Figura 1.1: Estructura cristalina de perovskita [A. Akbari (2016)]

En este estudio en específico se ocupará la perovskita de  $\text{LaCoO}_3$ , la cual presenta una estructura romboédrica, descrita en la figura 1.2). La ubicación y coordenadas de sus átomos se encuentran en la Tabla 1.1

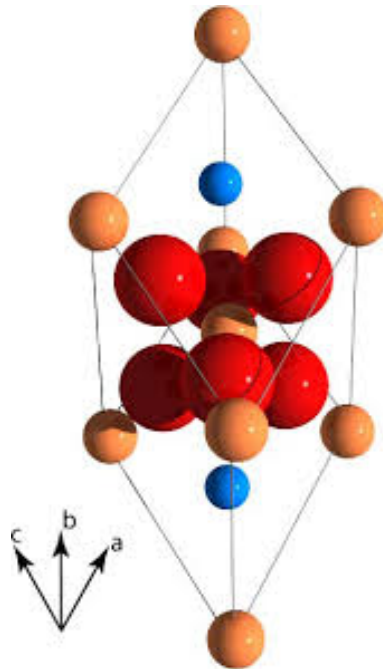


Figura 1.2: Celda unitaria de perovskita romboédrica  $R-3c$ . Las esferas azules representan los cationes A, las amarillas los cationes B y las rojas el oxígeno. [Levy (2005)]

Sitio	Ubicación	Coordenadas
Catión A	(6a)	(0,0,1/4)
Catión B	(6b)	(0,0,0)
Anión O	(18e)	(x,0,1/4)

Tabla 1.1: Posiciones atómicas para perovskitas romboédricas (utilizando coordenadas basadas en ejes hexagonales. [Levy(2005)])

### 1.3. Deformación

Cuando un material es sometido a una carga o esfuerzo, éste responde deformándose, dependiendo de cuál sea el material, esta deformación puede ser de mayor o menor magnitud, siendo una característica única de cada material. La deformación unitaria puede ser medida como el cociente entre la deformación y el largo inicial, ver ecuación 1.1 y figura 1.3

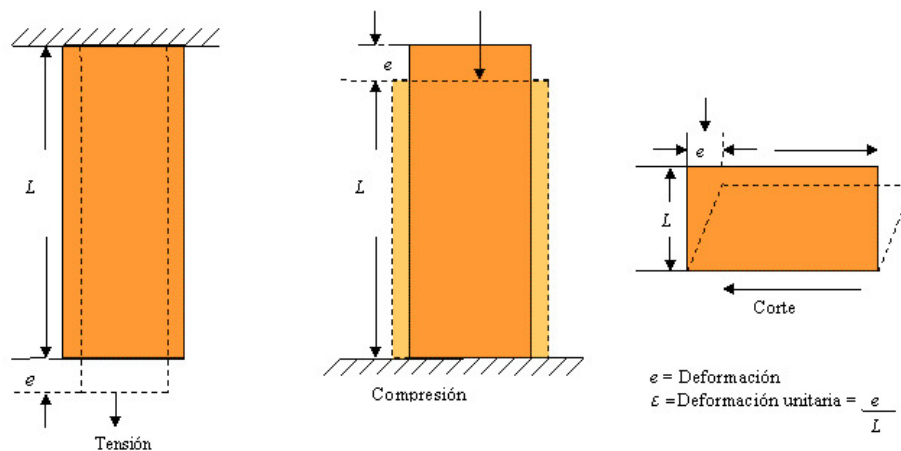


Figura 1.3: Deformación unitaria [S.(2013)]

$$\epsilon = \frac{e}{L} \quad (1.1)$$

La deformación se puede clasificar en elástica o plástica dependiendo de su reversibilidad. Nos referimos a deformación elástica cuando el cuerpo que ha sido sometido a deformación recupera su forma original (reversible), en esta deformación el material varía su tensión interna y aumenta su energía interna en forma de energía potencial elástica. Por otro lado cuando la deformación es irreversible, es decir, que el material pierde su forma original, esto se debe principalmente a movimiento o creación de dislocaciones dentro del material.

A la relación que existe entre el esfuerzo y la deformación elástica, que es característica única para cada material, se le denomina módulo de elasticidad (o módulo de Young), y ha quedado descrita por la ley de Hooke, que no es más que una relación lineal entre el esfuerzo y la deformación. De esta forma la Ley de Hooke queda descrita en la ecuación 1.2



$$\sigma = E\varepsilon \quad (1.2)$$

Donde  $\sigma$  es el esfuerzo,  $\varepsilon$  es la deformación unitaria y  $E$  es el módulo de elasticidad.

Cabe destacar que esta relación es solo aplicable a pequeños esfuerzos, menores al esfuerzo crítico (límite elástico), ya que sobrepasado dicho esfuerzo comienzan a presentarse las deformaciones plásticas o simplemente se llega a un punto de fractura. Cuando el material se deforma plásticamente, presenta histéresis, esto quiere decir que luego de retirado el esfuerzo el material aún presenta deformaciones, por otro lado si se sigue aumentando el esfuerzo, el material llegará igualmente a su punto de ruptura, como en el gráfico de la figura 1.4

Para los materiales cerámicos específicamente, la deformación plástica es prácticamente inexistente, debido a su rigidez estructural, por lo que al ser sometidos a un esfuerzo crítico estos alcanzan su punto de fractura.

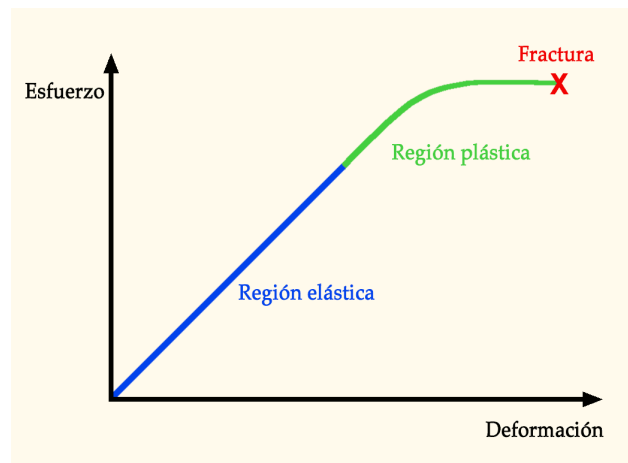


Figura 1.4: *Gráfico de Esfuerzo versus Deformación [F.Rivas Cruz(2013)]*

## 1.4. Materiales Ferróicos

Los materiales ferróicos son aquellos que frente a un estímulo externo cambian sus propiedades, como los materiales ferromagnéticos que al ser sometidos a un campo magnético se polarizan, o como los ferroelásticos que al ser sometidos a un esfuerzo van cambiando su resistencia.[V.K.Wadhawan(2000)]

Generalmente cuando el material ferróico recibe el estímulo externo, ocurre un cambio de fase. Este cambio de fase consiste en un cambio de la simetría de su estructura, es decir, ocurre una transición de fase sujeto a un cambio de la simetría. Por lo tanto, para que un material ferróico pueda ser denominado como tal, debe poder tener al menos un cambio de fase, en donde la simetría direccional de su estructura cristalina cambia, este cambio se puede deber a un estímulo eléctrico, magnético o de esfuerzo, teniendo así los materiales ferromagnéticos, ferroeléctricos y los ferroelásticos.

Para poder comprender el cambio de fase de mejor manera en una estructura cristalina, imaginemos un cuadrado, el cual vamos a reducir su simetría para convertirlo en un rectángulo, esto se puede realizar de dos formas, una es alargando los lados verticales y acortando los horizontales o viceversa, es decir, hay dos posibles direcciones, dos posibles estados de orientación. A esto último es a lo que se le llaman "dominios", cuando la estructura cristalina se reordena, se producen distintos dominios dentro de ella. [V.K.Wadhawan(2000)]

De este modo, un material ferróico esta dividido en dominios, un dominio a su vez, es una región del material con una dirección constante. A los dominios vecinos se les llama "pares de dominios". Entonces los dominios dentro de un material, poseen la misma estructura cristalina pero difieren en su dirección, orientación y quiralidad. Por lo que al referirse a un sistema de coordenadas, los tensores tendrán distintos coeficientes. El estudio de estos últimos ayudarán a comprender de mejor manera las propiedades del material.

Cuando está ocurriendo una transición ferroelástica, debido a un esfuerzo externo, se van produciendo modificaciones en la disposición de los pares de dominios ferroelásticos, hay pequeñas rotaciones de pares de dominios para hacer contacto de sus paredes y así poder minimizar la energía de deformación, esto ocurre cuando los dos dominios vecinos son derivados de la misma fase inicial, minimizando de esta forma las variaciones.[V.K.Wadhawan(2000)]

## 1.5. Ferroelasticidad

La ferro-elasticidad es un fenómeno que ocurre cuando se aplica un esfuerzo sobre un material ferroelástico, la cual induce un cambio de estructura cristalina a otra estructura cristalina igualmente estable, o tomando una orientación distinta (fase gemela). El cambio de fase producido por el esfuerzo produce una tensión espontánea en el material. Para el caso del  $\text{LaCoO}_3$ , el cambio de fase podría ocurrir de una estructura romboédrica a una estructura cúbica u ortorrómbica.

Para que un material sea denominado como ferroelástico, debe poseer al menos 2 o más dominios con posibles orientaciones estables en su estructura, y debe ser capaz de pasar de una orientación a otra debido a la aplicación de un esfuerzo externo y no por difusión.

Cuando se está formando una fase ferroelástica, parte de una fase de transición que se alimenta de una fase inicial, la cual se va reduciendo. La fase ferroelástica se encuentra sometida a una serie esfuerzos espontáneos, producidos por la distorsión de la celda unitaria de la fase inicial. Los distintos esfuerzos espontáneos y sus alternativas, se acoplan enérgicamente al esfuerzo externo, produciendo un cambio de orientación de las estructuras del sistema.

En ciertas ocasiones, dos dominios con orientaciones distintas, pueden coexistir dentro de un mismo material, y formar límites gemelos, pero al aplicar el esfuerzo externo, estos bordes pueden moverse y hacer que los dominios se reorienten en la dirección de uno o de otro, promoviendo el crecimiento de un dominio a costa del otro. Para el caso de las perovskitas, en su estructura romboédrica, presentan 2 orientaciones equivalentes estructuralmente, esto hace que al aplicar un esfuerzo se facilita el cambio de planos. Estos cambios en la orientación

pueden producir aumentos en la resistencia a la fractura del material, y una disminución de esfuerzos en las partes con más carga.

En un ensayo de compresión típico sobre un material ferroelástico, como el de la figura 1.5, se debería esperar que en un comienzo la deformación aumente linealmente con el esfuerzo, como todos los cerámicos, pero al llegar al esfuerzo crítico, se presenta una zona de transición, que se refleja en una deflexión en la curva, y luego nuevamente un aumento lineal pero con otra pendiente, generando así 3 módulos elásticos, uno inicial, uno de transición y uno final. En la zona de transición se producen todos los cambios estructurales de reorientación de los dominios cristalinos del material.

Al descargar el esfuerzo, se puede ver que queda una deformación remanente en el material. Teóricamente dicha deformación podría desaparecer si se hicieran una compresión de tal magnitud que cambiaría todos los dominios del material y no habrían estados intermedios.

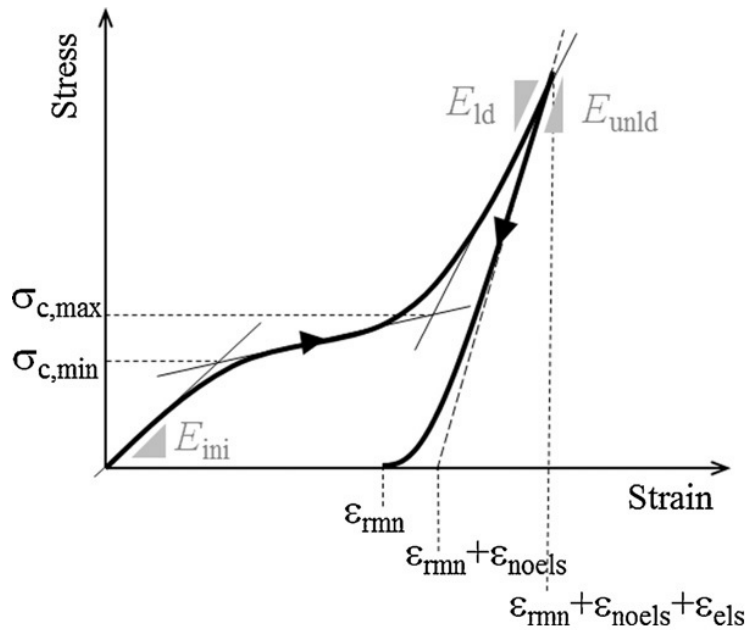


Figura 1.5: Curva de Esfuerzo v/s Deformación ferroelástica. [Jurgen Malzbender(2012)]

Para poder detectar la ferroelasticidad en un ensayo de indentación se debe estudiar el problema de contacto entre dos cuerpos elásticos, el cual está estrechamente relacionado al problema de contacto de Boussinesq [Boussinesq(1885)]. Se han realizado varios análisis matemáticos por Sneddon [Sneddon(1965)], Hayes [L. Keer(1972)], Zhang [Y.P. Zheng(1997)], Oliver and Pharr [G.M. Pharr(1992)], Hill [Hill(1950)], Timoshenko and Goodier [J.N. Goodier(1951)], Krouskop [T.M. Wheeler(1998)] y Egorov [S. Tsyuryupa(2008)], los cuales modelan una relación lineal entre la resistencia al contacto (Contact Stiffness) y el desplazamiento provocado por un indentador plano, los cuales describen perfectamente el comportamiento para relaciones lineales de elasticidad, sin embargo no pueden predecir el comportamiento no lineal del LCO, debido a su comportamiento ferroelástico [A.Akbari(2018)]. Es por ello, que se debe calcular la resistencia al contacto (S), la cual queda definida por la primera derivada de Fuerza con respecto a la deformación, ver ecuación 1.3

$$S = \frac{dF}{dh} \quad (1.3)$$

Dónde F es la fuerza aplicada por el indentador sobre la muestra y h es el desplazamiento del indentador.

Graficando la resistencia al contacto versus la carga aplicada por el indentador P ( ecuación 1.4 )

$$P = \frac{F}{\pi r^2} \quad (1.4)$$

Se obtiene entonces una gráfica con la pendiente de la curva de carga de Fuerza-desplazamiento, viendo ahora una notoria inflexión en la curva, para poder obtener el esfuerzo coercitivo  $\sigma_c$  se debe superponer la derivada de la resistencia al contacto S, siendo el mínimo valor el esfuerzo coercitivo.

En el caso de un ensayo de compresión, se obtiene los gráficos de Esfuerzo-Deformación, de los cuales podemos obtener el módulo de elasticidad, pero no se puede calcular de una curva que no presente un comporta miento no lineal. Es por ello que Araki [Jurgen Malzbender(2012)] [K. Takeda(2016)] propone definir tres módulos de elasticidad, E1 como módulo inicial, Es como módulo de cambio de dominio y E2 como módulo final. De las rectas generadas por estas pendientes se pueden obtener una serie de parámetros que caracterizan el comportamiento ferroelástico del material.

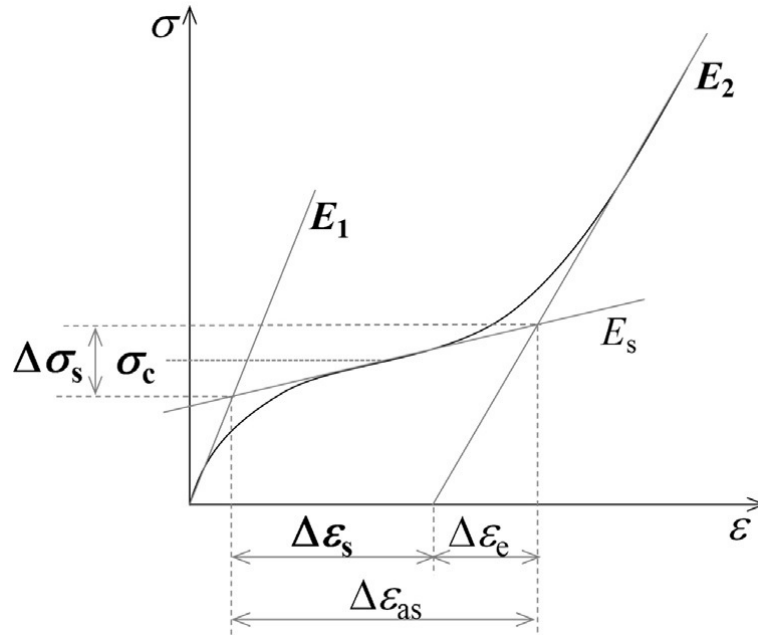


Figura 1.6: Obtención de parámetros ferroelásticos.[K. Takeda(2016)]

De la figure 1.6, podemos ver los tres módulos calculados y sus intersecciones, de donde se obtienen:  $\sigma_c$  el estrés crítico o coercitivo,  $\Delta\sigma_s$  el rango de estrés en que ocurre el cambio de dominios,  $\Delta\epsilon_s$  deformación de cambio,  $\Delta\epsilon_e$  deformación elástica y  $\Delta\epsilon_{as}$  deformación aparente.

Con estos parámetros se caracteriza la zona de cambio de dominios y el comportamiento ferroelástico del material al ser sometido a un ensayo de compresión.

## 1.6. Creep o Termofluencia

El creep o termofluencia es un tipo de deformación que ocurre en un material debido a que está siendo sometido a una carga constante a una temperatura determinada y en un período de tiempo. Esta deformación ocurre aún siendo la carga aplicada menor al esfuerzo de fluencia del material. Este fenómeno ocurre debido al movimiento de dislocaciones y difusión de átomos en el material. Es de este modo que al aplicar un esfuerzo constante  $\sigma_0$  sobre el material ocurrirá una deformación  $\varepsilon(t)$  que dependerá del tiempo, esto generalmente ocurre a una temperatura mayor a 0,5 la temperatura de fusión del material. Obteniendo así una curva característica de la siguiente forma:

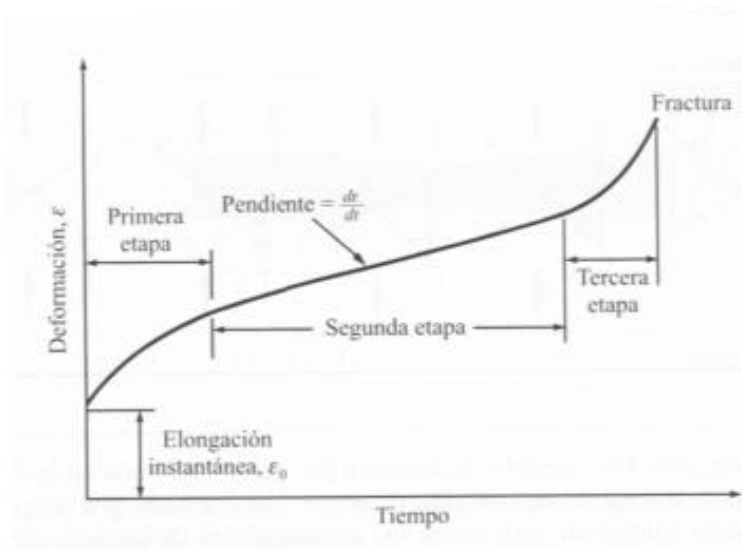


Figura 1.7: *Curva característica de Creep*[R.(2017)]

En la figura 1.7 se puede notar 3 zonas distintas en la curva (notar que el ensayo parte desde una deformación distinta a 0, la cual corresponde a la deformación elástica producida por  $\sigma_0$ , que se mantiene constante durante todo el ensayo).

La primera zona se muestra el Creep primario, en donde la velocidad de deformación es alta, pero va disminuyendo a medida que avanza el tiempo, esto se debe a un endurecimiento por deformación, aumentando la densidad de dislocaciones en el material.

En la segunda etapa, el creep se mantiene estacionario, la tasa de deformación alcanza un mínimo y se mantiene constante, esto se debe a que los efectos de deformación contrarrestan a los de recuperación, hay una suerte de equilibrio entre ambos.

Finalmente se tiene una tercera etapa donde la tasa de deformación aumenta exponencial-

mente hasta la fractura del material, ya que ocurre un fenómeno de unión de grietas o vacíos, disminuyendo el área efectiva. Estas etapas se suelen presentar en materiales de carácter metálico.

En el caso de las perovskitas lo que ocurre es un creep ferroelástico, en donde el material cerámico sufre creep al ser sometido a esfuerzos mayores a los esfuerzos críticos de cambio de fase, presentando este comportamiento incluso a temperatura ambiente (temperatura inferior al 0,5 de la temperatura de fusión del material). La diferencia que posee el creep ferroelástico es que llega a un límite de saturación, en donde, para una carga constante en el tiempo, la velocidad de deformación tiende a 0, como en la figura 1.8.

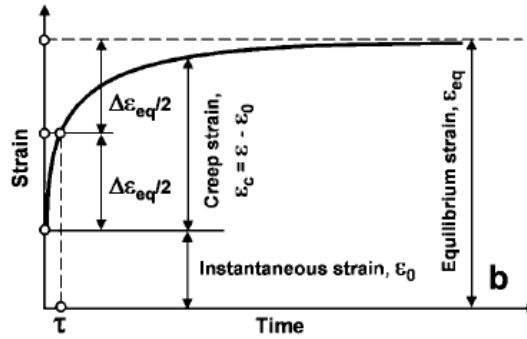


Figura 1.8: *Curva característica de Creep ferroelástico. [Michael J. Reece(2008)]*

Es por ello que han surgido varios estudios que buscan caracterizar el comportamiento del creep ferroelástico en materiales cerámicos con estructura de perovskita. Ya que el comportamiento del creep no es igual que en metales, se requiere de una caracterización de este comportamiento en particular. Se sabe que el creep ferroelástico depende fuertemente del esfuerzo aplicado y que solo ocurre una vez sobrepasado el esfuerzo crítico mínimo de cambio de fase, lo cual permite la aparición del creep, será mayor si el esfuerzo aplicado se encuentra cercano al esfuerzo crítico máximo, ya que a esfuerzos demasiado altos, la etapa de transición de fase habrá sido superada.

Para el caso de la descarga o recuperación en el ensayo, figura, el fenómeno es muy similar, se puede apreciar que nuevamente que se llega a un estado de equilibrio, pero esta vez se esta descargando, como se ve en la figura 1.9

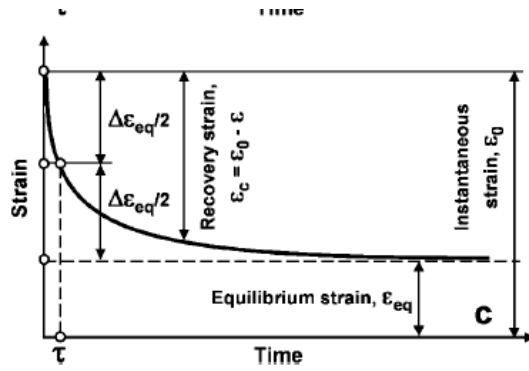


Figura 1.9: *Recuperación para cerámicos ferro-elásticos.*[Michael J. Reece(2008)]

Para el creep de alta temperatura (no ferroelástico), la deformación producida puede ser descrita por la siguiente fórmula [Jurgen Malzbender(2012)]:

$$\epsilon_c = at^b \tag{1.5}$$

Donde t es el tiempo de creep, a y b son parámetros de ajuste.

En el caso del creep ferroelástico, para describir la deformación es necesario ocupar series de Prony con relajación de tiempo, [Jurgen Malzbender(2012)], que consisten en una sumatoria de exponenciales que dependen del tiempo de mantención en el esfuerzo máximo, y se describe en la ecuación 1.6.

$$\epsilon_c = \sum c_i \exp(-t/\tau_i) \tag{1.6}$$

Donde los parámetros de ajuste son  $i$ ,  $c_i$ ,  $\tau_i$ , generalmente se ocupan  $i$  iguales a 2 o 3. Estos parámetros son los que se deben encontrar para poder ajustar los datos experimentales y verificar su comportamiento de termofluencia ferroelástica.

# Capítulo 2

## Metodología

En el siguiente estudio se realizarán ensayos de compresión sobre probetas rectangulares de  $\text{LaCoO}_3$  y ensayos de indentación sobre discos de  $\text{LaCoO}_3$ , con los cuales se medirá la deformación en el tiempo a una carga constante sobre el material. Para que de esta forma se pueda analizar el comportamiento ferroelástico del material y su creep ferroelástico a temperatura ambiente.

A continuación se presenta un breve diagrama de flujo de la metodología a seguir 2.1, mostrando las etapas más relevantes del proceso.

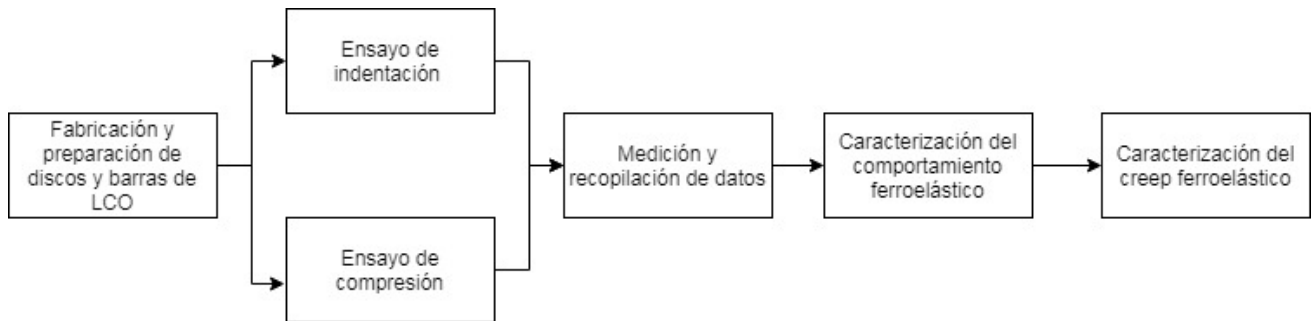


Figura 2.1: *Diagrama de flujo del desarrollo de la metodología.*

### 2.1. Fabricación y preparación de discos y barras de LCO

Se comenzó con la preparación de los nano-polvos de  $\text{LaCoO}_3$ , ocupando el método Sol-Gel, usando el mismo porcentaje de  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , disolviéndolos en agua des-ionizada con un agitador magnético. La cantidad de ácido cítrico fue calculada en base a al principio básico de propelente químico y etilenglicol (proporción de medio mol de ácido cítrico y 2 de etilenglicol), que fueron añadidos junto a la solución de nitrato, la cual posteriormente fue calentada a  $80^\circ\text{C}$  para formar el gel. Luego este mismo gel se calentó a  $200^\circ\text{C}$  por 12 horas. Las cenizas resultantes, fueron molidas y calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  por 2 horas.[]



El tamaño de partícula, la morfología y la estructura de los nano-polvos calcinados se obtuvieron a través de la difracción de rayos-X XRD (Bruker D8) y el microscopio electrónico de transmisión TEM (Tecnai F20 FEG y FEI TITAN G2 80-300). El refinamiento Rietveld de los patrones de XRD se realizó con el software TOPAS 4.2.

Para prepara las probetas, se colocaron los nano-polvos calcinados de  $\text{LaCoO}_3$  en matrices de acero, para luego ser comprimidos uniaxialmente a 90 [MPa] en la máquina de ensayos mecánicos (ZWICK/ROELL, ver figura 2.2), obteniendo así los primeros discos (diámetro=12 [mm], altura=3[mm]) y probetas rectangulares (12mm x 6mm x 3mm), los cuales, posteriormente, fueron sometidos a un proceso de sinterización a 1400°C por 10 horas.

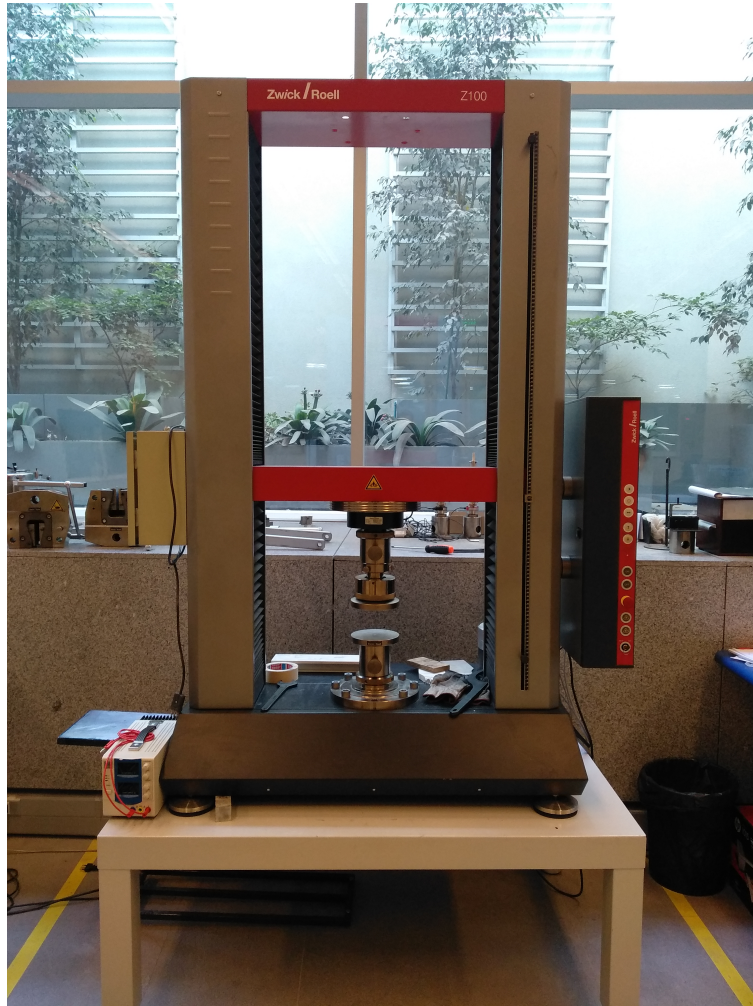


Figura 2.2: Máquina de ensayos mecánicos ZWICK/ROELL

Los discos y barras ya sinterizados, se pulieron hasta obtener una superficie especular sobre sus caras, y con el cuidado de dejar sus caras lo más paralelas posibles. Para este proceso se comenzó con un lijado a mano, partiendo con lijas al agua de grano 1000 hasta grano 3000. Posterior al lijado se ocupó una sierra de diamante modificada de forma tal de seguir puliendo las probetas, y asegurar el paralelismo de las caras. Para ello se diseñó un soporte de discos que no dañara el material y que pudiese asegurar un buen acabado.

Finalmente se sometieron las probetas a un proceso de recocido a 1200°C por 1 hora 2.3, con una velocidad de calentamiento de 60°C/h y de enfriamiento de 30°C/h, con el fin de liberar las tensiones superficiales provocadas al pulir.



Figura 2.3: *Horno Nabertherm ocupado para realizar los tratamientos térmicos de sinterizado y recocido*

Una vez finalizado el recocido, se procede a caracterizar el material, es decir, se debe medir su densidad, el porcentaje de porosidad y el tamaño de grano.

Para calcular la densidad real se midió la masa y volumen de cada disco y probeta, obteniendo así la densidad real como el cociente de ambas:

$$\rho_R = \frac{m}{V} \quad (2.1)$$

La porosidad, se obtuvo a partir de la densidad real calculada anteriormente, y la densidad teórica del  $\text{LaCoO}_3$  que es de 7,286 [g/cm<sup>3</sup>] según la siguiente fórmula.

$$P_R = 1 - \frac{\rho_R}{\rho_T} \quad (2.2)$$

El tamaño de grano promedio y la distribución del tamaño de grano se obtuvieron de la medición de diámetros de más de 2000 granos, cuyas imágenes se capturaron con el Microscopio Electrónico de Barrido MEB (SEM: Scanning Electron Microscope). Para luego ser procesadas por un programa de matlab desarrollado especialmente para medir los granos 2.4.

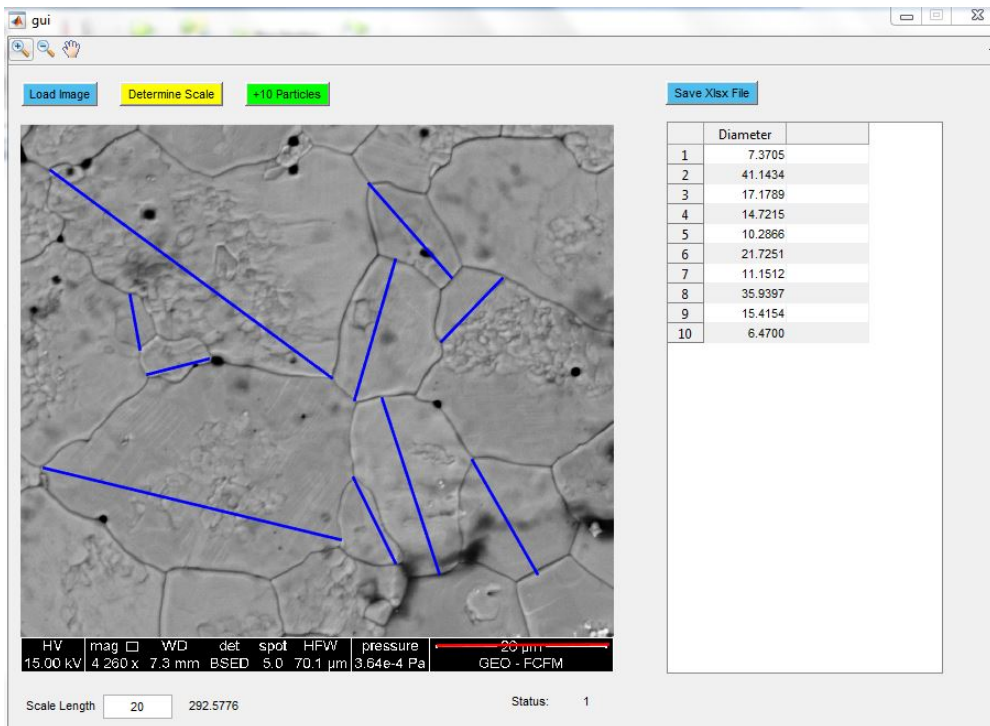


Figura 2.4: Programa en matlab para medir y registrar el tamaño de grano

## 2.2. Ensayo de indentación sobre discos, a temperatura ambiente

El ensayo de indentación se llevó a cabo en la máquina de ensayos mecánicos ZWICK/-ROELL z100, en la cual se montó el indentador (diámetro de barra 10 [mm], diámetro de punta plana de 2[mm]) y el soporte de probetas(diámetro 10[mm]), de forma tal que quedasen concéntricos al eje de carga, tanto el indentador como el soporte fueron hechos en alumina, ver figura 2.5. Para este ensayo se ocuparon los discos previamente manufacturados de  $\text{LaCoO}_3$ , de diámetro 10 [mm] y grosor de  $2.6 \pm 0.1$  [mm](dimensiones resultantes, posteriores al sinterizado y recocido). Se indentó papel calco previamente para asegurar el paralelismo de las superficies, y calibrar la posición de los elementos. Las mediciones de carga y profundidad de penetración fueron medidas por una celda de carga de 1[kN] (Xforce P), y por un extensómetro acoplable (DMS ProLine 2,  $0,005\mu\text{m}$  de resolución) a las barras de alumina. El montaje experimental se puede apreciar en la figura 2.6.



Figura 2.5: *Indentador circular plano(izquierda) y barra (derecha), ambos en alumina*

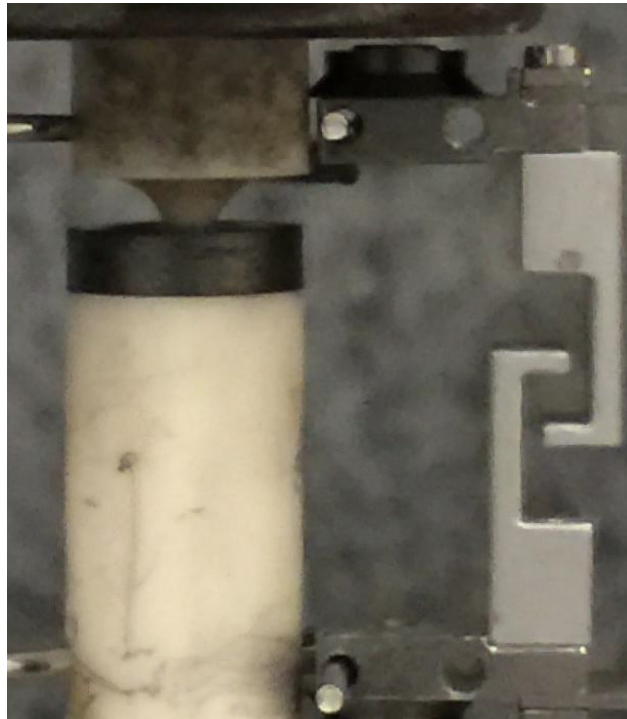


Figura 2.6: *Montaje experimental para la indentación de discos de LCO.[A.Akbari(2018)]*

Los parámetros de cargas y tiempos ocupados para los ensayos de indentación fueron:

- Velocidad de carga y descarga de 120 [N/min], igual para todos los ensayos

- Carga máxima, en este caso se ocuparán 3 cargas máximas distintas: 200[N], 300[N] y los 400[N].
- Tiempo de permanencia en carga máxima de 1 y 5 [min] para ensayos de caracterización de ferroelasticidad. Y de 3 horas para ensayos de caracterización de creep ferroelástico.
- Carga mínima igual para todos los ensayos, será de 5[N].

## 2.3. Ensayo de compresión de barras, a temperatura ambiente

Para el ensayo de compresión, las probetas rectangulares se colocaron entre dos barras de alumina de diámetro 10 [mm]. Para las mediciones se ocupó una celda de carga de 5[kN] (Xforce HP), y además se utilizó la técnica de correlación de imágenes digitales (DIC: Digital Image Correlation technique), que se ocupa con el programa Digital Correlation System Q-450 de Dantec Dynamics. Con esta técnica óptica se pueden medir los desplazamientos de las barras, sin la necesidad de estar en contacto con el montaje o el objeto a medir en sí, ya que para medir, solo requiere que la superficie de las probetas hayan sido previamente pintadas con un patrón moteado (primero con pintura blanca mate para evitar las reflexiones de luz, y luego con pequeñas manchas negras, que crean un patrón único, ver figura 2.8. Previo al ensayo se monta un sistema de cámaras (ver figura 2.7 que captarán las imágenes de las barras al ser deformadas, y se calibrará de forma tal que el programa pueda colacionar las distancias que grabará. Lo que hace el sistema una vez grabada la secuencia de imágenes, es dividir el campo visual en una serie de áreas únicas (todas distintas entre si), a las cuales se les llama facetas (facets), que contiene una cantidad de pixeles determinada. De esta forma, el programa va identificando los cambios de las facetas a medida que se va aplicando la carga, obteniendo así una medida continua de la deformación de la superficie a través del tiempo. Cabe mencionar que el tamaño de faceta que se ocupó fue de 25 pixeles, y la distancia entre centros también fué de 25 pixeles, con una resolución experimental de 54 pixeles por milímetro, ver figura 2.8.



Figura 2.7: Sistema de cámaras, para la obtención de imágenes y su posterior correlación digital, (sistema DIC)

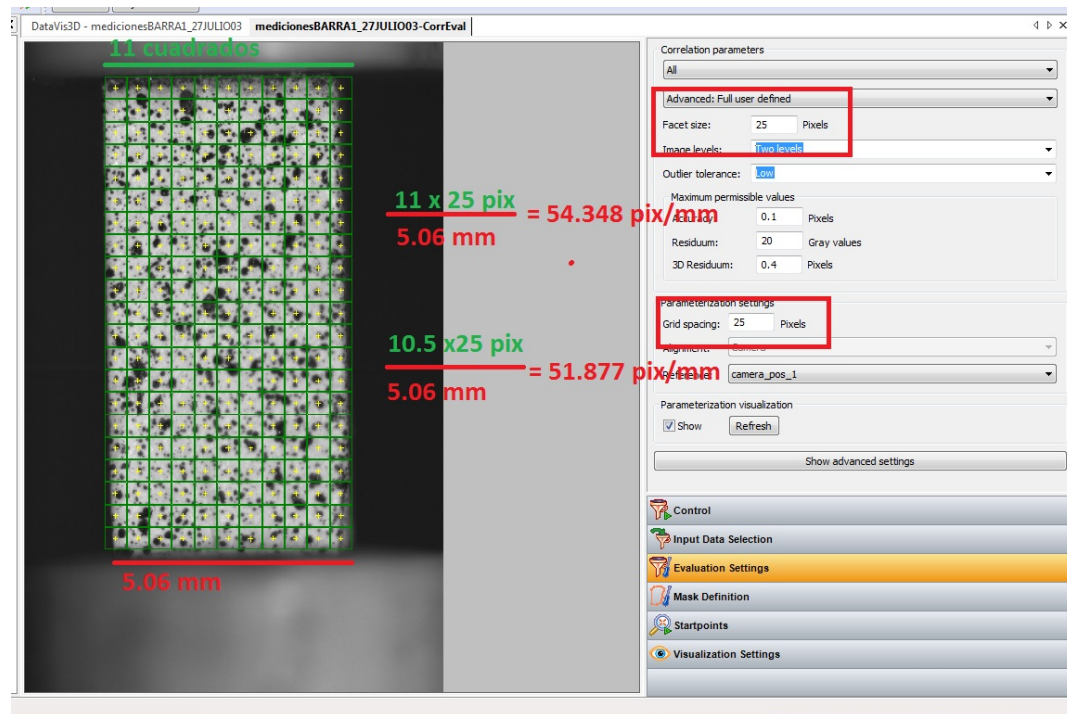


Figura 2.8: División de las imágenes en facetas

Una vez montado el sistema de cámaras, y el extensómetro, se procede a iluminar la muestra, para luego comenzar el ensayo de compresión y la medición de datos, en la figura 2.9 se ve el montaje experimental en acción. Para estos ensayos se tuvo que tener especial cuidado de no desconectar los cables de las cámaras, puesto que eran muy sensibles al movimiento. Y

además se tomaron las precauciones necesarias para que la muestra se mantuviese iluminada durante todo el ensayo, ya que una sombra pude generar ruido dentro de los datos obtenidos.



Figura 2.9: *División de las imágenes en facetas*

Los parámetros de cargas y tiempos ocupados fueron:

- Velocidad de carga y descarga de 120 [N/min].
- Carga máxima de 1752[N] (150[MPa]).
- Tiempo de permanencia en carga máxima de 3 horas.
- Carga mínima de 5[N].

## 2.4. Caracterización del comportamiento ferroelástico mediante compresión e impresión

Con los datos obtenidos del ensayo de impresión a 200 [N] con tiempo de espera en carga máxima de 5 [min], se procedió a obtener primero su curva de Fuerza versus Desplazamiento, de la cual se pudo obtener la resistencia al contacto (S) y así poder determinar si es factible apreciar el comportamiento ferroelástico en un ensayo de indentación. Luego de eso se saca la derivada de S (segunda derivada de la fuerza con respecto al desplazamiento), y se gráfica

en función de la carga, para así encontrar el esfuerzo crítico de cambio de fase (esfuerzo coercitivo), que corresponde al mínimo de la curva  $dS$ .

Para los datos obtenidos por compresión, en primera instancia se debe comparar los datos obtenidos por el Extensómetro con los datos obtenidos por el sistema de cámaras DIC, y de esta forma calibrar las mediciones del extensómetro, encontrando una correlación entre sus datos, ya que las deformaciones registradas por el extensómetro son mayores a las registradas por las cámaras. Una vez realizada esta calibración, se procede a caracterizar el comportamiento ferroelástico de la curva, calculando los parámetros sugeridos por en el capítulo anterior, en la figura 1.6. Obteniendo el esfuerzo coercitivo, en donde ocurre el cambio de fase del material.

Continuando con la caracterización de la ferroelasticidad en ensayos de indentación, se calculará la resistencia al contacto ( $S$ ), para un ensayo cíclico, con 3 cargas crecientes, y consecutivas (partiendo en 200[N] y terminando en 400[N]). De forma de poder analizar el comportamiento en la curva de carga de los tres ciclos.

También se medirá un ensayo cíclico con carga constante de 300 [N], 3 ciclos y permanencia en carga máxima de 1 hora por ciclo. Calculando, al igual que en los otros ensayos, el comportamiento de la resistencia al contacto ( $S$ ).

## 2.5. Caracterización del creep ferroelástico mediante indentación.

Primeramente se ocupará el último ensayo de la sección anterior, pero esta vez, el gráfico de deformación en función del tiempo, para analizar el comportamiento del creep en un ensayo cíclico.

Además de los ensayos realizados por 3 horas a distintas cargas máximas, se procederá a realizar un ajuste de datos con la Serie de Prony mencionada en el capítulo anterior (ecuación 3.4), considerando tres términos exponenciales, de modo que se deben obtener 3 constantes  $C$  y 3 constantes  $\tau$ .



# Capítulo 3

## Resultados y Análisis

En la figura 3.1, se puede observar la comparación de los patrones de XRD (difracción de rayos X) de los polvos y discos de LCO, los que muestran un patrón correspondiente a la única fase de LCO con geometría romboédrica. Los parámetros estructurales obtenidos por XRD y TEM, están resumidos en la Tabla 3.1

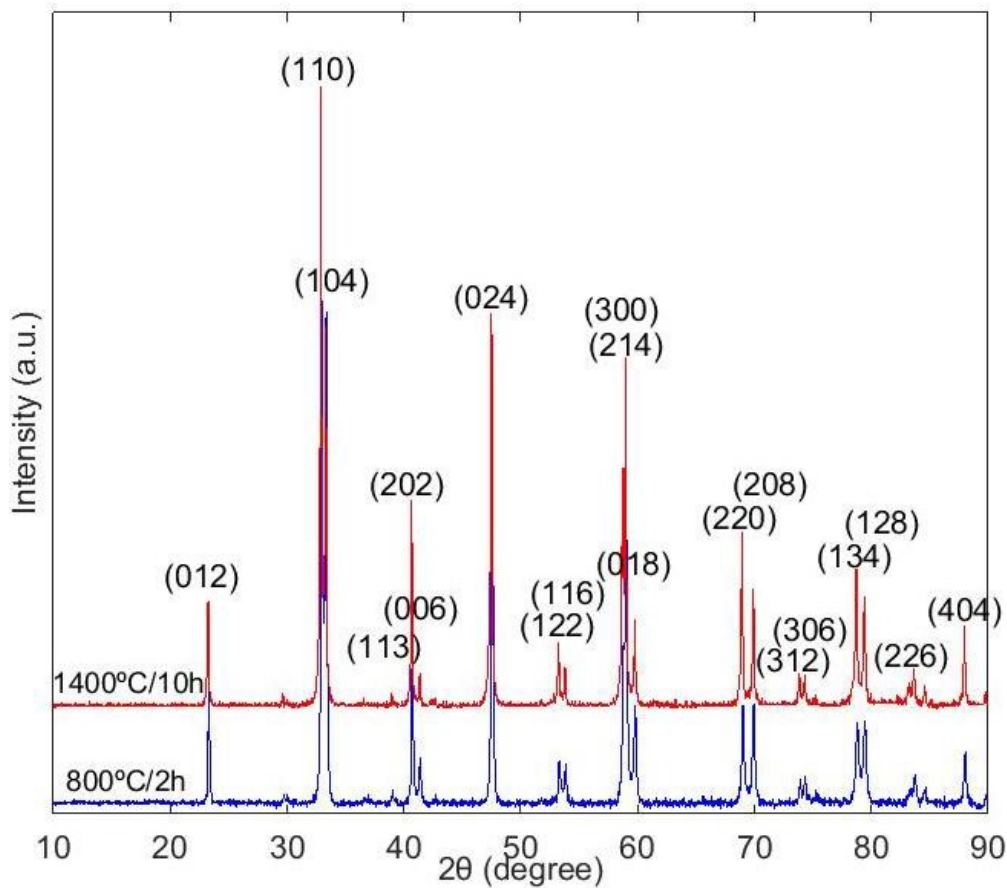


Figura 3.1: Patrones XRD de los nano-polvos calcinados a 800°C/2h y de los discos sinterizados a 1400°C/10h

Space group	800°C/2h	1400 °C/10h
a (Å)	5,396	5,3888
Alpha (°)	60,75	60,78
Crystal size(nm)	101	2021
La: Beq	-1,78	-0,66
Co: Beq	-2,1	-0,69
O: x/a, y/b, Beq	0,19 / 0,3 / 9,5	0,18 / 0,31 / 9,34
R (Bragg)	0,85	0,68
$R_{exp}$ (%)	1,14	0,97
$R_{wp}$ (%)	2,5	3,56
$R_p$ (%)	1,65	2,11
GOF	2,19	3,68

Tabla 3.1: *Parámetros de estructura y resultados de refinamiento de XRD de nano-polvos de LCO calcinados a 800°C/2h y de discos sinterizados a 1400°C/10h*

A continuación en la figura 3.2, se muestran las imágenes obtenidas por el HRTEM, de los nano-polvos calcinados, con un tamaño promedio de partícula de 80[nm]. En la parte b de la figura, se aprecia claramente el grado de cristalización en el patrón reticulado de la superficie.

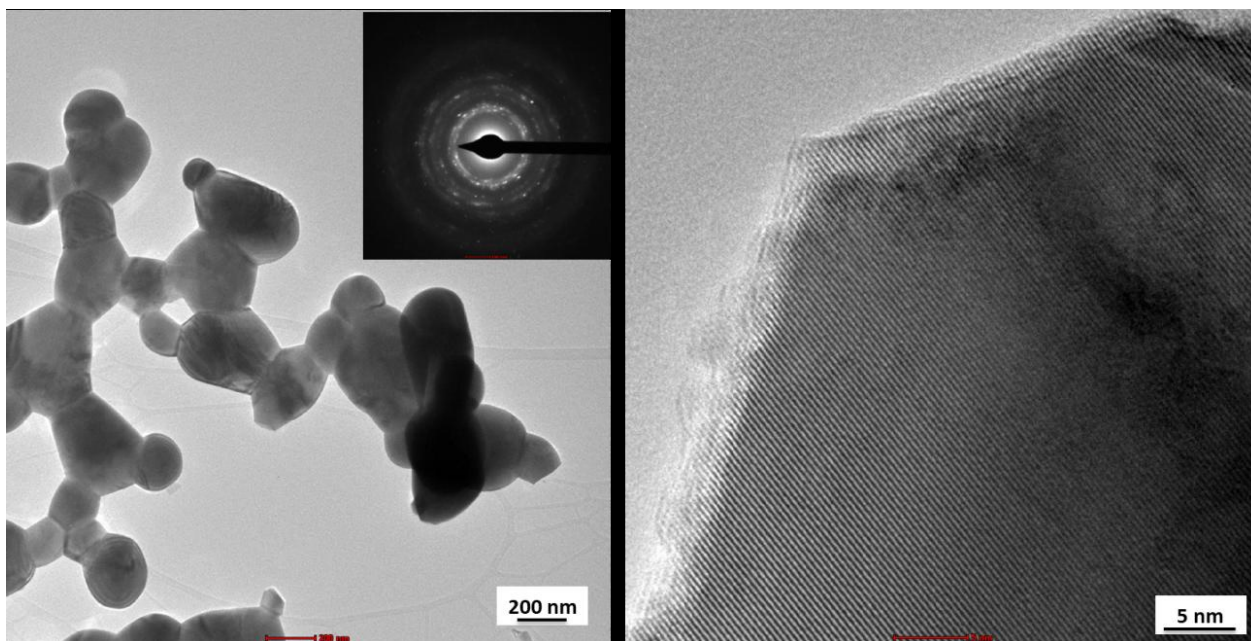


Figura 3.2: *HRTEM micrografías de nano-polvos de LCO calcinados a 800°C/2h.*

De las 33 micrografías obtenidas por el SEM (muestras de las micrografías obtenidas 3.3,3.4,3.5,3.6,3.7), se midieron aproximadamente 2000 granos, resultando así un tamaño de grano promedio de 16 [ $\mu\text{m}$ ] aproximadamente, y una distribución del tamaño de grano que se puede ver en el histograma de la figura 3.8, la cual se ajustó con una distribución log-normal,

con más de la mitad de las mediciones entre los 10 y 20 [ $\mu\text{m}$ ]. De las micrografías de las figuras 3.4 y 3.7, se pueden apreciar los dominios ferro elásticos del material, como pequeños patrones estriados.

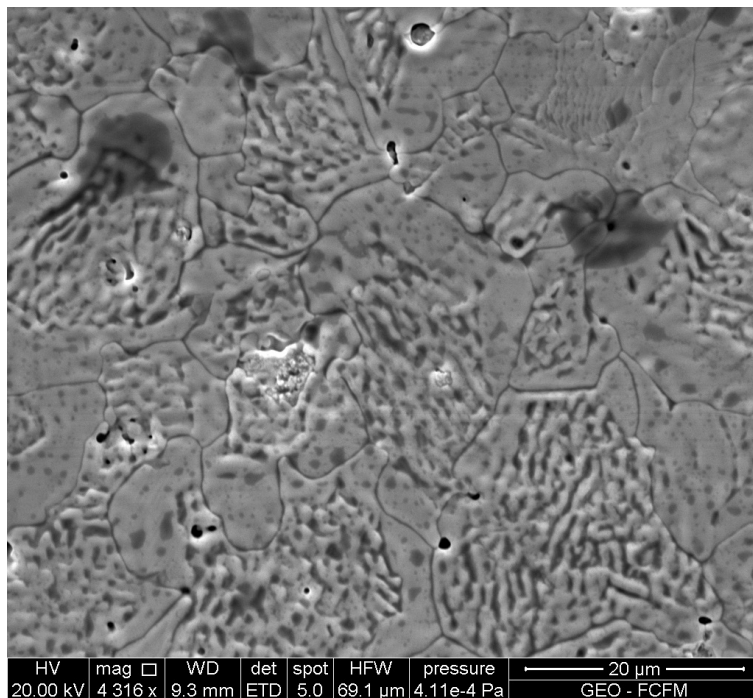


Figura 3.3: *Micrografía 1 de disco de LCO*

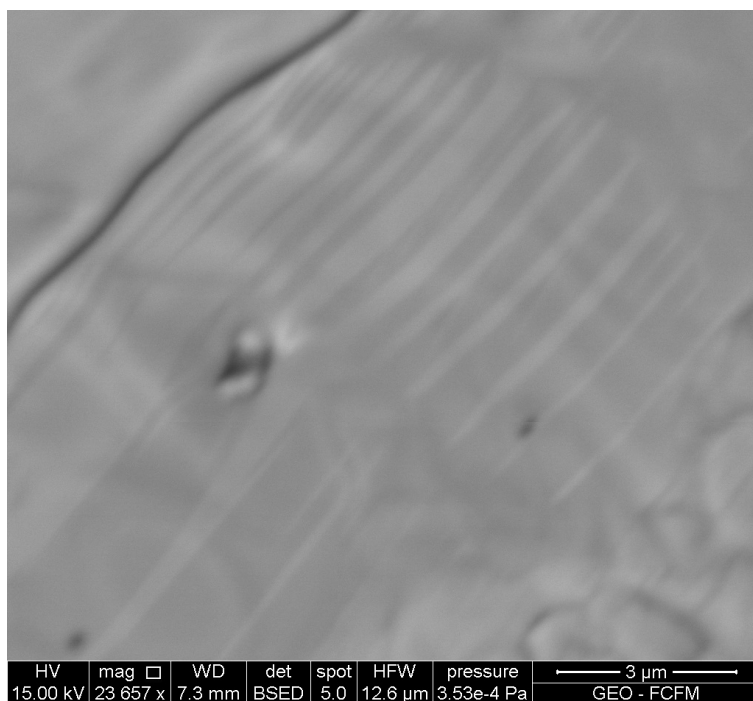


Figura 3.4: *Micrografía 2 de disco de LCO*

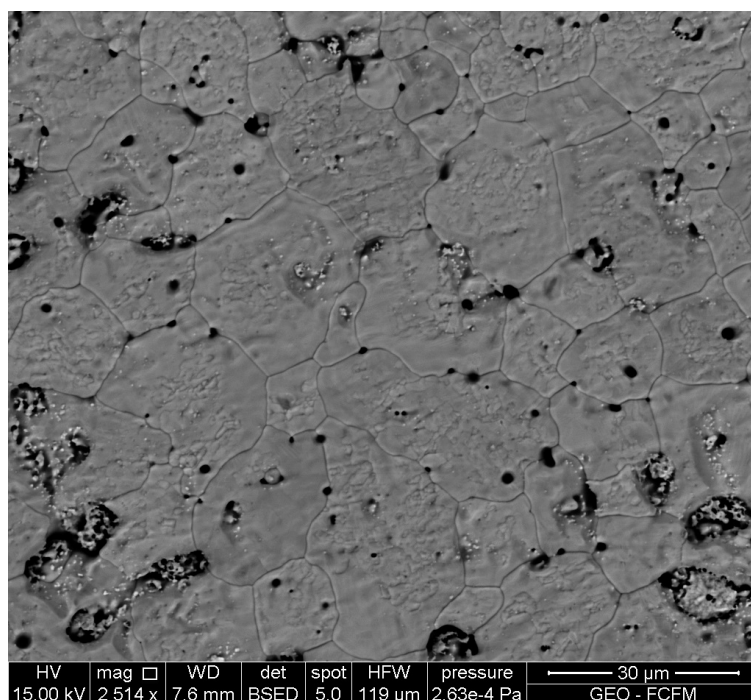


Figura 3.5: *Micrografía 3 de disco de LCO*

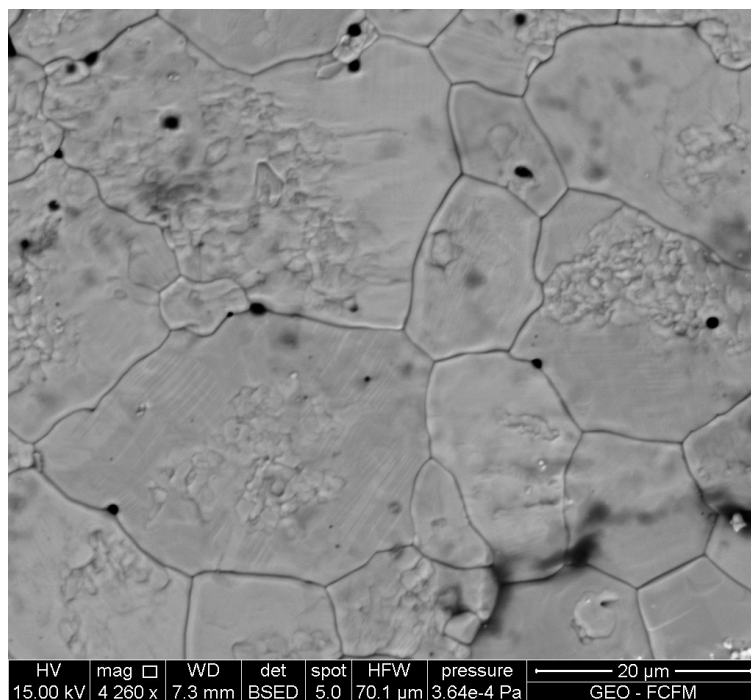


Figura 3.6: *Micrografía 4 de disco de LCO*

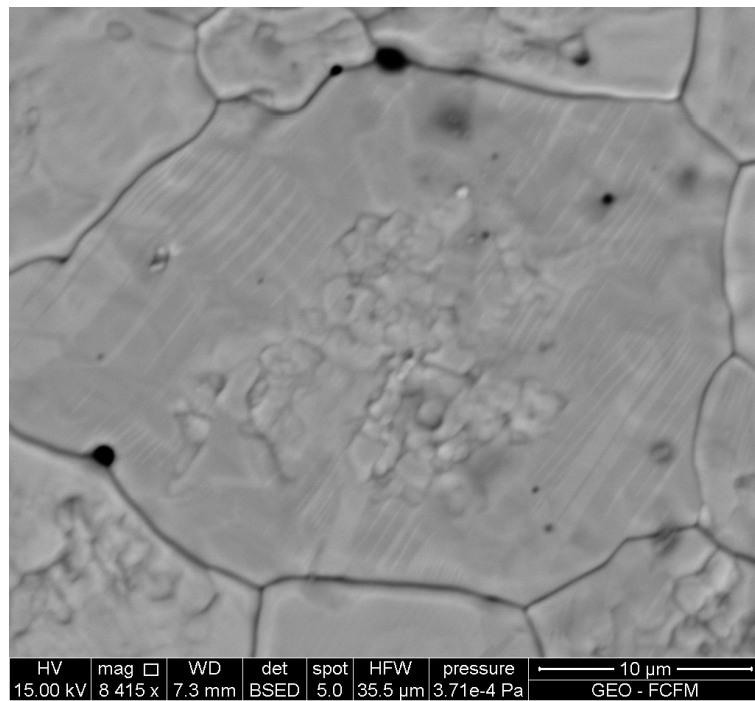


Figura 3.7: *Micrografía 5 de disco de LCO*

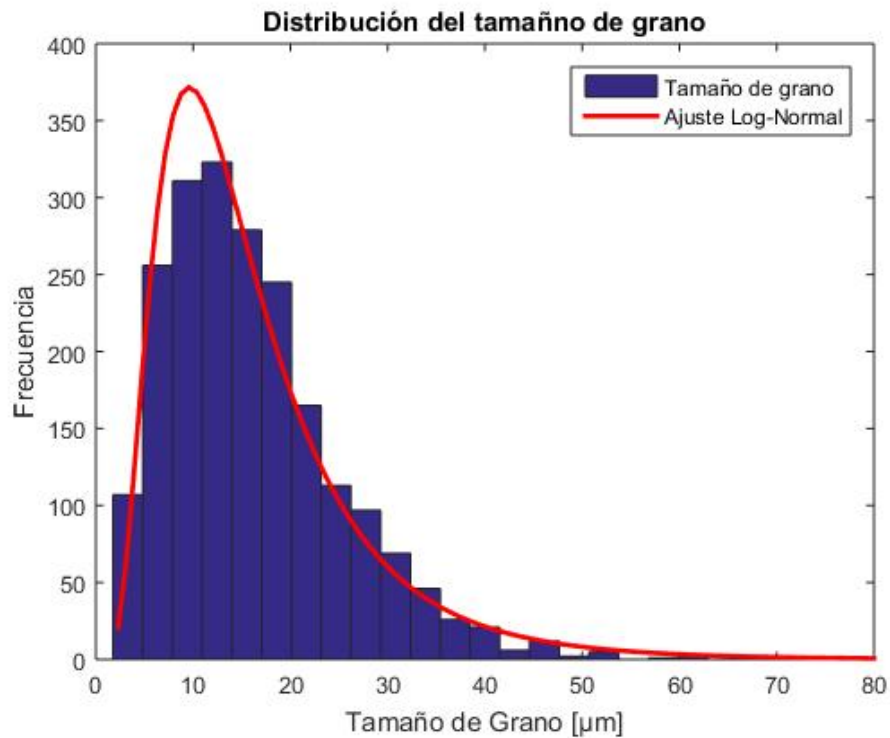


Figura 3.8: *Distribución del tamaño de grano de discos de LCO recocidos a 1200°C/1h*

De las mediciones de peso y volúmenes de los discos, se calculó la densidad real del material y su porosidad asociada, tanto para los discos como para las barras, ver Tabla 3.2. Ocupando

una densidad teórica de LCO de  $7,287 [g/cm^3]$  [], se obtuvo una densidad promedio de  $6,4 [g/cm^3]$  para los discos y de  $5,9 [g/cm^3]$  para las barras. En cuanto a la porosidad las barras presentaron una porosidad promedio de  $19\%$  y los discos del  $12\%$ , de esta forma la densidad de los discos es mayor que la de las barras y la porosidad de las barras es mayor que la de los discos, esto se puede deber principalmente a la metodología ocupada para fabricarlos, ya que la distribución de la presión ejercida para comprimir los polvos, es más uniforme en los discos que en las barras, y la altura de los discos es mucho menor a la de las barras, quedando así los discos más compactados que las barras.

Probeta	Peso [g]	Volumen [cm <sup>3</sup> ]	Densidad Real [g/cm <sup>3</sup> ]	Porosidad [%]
Disco 1	1,311	0,204	6,411	12,013
Disco 2	1,269	0,200	6,350	12,858
Disco 3	1,309	0,205	6,386	12,363
Disco 4	1,329	0,208	6,385	12,379
Disco 5	1,336	0,208	6,425	11,831
Disco 6	1,258	0,196	6,421	11,878
Disco 7	1,265	0,197	6,434	11,707
Barra 1	0,716	0,121	5,929	18,637
Barra 2	0,968	0,164	5,887	19,212
Barra 3	0,919	0,157	5,844	19,803

Tabla 3.2: Densidad y Porosidad de barras y discos de LCO

Para poder estudiar la ferroelasticidad, primeramente se realizó un ensayo de indentación (o impresión), sobre un disco, con carga máxima de  $200 [N]$  y tiempo de espera en carga máxima de  $5 [min]$ , obteniendo así su curva de carga versus deformación, ver figura 3.10. La curva de carga va incrementando progresivamente con el desplazamiento, como una típica curva de esfuerzo-deformación, sin embargo al rededor de los  $105 [N]$ , se aprecia una deflexión en la curva, luego de la cual la curva sigue aumentando, hasta llegar a la carga máxima. Es en esa deflexión es donde ocurre el cambio de estructura cristalina. En carga máxima la deformación continúa incrementando, aun así cuando la carga se mantiene constante, además se puede apreciar una deformación remanente luego de la curva de descarga. Es por eso que en la figura 3.11, se calculó la resistencia de contacto (S), como la primera derivada de la fuerza respecto de la deformación (se calculó la pendiente de la curva de carga), la cual comienza a aumentar hasta llegar a un máximo, luego desciende para luego volver a aumentar hasta carga máxima, lo que nos indica que el comportamiento de la deformación es no lineal.(se realizo un suavizado de la curva para poder apreciar de mejor forma el comportamiento de la curva).

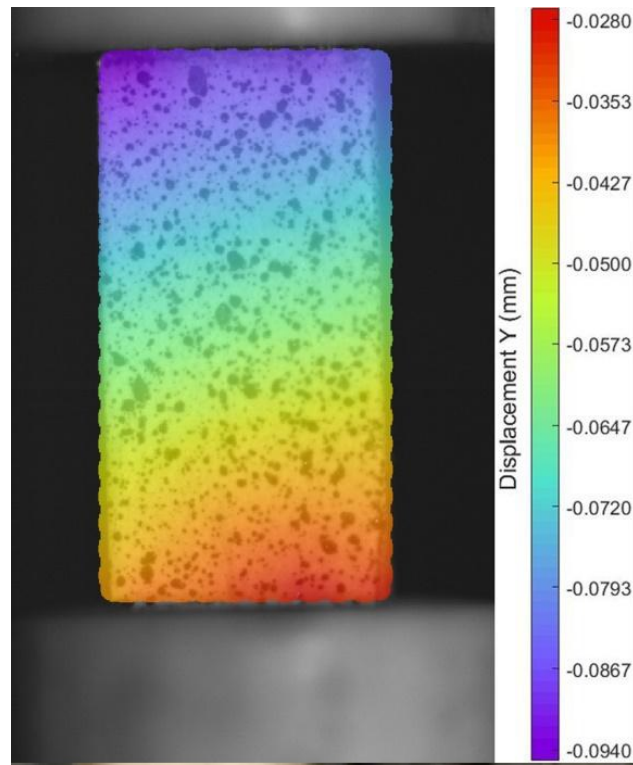


Figura 3.9: Mapa de colores del sistema DIC, que representa las deformaciones verticales en la barra

La figura 3.12, muestra la resistencia al contacto versus la carga ejercida en [Mpa], que para el caso del indentador es  $P = \frac{F}{\pi r^2}$ , con r el radio igual a 1 [mm] y F la fuerza ejercida en [N], obteniendo así la carga P en [MPa]. Y además se traslapó con la segunda derivada de la Fuerza con respecto a la deformación ( $dS/dh$ ), se puede apreciar que el punto de inflexión corresponde al mínimo de la curva  $dS/dh$  y es en donde podemos encontrar el esfuerzo coercitivo,  $\sigma_c = 33,4$  [MPa]. El promedio del esfuerzo coercitivo obtenido por este mismo método, de otros trece test es de  $36 \pm 13$  [MPa]. Esta gran desviación se puede deber al mal alineamiento del indentador con la muestra, a imperfecciones en la superficie del disco o del indentador, esto se puede notar en el mapa de colores en la figura 3.9.

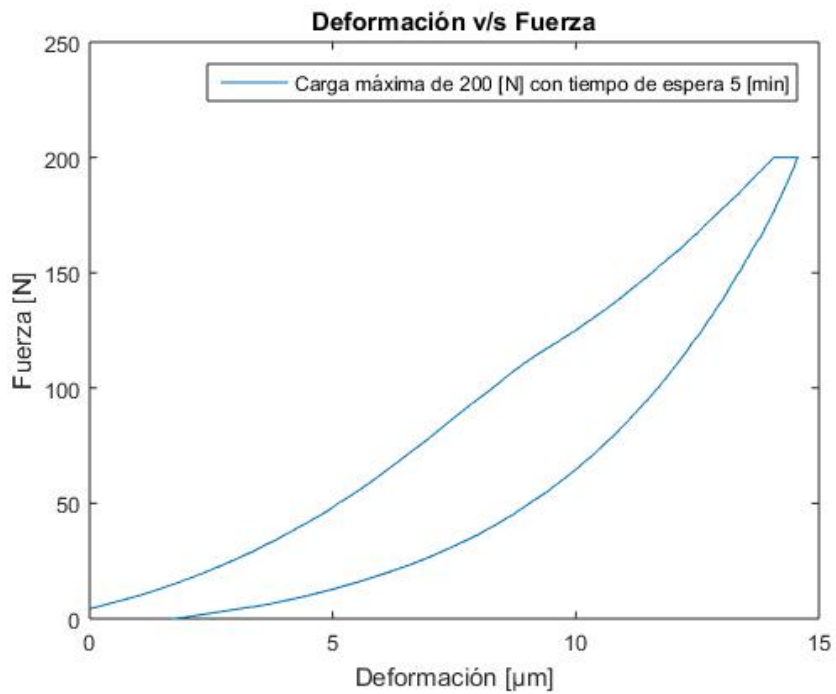


Figura 3.10: *Deformación v/s Fuerza, para carga máxima de 200 [N] con tiempo de espera 5 [min]*

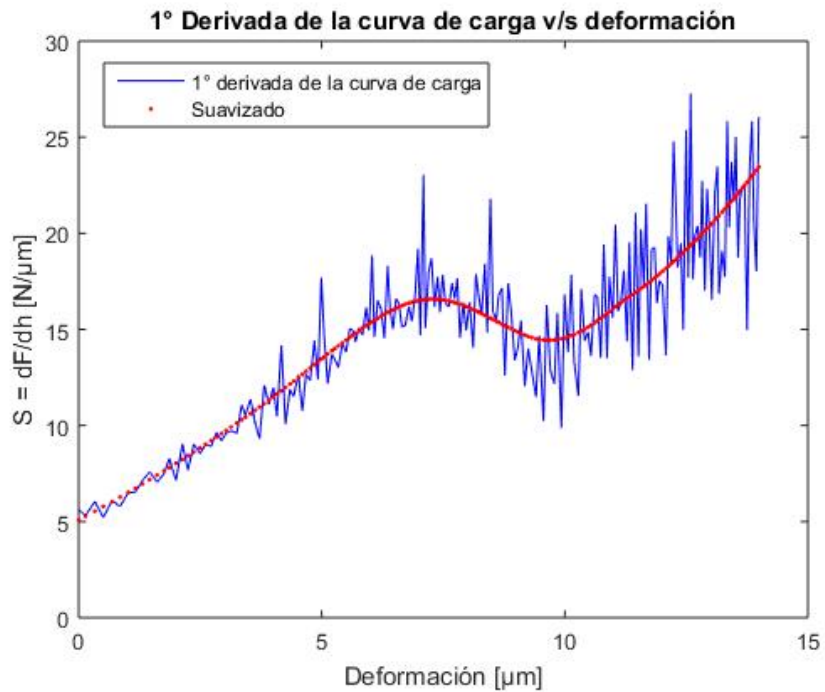


Figura 3.11: *Primera derivada de la fuerza respecto a la deformación v/s deformación*



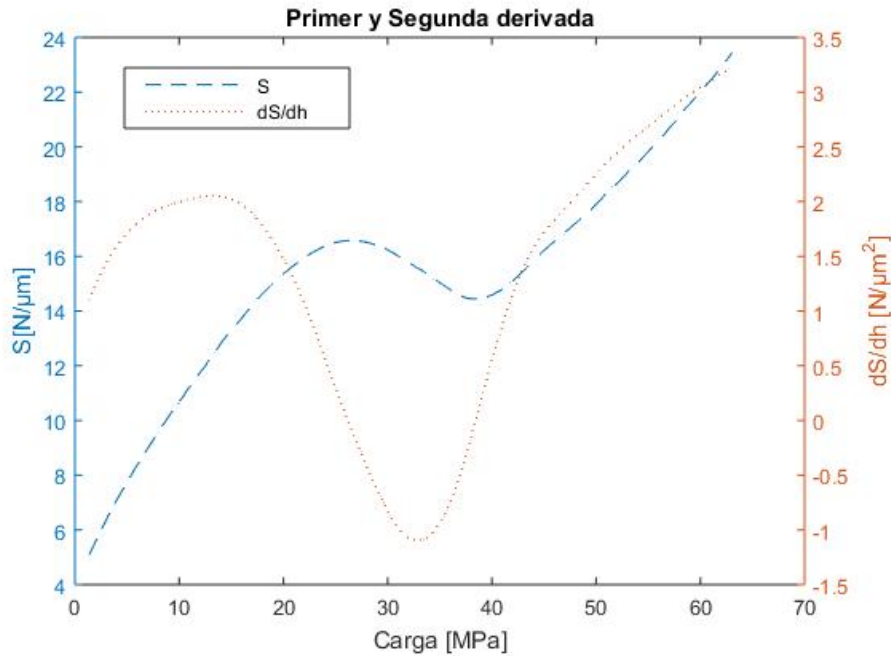


Figura 3.12: Segunda derivada de la fuerza respecto a la deformación *v/s* carga

A modo de comparación, se realizaron ensayos de compresión, para tener las curvas de esfuerzo deformación de una barra, como se ve en la figura 3.13, pero en este caso se realizó mediante dos métodos distintos de obtención de datos. El primero ocupando un extensómetro agarrado a las barras de alumina que comprimen la muestra, midiendo así su desplazamiento. Y el segundo ocupando un sistema de correlación de imágenes digitales (DIC), el cual a través de del reconocimiento de un patrón sobre la muestra, va registrando las deformaciones en está. Con el sistema DIC se obtuvieron las deformaciones verticales de la parte izquierda, derecha y central de la barra, las cuales presentan pequeñas diferencias, debido a que las barras de alumina no estaban perfectamente alineadas, lo cual se puede ver en la figura 2.6), en el mapa de colores, donde la deformación vertical no es perfectamente gradual de abajo hacia arriba.

Sin embargo, la diferencia es aún mayor con los datos obtenidos por el extensómetro. La curva del extensómetro presenta una pequeña cola al comienzo del gráfico (parte izquierda), la cual también está presente en otros trabajos( [Jurgen Malzbender(2012)], [T. Abe(2014)]), y generalmente se relaciona al acomodamiento en el contacto entre la muestra y las barras de compresión. Es por ello, que en la figura 3.14 se realiza una calibración de los datos obtenidos por el extensómetro, encontrado una relación lineal entre ambos datos.

Como el módulo de Young no se puede calcular de una curva de esfuerzo deformación que presente un comportamiento no lineal, Araki ([K. Takeda(2016)], [Jurgen Malzbender(2012)]) propone otra forma de análisis, dónde se define un modulo inicial  $E_1$ , un módulo de cambio  $E_s$  y un módulo de carga  $E_2$ , y de sus intersecciones se obtienen:  $\sigma_c$ , esfuerzo crítico al cual ocurre la inflexión en la curva de carga,  $\Delta\sigma_s$ , el rango de esfuerzo donde ocurre el cambio de estructura cristalina,  $\Delta\varepsilon_s$ , deformación en que ocurre el cambio de estructura cristalina,  $\Delta\varepsilon_e$ , deformación elástica y  $\Delta\varepsilon_{as}$ , que es la deformación aparente y es la suma de las dos anterior-

res. Con estos parámetros se puede caracterizar el comportamiento ferroelástico del material. En la figura 3.15, podemos ver los parámetros obtenidos para la curva de deformación en la parte central de la barra, obtenida con el sistema DIC, los cuales son comparables a los obtenidos por la literatura [ARAKI 2016], excepto por  $E_1$  que presenta un valor más bajo y  $\Delta\varepsilon_s$  que es más alto que los datos reportados. Esta diferencia se puede deber a la porosidad, la cual es un poco más elevada que la ocupada en la literatura.

El esfuerzo coercitivo obtenido por compresión (49 [MPa]) es mayor al obtenido por impresión (36 [MPa]) en la zona de cambio de estructura cristalina. Esto se puede deber a que en el ensayo de impresión hay una mayor concentración de esfuerzo que en la compresión, de modo que el esfuerzo necesario en la impresión es menor.

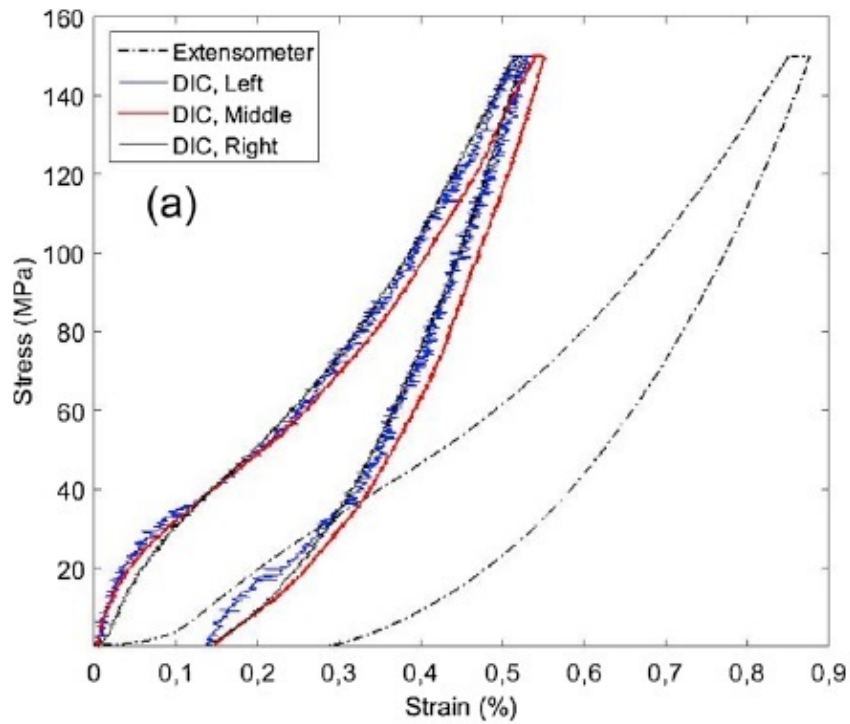


Figura 3.13: Comparación de curvas de esfuerzo deformación obtenidas por cámaras(DIC) y por extensómetro.[A.Akbari(2018)]

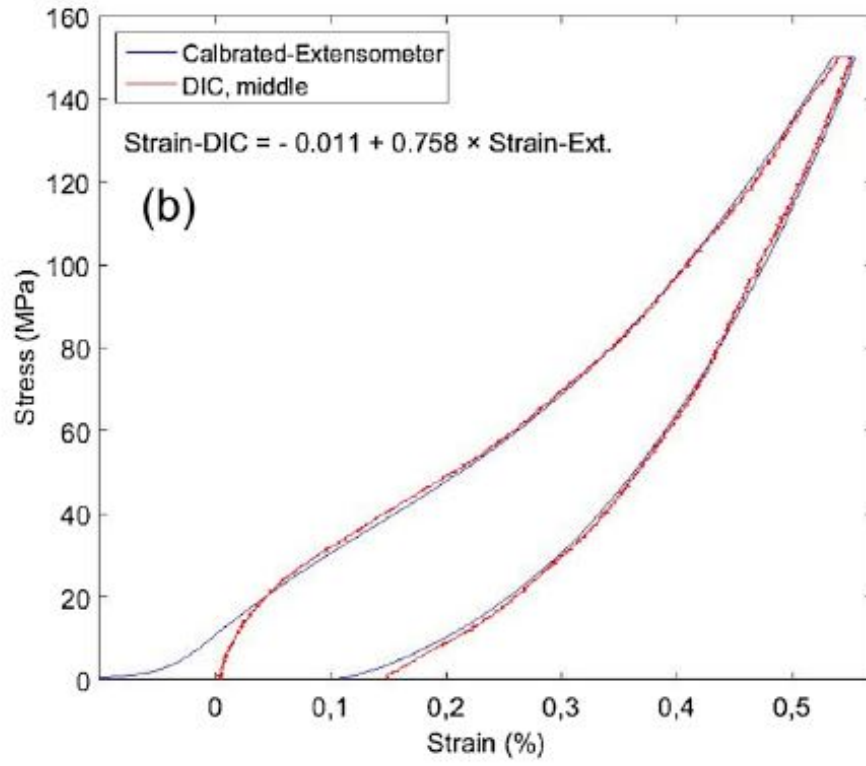


Figura 3.14: Calibración de curva de extensómetro con datos de cámaras[A.Akbari(2018)]

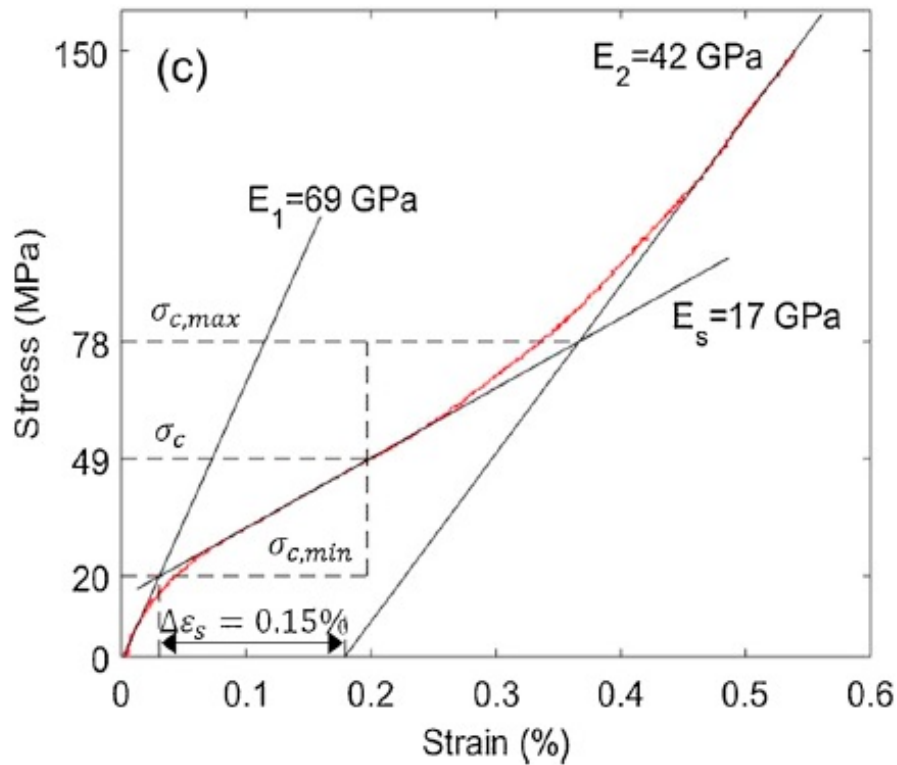


Figura 3.15: Esfuerzo versus deformación, para carga de parte central de la barra (datos DIC)[A.Akbari(2018)]

$E_1$	69 [GPa]
$E_s$	17 [GPa]
$E_2$	42 [GPa]
$\sigma_{c,max}$	78 [MPa]
$\sigma_{c,min}$	20 [MPa]
$\Delta \sigma_s$	58 [MPa]
$\sigma_c$	49 [MPa]
$\Delta \epsilon_s$	0,15 %
$\Delta \epsilon_e$	0,17 %
$\Delta \epsilon_{as}$	0,32 %

Tabla 3.3: Parámetros de evaluación de curva de carga para analizar ferro elasticidad

Como se puede ver en la figura 3.16, se repitió el ensayo de indentación para distintas cargas máximas de 200 [N], 300 [N] y 400[N], de forma consecutiva en la misma muestra y sin cambiarla de posición, teniendo 3 ciclos consecutivos a distintas cargas máximas. Para los 200[N] se mantuvo por 5 [min] y para 300 [N] y 400 [N] se mantuvo por 1 [min]. En la figura 3.17, se comparan sus resistencias al contacto (S) versus la carga nominal en donde las deflexiones de cada curva comienzan en la carga máxima anterior, lo que se puede interpretar como una activación de nuevos dominios (o recristalización) al ser comprimido por el

indentador a cargas mayores. Se ha reportado un comportamiento similar estructuras porosas de LSCF bajo ciclos de compresión que van aumentando la carga paso a paso.

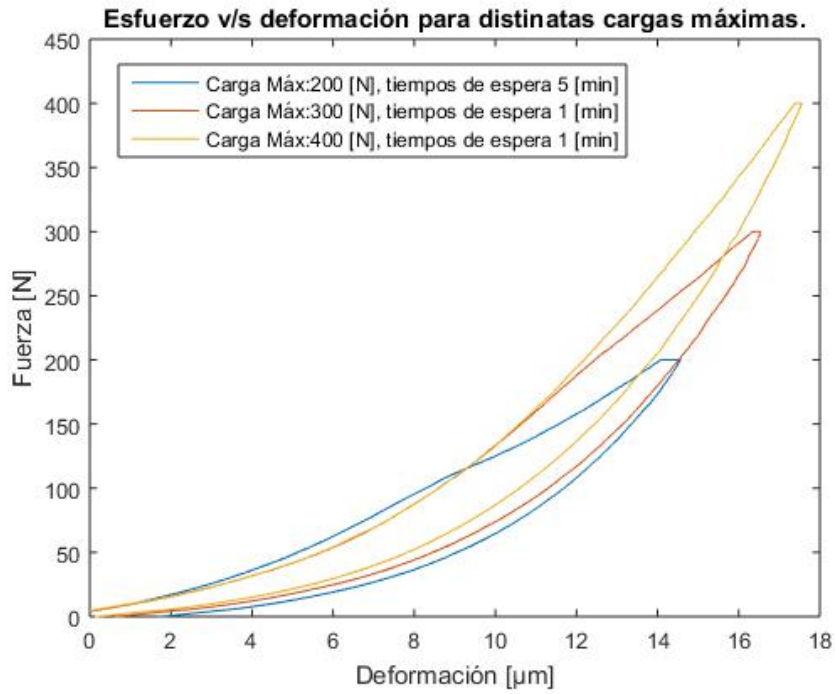


Figura 3.16: *Fuerza v/s Deformación para 3 cargas distintas.*

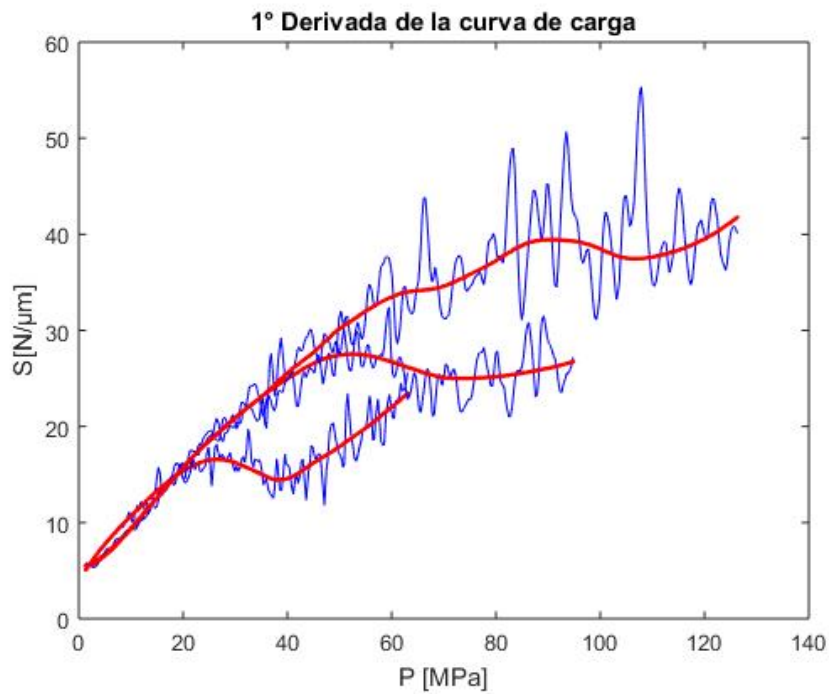


Figura 3.17: *Primera derivada de la Fuerza con respecto a la Deformación, para 3 cargas distintas.*

Otro aspecto a estudiar en estas pruebas de impresión, es la deformación a carga constante en el tiempo, que se conoce como creep ferroelástico([V Slyunyayev(2008)],[E.H. Kisi(2004)]). Para evaluar el comportamiento de creep ferroelástico mediante indentación se realizó una prueba cíclica, con carga máxima de 300 [N] y con tiempo de espera de 1 hora por ciclo, como se puede ver en la figura 3.18, donde notoriamente se aprecia el comportamiento del creep, pero no se ve afectado por los ciclos de carga y descarga, ya que no afecta la tendencia de la curva de creep. En la figura 3.19 vemos el gráfico de fuerza versus deformación, luego del primer ciclo se puede ver una gran deformación remanente, y disminución en magnitud de la deformación remanente en los dos ciclos siguientes. Luego en la figura 3.20 se calculó la primera derivada de las curvas de carga, en donde se puede encontrar la deflexión ferroelástica solo en la primera curva, esto se puede deber a que luego de pasar el punto de inflexión en el material, y al ser descargado, no ocurre el proceso inverso de recristalinización. Es por esto que las siguientes pruebas se realizaron sólo en un ciclo, con tiempo de espera en carga máxima de 3 horas, con cargas máximas de 200, 300 y 400 [N], para tener sus curvas de deformación en el tiempo, las cuales se pueden ver en la figura 3.21, se aprecia claramente que a mayor carga, mayor es la deformación por creep ferroelástico, y que cada curva llega a una deformación de saturación, dado a que dicha carga máxima ya no puede afectar a más dominios ferroelásticos.

Para caracterizar el comportamiento de creep ferroelástico, se ocupará una serie de Prony con una relajación de tiempo, como sugiere Araki, ver ecuación 3.4

Donde  $t$  es el tiempo de espera en carga máxima,  $c_1$  y  $\tau_1$  son constantes, para estos ensayos en específico se ocuparon 3 términos, de modo que para cada ensayo se obtuvieron tres  $c$  y tres  $\tau$ , constantes que están registradas en la tabla 3.4.  $\varepsilon_c$  es equivalente al rango de deformación, que puede ser evaluado con las velocidades de impresión como:

$$\varepsilon_c = \beta \frac{dh/dt}{a} \quad (3.1)$$

Donde  $\beta$  es una constante cercana a 1 para una gran variedad de materiales [A.Akbari(2018)].

Para poder comprender de mejor manera el comportamiento ferroelástico y el creep ferroelástico Sin embargo, se necesitan más datos experimentales para comprender el efecto de la fuerza aplicada ya sea por impresión o compresión.

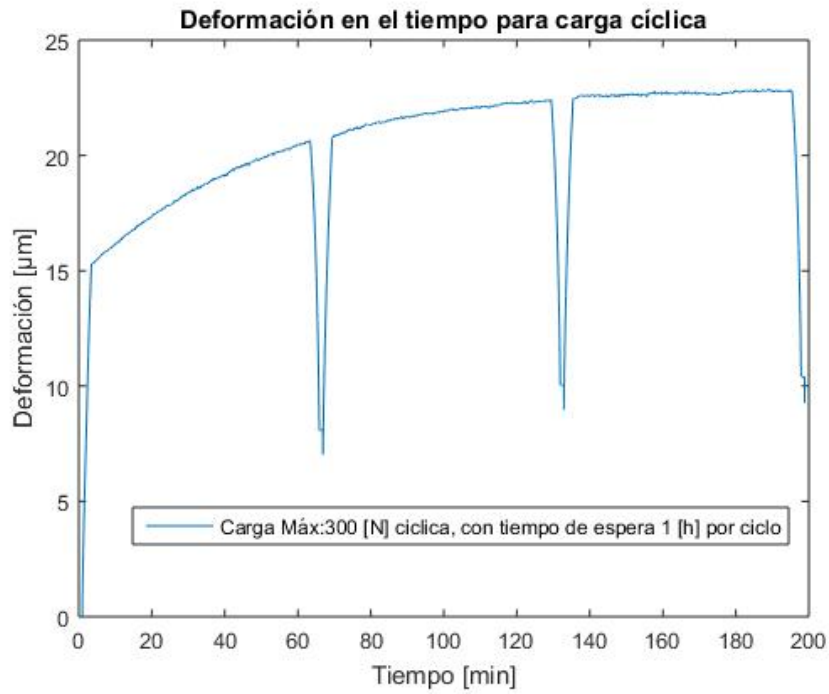


Figura 3.18: *Deformación en el tiempo para ensayo de carga máxima 300 [N], para 3 ciclos de 1 hora.*

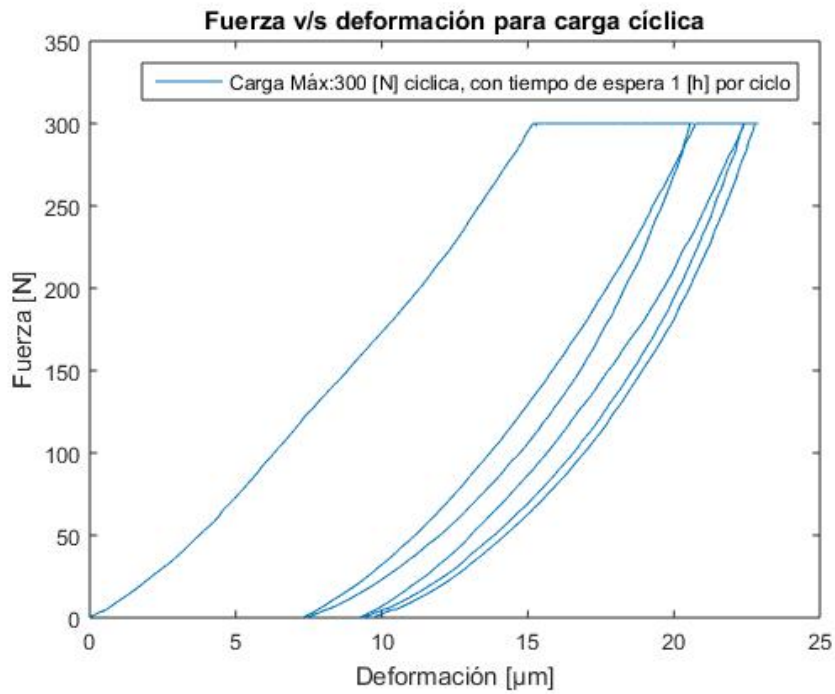


Figura 3.19: *Fuerza v/s deformación para ensayo de carga máxima 300 [N], para 3 ciclos de 1 hora.*

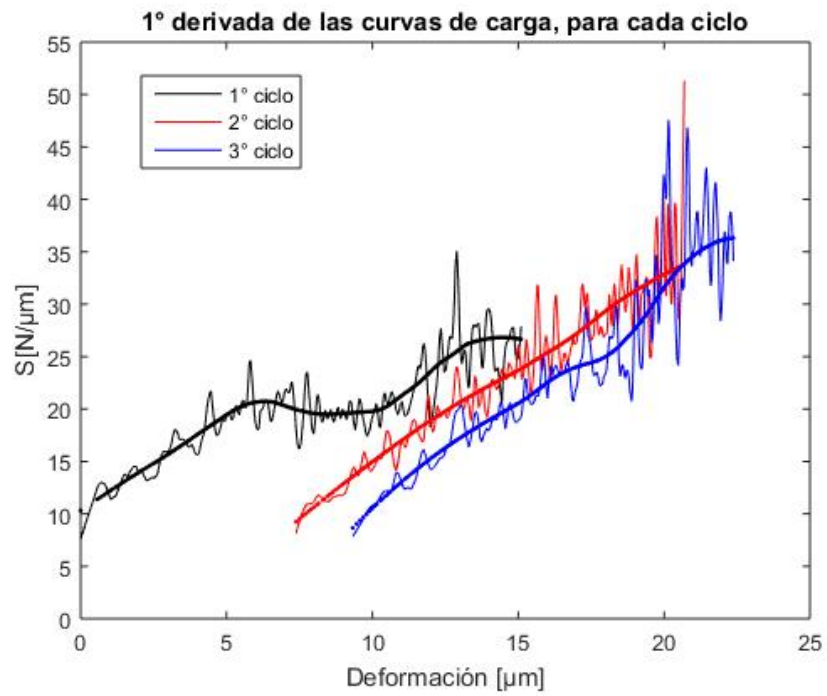


Figura 3.20: Primera derivada de la fuerza respecto a la deformación v/s deformación, para curvas de carga de ensayo de 3 ciclos.



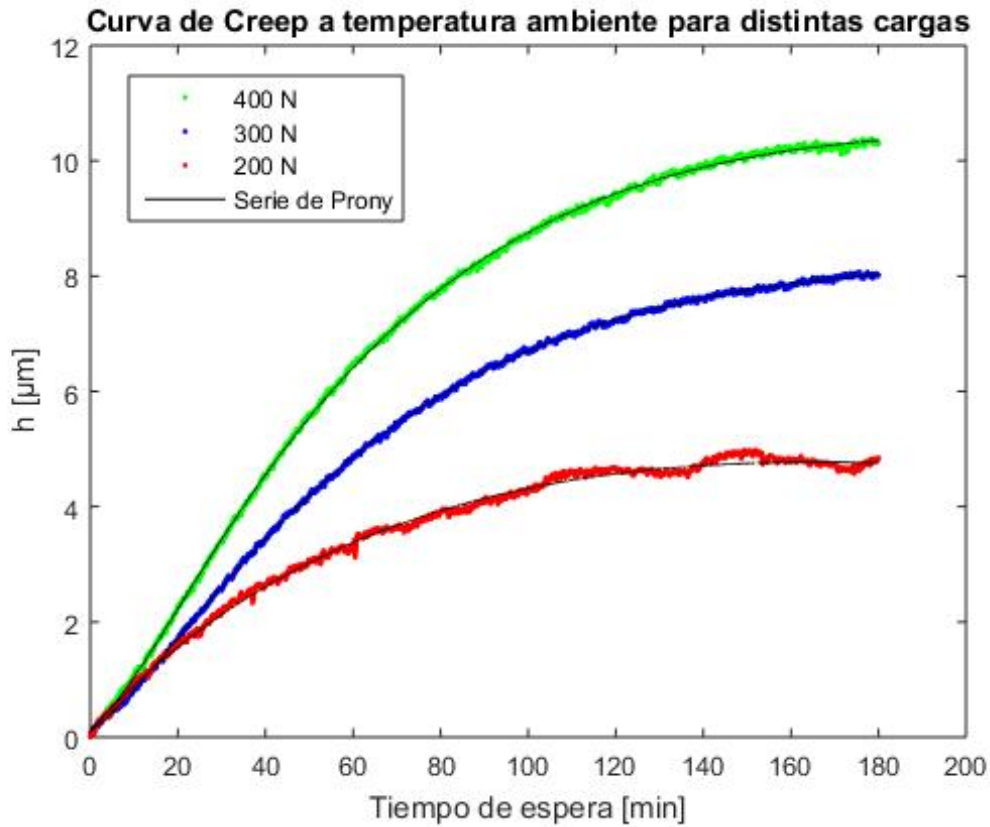


Figura 3.21: Curvas de Creep, obtidas de ensayos de impresión para 3 cargas distintas, junto a su serie de Prony.

Constantes Serie de Prony	Cargas Máximas [N]		
	200	300	400
Constantes deformación $\mu\text{m}$			
$C_1$	-286,0	2,1	-15,0
$C_2$	286,4	-11,5	2,0
$C_3$	-0,3	9,5	13,2
$\tau_1$	167,1	17,6	67,2
$\tau_2$	174,6	62,7	13,1
$\tau_3$	18,7	2051,0	1235,0

Tabla 3.4: Constantes de serie de Prony para ensayos de indentación para cargas máximas de 200, 300 y 400 [N]

# Conclusión

El método de indentación plana se ocupó para determinar las características mecánicas ferroelásticas de discos de  $\text{LaCoO}_3$  con estructura cristalina de perovskita. Encontrando deflexiones en las curvas de de carga (en gráficos de fuerza-deformación), calculando los parámetros característicos de la deformación ferroelástica.

Se investigaron dos metodologías para caracterizar el comportamiento ferroelástico. La primera fue mediante el calculo de la resistencia de contacto ( $S$ ) y su derivada con respecto a la deformación, ocupado en los ensayos de indentación. Y la segunda metodología, ocupando un modulo de elasticidad primario, uno intermedio y uno final, para así obtener los esfuerzos críticos del cambio de fase.

El tamaño de grano promedio de los discos de LCO fue de  $16[\mu\text{m}]$  y su distribución se comporta de manera log-normal. La densidad promedio de los discos es mayor que la de las barras y la porosidad promedio de los discos es menor que la de las barras.

A partir de los datos obtenidos por el extensómetro y el sistema de cámaras DIC, se generaron curvas de fuerza-desplazamiento,  $S$ -desplazamiento,  $S$ -presión,  $dS/dh$ -presión, esfuerzo-deformación y deformación en el tiempo, con los cuales se determinaron las características ferroelásticas del material.

El esfuerzo crítico, que marca el cambio de fase del material ferroelástico con estructura de perovskita, es mayor en los ensayos de compresión ( $49 [\text{MPa}]$ ) obtenidos por DIC, que en los ensayos de indentación ( $36 [\text{MPa}]$ ) obtenido por el extensómetro. Esto se debe que las probetas presentan distintas porosidades, y a que en el ensayo de impresión hay una mayor concentración de esfuerzos.

Se obtuvieron las constantes de la serie de prony hasta su tercer término, para los ensayos de indentación de  $200, 300$  y  $400 [\text{N}]$ , obteniendo un ajuste para el comportamiento de creep ferroelástico en los discos de LCO para cada carga máxima.

Del análisis de ferroelasticidad propuesto por Araki[K. Takeda(2016)], los parámetros obtenidos son similares a los de la literatura, exceptuando por  $E_1$  que es menor y  $\Delta\varepsilon_s$  que es mayor a lo reportado en los estudios.

Para poder comprender mejor el efecto de los esfuerzos aplicados sobre los materiales ferroelásticos con estructura de perovskita, es necesario obtener mayor cantidad de datos experimentales, tales como el oxígeno no estequiométrico y el efecto de la temperatura en el

comportamiento del creep ferroelástico.

No se registró ninguna disminución de deformación luego de la descarga total hasta 5[N] con tiempo de espera 1 hora, es decir, no se registró recuperación en las probetas.

# Bibliografía

- [Levy(2005)] Mark R. Levy. *Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials*. Imperial College of Science, Londres, 2005.
- [A.Akbari(2016)] A.Akbari. *Advanced materials for energy conversion solid cells, Oxygen electrode*. 2016.
- [S.(2013)] J.A. Aguilar S. *Deformación elástica, plástica y fatiga*. 2013.
- [F.Rivas Cruz(2013)] E.Contreras L. F.Rivas Cruz. *Sistema de Adquisición de Datos Automatizado para Pruebas Mecánicas Uniaxial y Triaxial*. 2013.
- [Jurgen Malzbender(2012)] Wakako Araki Jurgen Malzbender. *Ferroelastic deformation of  $La_{0.58}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3\delta}$  under uniaxial compressive loading*. SciVerse ScienceDirect, Japan, Germany, 2012.
- [K. Takeda(2016)] W. Araki K. Takeda. *Mechanical behaviour of ferroelastic lanthanum metal oxides  $LaMO_3$  ( $M = Co, Al, Ga, Fe$ )*. J. Eur. Ceram. Soc. 36, 2016.
- [R.(2017)] R.Ramirez R. *Propiedades mecánicas de los materiales*. 2017.
- [Michael J. Reece(2008)] Nina Orlovskaya Viktor Slyunyayev Mykola Lugovy Michael J. Reece, Dmytro Verbylo. *Room-temperature creep of  $LaCoO_3$ -based perovskites: Equilibrium strain under compression*. PHYSICAL REVIEW B 78,, Mile End Road, London E1 4NS, United Kingdom, 2008.
- [A.Akbari(2018)] R.Rojas V.Meruane M.Hosseini A.Akbari, O Rodríguez. *Ferroelastic behavior of  $LaCoO_3$ : a comparison of impression and compression techniques*. Journal of the European Ceramic Society, 2018.
- [J.Roesler(2007)] M.Baeker J.Roesler, H.Harders. *Mechanical Behaviour of Engineering Materials*. Springer, Berlin, 1nd edition, 2007. ISBN 978-3-540-73448-2.
- [V.K.Wadhawan(2000)] V.K.Wadhawan. *Introduction to Ferroic Materials*. Gordon and Breach Science Publishers, India, 2000.
- [Boussinesq(1885)] Boussinesq. *Application des Potentiels a l'Etude de l'Equilibre et du Mouvement de Solides Elastiques-Gautier-Villar*. Paris, 1885.

- [Sneddon(1965)] I.N. Sneddon. *The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile*. Int. J. Eng. Sci., 1965).
- [L. Keer(1972)] L.F. Mockros W.C. Hayes L. Keer, G. Herrmann. *A mathematical analysis for indentation test of articular cartilage*. J. Biomech, 1972.
- [Y.P. Zheng(1997)] M. Zhang Y.P. Zheng, A.F.T. Mak. *Estimating the effective Young's modulus of soft tissues from indentation tests—nonlinear finite element analysis of effects of friction and large deformation*. Med. Eng. Phys, 1997.
- [G.M. Pharr(1992)] W.C. Oliver G.M. Pharr. *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*. J. Mater. Res., 1992.
- [Hill(1950)] R. Hill. *The Mathematical Theory of Plasticity*. Oxford University Press, 1950.
- [J.N. Goodier(1951)] S. Timoshenko J.N. Goodier. *Theory of Elasticity*. McGraw-Hill Book Company, 2. ed edition, 1951.
- [T.M. Wheeler(1998)] S.B. Garra H. Timothy T.A. Krouskop T.M. Wheeler, F. Kallel. *Elastic moduli of breast and prostate tissues under compression*. Ultrason. Imaging 20, 1998.
- [S. Tsyuryupa(2008)] M. Kogit A. Sarvazyan V. Egorov S. Tsyuryupa, S. Kanilo. *Soft tissue elastometer*. Med. Eng. Phys., 2008.
- [T. Abe(2014)] W. Araki T. Abe, Y. Arai. *Ferroelasticity and spin-state transitions of LaCoO<sub>3</sub>*. J. Appl.Phys. 116, 2014.
- [V Slyunyayev(2008)] V. Verbylo M.J. Reece M. Lugovy V Slyunyayev, N. Orlovskaya. *Room temperature creep of LaCoO<sub>3</sub>-based perovskites: Equilibrium strain under compression*. Phys. Rev.B 78, 2008.
- [E.H. Kisi(2004)] J.S. Forrester E.H. Kisi. *Ferroelastic switching in a soft lead zirconate titanate*. J. Eur.Ceram. Soc. 24, 2004.