



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

**CARACTERIZACIÓN PROPIEDADES MECÁNICAS DE
 $Ba_{1-x}La_xFe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M: Zr y Nb; x: 0 - 0.05; y: 0 - 0.1) A ALTAS
TEMPERATURAS.**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

GASPAR FÁBREGA RAGNI

PROFESOR GUÍA:
Ali Akbarifakhrabadi

PROFESORA CO-GUÍA:
Viviana Meruane Naranjo

COMISIÓN:
Roger Bustamante Plaza

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
Proyecto FONDECYT No. 1200141

SANTIAGO DE CHILE
2023

CARACTERIZACIÓN PROPIEDADES MECÁNICAS DE $Ba_{1-x}La_xFe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$ (M: Zr y Nb; x: 0 - 0.05; y: 0 - 0.1) A ALTAS TEMPERATURAS.

Dentro de la investigación de materiales para SOFCs, existe un interés por materiales que posean conductividad mixta para iones y electrones (MIEC), principalmente por que permiten que la reacción de reducción (necesaria para generar energía eléctrica) ocurra en toda su superficie, en vez de en la interfaz que existe entre el cátodo y el electrolito [1] de la celda. Estos materiales además tienen una aplicación en equipos de extracción de oxígeno por membrana, donde la conductividad eléctrica permite utilizar un gradiente de potencial eléctrico para que el oxígeno permee desde una región con una alta concentración a una de baja concentración.[2]

El presente trabajo se enfoca en la obtención de propiedades mecánicas de un material cerámico que exhibe propiedades de conductividad mixta, ferrita de bario ($BaFeO_{3-\delta}$ - BFO) dopada con Lantano, Zirconio y Niobio ($Ba_{1-x}La_xFe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$) a altas temperaturas, utilizando técnicas de correlación de imágenes digitales. Este material en particular ha sido investigado debido a las mejoras electroquímicas que introducen los elementos seleccionados para el dopaje, por lo que conocer el efecto que esto genera en sus propiedades mecánicas en sus temperaturas de operación es necesario para poder diseñar de manera correcta equipos que utilicen estos materiales.

Se logró caracterizar las propiedades mecánicas de estos materiales, principalmente ante ensayos de compresión, termofluencia y expansión térmica, permitiendo concluir que al dopar el material base, se logra estabilizar la fase cubica a temperatura ambiente, disminuyendo al presencia de efectos no lineales en las curvas de esfuerzo deformación.

“A mis padres, mi inspiración mas grande.”

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis queridos padres y amigos, quienes han sido un gran apoyo en mi camino hacia la obtención de mi título.

A mis padres, quienes siempre han creído en mí y me han brindado su amor y apoyo incondicional, les doy las gracias por ser mi roca sólida y por ayudarme a superar todos los obstáculos que se me presentaron en el camino.

A mis amigos, quienes han sido mi compañía y mi inspiración, les doy las gracias por sus constantes alientos y por hacer este camino más llevadero.

A mi profesor Guía, Alí, por su constante apoyo, paciencia y por la oportunidad de trabajar en un proyecto tan completo e interesante.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación	2
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo General :	2
1.2.2. Objetivos específicos:	2
2. Antecedentes	3
2.1. Perovskita	3
2.1.1. $BaFeO_{3-\delta}$ (BFO)	4
2.1.2. Estabilidad de la estructura cristalina	5
2.1.3. Ferroelasticidad	5
2.1.4. Expansión térmica	7
2.2. Método Sol-Gel	8
2.3. Prensado isostático en frío (CIP)	9
2.4. Correlación de imágenes digitales (DIC)	9
3. Metodología	12
3.1. Recursos	12
3.2. Recursos no pecunarios	12
3.2.1. Equipos	12
3.2.2. Insumos	12
3.2.3. Software	13
3.2.4. Recursos Pecunarios	13
3.3. Fabricación de las muestras:	13
3.3.1. Materia prima - método sol-gel	13
3.3.2. Análisis termo gravimétrico - TGA	14
3.3.3. Adición de aglutinante (binder)	15
3.3.4. Compresión	15
3.3.5. Sinterización	16
3.3.6. Aplicación del patrón de moteado	17
3.4. Ensayos:	17
3.4.1. Preparación de la muestra	17
3.4.2. Expansión térmica	18
3.4.3. Compresión cíclica	19
3.4.4. Creep	20
3.5. Análisis de datos:	21
3.5.1. Istra4D	21

3.5.2. NCorr	22
4. Resultados	23
4.1. Probetas fabricadas	23
4.2. Factor de tolerancia de Goldschmidt	26
4.3. Expansión Térmica	27
4.4. Compresión Cíclica	31
4.4.1. Temperatura ambiente	31
4.4.1.1. BFO	31
4.4.1.2. BLFO	33
4.4.1.3. BFNbO	36
4.4.2. 850°C	39
4.4.2.1. BFO y BFZO	39
4.4.2.2. BFNbO	40
4.4.2.3. BLFO	42
4.5. Creep	45
4.6. Resultados colaborativos	50
4.6.1. Tamaño de grano y de poros	50
4.6.2. XRD	50
4.6.3. Propiedades mecánicas	51
5. Análisis de resultados	52
5.1. Fabricación de las probetas	52
5.2. Expansión térmica	53
5.3. Compresión	53
5.3.1. Temperatura Ambiente	53
5.3.2. 850°C	54
5.4. Creep	55
6. Conclusiones	56
Bibliografía	57
Anexo A. Software Y Código	60
A.1. NCORR	60

Índice de Tablas

2.1.	Coefficientes de expansión térmica BFO.	7
3.1.	Parámetros TGA	14
3.2.	Eetapas horno durante sinterización.	16
4.1.	Propiedades primera ronda de muestras, seria GA	23
4.2.	Propiedades primera ronda de muestras, seria GB	23
4.3.	Muestras y ensayos realizados, series PVA1 y PVA2.	24
4.4.	Propiedades tercera ronda de muestras, serie PVA1	24
4.5.	Propiedades cuarta ronda de muestras, serie PVA2	24
4.6.	Propiedades cuarta ronda de muestras, serie PVA3	25
4.7.	Muestras y ensayos realizados, series PVA1 y PVA2.	25
4.8.	Densidades con y sin PVA.	26
4.9.	Radio iónico para cada átomo en los compuestos estudiados.[25]	26
4.10.	Factores de tolerancia de Goldschmidt para compuestos estudiados, considerando Fe +4	26
4.11.	Factores de tolerancia de Goldschmidt para compuestos estudiados considerando Fe +3	26
4.12.	Coefficientes de expansión térmica en distintos rangos de temperatura BFO. . .	30
4.13.	Coefficientes de expansión térmica en distintos rangos de temperatura BLFO. .	30
4.14.	Coefficientes de expansión térmica en distintos rangos de temperatura BFNbO. .	30
4.15.	Coefficientes de expansión térmica en distintos rangos de temperatura BFZO. .	30
5.1.	Deformación máxima y coeficiente de expansión térmica a 850°C durante expansión térmica.	53
5.2.	Deformación bajo 30[MPa] y modulo de Young aparente bajo el mismo esfuerzo a temperatura ambiente.	54
5.3.	Deformación bajo 30[MPa] y modulo de Young aparente bajo el mismo esfuerzo a 850°C.	55

Índice de Ilustraciones

2.1.	Estructura cristalina ideal de la perovskita en vistas (a) plano, (b) tridimensional, (c) octaedro de aniones [3]	3
2.2.	a) fase cúbica 3C; b) fase hexagonal 6H	4
2.3.	Permeabilidad de BFO dopado con NI para el catión B a distintas concentraciones.[6]	4
2.4.	Curva de esfuerzo-deformación típica para un material ferroelastico.[12]	6
2.5.	Curvas de expansión térmica BFO. [13][5]	7
2.6.	Esquema proceso CIP tipo “wet bag”	9
2.7.	Esquema configuración captura de datos DIC.	10
2.8.	Proceso de análisis DIC[19]	10
3.1.	Polvos cerámicos listos para ser calcinados (BFNbO y BLFO).	14
3.2.	Molde metálico utilizado para fabricar las muestras cerámicas.	15
3.3.	Equipo de compresión isostático automático y muestras listas para el proceso de sinterización.	16
3.4.	Muestra cerámica sinterizada y pintada.	17
4.1.	Datos sin procesar, deformación y temperatura en el tiempo.	27
4.2.	Curvas de deformación térmica para todos los materiales ensayados	27
4.3.	Curvas de deformación térmica para todos los materiales ensayados	28
4.4.	Curvas de deformación y coeficientes de expansión térmica por región para BFNbO	28
4.5.	Curvas de deformación y coeficientes de expansión térmica por región para BFZO	29
4.6.	Datos de deformación obtenidos para el BFO a temperatura ambiente	31
4.7.	Deformación de BFO a temperatura ambiente	31
4.8.	Modulo de Young aparente durante carga para BFO a temperatura ambiente.	32
4.9.	Modulo de Young aparente durante descarga para BFO a temperatura ambiente.	32
4.10.	Coefficiente de Poisson para BFO a temperatura ambiente	33
4.11.	Datos de deformación obtenidos para BLFO a temperatura ambiente	33
4.12.	Deformación de BLFO a temperatura ambiente	34
4.13.	Modulo de Young aparente durante carga para BLFO a temperatura ambiente.	34
4.14.	Modulo de Young aparente durante descarga para BLFO a temperatura ambiente.	35
4.15.	Coefficiente de Poisson para BLFO a temperatura ambiente	35
4.16.	Datos de deformación obtenidos para BFNbO a temperatura ambiente	36
4.17.	Deformación de BFNbO a temperatura ambiente	36
4.18.	Modulo de Young aparente durante carga para BFNbO a temperatura ambiente.	37
4.19.	Modulo de Young aparente durante descarga para BFNbO a temperatura ambiente.	37
4.20.	Coefficiente de Poisson para BFNbO a temperatura ambiente	38
4.21.	Gráfico esfuerzo deformación BFO y BFZO a 850°C.[26]	39
4.22.	Modulo de Young aparente para BFO y BFZO a 850°C.[26]	39
4.23.	Datos de deformación obtenidos para el BFNbO a 850°C.	40

4.24.	Deformación de BFNbO a 850°C.	40
4.25.	Modulo de Young aparente durante carga para BFNbO a 850°C.	41
4.26.	Modulo de Young aparente durante descarga para BFNbO a 850°C.	41
4.27.	Coefficiente de Poisson para BFNbO a 850°C.	42
4.28.	Datos de deformación obtenidos para el BLFO a 850°C.	42
4.29.	Deformación de BLFO a 850°C.	43
4.30.	Modulo de Young aparente durante carga para BLFO a 850°C.	43
4.31.	Modulo de Young aparente durante descarga para BLFO a 850°C.	44
4.32.	Coefficiente de Poisson para BLFO a 850°C.	44
4.33.	Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BFO	45
4.34.	Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BLFO . . .	45
4.35.	Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BFZO . . .	46
4.36.	Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BFNbO . .	46
4.37.	Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BFNbO, antes de la falla	47
4.38.	Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BFNbO, sin errores.	47
4.39.	Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C	48
4.40.	Graficos de esfuerzo deformacion de las muestras durante la carga y descarga del ensayo de creep	49
4.41.	Tamaño de poros y de granos para muestras de los materiales estudiados. . . .	50
4.42.	Resultados XRD para los materiales ensayados.	50
4.43.	Comparación de los resultados para BFNbO y BLFO con el perfil teórico dada su estructura cristalina.	51
4.44.	Gráfico comparativo esfuerzo-deformación para todos los materiales estudiados.	51
4.45.	Modulo de elasticidad y microdureza.	51
5.1.	Comparación entre las deformaciones axiales durante ensayo de compresión cí- clico a 850°C.	53
5.2.	Comparación entre las deformaciones axiales durante ensayo de compresión cí- clico a 850°C.	54
5.3.	Comparación entre gráficos de esfuerzo deformación axial obtenidos de la carga y descarga durante creep.	55
A.1.	Resultados obtenidos NCORR	60
A.2.	Resultados obtenidos ISTR A	60

Capítulo 1

Introducción

La necesidad de disminuir la dependencia a los combustibles fósiles debido a la demanda energética de procesos industriales de alto consumo que empeoran factores como el calentamiento global, cambios en regulaciones ambientales y el agotamiento de fuentes de hidrocarburos ha guiado grandes esfuerzos en el desarrollo de distintas tecnologías que aprovechan energías renovables o simplemente disminuyen la huella de carbono generada por métodos convencionales.

Entre las tecnologías desarrolladas para aprovechar de una manera más eficiente la energía contenida en hidrocarburos, las pilas de combustible de óxido sólido (*SOFC*) se destacan por ser versátiles respecto a la fuente energética (distintos tipos de hidrocarburos, hidrógeno), su alta eficiencia y aplicaciones en almacenamiento energético (generación de hidrógeno en pilas reversibles - *RSOC*). Las principales desventajas a la fecha corresponden a limitantes tecnológicas, las altas temperaturas de operación y requisitos específicos de materiales para cada componente, que aumentan su costo respecto a otras tecnologías y dificultan su manufactura.

Dentro de la investigación de materiales para SOFCs existe un interés por materiales que posean conductividad mixta para iones y electrones (MIEC), principalmente por que permiten la reacción de reducción ocurra en toda su superficie en vez de en la interfaz que existe entre el cátodo y el electrolito [1] de las celdas. Estos materiales además tienen una aplicación en equipos de extracción de oxígeno por membrana, donde la conductividad eléctrica permite utilizar un gradiente de potencial eléctrico para que el oxígeno permee desde una región con una alta concentración a una de baja concentración.[2]

El presente trabajo se enfoca en la obtención de propiedades mecánicas de un material cerámico que exhibe propiedades de conductividad mixta, ferrita de bario (*BaFeO3* - BFO) dopada con Lantano, Zirconio y Niobio ($Ba_{1-x}La_xFe_{1-y}M_yO_{3-\delta}$) a altas temperaturas, utilizando técnicas de correlación de imágenes digitales. Este material en particular ha sido investigado debido a las mejoras electroquímicas que introducen los elementos seleccionados para el dopaje, por lo que conocer el efecto que esto genera en sus propiedades mecánicas bajo temperaturas de operación es necesario para poder diseñar de manera correcta equipos que utilicen estos materiales.

1.1. Motivación

La investigación de materiales con propiedades de conducción mixta (*MIEC: mixed ion-electron conductors*) para aplicaciones en membranas permeables y en electrodos de pilas de combustible de óxido sólido tiene como objetivo encontrar compuestos que sean candidatos viables para reemplazar los actualmente utilizados, ayudando a disminuir el costo de fabricación, disminuir temperaturas de operación y aumentar la estabilidad química de sus componentes. Dentro de los materiales actualmente en consideración, la ferrita de bario ha surgido como una opción extremadamente viable al mostrar buenos resultados (permeabilidad frente a iones de oxígeno y conductividad eléctrica) al ser dopado con ciertas tierras raras y metales de transición (La, Ni, Zr), que ayudan a estabilizar su estructura cristalina a aquella que presenta mejores propiedades de permeabilidad en temperaturas más bajas.

Si bien, existen múltiples investigaciones reportando el comportamiento de la permeabilidad iónica y conductividad eléctrica, no existe información suficiente sobre su comportamiento mecánico en condiciones de operación, por lo que es necesario investigar en esta área, con el objetivo final de poder elegir de manera correcta una estrategia de dopaje que cumpla con todas las propiedades necesarias para diseñar los componentes en los que se aplican estos materiales.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General :

Estudiar las propiedades mecánicas de la perovskita ferrita de bario, dopada con con Lantano, Zirconio y Niobio ($\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_{3-\delta}$; [M: Zr, Nb; x: 0 - 0.05; y: 0 - 0.1]) a altas temperaturas.

1.2.2. Objetivos específicos:

- Fabricar la materia prima utilizando el proceso sol-gel, en particular, los compuestos:
 - $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ (**BFO**)
 - $\text{Ba}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{FeO}_{3-\delta}$ (**BLFO**)
 - $\text{BaFe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (**BFNbO**)
 - $\text{BaFe}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (**BFZO**)
- Fabricar probetas adecuadas para los ensayos y para el posterior análisis de estos utilizando la técnica de correlación digital de imágenes.
- Investigar expansión térmica (de TA a $\sim 850^\circ\text{C}$) de los materiales a estudiar.
- Realizar ensayos de compresión cíclica a alta temperatura (temperatura ambiente y 850°C) sobre los materiales a estudiar, usando técnicas de correlación digital de imágenes (DIC) para caracterizar deformaciones.
- Realizar ensayos de creep bajo 25 [MPa] a 850°C , usando técnicas de correlación digital de imágenes (DIC) para caracterizar deformaciones.
- Analizar los datos de esfuerzo deformación y caracterizar el comportamiento de los materiales a estudiar

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Perovskita

Las perovskitas son compuestos con fórmula general ABX_3 , donde A y B son cationes y X es un anión (generalmente oxígeno o flúor), la estructura ideal de su celda consiste de un arreglo regular de octaedros formados por el anión X unidos por sus esquinas, con el catión B en el centro de cada octaedro y el catión A en el centro del espacio que existe entre los octaedros[3], esto se ve resumido en el siguiente diagrama:

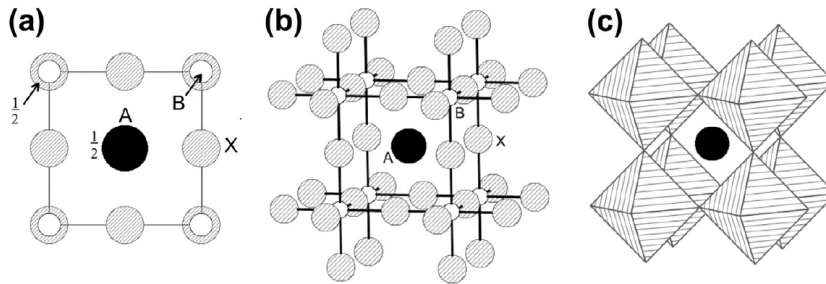


Figura 2.1: Estructura cristalina ideal de la perovskita en vistas (a) plano, (b) tridimensional, (c) octaedro de aniones [3]

La estructura de muchos de estos materiales puede pasar por cambios de fase dependiendo de su temperatura, la presión a la que están sometidos, la presencia de campos electromagnéticos o esfuerzos, lo que da paso a propiedades interesantes aplicables en distintas áreas de la ingeniería. Estos cambios de fase pueden consistir de[3]:

- Desplazamiento de los cationes en una dirección en particular. Si el desplazamiento es paralelo entre sí, el cristal es polar y da paso a propiedades piroeléctricas y piezoeléctricas. Desplazamientos antisimétricos dan paso a cristales simétricos pero con una celda de mayor tamaño.
- Rotación de los octaedros formados por los aniones, dando paso a una gran variedad de estructuras posibles.
- Distorsiones en la red, principalmente debido a efectos de Jahn-Teller (Elongación y compresión de estructuras octaédricas).
- Una combinación de todos los efectos mencionados.

2.1.1. $BaFeO_{3-\delta}$ (BFO)

El óxido de ferrita de bario ($BaFeO_{3-\delta}$) surge como propuesta para pilas de combustión solidas y en aplicaciones para membranas de oxígeno en el contexto de la investigación de perovskitas basadas en óxido de hierro, debido a su bajo costo, estabilidad química, estabilidad a altas temperaturas, alta actividad catalítica y bajo costo relativo a otras materiales propuestos (principalmente perovskitas basadas en cobalto)[4][5]. La estructura cristalina de este material sufre de distintos cambios de fase dependiendo de de las condiciones en las que se encuentre, considerando esfuerzos, campos eléctricos, campos magnéticos y concentración de oxígeno[6] o dependiendo de el método y condiciones bajo las que las muestras son fabricadas[7]. Para los compuestos en los que se enfoca la investigación, y bajo condiciones normales de operación en las aplicaciones deseadas, son dos las estructuras observables: una fase hexagonal 6H (P63/mmc) y una fase cubica (perovskita ideal, Pm-3m)[8].

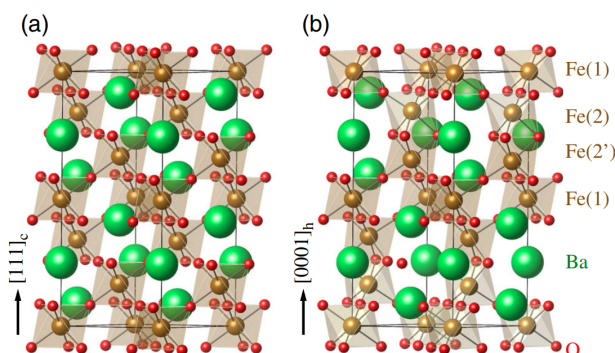


Figura 2.2: a) fase cúbica 3C; b) fase hexagonal 6H

De estas, la fase cubica es la ideal para aprovechar la conductividad iónica del material, debido a una disminución drástica de la movilidad del oxígeno en la estructura hexagonal, estable a bajas temperaturas, respecto a la estructura cubica[6], por esto, se ha propuesto la introducción de distintos elementos como dopaje para estabilizar dicha fase, mejorando la permeabilidad iónica a menores temperaturas[9][5]. Un ejemplo de este comportamiento puede verse en la figura 2.3.

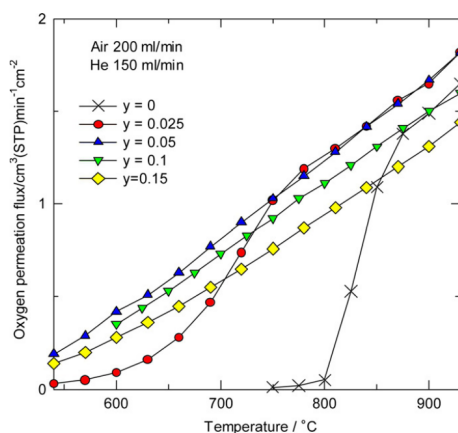


Figura 2.3: Permeabilidad de BFO dopado con NI para el catión B a distintas concentraciones.[6]

2.1.2. Estabilidad de la estructura cristalina

La estabilidad de la estructura cristalina, es decir, la presencia de una u otra fase en el material, dependerá del factor de tolerancia de Goldschmidt, que puede calcularse de la siguiente manera (para perovskitas):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

Para obtener una fase cubica estable, se requiere que el valor de t se encuentre dentro del rango $[0.75, 1]$. Para el caso de compuestos que presenten dopaje, se utiliza un radio efectivo, que considera el radio de los dos elementos que ocupan el sitio en particular. Tendremos entonces que:

$$R_{X_{eff}} = R_X \cdot (1 - x) + R'_X \cdot x \quad (2.1)$$

Donde R_X es el radio iónico del átomo en la posición X sin dopaje, y R'_X es el radio iónico del elemento dopante que utiliza la misma posición que X y x es la proporción del dopaje.

2.1.3. Ferroelasticidad

Los materiales ferroicos son aquellos que poseen al menos un cambio de fase ferroica, es decir, un cambio de fase no disruptiva en su estructura cristalina generada por la perdida de uno o más puntos de simetría[10]. Estos materiales exhiben comportamientos *ferromagnéticos* (propiedad de ciertos materiales de generar campos magnéticos permanentes), *ferroeléctricos* (polarización espontánea generada por la aplicación de un campo eléctrico), *piezoeléctricos* (aparición de cargas eléctricas espontáneas frente a la aplicación de deformaciones), entre otros.

Los cambios de fase ferroelásticos tienen la característica de ser transiciones no disruptivas, que involucran una distorsión de corte espontánea en la red cristalina, generando un cambio den la forma de la celda unitaria, sin afectar su tamaño[10]. Las perovskitas pertenecen a una clase de ferroelásticos con una estructura formada por complejos octaédricos aniónicos que comparten esquinas, junto a un grupo de cristales denominados elpasolitas, considerados una sub-familia de las perovskitas.

La ferroelasticidad puede definirse por la histéresis que experimenta el material al ser deformado, generada por la transición entre al menos dos estados de orientación de su estructura cristalina al ser expuesta a esfuerzos externos[11].

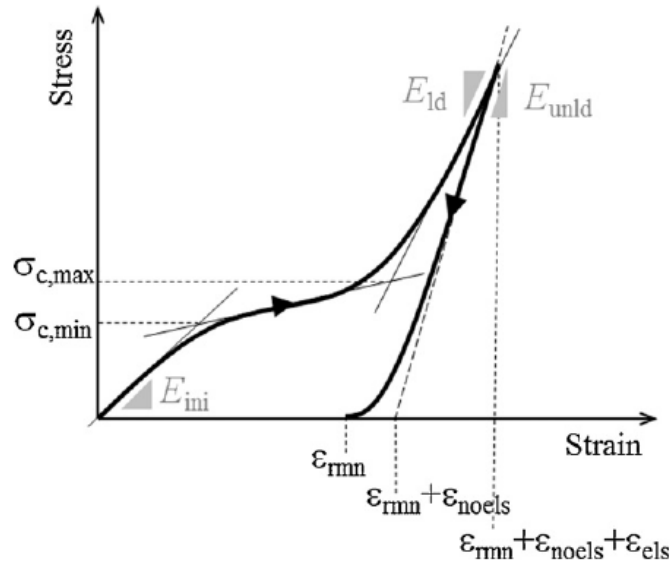


Figura 2.4: Curva de esfuerzo-deformación típica para un material ferroelástico.[12]

Se espera que los compuestos a estudiar presenten un comportamiento similar, con un aumento progresivo de la deformación a partir de cierto esfuerzo crítico σ_c durante la carga, a medida que ciertos dominios ferroelásticos cambian debido a los esfuerzos externos aplicados. Una vez finalizado dicho proceso, la deformación puede aumentar de manera lineal con el esfuerzo. Al comienzo de la descarga, se espera una disminución lineal de la deformación respecto al esfuerzo, seguida por una zona no lineal generada por el cambio de los dominios ferroelásticos a su estado original.[12]

2.1.4. Expansión térmica

La expansión térmica de materiales propuestos para aplicaciones en pilas de óxido sólido debe ser correctamente estudiada con el propósito de establecer la compatibilidad entre ellos, respecto a sus coeficientes de expansión térmica. Las perovskitas basadas en ferrita de bario con las que se trabajarán presentan distintos dominios en los que su CTE cambia a medida que la temperatura del material sobrepasa ciertos umbrales. En particular, se tiene que cerca de los 450°C , ocurre una inflexión en la curva de expansión térmica, generada por la reducción de los átomos de hierro inducida por la temperatura [13][5], los siguientes gráficos dan cuenta de dicho comportamiento:

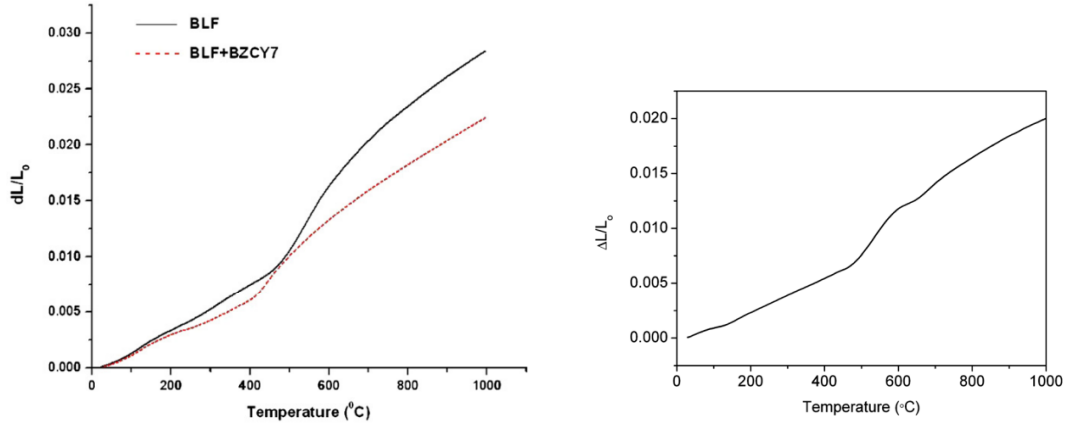


Figura 2.5: Curvas de expansión térmica BFO. [13][5]

Los valores reportados para el compuesto sin estrategias de dopaje son variables, y dependerán de el método de fabricación. Se tiene la siguiente información:

Tabla 2.1: Coeficientes de expansión térmica BFO.

Autor	CTE
Litao Yan, et al.[5]	$28.4 \cdot 10^{-6} [K^{-1}]$
Feifei Dong, et al.[13]	$24.5 \cdot 10^{-6} [K^{-1}]$

2.2. Método Sol-Gel

El método utilizado para fabricar la materia prima (ferrita de bario) y doparla con los elementos seleccionados corresponde a una técnica sol-gel [14], en comparación a otros métodos, es más fácil obtener estructuras de perovskita de alta pureza y homogeneidad. Las etapas básicas de este proceso involucran[15]:

- **Solución:** Generación de una solución a partir de compuestos metálicos, un agente de hidrólisis, solvente (agua) y un ácido como catalizador (ácido cítrico).
- **Sol:** los compuestos son sometidos a hidrólisis y policondensación, en el que partículas finas se dispersan en la solución.
- **Gel húmedo:** Reacciones entre los compuestos conectan las partículas, solidificando la solución en un gel húmedo.
- **Gel sólido:** Evaporación del solvente genera un gel seco.
- **Gel calentado:** Se remueven los compuestos orgánicos a altas temperaturas.
- **Cerámico:** Se obtiene el producto final, como un polvo cerámico denso.

2.3. Prensado isostático en frío (CIP)

El prensado isostático en frío o “*cold isostatic pressing*” (CIP), corresponde a un proceso de manufactura que involucra la compactación de materiales en forma de polvo hacia una pieza uniforme a temperatura ambiente, antes de ser maquinados o sinterizados [16], basado en el concepto de aplicar una presión hidrostática de manera simultánea a todas las superficies externas del polvo.

Existen dos tipos de CIP, clasificados según el medio utilizado para transmitir la presión y la relación del molde utilizado con este. En el método de bolsa húmeda (“*wet bag*”), el material en forma de polvo es ubicado en un molde flexible previo a ser sumergido en el medio utilizado por el equipo, esto lo hace un proceso más complicado de automatizar. En el método de bolsa seca (“*dry bag*”), el molde es parte íntegra del equipo que aplica la presión de manera uniforme, permitiendo la carga del material en forma de polvo directamente en la cámara de compresión, Estos equipos resultan ser menos versátiles pero facilitan la fabricación de una gran cantidad de piezas con propiedades uniformes.

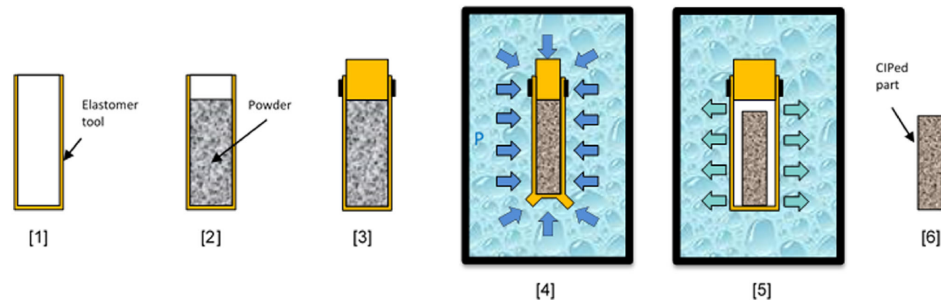


Figura 2.6: Esquema proceso CIP tipo “wet bag”

La principal ventaja de utilizar este proceso de manufactura frente al más tradicional con molde por compresión uniaxial (“uniaxial die pressing”) corresponde a la obtención de una distribución de densidad uniforme, debido a la aplicación de una presión isostática y a las bajas fuerzas de fricción involucradas, evitando la aparición de gradientes de densidad.[17]

2.4. Correlación de imágenes digitales (DIC)

La correlación digital de imágenes (*Digital image correlation (DIC)*) es un método para medir deformaciones sin contacto, utilizando una serie de imágenes que son analizadas para calcular el desplazamiento relativo de puntos en la superficie del material deformado respecto a una referencia (el material sin deformar) [18]. Este método es ampliamente utilizado para calcular deformaciones en materiales donde es complicado utilizar métodos tradicionales como extensómetros debido a la presencia de grandes deformaciones, presencia de deformaciones muy pequeñas que coinciden con el error de los instrumentos, deformaciones poco homogéneas debido a distribuciones de densidad en el material, etc. Las imágenes sobre las que se realiza el análisis de desplazamiento son capturadas por una cámara digital (sensor CCD o CMOS) ubicada a una distancia adecuada de la muestra a ensayar, de manera que esta pueda ser capturada de manera correcta.

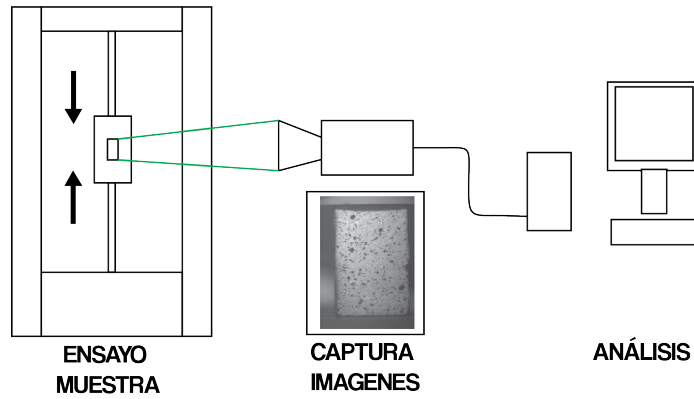


Figura 2.7: Esquema configuración captura de datos DIC.

El proceso que realiza el algoritmo para obtener finalmente la deformación de una región respecto a su configuración inicial puede resumirse en los siguientes pasos:

1. Definir la imagen de referencia, que será utilizada para encontrar el desplazamiento en todas las imágenes sucesivas.
2. Subdividir la imagen de manera que puedan calcularse desplazamientos en toda la superficie de la muestra.
3. Encontrar la relación entre las subdivisiones de la imagen de referencia y la imagen a analizar.
4. Encontrar el desplazamiento y deformación de cada subdivisión respecto a la imagen de referencia definida previamente

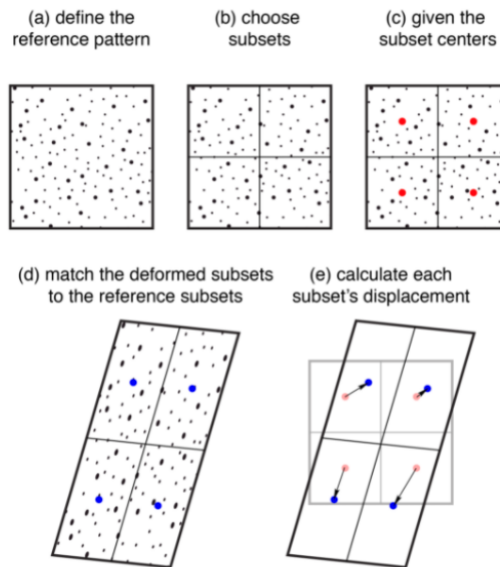


Figura 2.8: Proceso de análisis DIC[19]

Para poder realizar el proceso, es necesario que la muestra posea una manera de diferenciar e identificar regiones de la muestra, para ello, se utiliza un patrón de moteado aleatorio, que puede provenir naturalmente de la muestra, o es aplicado de manera artificial sobre superficies uniformes. Un patrón de moteado adecuado cumple con las siguientes características[19][20]:

- El patrón cubre toda la superficie que será estudiada
- Las motas que generan el patrón están distribuidas de manera aleatoria en la superficie pero poseen un tamaño uniforme.
- El patrón es capaz de moverse y deformarse junto a la superficie de la muestra, pero no ejerce esfuerzos sobre esta (debe estar adherida a la superficie y deformarse fácilmente).
- Las motas son de un tamaño adecuado como para que en las imágenes aparezcan como puntos de entre 3×3 px y 7×7 px.
- Debe existir un buen contraste en escala de grises.
- Los bordes de las motas son suaves respecto al fondo, para evitar problemas de aliasing.
- La pintura debe ser adecuada para el ambiente de ensayo (altas temperaturas, ambientes corrosivos, etc).
- La densidad del moteado debe ser de 50 %.

Los principales parámetros para la captura de imágenes que afectan la fidelidad de los resultados obtenidos al aplicar el método pueden resumirse en[19][20]:

- **Resolución:** La calidad de las imágenes obtenidas depende de relación entre la configuración experimental de la muestra a ensayar, el lente de la cámara y el sensor de esta, donde distintos factores como la distancia del objeto en cuestión, la apertura del lente y la resolución del sensor limitan de diversas maneras la cantidad de información que puede registrarse, aumentando o disminuyendo la certeza de los resultados que puedan obtenerse al aplicar DIC [21]. Es de suma importancia realizar un análisis cualitativo de los datos que se someterán a la correlación, para asegurar que los resultados obtenidos tengan una relación fidedigna con la realidad.
- **Presencia de ruido:** Debe reducirse el ruido lo más posible, esto se logra teniendo una iluminación adecuada y configurando los parámetros de captura de manera que sean adecuados de acuerdo al ambiente del ensayo.
- **Lentes:** Los lentes utilizados deben ser adecuados, con suficiente aumento como para capturar los detalles, pero con la menor distorsión posible (para capturar de manera correcta las deformaciones, sin inducir errores).
- **Estabilidad:** La cámara debe estar montada de manera adecuada, sin que influencias externas puedan inducir movimiento o vibración sobre esta.
- **Calor:** Debe procurarse que flujos turbulentos generados por calor no distorsionen la imagen capturada asegurando un flujo de aire suave sobre la muestra.

Capítulo 3

Metodología

3.1. Recursos

A continuación, se exponen los recursos correspondientes al desarrollo del siguiente trabajo de título:

3.2. Recursos no pecunarios

3.2.1. Equipos

- Equipo de compresión estática en frío, modelo ZJYP-60T.
- Maquina de ensayo universal Zwick/Roell Z100, con barras de compresión de alúmina resistentes a altas temperaturas.
- Horno tubular de alta temperatura.
- Registrador de tarjeta SD termopar de 4 canales tipo K
- Focos de iluminación LED Veritas Constellation 120 5600K
- Cámaras de alta velocidad Phantom, Dantec Dynamics
- Ventilador usb, 5W

3.2.2. Insumos

- Materias primas necesarias para fabricar BaFeO puro y con los dopajes correspondientes.
- Pintura blanca alta temperatura Pyro-PaintTM 634-AL.
- Filtro de paso de banda de interferencia violeta Bi-440 Midopt.
- Termocupla alta temperatura tipo K .
- Mica para alta temperatura.
- Ventilador usb, 5W.
- Equipo TGA netzsch tg 209 f1 libra (laboratorio de polímeros, DIQBTM).

3.2.3. Software

- **D.I.C.:** Istra 4D, Ncorr
- **Lenguajes de programación:** Matlab, Python 3.x
- **Control equipos de testeo:** TestXpert II, TestXpert III

3.2.4. Recursos Pecunarios

- Fondos proyecto FONDECYT N°1200141.

3.3. Fabricación de las muestras:

La fabricación de las muestras hace uso de las distintas técnicas de manufactura especificadas, comenzando con la fabricación de la materia prima, la cerámica en formato de polvo que será luego moldeada y sinterizada para obtener la probeta final sobre la cual se realizarán los ensayos correspondientes:

3.3.1. Materia prima - método sol-gel

La metodología utilizada para fabricar la materia prima a utilizar, consiste de las siguientes etapas[22]:

1. **Pesaje de los precursores:** se extraen cantidades exactas de compuestos precursores de acuerdo a las proporciones necesarias para obtener 20 gr de materia prima final, esto se realiza con una balanza de alta precisión, con resolución de 0.1 [mg]. Las materias precursoras sólidas (nitratos y ácido cítrico) son depositadas en vasos de precipitado utilizando espátulas de metal, luego de tarar dicho recipiente en la balanza, hasta llegar a un peso adecuado, intentando que la precisión de la muestra depositada sea alrededor del error del equipo. En el caso del etilenglicol, este es extraído desde un recipiente utilizando una jeringa estéril, la cual debe ser tarada vacía en la balanza, para luego ajustar la cantidad de fluido contenida en esta de acuerdo al peso de la muestra extraída.
2. **Disolución precursores metálicos:** Luego de haber pesado los compuestos precursores, se agrega una barra magnética y agua destilada en los vasos de precipitado, para luego ubicarlos en revolvedores magnéticos con el propósito de obtener una solución homogénea. En el caso del nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) se procede a activar el elemento calefactor a una temperatura de 60°C , para facilitar su disolución en un tiempo adecuado.
3. **Incorporación compuestos orgánicos:** Una vez disueltos los precursores metálicos en forma de nitratos, se procede a mezclar las soluciones en un sólo vaso de precipitado de 500 [ml], añadiendo una nueva barra magnética adecuada para el tamaño de este. En este nuevo vaso de precipitado, se agrega el ácido cítrico, disuelto en agua destilada. El último compuesto incorporado en la mezcla corresponde al etilenglicol, que deberá ser agregado por goteo, hasta que todo el material contenido en la jeringa haya sido depositado.

4. **Formación del gel:** Una vez incorporados todos los materiales precursores en una única solución, se procede a elevar la temperatura del revolvedor magnético hasta 80°C , manteniéndola durante 24 horas hasta que el agua haya sido completamente evaporada.
5. **Secado:** El gel formado se pulveriza suavemente utilizando la mano de un mortero cerámico y se ubica en un horno a 300°C por 600 minutos.
6. **Calcinación** El material resultante es pulverizado cuidadosamente en un mortero cerámico. El polvo resultante se ubica en un crisol limpio, se ubica en el horno de alta temperatura donde la muestra es calcinada a 900°C durante 6 horas.



Figura 3.1: Polvos cerámicos listos para ser calcinados (BFNbO y BLFO).

3.3.2. Análisis termo gravimétrico - TGA

El análisis termo gravimétrico de las muestras se realizó en los equipos ubicados en el laboratorio de ingeniería de polímeros del departamento de ingeniería química, biotecnología y materiales, ubicado en el piso seis, edificio oriente, beauchef 851. Las muestras se entregaron al encargado, Juan Benavides Martinez, quien entregó los resultados (gráficos y datos en formato .txt) mediante correo electrónico.

Los parámetros elegidos para el ensayo fueron:

Tabla 3.1: Parámetros TGA

Parámetro	Valor	Unidad
Atmósfera	aire	
T min	25	$^{\circ}\text{C}$
T max	900	$^{\circ}\text{C}$
Velocidad	5	$^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

3.3.3. Adición de aglutinante (binder)

Con el propósito de evitar fracturas en las muestras antes de pasar a la etapa de sinterización[23], se agregó un paso previo a la compresión, consistente de agregar una solución de *polyvinyl alcohol* (alcohol de polivinilo - PVA), para promover una mayor densidad. Para lograr esto, primero se debe fabricar una solución de PVA al 2% en peso, para luego agregar dicha solución al 5% directamente al polvo cerámico que se piensa comprimir, utilizando un mortero para obtener una mezcla homogénea.

3.3.4. Compresión

Luego de obtener la materia prima en su estado final (polvo cerámico), comienza el proceso de formación de las probetas para su posterior ensayo, donde el polvo obtenido de la síntesis con el método sol-gel es comprimido en moldes rectangulares.

El primer paso es comprimir la muestra de manera uniaxial, para otorgarle la forma final, antes de pasar por el equipo de compresión isostático.

1. Se pesan cuidadosamente 4.4 [g] de polvo cerámico calcinado utilizando la balanza analítica disponible en el laboratorio.
2. El polvo es ubicado en uno de los moldes metálicos de compresión uniaxial, cuidando que se distribuya uniformemente a lo largo de este.
3. El molde se ubica en la prensa manual, y se comprime a 1000 [bar] por 30 segundos.
4. El polvo comprimido se retira cuidadosamente del molde, utilizando el componente de extracción del molde.



Figura 3.2: Molde metálico utilizado para fabricar las muestras cerámicas.

Una vez extraída la muestra del molde, esta debe ser sometida a un proceso de compresión isostático, para asegurar que el polvo sea comprimido de manera uniforme, antes de ser sinterizado.

1. La muestra cerámica extraída del molde de compresión uniaxial es posicionada en uno de los dedos de un guante de látex, el que es sellado luego de extraer el exceso de aire en su interior. El guante de látex sirve como una barrera ante el aceite hidráulico utilizado por el equipo de CIP.
2. La muestra correctamente sellada se ubica en un recipiente abierto diseñado para facilitar la extracción una vez completado el proceso.

3. El recipiente abierto se sumerge en el aceite hidráulico ubicado en la cámara de compresión.
4. La cámara es sellada según las instrucciones del fabricante, asegurándose que no exista aire en su interior.
5. Se somete a las muestras a una presión de 256 [MPa] durante 2 minutos, utilizando los controles digitales del equipo.
6. Una vez terminado el ciclo de compresión, la muestra debe extraerse de la cámara de compresión. Su superficie es limpiada cuidadosamente y debe extraerse la muestra de su cobertura originada del guante de látex.

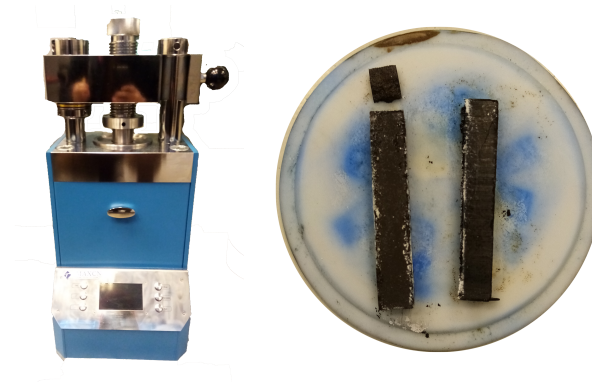


Figura 3.3: Equipo de compresión isostático automático y muestras listas para el proceso de sinterización.

3.3.5. Sinterización

Las muestras comprimidas deben ser sinterizadas para facilitar la unión de los polvos cerámicos hasta obtener una muestra homogénea. El proceso de sinterización se realiza en el horno Nabertherm de alta temperatura, siguiendo la siguiente rutina:

Tabla 3.2: Eetapas horno durante sinterización.

Etapa	T_i [°C]	T_f [°C]	t [h]
1	20	600	6
2	600	1300	3.5
3	1300	1300	10
4	1300	20	43.3

3.3.6. Aplicación del patrón de moteado

La aplicación del patrón de moteado para el análisis de deformación utilizando el método de correlación digital de imágenes se realiza de manera similar a la metodología establecida por V. Villaroel[24], pero modificándola para disminuir la cantidad de pasos necesarios, omitiendo la aplicación de una capa base de color blanco, e intercambiando el patrón de moteado generado por el pigmento negro, por uno que genere contraste directamente con el color naturalmente oscuro de las muestras:

1. Se prepara el pigmento (Pyro-PaintTM 634-AL) para poder aplicarlo directamente a la probeta, tomando 3 [g] de polvo y mezclándolo la mezcla líquida correspondiente en relación 1:3, como indican las instrucciones del fabricante.
2. Una vez mezclado, se utiliza un cepillo de dientes para aplicar motas de pequeño tamaño en la superficie, utilizando un método de salpicadura generado al mover los filamentos empapados en pigmento.
3. La pintura debe secarse y curarse para que esta sea estable a las temperaturas que se estudiará:
 - Secado a temperatura ambiente por 2 horas.
 - Curado a 93° C por 2 horas.

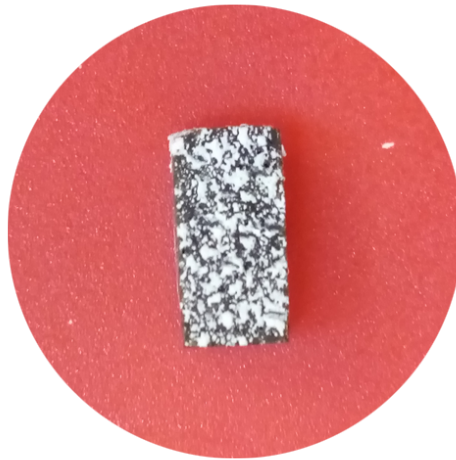


Figura 3.4: Muestra cerámica sinterizada y pintada.

3.4. Ensayos:

Los ensayos se realizan en el laboratorio de materiales, ubicado en el piso -2, zona oriente, edificio 851 de la facultad de ciencias físicas y matemáticas.

3.4.1. Preparación de la muestra

Antes de comenzar con los ensayos, se procede a realizar las mediciones pertinentes a las dimensiones de la muestra, y a la preparación antes de ubicarla en el equipo de compresión:

- Se extrae la muestra de su recipiente marcado, notando su etiqueta para poder catalogar de manera correcta los resultados.
- Se miden todas las dimensiones y se registran de manera adecuada.
- Al medir el largo (dimensión más larga de la muestra), se asegura que las caras donde se apoyará en el equipo estén suficientemente paralelas, corrigiendo de ser necesario.
- Una vez medidas las dimensiones, se acopla en la cara superior, una semiesfera de dióxido de zirconio, con ayuda de adhesivo en barra, con el propósito de distribuir de manera uniforme los esfuerzos durante el ensayo.
- Se inicia el software ISTR A 4D y las cámaras Phantom DIC
- Se enciende el equipo Zwick/Roell Z100 y su software de control TestXpert II.
- La muestra es ubicada en el centro de las barras de carga, asegurándose que la cara donde está aplicado el patrón moteado quede paralela a la cámara.
- Observando la captura en la ventana del software ISTR A 4D, se ajusta la posición de la muestra hasta que se encuentre completamente enfocada.
- Se asegura, usando los controles de posición del equipo Zwick/Roell Z100, que la barra de compresión superior quede con holgura suficiente como para permitir la expansión libre de la muestra.
- Se cierra el horno y se asegura con el sistema de bloqueo.
- Se asegura la mica en la ventana del horno, de manera que no refleje luz hacia la cámara, procurando que la imagen sea lo mas clara posible.
- Se enciende la luz LED y se dirige de manera adecuada sobre la muestra, de manera que no se proyecten sombras sobre esta, observando la captura en la ventana de ISTR A 4D.

3.4.2. Expansión térmica

Dado que es necesario llevar la muestra a la temperatura adecuada de ensayo ($\sim 850^{\circ}C$), durante este proceso de elevación de temperatura, es posible registrar imágenes de la muestra para observar su comportamiento durante expansión térmica, para ello se siguen los siguientes pasos:

- Se configura el software ISTR A 4D para una frecuencia de adquisición de 1 [Hz] y una cantidad de capturas igual a 9100, equivalentes a 2 horas 30 minutos.
- Se configura el horno de manera que llegue a la temperatura indicada en 2 horas.
- Se inicia la captura de imágenes mediante el software de adquisición de ISTR A 4D, el registrador de temperatura a tarjeta SD VETO y el programa del horno.
- Una vez transcurrido el tiempo establecido, se guardan los resultados obtenidos para realizar el posterior análisis mediante ISTR A 4D o para importar la secuencia de imágenes para utilizar en otro software de DIC.

3.4.3. Compresión cíclica

Una vez la muestra llega a la temperatura objetivo, puede comenzar el ensayo de compresión cíclico, donde las muestras son sometidas a tres ciclos de carga, terminando con un esfuerzo máximo aplicado equivalente a 35 [MPa], para ello, se sigue el siguiente procedimiento:

- Se configura el software ISTR A 4D para una frecuencia de adquisición de 5 [Hz] y una cantidad de capturas dependiente del esfuerzo máximo aplicado a la muestra, que caerá en el rango 7000-8000 capturas.

La cantidad de capturas se calcula de la siguiente manera:

$$N_c = f \left(12 \cdot \frac{F}{T_d} \right) + 100 \quad (3.1)$$

donde:

N_c		Numero de capturas
f	[Cuadros s^{-1}]	frecuencia de adquisición
F	[N]	Fuerza máxima aplicada en el primer ciclo
T_d	[Ns^{-1}]	Tasa de descarga (generalmente 2 [Ns^{-1}])

- Se configura el equipo Zwick/Roell Z100, utilizando el software TestXpert II, de manera que se aplique una pre-carga de 10[N], se apliquen tres ciclos de carga, iniciando con una fuerza máxima de manera tal que el esfuerzo máximo en el tercer ciclo sea 35 [MPa], con una velocidad de 2[N/s].
- Se lleva la barra de carga superior hacia la muestra, observando el indicador de carga del software TestXpert II, una vez en posición, se inicializa la posición y se configura la carga inicial a 0.
- Se inicia la captura de imágenes mediante el software de adquisición de ISTR A 4D y se inicia el programa de TestXpert II, registrando los ciclos de carga y descarga.
- Una vez transcurrido el tiempo seleccionado, se guardan los resultados obtenidos para realizar el posterior análisis mediante ISTR A 4D o para importar la secuencia de imágenes para utilizar en otro software de DIC.

3.4.4. Creep

Una vez la muestra llega a la temperatura objetivo, puede llevarse a cabo un ensayo de creep, donde las muestras son sometidas a un esfuerzo constante de 25 [MPa] durante 3 horas, a 850°C. Para esto, debe seguirse el siguiente procedimiento.

- Se configura el software ISTR A 4D para una frecuencia de adquisición de 1 [Hz] y una cantidad de capturas suficientes para cubrir el proceso de carga y descarga, junto al proceso de compresión de 3 [h]. En general, el numero de cuadros necesarios ronda los 12000.

La cantidad de capturas se calcula de la siguiente manera:

$$N_c = f \left(2 \cdot \frac{F}{T_d} + 10800 \right) + 100 \quad (3.2)$$

donde:

N_c		Numero de capturas
f	[Cuadros s^{-1}]	frecuencia de adquisición
F	[N]	Fuerza máxima aplicada en el primer ciclo
T_d	[Ns^{-1}]	Tasa de descarga (generalmente 2 [Ns^{-1}])

- Se configura el equipo Zwick/Roell Z100, utilizando el software TestXpert II, de manera que se aplique una pre-carga de 10 [N] por 30 [s], tiempo suficiente como para iniciar la captura de imágenes, para luego aplicar una carga suficiente como para generar un esfuerzo de 25 [MPa] sobre la muestra, con una tasa de carga igual a 2 [Ns^{-1}]. Esta carga deberá mantenerse por 3 [h], para luego descargar a la misma tasa, finalizando el ensayo.
- Se lleva la barra de carga superior hacia la muestra, observando el indicador de carga del software TestXpert II, una vez en posición, se inicializa la posición y se configura la carga inicial a 0.
- Se inicia la captura de imágenes mediante el software de adquisición de ISTR A 4D y se inicia el programa de TestXpert II, registrando los ciclos de carga, creep y descarga.
- Una vez transcurrido el tiempo seleccionado, se guardan los resultados obtenidos para realizar el posterior análisis mediante ISTR A 4D o para importar la secuencia de imágenes para utilizar en otro software de DIC.

3.5. Análisis de datos:

Los datos obtenidos durante el ensayo, son analizados utilizando la técnica de *Digital Image Correlation* (DIC), para establecer la deformación de la probeta estudiada durante el ensayo (tanto para la expansión térmica como para el ensayo de compresión cíclica a alta temperatura y temperatura ambiente). Esto permite disminuir el error introducido por el desplazamiento de las piezas del equipo de testeo y la sensibilidad del sensor existente en este. Para el análisis de los datos obtenidos, se ha experimentado con dos software capaces de realizar la correlación de imágenes.

3.5.1. Istra4D

Corresponde a un programa de tipo propietario, a partir de el cual se puede controlar las cámaras de alta velocidad utilizadas en el laboratorio, y posteriormente analizar la información obtenida para obtener las distribuciones de deformación para cada imagen capturada.

El flujo de trabajo es bastante simple, y puede resumirse en los siguientes pasos:

Fase de Captura:

1. Activar la cámara a utilizar.
2. Iniciar modo de captura (*correlation setup*).
3. Configurar las opciones de captura (zona de interés, apertura, frecuencia de captura, cantidad de capturas).
4. Iniciar la captura de imágenes.
5. Guardar.

Fase de análisis:

1. Seleccionar conjunto de imágenes a capturar.
2. Configurar opciones DIC.
3. Iniciar Análisis.
4. Guardar resultados.

Los resultados obtenidos pueden importarse de manera que puedan ser analizados con software externo (MatLab). Durante el período inicial de obtención de datos, dicho software se comportó de manera inestable en varias ocasiones, por lo que se buscaron alternativas que realizaran el mismo trabajo y

3.5.2. NCorr

Como opción a Istra 4D, se propone el uso de NCorr, software de código abierto, capaz de realizar DIC sobre conjuntos de imágenes en distintos formatos, este software también ayudaría en el análisis en el caso de que se considere dejar de utilizar cámaras de alta velocidad por DSLR, simplificando el proceso de captura.

El flujo de trabajo es similar, y que da detallado en una guía disponible en el anexo, puede resumirse en los siguientes pasos:

1. Configurar imágenes (imagen de referencia, seleccionar imágenes para análisis y configurar región de interés).
2. Configurar parámetros de correlación.
3. Realizar el análisis.
4. Formatear datos y calcular deformaciones.
5. Guardar resultados.

Capítulo 4

Resultados

4.1. Probetas fabricadas

La primera ronda de muestras fabricadas, serie GA, fue fabricada con el propósito de establecer una metodología repetible para utilizar el equipo de compresión uniaxial.

Tabla 4.1: Propiedades primera ronda de muestras, serie GA

Nombre	Compuesto	a [mm]	b [mm]	h [mm]	peso [g]	densidad [g cm ⁻³]
GA1	BFO	5.74	5.64	10.82	1.23	3.49
GA2	BFO	5.65	5.59	10.91	1.28	3.71
GA3	BFO	5.65	5.60	11.16	1.31	3.71

La segunda ronda de muestras, serie GB, fueron fabricadas con el propósito de poder realizar los ensayos necesarios para todos los materiales a estudiar y para comprobar la reproducibilidad de la metodología establecida para las muestras anteriores.

Tabla 4.2: Propiedades primera ronda de muestras, serie GB

Nombre	Compuesto	a [mm]	b [mm]	h [mm]	peso [g]	densidad [g cm ⁻³]
GB1	BFO	5.40	5.23	10.69	1.11	3.61
GB2	BLFO	5.50	4.91	9.73	0.99	3.76
GB3	BFNbO	5.34	4.64	9.67	0.86	3.62

Las muestras fabricadas en las series GA y GB fueron utilizadas de la siguiente manera:

Tabla 4.3: Muestras y ensayos realizados, series PVA1 y PVA2.

Muestra	Ensayo	Estado
GA1	Compresión Cíclica - TA	Exitoso
GA2	Compresión Cíclica - 850°C	Falla
GA3	Creep - 850°C	Exitoso
GB1	-	-
GB2	Compresión Cíclica - 850°C	Exitoso
GB3	Compresión Cíclica - 850°C	Falla

Estas muestras resultaron tener una porosidad elevada, por lo que se agregó un paso a la metodología, agregando una solución de *Polyvinyl alcohol* (PVA) al polvo cerámico antes del proceso de compresión con el propósito de estabilizar la formación de poros en el material. los resultado de las siguientes rondas de fabricación, con PVA son los siguientes.

Tabla 4.4: Propiedades tercera ronda de muestras, serie PVA1

Nombre	Compuesto	a [mm]	b [mm]	h [mm]	peso [g]	densidad [g cm ⁻³]
BLFO_PVA1	BLFO	4.88	3.47	9.60	0.83	5.12
BLFO_PVA2	BLFO	4.87	3.51	8.62	0.76	5.12
BLFO_PVA3	BLFO	4.88	3.39	9.28	0.78	5.05
BFNbO_PVA1	BFNbO	4.80	3.44	9.32	0.72	4.68
BFNbO_PVA2	BFNbO	4.78	3.45	9.18	0.71	4.69
BFNbO_PVA3	BFNbO	4.78	3.44	9.01	0.69	4.66

La cuarta ronda de fabricación demuestras, realizada con el propósito de repetir ensayos fallidos. Para estas muestras, se omitió el paso de compresión isostática, intentando evitar la formación de curvatura en las muestras observada en las rondas anteriores. Se utilizó 3.8 [g] de polvo cerámico a comprimir en el molde metálico.

Tabla 4.5: Propiedades cuarta ronda de muestras, serie PVA2

Nombre	Compuesto	a [mm]	b [mm]	h [mm]	peso [g]	densidad [g cm ⁻³]
BLFO_PVA4	BLFO	5.18	4.08	8.92	0.94	5.01
BFNbO_PVA4	BFNbO	5.20	4.42	9.89	1.08	4.75
BFNbO_PVA5	BFNbO	5.10	4.33	9.19	0.96	4.73
BFNbO_PVA6	BFNbO	5.15	4.16	8.90	0.89	4.68

Se llevó a cabo una última ronda de fabricación de muestras, con el propósito de obtener resultados completos tanto para el creep a alta temperatura de BFNbO y para repetir ensayos a temperatura ambiente, utilizando la misma metodología que la ronda 3 (PVA2) y comprimiendo el molde a 90 [MPa] con ayuda del equipo de testeo universal, en vez de utilizar CIP.

Tabla 4.6: Propiedades cuarta ronda de muestras, serie PVA3

Nombre	Compuesto	a [mm]	b [mm]	h [mm]	peso [g]	densidad [g cm ⁻³]
BLFO_S21	BLFO	4.99	4.96	9.25	1.19	5.21
BLFO_S22	BLFO	5.06	5.05	8.66	1.16	5.21
BLFO_S23	BLFO	5.16	5.13	9.86	1.36	5.21
BLFO_S24	BLFO	5.16	5.09	9.50	1.30	5.19
BFNbO_S21	BFNbO	5.22	4.92	9.01	1.14	4.93
BFNbO_S22	BFNbO	5.14	4.81	9.17	1.14	5.01
BFNbO_S23	BFNbO	5.21	4.94	8.68	1.11	4.95

Estas muestras fueron utilizadas de la siguiente manera:

Tabla 4.7: Muestras y ensayos realizados, series PVA1 y PVA2.

Muestra	Ensayo	Estado
BLFO_PVA1	Compresión Cíclica - TA	Exitoso
BLFO_PVA2	Creep - 850°C	Exitoso
BLFO_PVA3	Creep - 850°C	Exitoso
BFNbO_PVA1	Compresión Cíclica - TA	Exitoso
BFNbO_PVA2	Creep - 850°C	Falla
BFNbO_PVA3	Creep - 850°C	Falla
BLFO_PVA4	Compresión Cíclica - TA	Falla
BFNbO_PVA4	Creep - 850°C	Falla
BFNbO_PVA5	Compresión Cíclica - TA	Falla
BFNbO_PVA6	Compresión Cíclica - TA	Falla
BFNbO_S21	Compresión Cíclica, Creep - 850°C	Exitoso
BFNbO_S22	Compresión Cíclica - TA	Falla
BLFO_S21	Compresión Cíclica, - TA	Exitoso

Para estudiar el efecto que generó modificar la metodología de fabricación de las probetas al agregar pva, se fabrican 4 discos de BLFO, con le propósito de comparar sus densidades. Todos los discos fueron sinterizados a 1300 °C por 5 horas.

Tabla 4.8: Densidades con y sin PVA.

PVA	T Calcinación [°C]	Densidad [$g\ cm^{-3}$]
sin PVA	900	4.1
sin PVA	700	4.0
con PVA	900	4.9
con PVA	700	4.7

4.2. Factor de tolerancia de Goldschmidt

Tabla 4.9: Radio iónico para cada átomo en los compuestos estudiados.[25]

Ion	Carga	NC	RI [Å]
<i>Ba</i>	+2	XII	1.61
<i>Fe</i>	+4	VI	0.59
<i>Fe</i>	+3	VI	0.65
<i>O</i>	-2	VII	1.42
<i>Nb</i>	+5	VI	0.64
<i>La</i>	+3	XII	1.36

Tabla 4.10: Factores de tolerancia de Goldschmidt para compuestos estudiados, considerando Fe +4

Material	ra_{eff}	rb_{eff}	t
<i>BFO</i>	1.61	0.59	1.066
<i>BFNbO</i>	1.61	0.595	1.063
<i>BLFO</i>	1.5975	0.59	1.061

Tabla 4.11: Factores de tolerancia de Goldschmidt para compuestos estudiados considerando Fe +3

Material	ra_{eff}	rb_{eff}	t
<i>BFO</i>	1.61	0.59	1.038
<i>BFNbO</i>	1.61	0.595	1.038
<i>BLFO</i>	1.5975	0.59	1.033

4.3. Expansión Térmica

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para la expansión térmica de cada material, encontrados por el análisis de ISTRA y la temperatura medida por la termocupla en función del tiempo, para cada muestra ensayada.

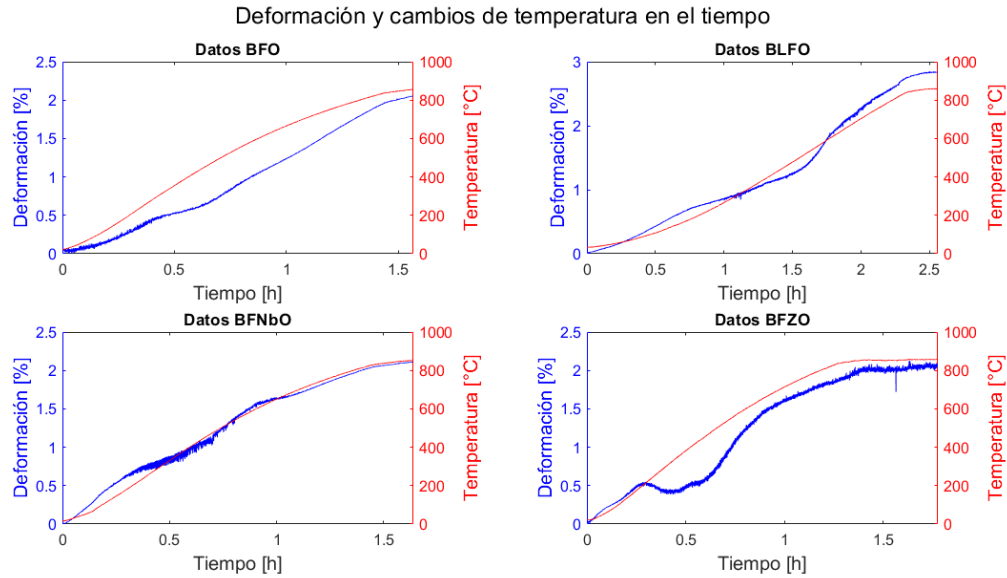


Figura 4.1: Datos sin procesar, deformación y temperatura en el tiempo.

A partir de estos resultados, podemos observar las curvas de deformación térmica desde temperatura ambiente hasta 850°C, obtenidas para los cuatro materiales estudiados, en la figura 4.2.

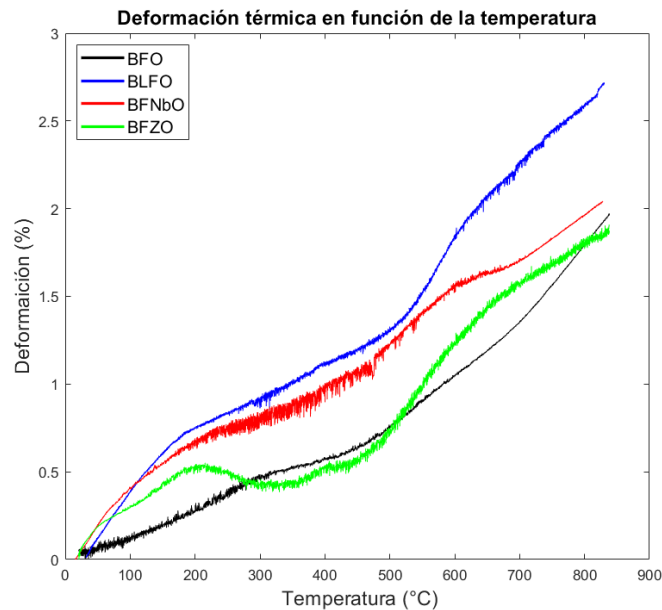


Figura 4.2: Curvas de deformación térmica para todos los materiales ensayados

A continuación, se muestra para cada material estudiado, las curvas de deformación en función de la temperatura, con los valores aproximados para el coeficiente de expansión térmica en regiones donde tiene sentido realizar un ajuste lineal. En cada caso, se mantiene como referencia los resultados obtenidos para BFO sin dopaje.

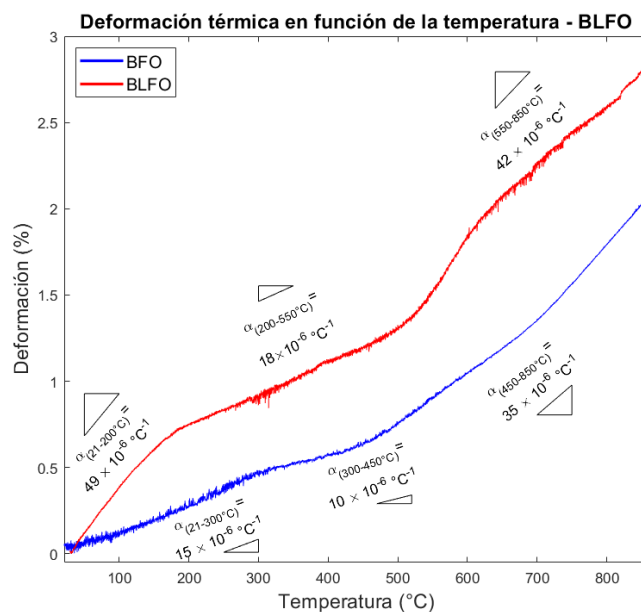


Figura 4.3: Curvas de deformación térmica para todos los materiales ensayados

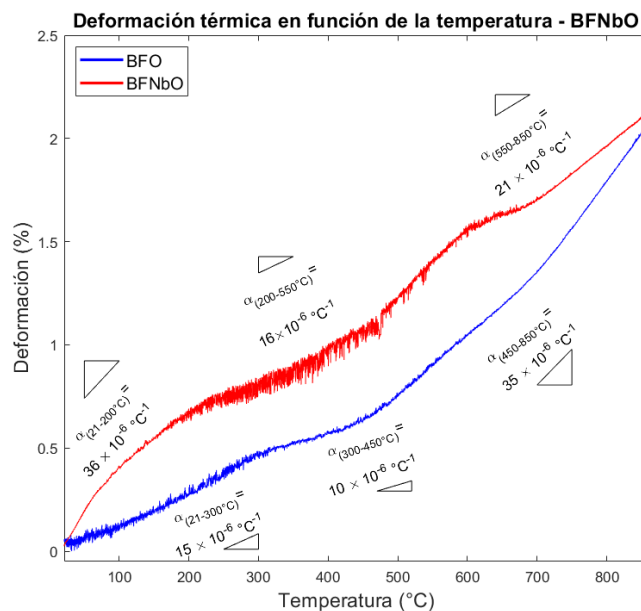


Figura 4.4: Curvas de deformación y coeficientes de expansión térmica por región para BFNB0

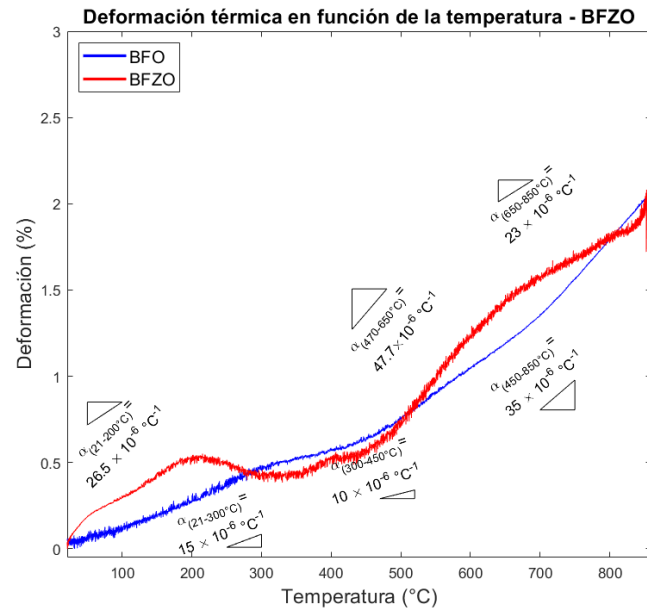


Figura 4.5: Curvas de deformación y coeficientes de expansión térmica por región para BFZO

En las siguientes tablas se resumen los coeficientes de expansión térmica para cada región donde tiene sentido hacer un ajuste lineal.

Tabla 4.12: Coeficientes de expansión térmica en distintos rangos de temperatura BFO.

Rango de T°	α [°C ⁻¹] · 10 ⁻⁶
21-300	15
300-450	35
450-850	23

Tabla 4.13: Coeficientes de expansión térmica en distintos rangos de temperatura BLFO.

Rango de T°	α [°C ⁻¹] · 10 ⁻⁶
21-200	49
200-550	18
550-850	42

Tabla 4.14: Coeficientes de expansión térmica en distintos rangos de temperatura BFNbO.

Rango de T°	α [°C ⁻¹] · 10 ⁻⁶
21-200	36
200-550	16
550-850	21

Tabla 4.15: Coeficientes de expansión térmica en distintos rangos de temperatura BFZO.

Rango de T°	α [°C ⁻¹] · 10 ⁻⁶
21-200	26.5
200-300	-12
300-470	12
470-650	47.7
650-850	23

4.4. Compresión Cíclica

4.4.1. Temperatura ambiente

4.4.1.1. BFO

En los siguientes gráficos, se resumen los resultados obtenidos para el BFO sin dopaje sometido a un ensayo de compresión cíclico a temperatura ambiente:

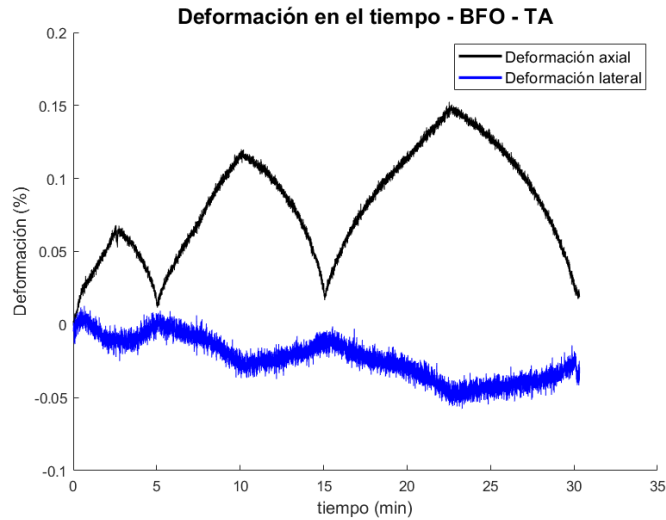


Figura 4.6: Datos de deformación obtenidos para el BFO a temperatura ambiente

A partir de esta información, fue posible obtener los gráficos de esfuerzo deformación axial y lateral de la muestra:

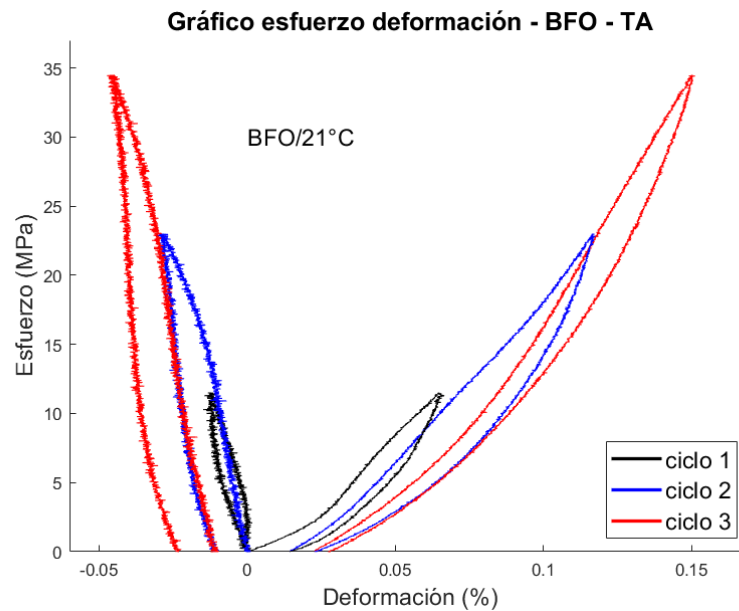


Figura 4.7: Deformación de BFO a temperatura ambiente

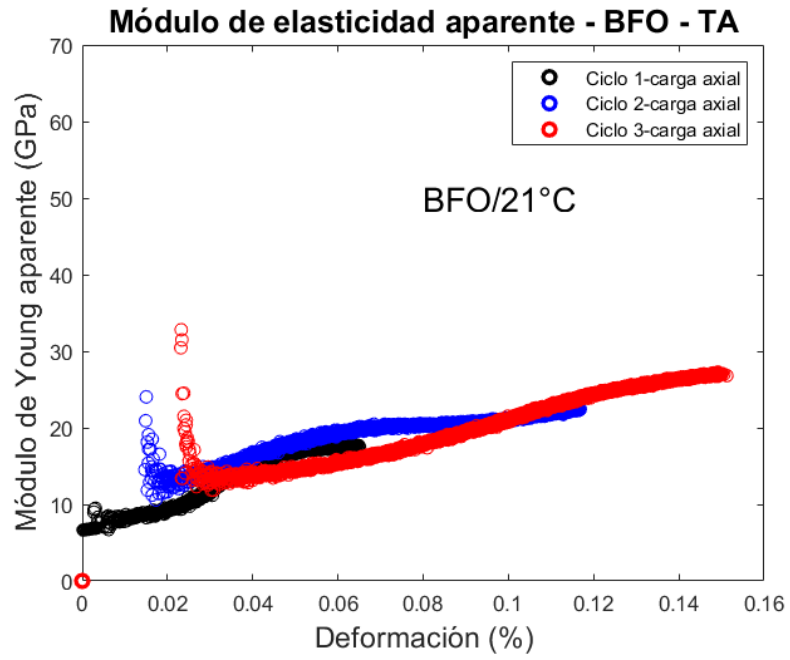


Figura 4.8: Módulo de Young aparente durante carga para BFO a temperatura ambiente.

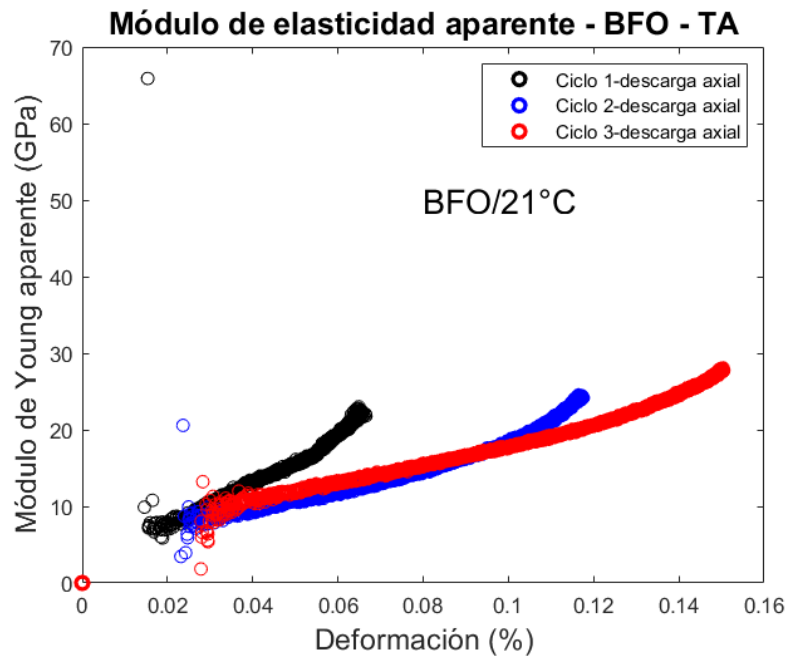


Figura 4.9: Módulo de Young aparente durante descarga para BFO a temperatura ambiente.

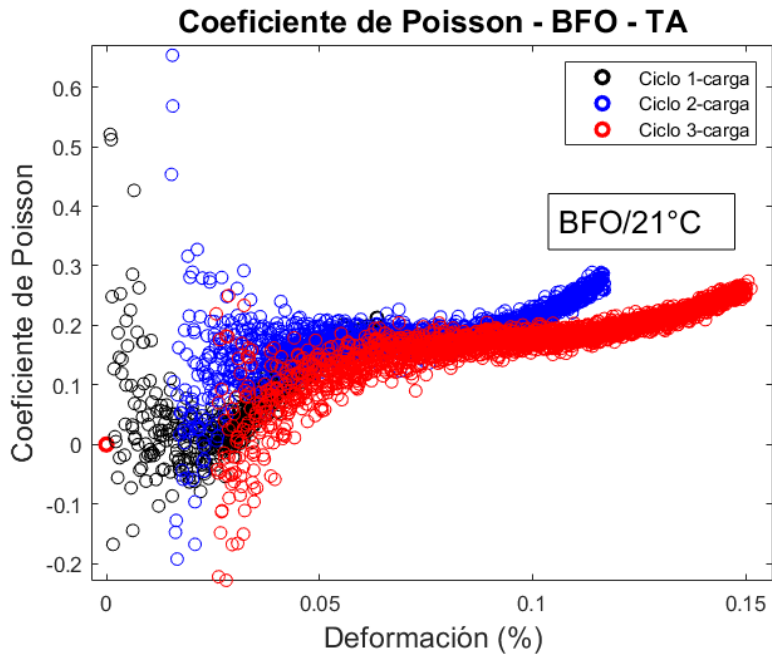


Figura 4.10: Coeficiente de Poisson para BFO a temperatura ambiente

4.4.1.2. BLFO

En los siguientes gráficos, se muestran los resultados obtenidos para el BFO dopado con Lantano en un ensayo de compresión cíclico a temperatura ambiente:

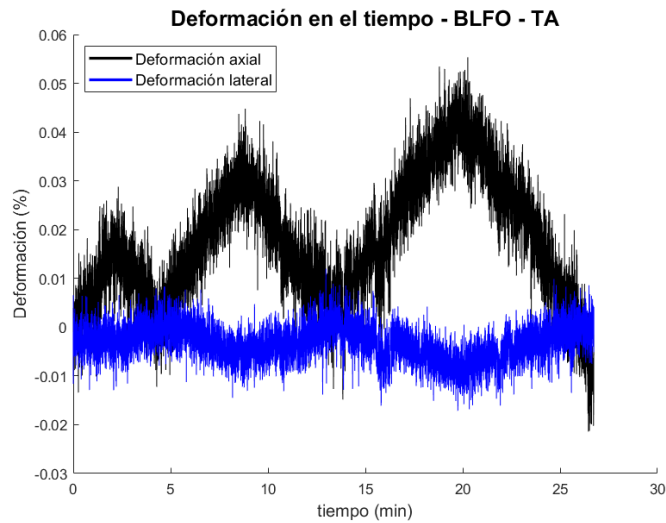


Figura 4.11: Datos de deformación obtenidos para BLFO a temperatura ambiente

A partir de esta información, fue posible obtener los gráficos de esfuerzo deformación axial y lateral de la muestra:

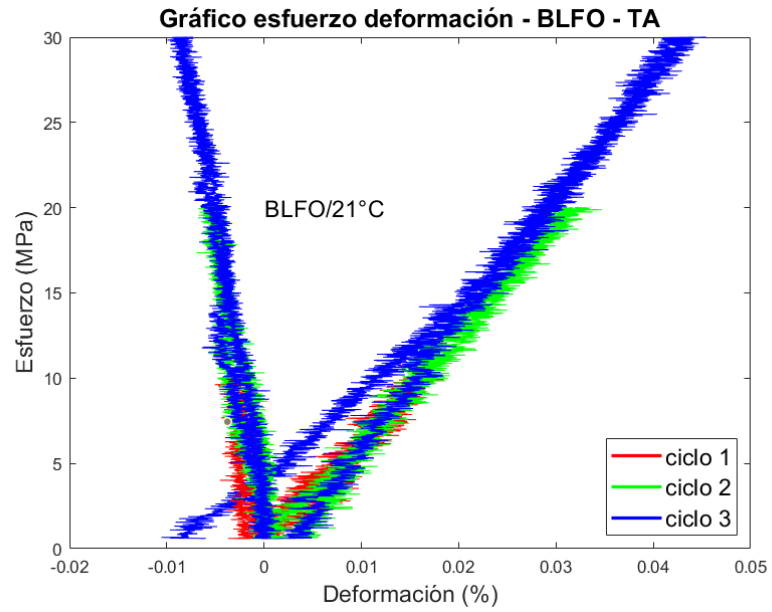


Figura 4.12: Deformación de BLFO a temperatura ambiente

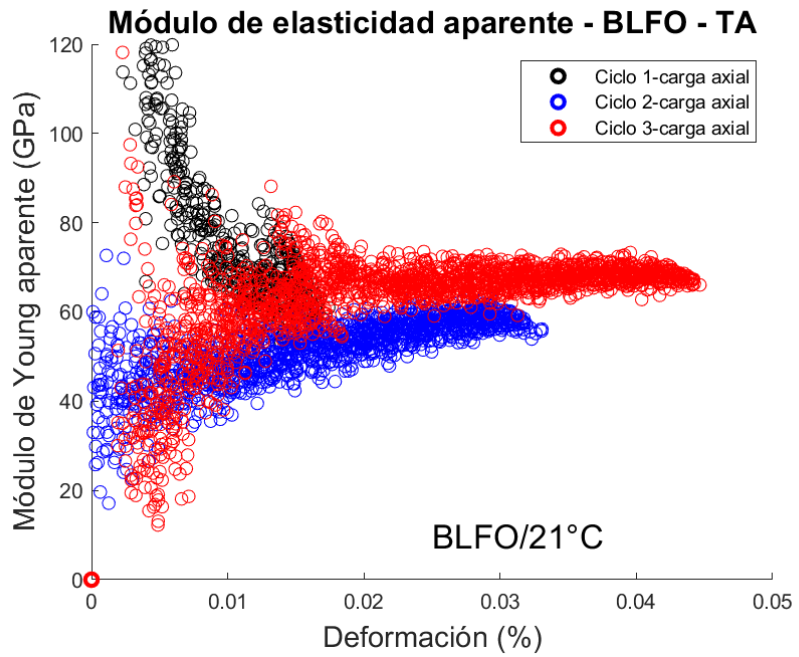


Figura 4.13: Modulo de Young aparente durante carga para BLFO a temperatura ambiente.

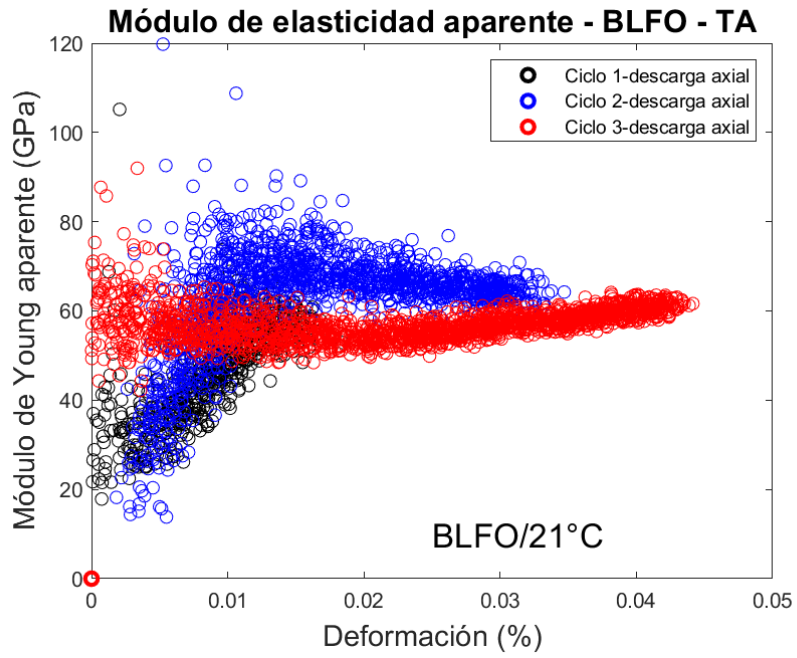


Figura 4.14: Modulo de Young aparente durante descarga para BLFO a temperatura ambiente.

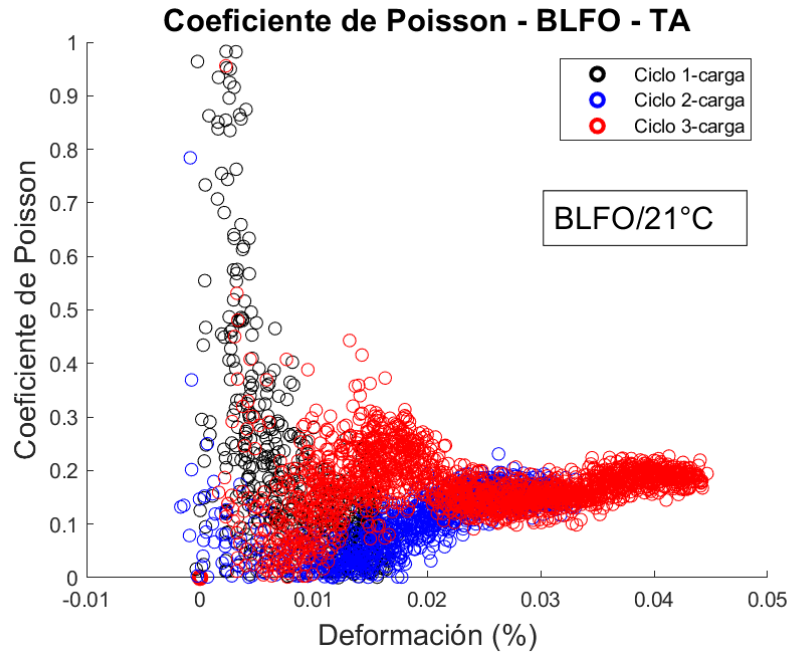


Figura 4.15: Coeficiente de Poisson para BLFO a temperatura ambiente

4.4.1.3. BFNbO

En los siguientes gráficos, se muestran los resultados obtenidos para el BFO dopado con Niobio en un ensayo de compresión cíclico a temperatura ambiente:

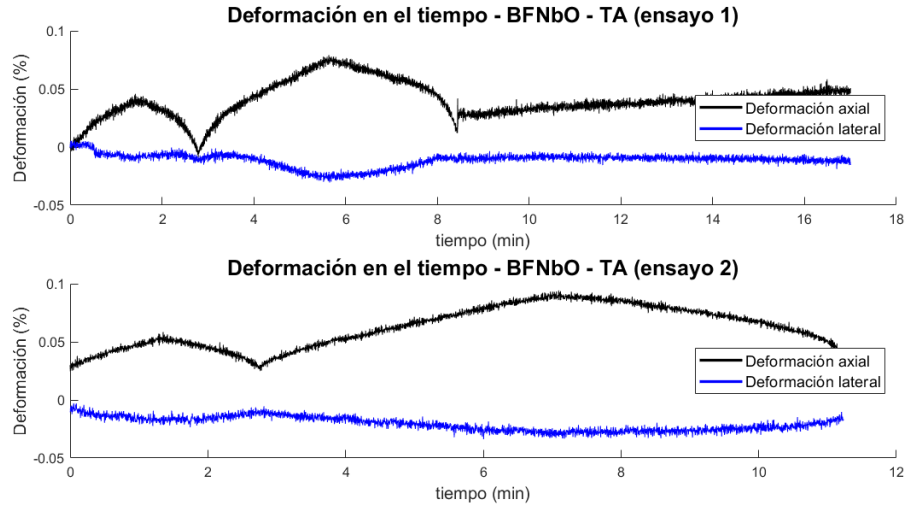


Figura 4.16: Datos de deformación obtenidos para BFNbO a temperatura ambiente

A partir de esta información, fue posible obtener los gráficos de esfuerzo deformación axial y lateral de la muestra:

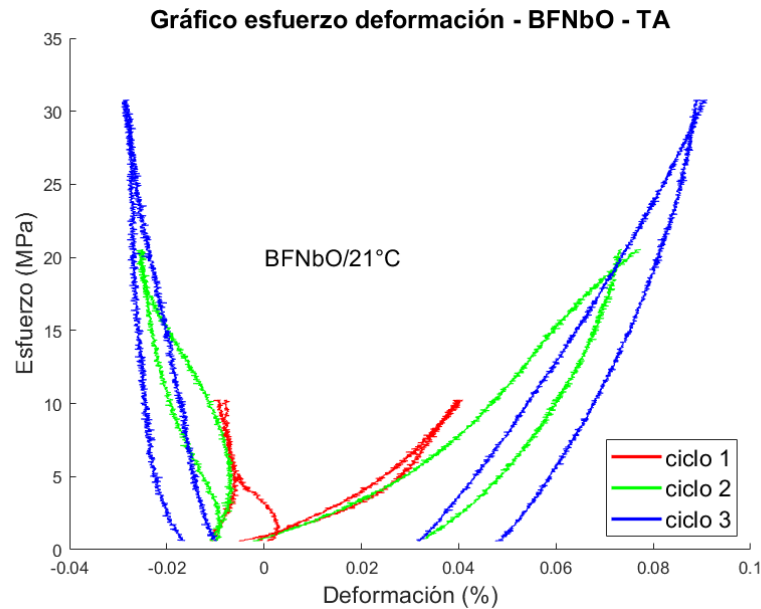


Figura 4.17: Deformación de BFNbO a temperatura ambiente

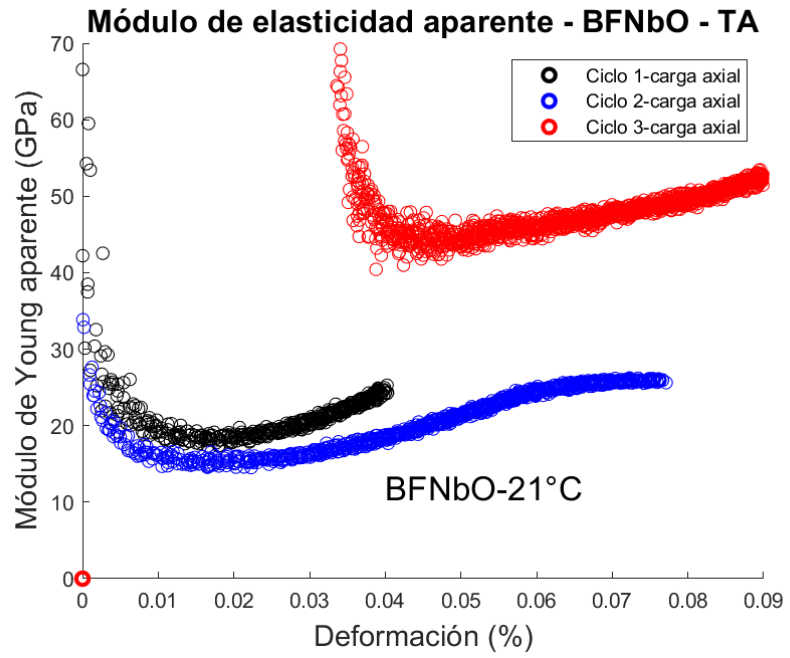


Figura 4.18: Modulo de Young aparente durante carga para BFNbO a temperatura ambiente.

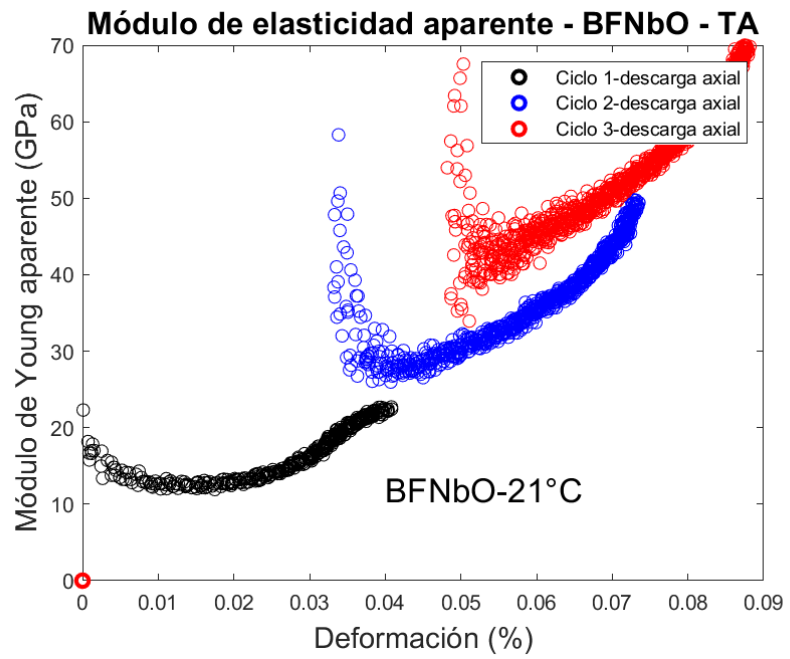


Figura 4.19: Modulo de Young aparente durante descarga para BFNbO a temperatura ambiente.

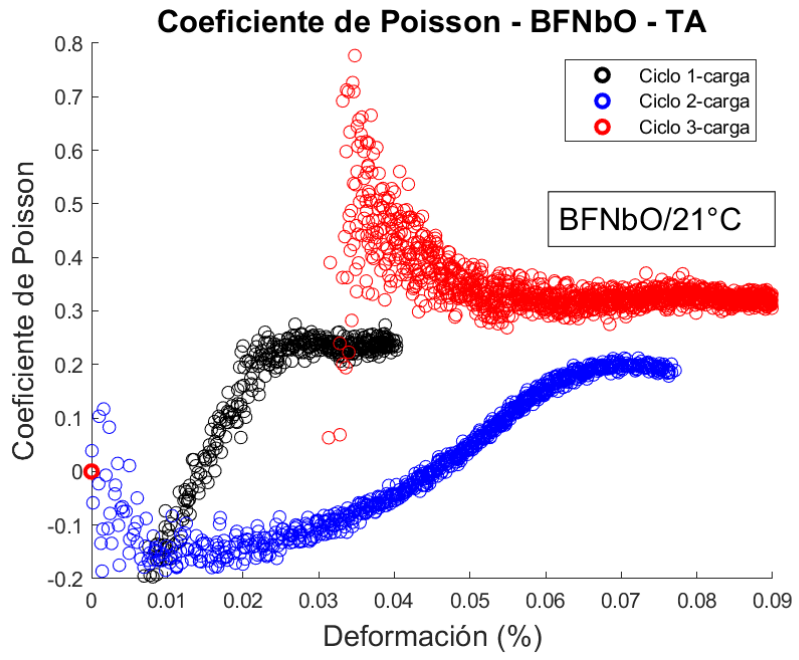


Figura 4.20: Coeficiente de Poisson para BFNbO a temperatura ambiente

4.4.2. 850°C

4.4.2.1. BFO y BFZO

Los resultados obtenidos para la expansión a alta temperatura para BFO y BFZO fueron analizados por el profesor guía de manera anticipada, con el propósito de publicarlos como resultados de su investigación, a continuación, para estos dos materiales, se muestran las propiedades encontradas[26]:

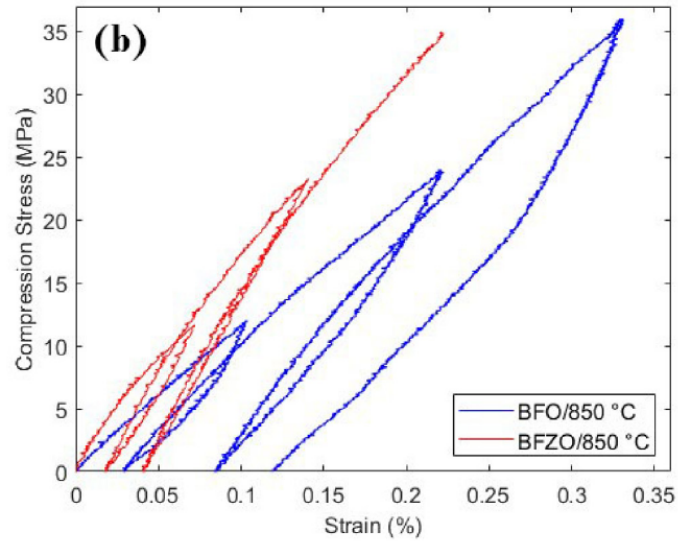


Figura 4.21: Gráfico esfuerzo deformación BFO y BFZO a 850°C.[26]

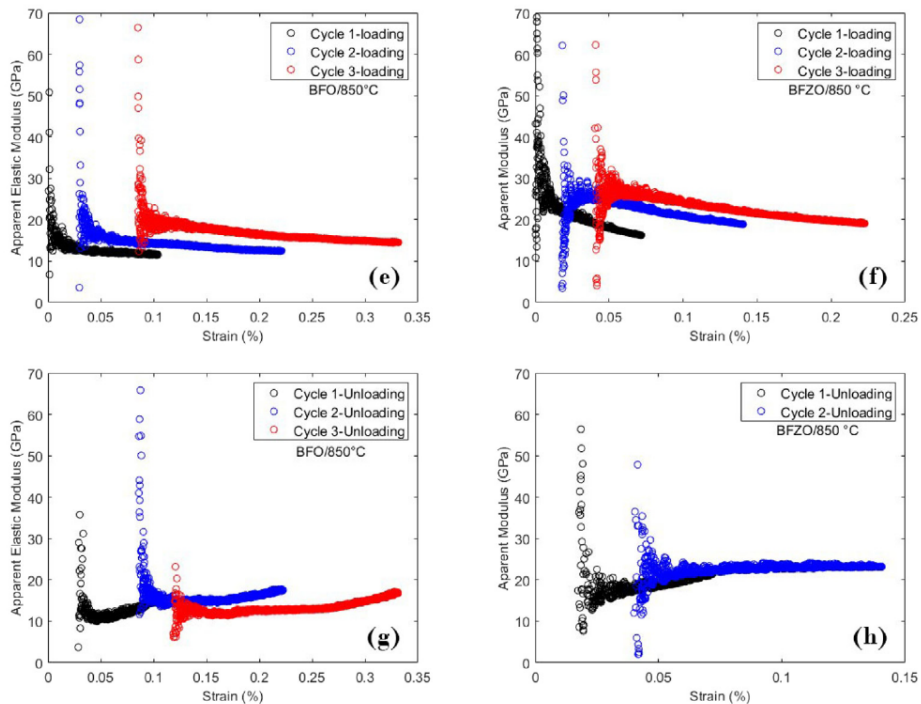


Figura 4.22: Módulo de Young aparente para BFO y BFZO a 850°C.[26]

4.4.2.2. BFNbO

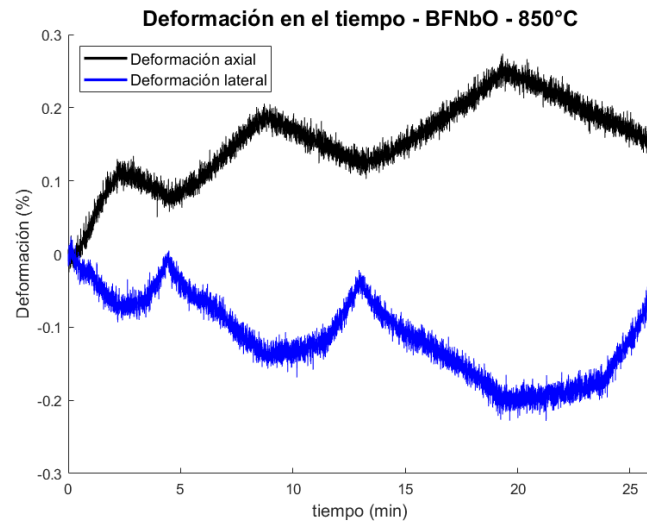


Figura 4.23: Datos de deformación obtenidos para el BFNbO a 850°C.

A partir de esta información, fue posible obtener los gráficos de esfuerzo deformación axial y lateral de la muestra:

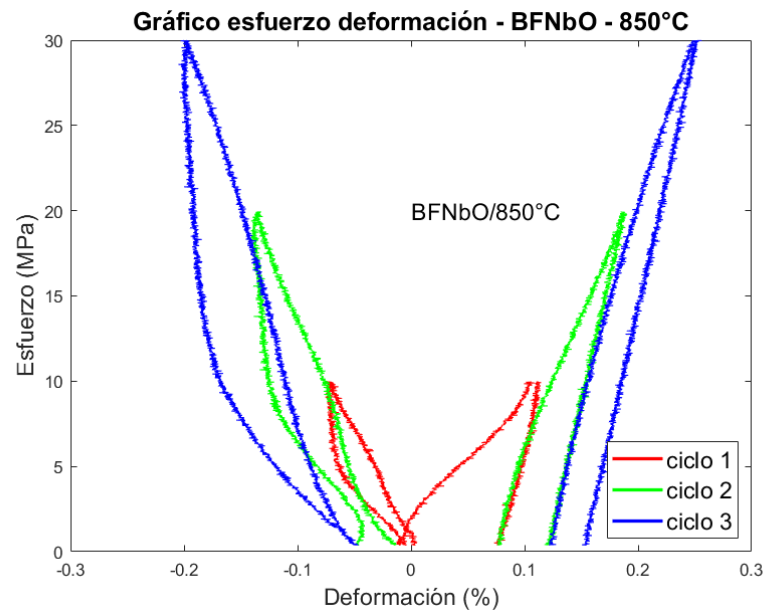


Figura 4.24: Deformación de BFNbO a 850°C.

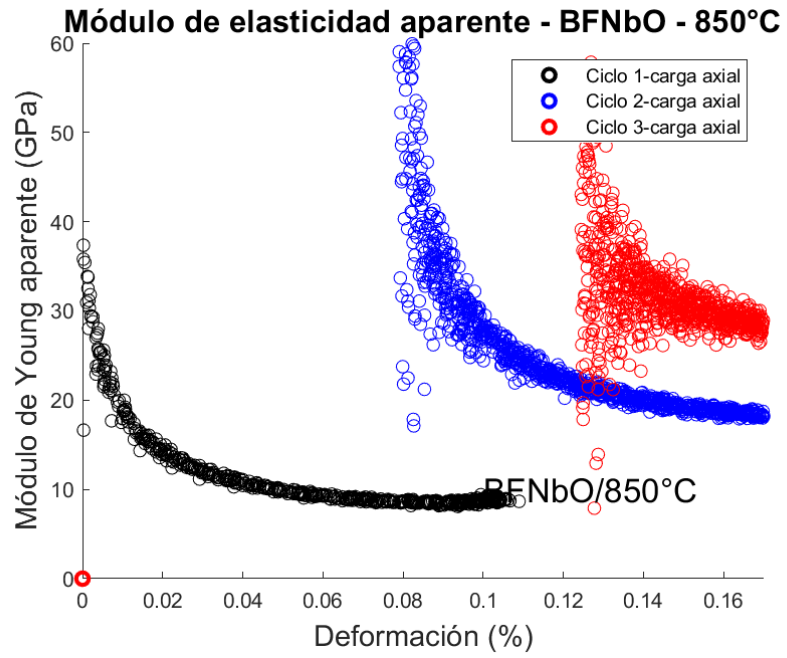


Figura 4.25: Módulo de Young aparente durante carga para BFNbO a 850°C.

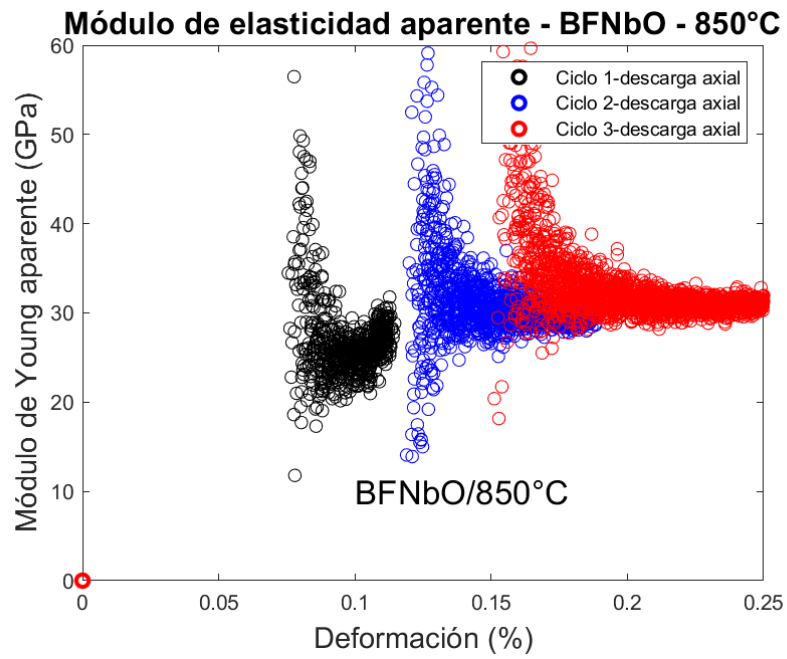


Figura 4.26: Módulo de Young aparente durante descarga para BFNbO a 850°C.

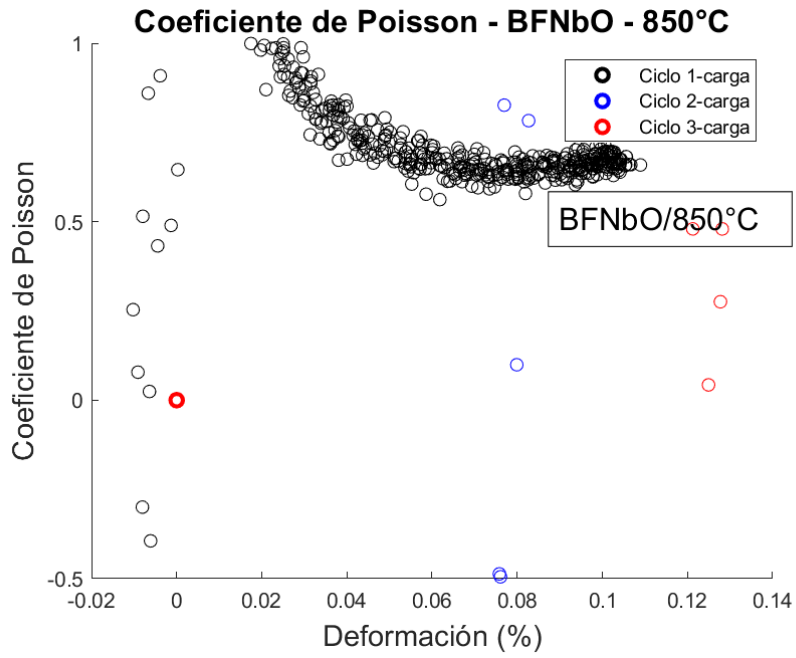


Figura 4.27: Coeficiente de Poisson para BFNbO a 850°C.

4.4.2.3. BLFO

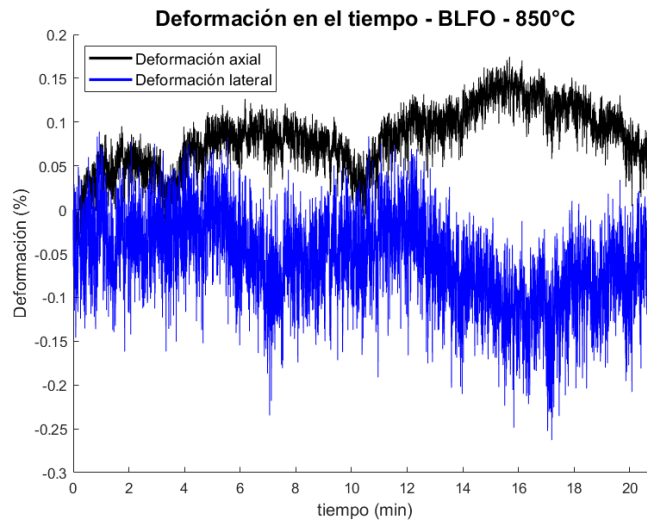


Figura 4.28: Datos de deformación obtenidos para el BLFO a 850°C.

A partir de esta información, fue posible obtener los gráficos de esfuerzo deformación axial y lateral de la muestra:

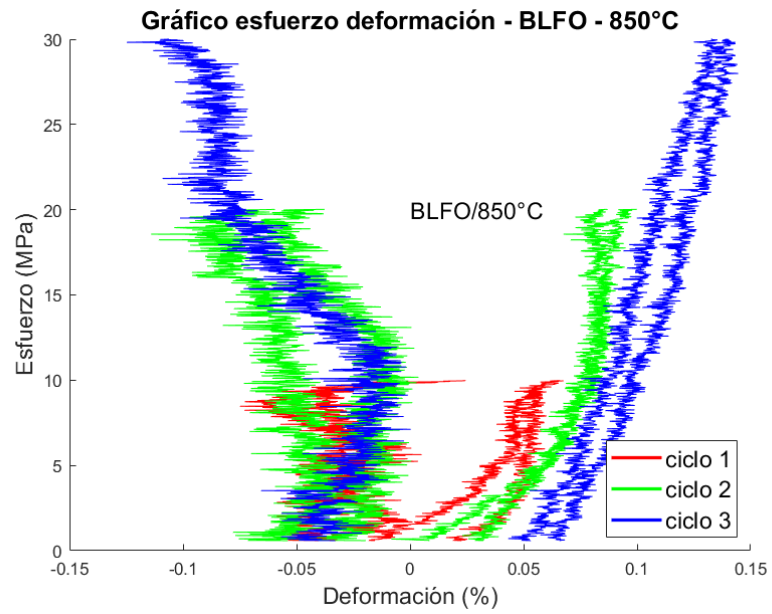


Figura 4.29: Deformación de BLFO a 850°C.

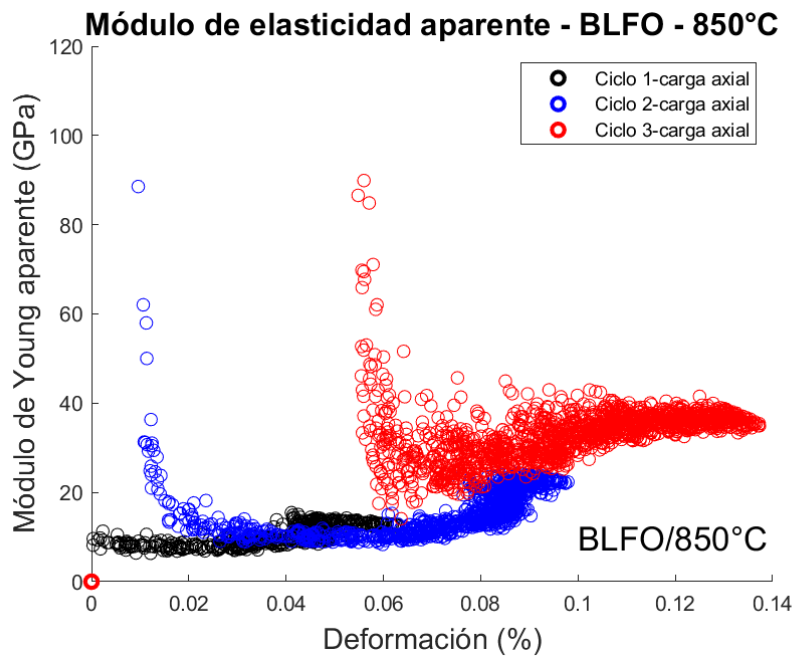


Figura 4.30: Modulo de Young aparente durante carga para BLFO a 850°C.

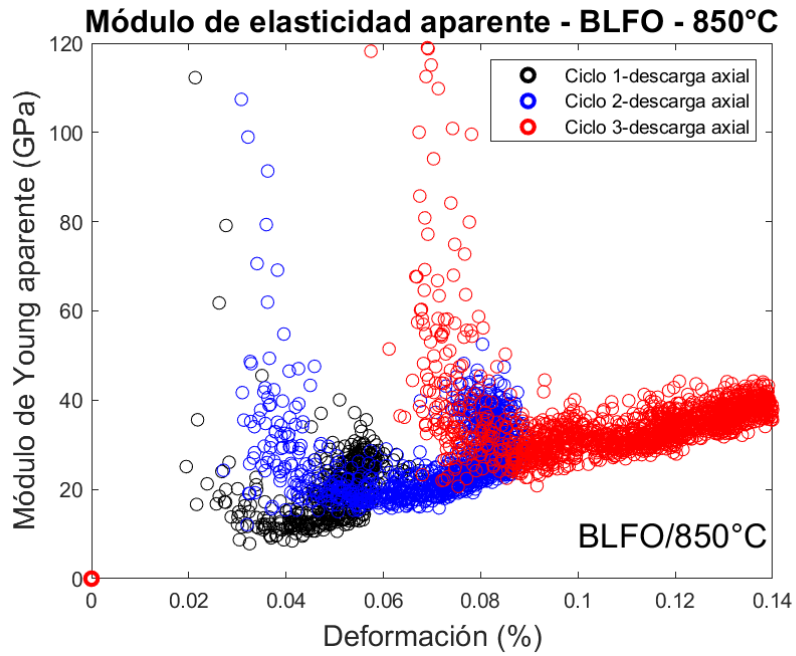


Figura 4.31: Modulo de Young aparente durante descarga para BLFO a 850°C.

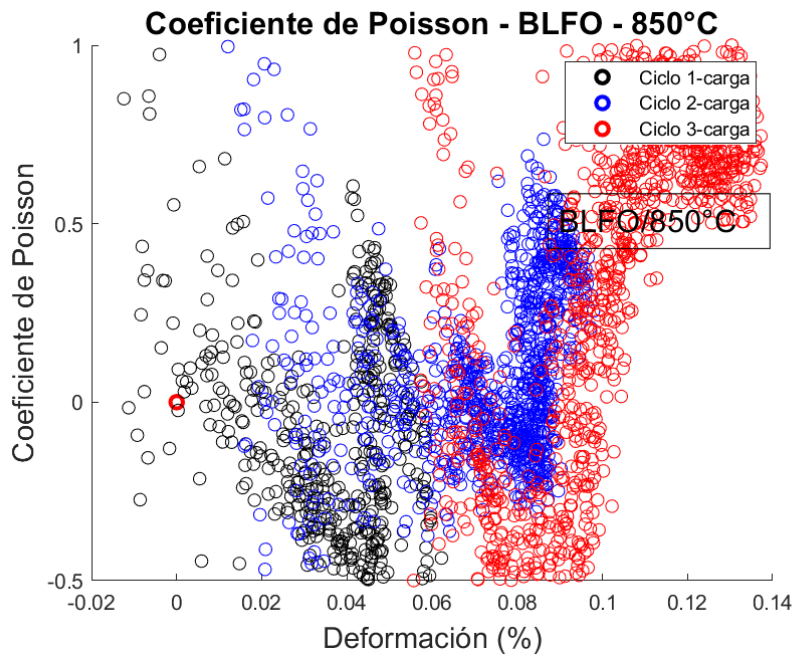


Figura 4.32: Coeficiente de Poisson para BLFO a 850°C.

Se omiten resultados no utilizados y aquellos provenientes de muestras que se rompieron antes de completar todos los ciclos establecidos.

4.5. Creep

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para los ensayos de creep realizados sobre 4 muestras distintas, de cada material estudiado, considerando la deformación axial, deformación lateral y la fluctuación de temperatura a lo largo del ensayo.

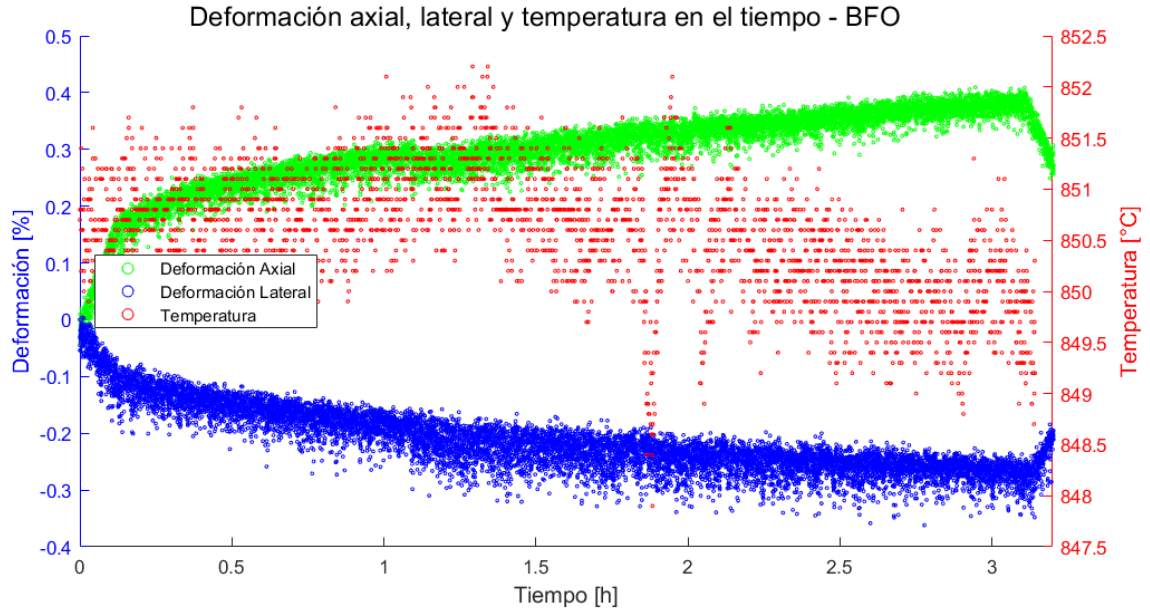


Figura 4.33: Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BFO

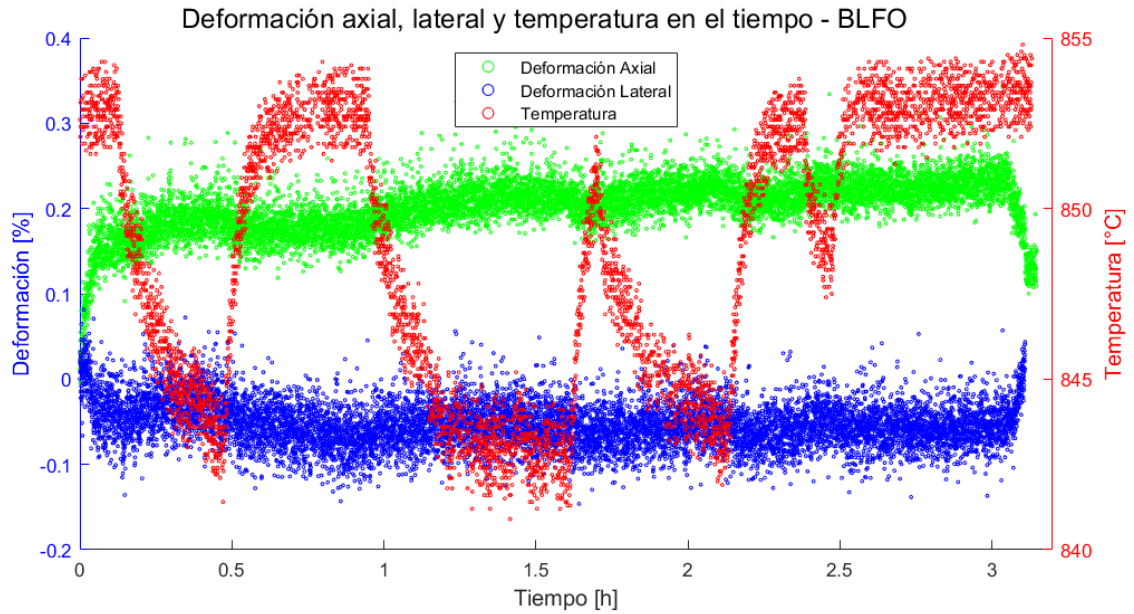


Figura 4.34: Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BLFO

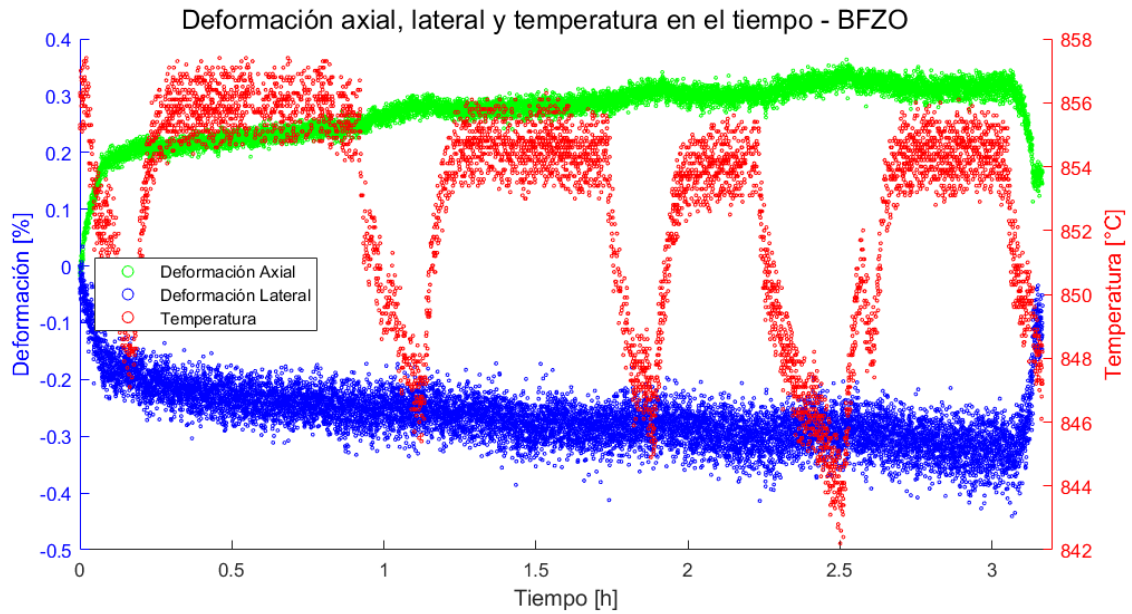


Figura 4.35: Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BFZO

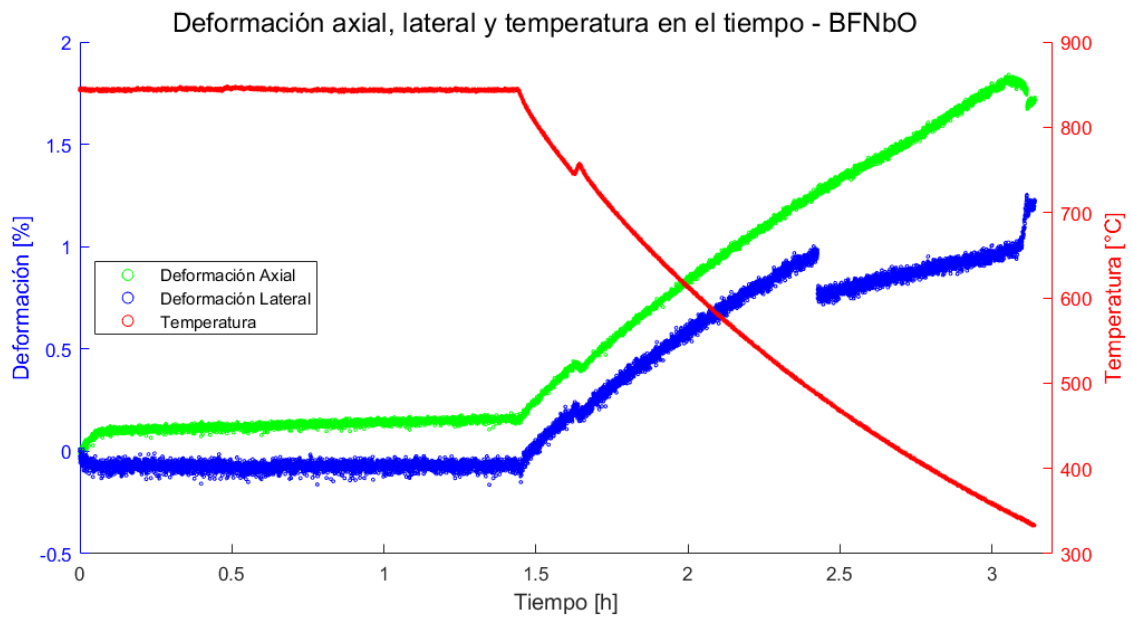


Figura 4.36: Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BFNbO

El ensayo realizado para la muestra correspondiente a BFNbO (*BFNbO_PVA_2*) falló aproximadamente 1.2 [h] luego de comenzar, debido a un corto circuito en el horno tubular, que impidió mantener la temperatura estable. Es por esto que los datos utilizados para el análisis de creep debieron ser recortados hasta el momento en el que comienza la falla, aproximadamente 1.4 [h] después del comienzo.

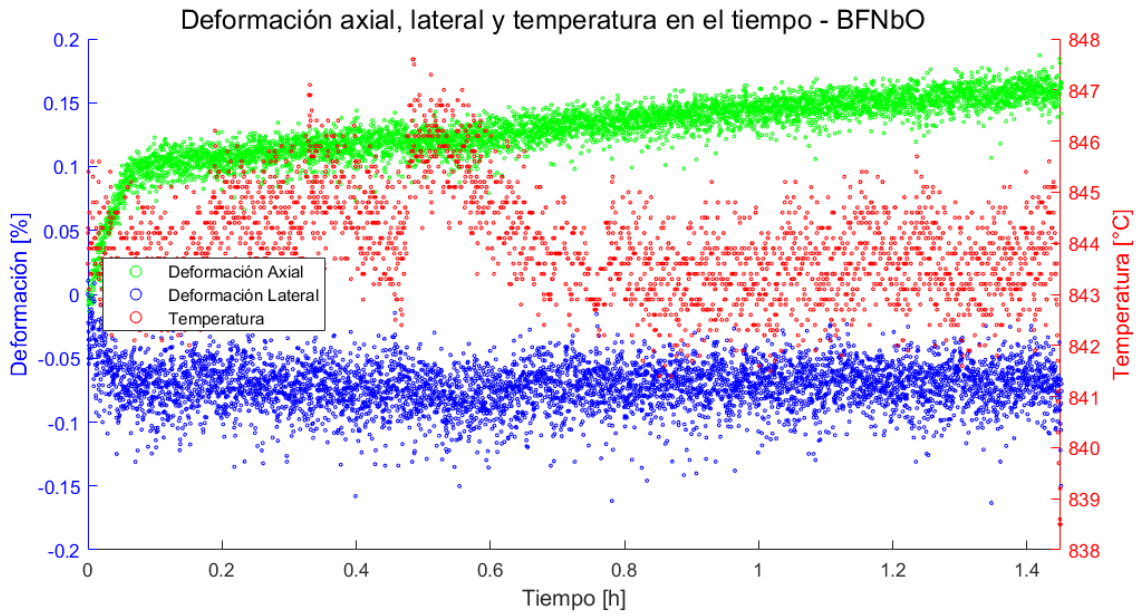


Figura 4.37: Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BFNbO, antes de la falla

Este experimento fue repetido, con lo que se obtuvieron los siguientes resultados:

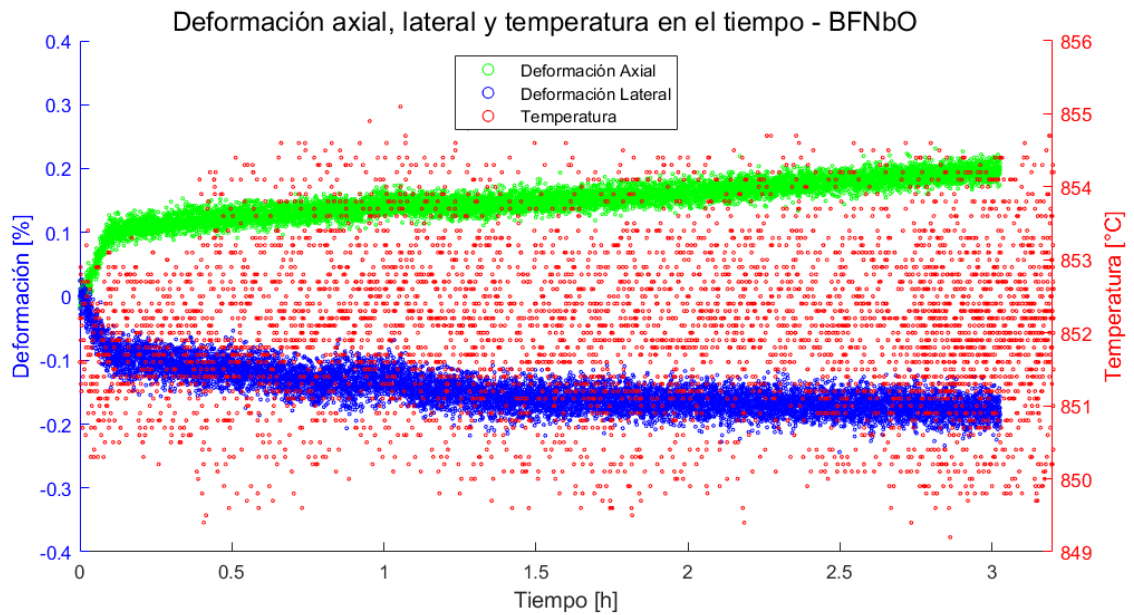


Figura 4.38: Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C, para BFNbO, sin errores.

La siguiente figura (Figura 4.39), muestra los resultados obtenidos para el creep bajo 25 [MPa] a 850°C, realizados por 3 horas para todos los materiales, una vez corregido el ruido y las deformaciones debido a fluctuaciones de temperatura. Se muestran además las tasas de creep encontradas.

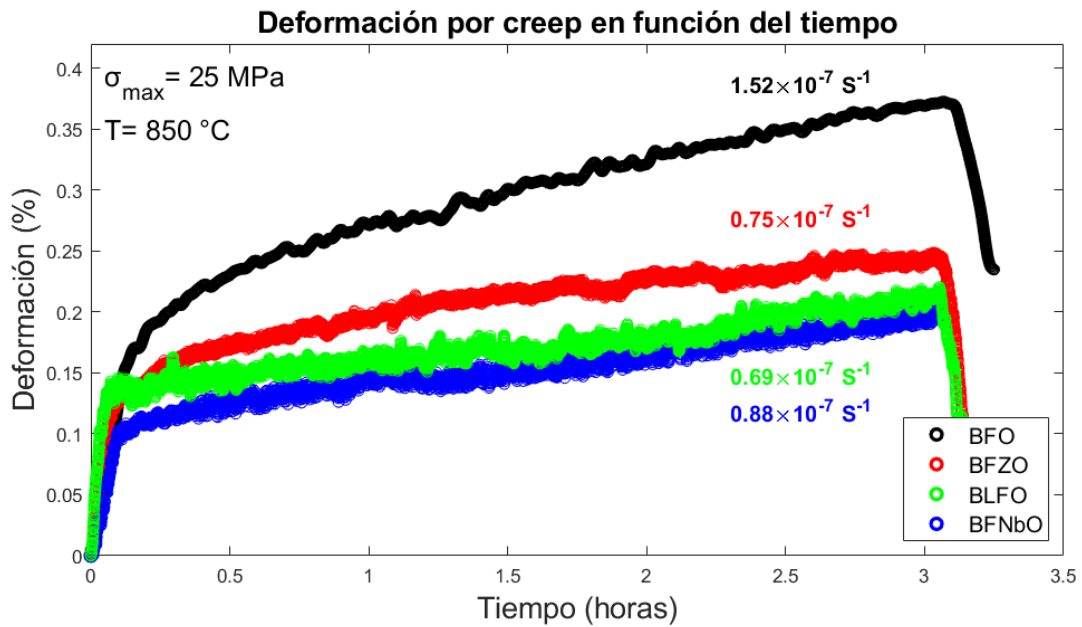


Figura 4.39: Resultados de deformación por creep bajo 25 [MPa] a 850°C

Es posible también, mostrar las curvas de esfuerzo deformación durante la carga y descarga de las probetas, al eliminar la región de deformación por termofluencia:

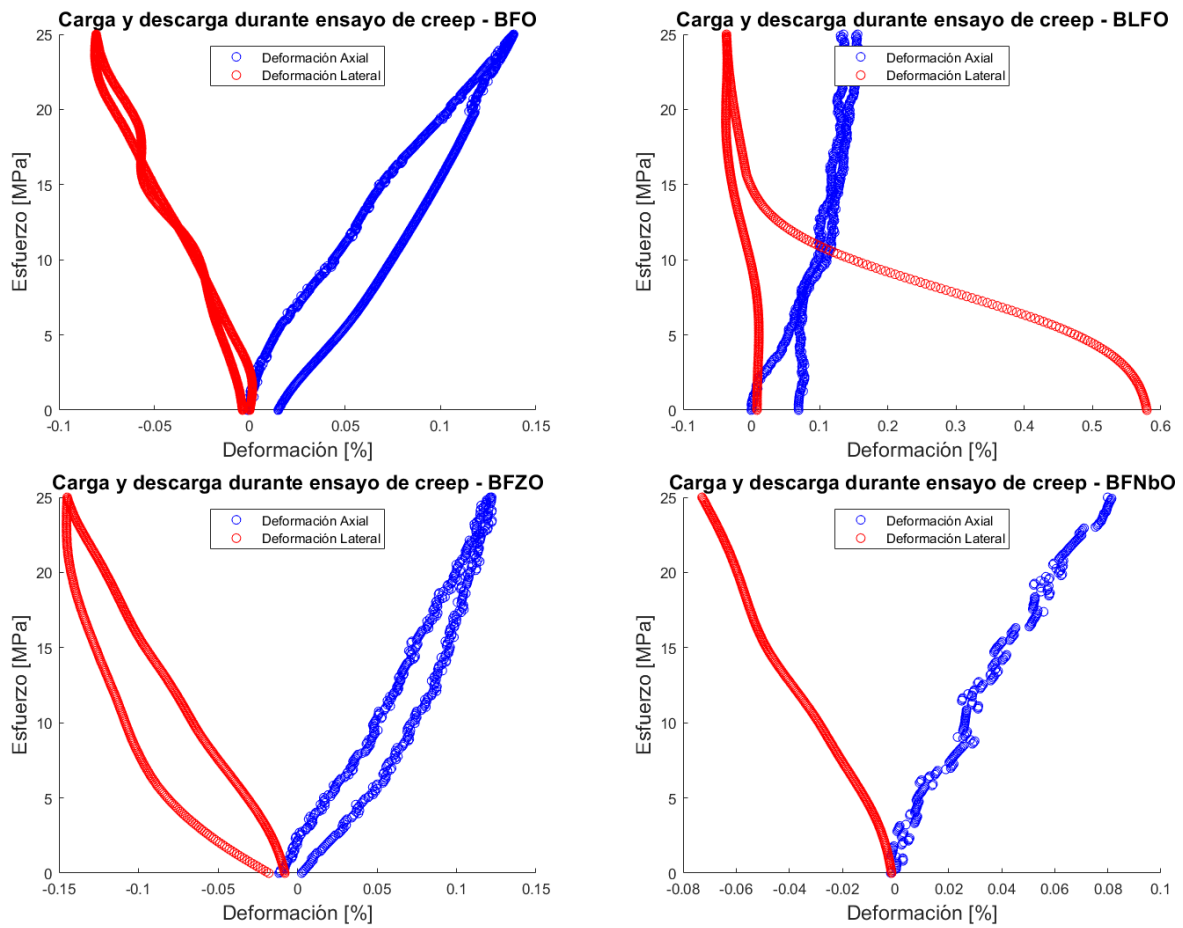


Figura 4.40: Graficos de esfuerzo deformacion de las muestras durante la carga y descarga del ensayo de creep

4.6. Resultados colaborativos

Debido a la naturaleza colaborativa del proyecto que enmarca el trabajo de título, a continuación, se presentan algunos resultados relevantes que no se obtuvieron de manera directa, si no que pertenecen a trabajos de título en proceso de conclusión y algunos obtenidos directamente por el profesor guía:

4.6.1. Tamaño de grano y de poros

Los siguientes gráficos presentan un resumen de los resultados obtenidos mediante un análisis óptico en base a microscopía realizado por Paul Ochoa para su trabajo de título, donde se puede observar el tamaño promedio de los granos y los poros de las muestras utilizadas para los ensayos.

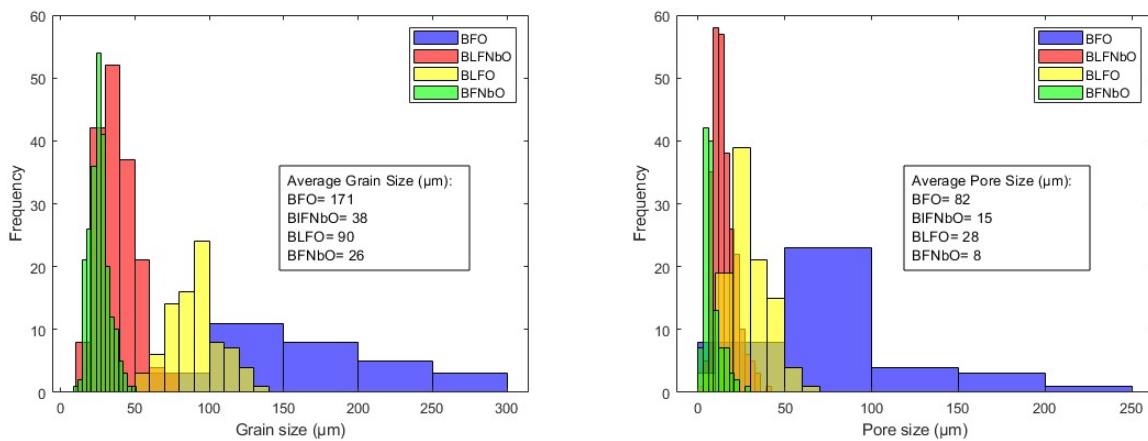


Figura 4.41: Tamaño de poros y de granos para muestras de los materiales estudiados.

4.6.2. XRD

A continuación, se muestran los resultados obtenidos por difracción de rayos X, con el objetivo de corroborar la estructura cristalina de los materiales ensayados, si bien, este análisis no se consideró inicialmente como parte del trabajo de título, si es necesario para validar las propiedades y el comportamiento mecánico encontrado para las perovskitas estudiadas.

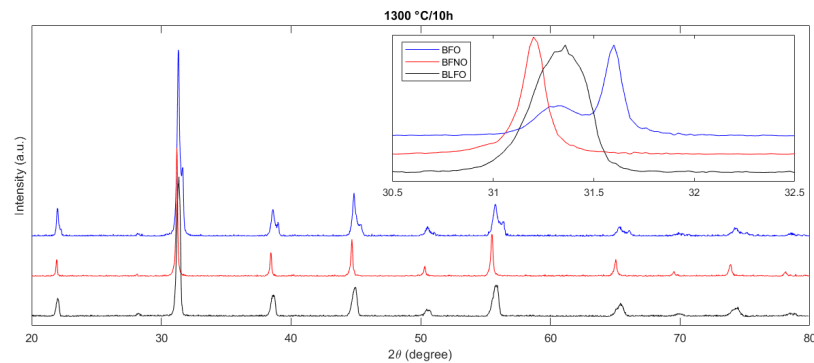


Figura 4.42: Resultados XRD para los materiales ensayados.

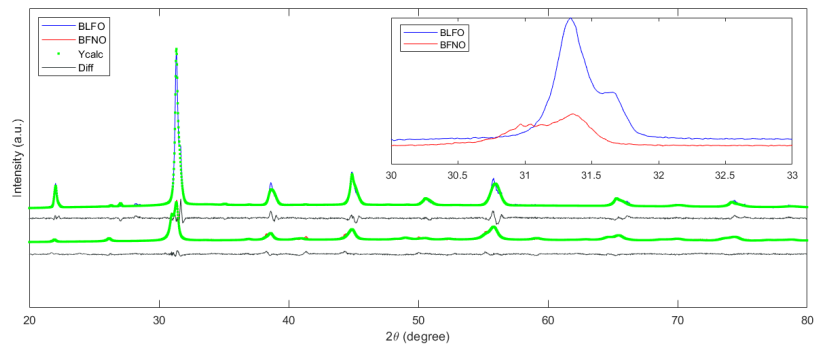


Figura 4.43: Comparación de los resultados para BFNB₀ y BLFO con el perfil teórico dada su estructura cristalina.

4.6.3. Propiedades mecánicas

Resultados para los ensayos de compresión cíclica a temperatura ambiente y 850°C, con datos obtenidos por el profesor guía, en particular tomando en consideración resultados con poco ruido para BLFO y BFNB₀.

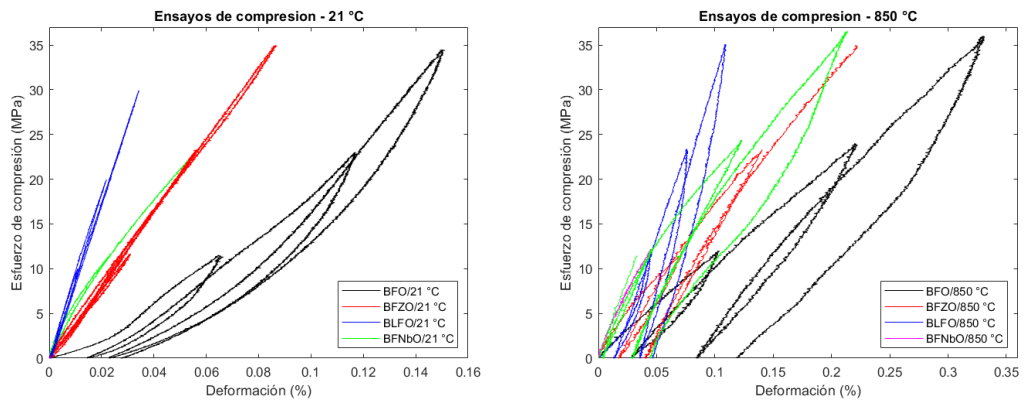


Figura 4.44: Gráfico comparativo esfuerzo-deformación para todos los materiales estudiados.

Resultados para micro dureza y elasticidad de materiales ensayados, obtenidas por el profesor guía.

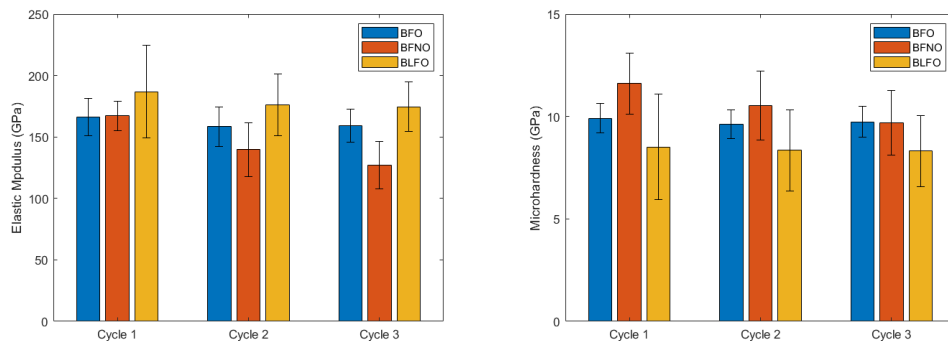


Figura 4.45: Modulo de elasticidad y microdureza.

Capítulo 5

Análisis de resultados

5.1. Fabricación de las probetas

Al comparar las propiedades que se muestran en las tablas 4.1 y 4.2, obtenidas de las muestras preparadas sin la adición de PVA como binder, con las tablas 4.4 y 4.5, donde la adición de este compuesto si es parte de la metodología, se puede observar un notorio efecto en la porosidad final de las probetas, teniendo una porosidad promedio de 39.5% para la primera y segunda ronda de muestras, la que disminuye a 19.7% durante las ultimas dos rondas de fabricación. Los resultados expuestos en la tabla 4.8 Confirman que la adición de PVA (junto al paso adicional de moler el polvo para homogeneizar la mezcla) aumenta la densidad de las probetas fabricadas. Este paso fue esencial para obtener probetas con una mayor densidad, aumentando el esfuerzo máximo al que pudieron ser sometidas durante los ensayos, procurando evitar perder ensayos en caso de que una muestra se fracturara prematuramente.

Las propiedades de las muestras son consistentes entre si, al comparar aquellas que fueron fabricadas utilizando la misma metodología (serie GA y GB; serie PVA1 y PVA2), obteniendo dimensiones similares y dependientes de la masa original de polvo utilizada en la compresión inicial de las muestras. La porosidad, no se ve afectada de manera notoria por el uso del equipo de compresión isostática (comparando resultados obtenidos de las tablas 4.4 y 4.5). Para aprovechar de mejor maneras las características del proceso de fabricación con compresión isostática, se propone introducir un molde específico para su uso, para así no generar diferencias en la densidad mediante el uso de la compresión uniaxial (gradientes de densidad a lo largo del eje de compresión que pueden generar una mayor compresión en la cara opuesta a la cara comprimida [27]).

Los análisis cristalográficos mediante XRD confirman la presencia de la fase hexagonal, validando el método de manufactura utilizado y confirmando que los cambios observados en el comportamiento se deben en parte a la mayor proporción de una fase cristalina hexagonal.

5.2. Expansión térmica

La figura 4.2 muestra un resumen de la expansión térmica para cada material ensayado desde temperatura ambiente hasta 850°C, en esta, se puede observar que aunque el comportamiento del material a lo largo de todo el rango de temperaturas medidas varía para cada muestra, la deformación final a 850°C es similar tanto para BFO, BFNbO y BFZO, un caso especial es el BLFO, ya que se observa una deformación final mayor, tal y como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 5.1: Deformación máxima y coeficiente de expansión térmica a 850°C durante expansión térmica.

Material	$\epsilon_{850^{\circ}C}$ [%]	$\alpha_{850^{\circ}C}$ [$^{\circ}C^{-1}$]
BFO	2.06	$24.6 \cdot 10^{-6}$
BLFO	2.85	$34.4 \cdot 10^{-6}$
BFNbO	2.11	$25.2 \cdot 10^{-6}$
BFZO	2.13	$25.3 \cdot 10^{-6}$

El coeficiente de expansión térmica encontrado para el BFO (tabla 5.1) sin elementos dopantes se encuentra dentro del rango de valores reportados en la literatura encontrada (tabla 2.1).

En la figura 4.5, correspondiente a la expansión térmica de BFZO, se puede observar una región con coeficiente de expansión negativo, este comportamiento puede deberse a un cambio en los dominios o fases de la estructura cristalina que disminuya el volumen de la muestra una mayor proporción que la expansión térmica dilate sus dimensiones [28], esto da paso a la necesidad de estudiar de manera mas detallada los cambios en la estructura cristalina de este material a medida que su temperatura cambia, en particular entre los 200 y 300 °C, región donde se observa el comportamiento de contracción.

5.3. Compresión

5.3.1. Temperatura Ambiente

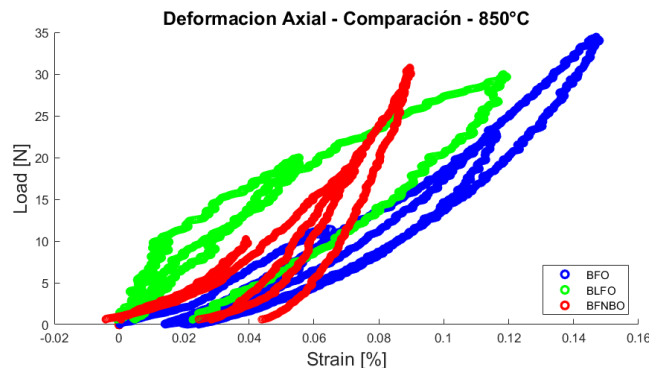


Figura 5.1: Comparación entre las deformaciones axiales durante ensayo de compresión cíclico a 850°C.

Al comparar el comportamiento observado para las muestras de BLFO con el comportamiento de la ferrita de bario sin dopaje, se observan magnitudes similares tanto en la deformación como en el modulo de Young aparente, tal y como se muestra en la tabla 5.2, Esta similitud sólo se observa al comparar los valores específicos en la zona en la que se basa la tabla, ya que al observar la forma de las curvas de esfuerzo deformación, se observa claramente una histéresis distinta para los dos materiales. En el caso del BFNbO, se observa una deformación total menor bajo el mismo esfuerzo, y por ende, un modulo de Young aparente mayor.

Tabla 5.2: Deformación bajo 30[MPa] y modulo de Young aparente bajo el mismo esfuerzo a temperatura ambiente.

Material	$\epsilon_{30[MPa]}$ [%]	$E_{aparente}$ [GPa]
BFO	0.13	26
BLFO	0.12	30
BFNbO	0.09	52

5.3.2. 850°C

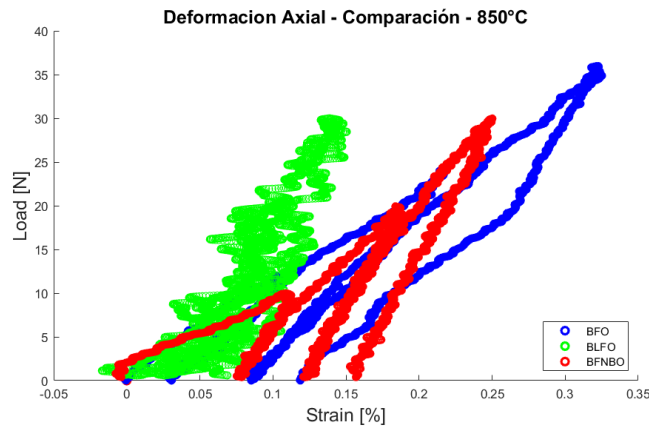


Figura 5.2: Comparación entre las deformaciones axiales durante ensayo de compresión cíclico a 850°C.

De los datos analizados personalmente en este trabajo de titulo, sólo se manipularon aquellos provenientes del ensayo de compresión cíclica a alta temperatura realizado sobre una muestra de BLFO y BFNbO. El gráfico de esfuerzo deformación presente en la figura 4.29 da cuenta de inconsistencias en los resultados obtenidos sobre su deformación lateral, y un exceso de ruido en la deformación axial. La figura 4.32 da cuenta de estos problemas, ya que el coeficiente de Poisson calculado no muestra una tendencia clara, debido a los errores introducidos por la poca calidad de la deformación lateral. En el caso de los resultados obtenidos para BFNbO

Tabla 5.3: Deformación bajo 30[MPa] y modulo de Young aparente bajo el mismo esfuerzo a 850°C.

Material	$\epsilon_{30[MPa]}$ [%]	$E_{aparente}$ [GPa]
BFO	0.34	19.4
BLFO	0.14	34.9
BFNbO	0.24	22.89

5.4. Creep

Los resultados obtenidos respecto al comportamiento respecto a deformación por termofluencia a altas temperaturas (figura 5.3) muestran que existe una clara disminución tanto de la deformación máxima del material, como de la tasa de creep, comprobando que la introducción de Niobio, Lantano y Zirconio mejoran la resistencia del material frente a la termofluencia. No se observa una diferencia observable en los gráficos de esfuerzo deformación rescatados de la carga y descarga al comienzo y final del ensayo. En este caso, se observa que todos los materiales (independiente del dopaje) poseen una deformación final similar ($\approx 0.14\%$, exceptuando el BFNbO) y presentan histéresis.

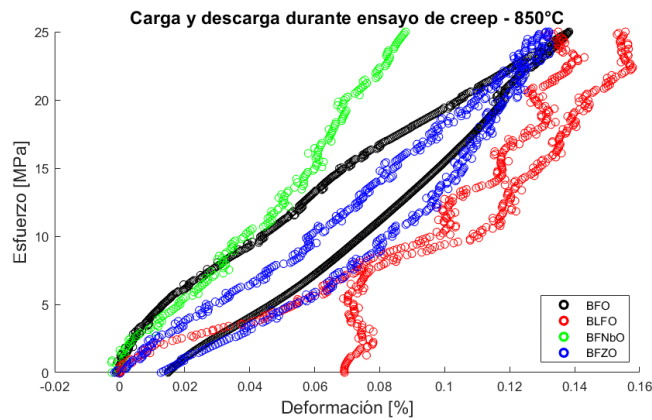


Figura 5.3: Comparación entre gráficos de esfuerzo deformación axial obtenidos de la carga y descarga durante creep.

Capítulo 6

Conclusiones

Se puede concluir que en el presente trabajo, se logró el objetivo general establecido: fue posible estudiar, medir y analizar distintas propiedades mecánicas del material a estudiar ($\text{BaFeO}_{3-\delta}$) y estas fueron comparadas con los resultados obtenidos al incluir los metales específicos para cada dopaje (La, Nb y Zr). Se pudo determinar el efecto de estos elementos durante la expansión térmica de cada material, en ensayos de compresión cíclicos y se observó el efecto de los elementos dopantes en el creep a alta temperatura.

La introducción de PVA en la metodología para fabricar las probetas del material cerámico estudiado generó una disminución considerable de la porosidad, mejorando el comportamiento de estas ante los ensayos realizados. Para obtener piezas más uniformes, sin gradientes de densidad o cambios no deseados en sus dimensiones debido a la compresión uniaxial previa a la compresión isostática, deben fabricarse moldes diseñados específicamente con el propósito de aprovechar esta tecnología.

El efecto del dopaje sobre la expansión térmica del material depende directamente del elemento utilizado para el dopaje. En el caso sin dopaje, se observan resultados consistentes con la literatura. La introducción de lantano genera una mayor expansión térmica en toda a región de temperatura estudiada. La introducción de niobio genera cambios en la forma de la curva, y por ende cambios en los coeficientes de expansión dependiente de la temperatura, pero, a 850°C , la deformación final es equivalente a BFO sin dopaje. El caso del BFZO es interesante, ya que se observa una región con coeficiente de expansión negativo debido a una contracción del material entre 200 y 300°C , comportamiento que se explica debido a la reducción de los átomos de hierro al aumentar la temperatura y a la formación de vacancias de oxígeno generadas por la liberación de oxígeno α y β [26][13][29].

Los dopajes aplicados a la ferrita de bario disminuyeron el efecto de la termofluencia a altas temperaturas, tanto en la deformación total, como en la tasa de creep (luego de 3 horas de ensayo), Se observa una mayor disminución en la tasa de creep en el compuesto dopado con zirconio.

Bibliografía

- [1] Leng, Y. *et al.*, “Development of lscf–gdc composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film gdc electrolyte,” *International journal of hydrogen energy*, 2008, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.04.034>.
- [2] Sunarso, J. *et al.*, “Mixed ionic–electronic conducting (miec) ceramic-based membranes for oxygen separation,” *Journal of membrane science*, 2008, doi:<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.074>.
- [3] Burns, G. y Glazer, A. M., *Space Groups for Solid State Scientists (Third Edition)*, cap. Space Group Applications, p. 213. 2013, doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394400-9.00007-1>.
- [4] Song, X. *et al.*, “High performance $\text{bafe}_{1-x}\text{bi}_x\text{o}_{3-\delta}$ as cobalt-free cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells,” *International journal of hydrogen energy*, 2017, doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.061>.
- [5] Dong, F. *et al.*, “La-doped $\text{bafeo}_{3-\delta}$ perovskite as a cobalt-free oxygen reduction electrode for solid oxide fuel cells with oxygen-ion conducting electrolyte,” *Journal of Materials Chemistry*, 2012, doi:[10.1039/c2jm31711g](https://doi.org/10.1039/c2jm31711g).
- [6] Kida, T. *et al.*, “Oxygen-permeable membranes based on partially b-site substituted $\text{bafe}_{1-y}\text{m}_y\text{o}_{3-\delta}$ ($m=\text{cu}$ or ni),” *Journal of solid state chemistry*, 2010, doi:[doi:10.1016/j.jssc.2010.08.002](https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.08.002).
- [7] Mori, S., “Preparation of various phases of bafeo_{3-x} ,” *Journal of the american ceramic society*, 1965, doi:[doi:10.1111/j.1151-2916.1965.tb16058.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb16058.x).
- [8] Adeagbo, W. A. *et al.*, “Electronic and magnetic properties of bafeo_3 on the $\text{pt}(111)$ surface in a quasicrystalline approximant structure,” 2020, doi:[DOI:10.1002/pssb.201900649](https://doi.org/10.1002/pssb.201900649).
- [9] Jian, W. *et al.*, “The effect of a-site and b-site substitution on $\text{bafeo}_{3-\delta}$: An investigation as a cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *Journal of power sources*, 2015, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.08.016>.
- [10] Wadhawan, V. K., *Introduction to ferroic materials*, cap. Ferroelastic crystals, pp. 421–487. 2000, doi:<https://doi.org/10.1201/9781482283051>.
- [11] Salje, E. K., “Ferroelastic materials,” *Annual Review of Materials Research*, 2012, doi:<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155022>.
- [12] Araki, W. y Malzebender, J., “Ferroelastic deformation of $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ under uniaxial compressive loading,” *Journal of the European Ceramic Society* 33, 2012, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.035>.
- [13] Yan, L. *et al.*, “Investigation of cobalt-free perovskite $\text{ba}_{0.95}\text{la}_{0.05}\text{feo}_{3-\delta}$ as a cathode for

- proton-conducting solid oxide fuel cells,” *Journal of power sources*, 2011, doi:10.1016/j.jpowsour.2011.07.020.
- [14] Athayde, D. D. *et al.*, “Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods,” *Ceramics international*, 2016, doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.130.
- [15] Sakka, S., *Handbook of advanced ceramics*, cap. Sol-Gel Process and Applications, pp. 883–910. 2013, doi:doi:10.1016/b978-0-12-385469-8.00048-4.
- [16] Morris, K. J., *Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials*, cap. Cold Isostatic Pressing, pp. 84–88. 1991, doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-08-034720-2.50031-9.
- [17] Attia, U. M., “Cold-isostatic pressing of metal powders: a review of the technology and recent developments,” *Critical Reviews in Solid State and Material Sciences*, 2021, doi:https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1886043.
- [18] Blaber, J. *et al.*, “Ncorr: Open-source 2d digital image correlation matlab software,” 2015, doi:https://doi.org/10.1007/s11340-015-0009-1.
- [19] LePage, W., “A practical guide to dic.” <https://digitalimagecorrelation.org/>, 2021.
- [20] Jones, E. y Iadicola, M., “A good practices guide for digital image correlation,” 2018, doi:10.32720/idics/gpg.ed1.
- [21] Reu, P. L. *et al.*, “Camera system resolution and its influence on digital image correlation,”
- [22] Zalavadiya, S. A., “Fabrication and mechanical characterization of $\text{ba}_{1-x}\text{la}_x\text{fe}_{1-y}\text{m}_y\text{o}_{3-\delta}$ ($0 < y < 0.1$) mic perovskites,” 2021.
- [23] Nampi, P. P. *et al.*, “The effect of polyvinyl alcohol as a binder and stearic acid as an internal lubricant in the formation, and subsequent sintering of spray-dried alumina,” *Ceramics International*, vol. 37, no. 8, 2011, doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.149.
- [24] Villarroel, V. B., “Medición de deformación de materiales a altas temperaturas mediante correlación digital de imágenes,” 2021.
- [25] Shannon, R. D., “Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,” *Acta Crystallographica*, 1976, doi:doi:10.1107/s0567739476001551.
- [26] Akbari-Fakhrabadi, A., Quintana, J., Fábrega, G., Zalavadiya, S., Araki, W., Meruane, V., Valenzuela, P., y Gacitua, W., “Effect of zr+4 on mechanical and structural properties of $\text{bafeo}_{3-\delta}$,” *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 42, no. 15, pp. 7081–7088, 2022, doi:https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.052.
- [27] Melo, C. *et al.*, “A validation procedure for numerical models of ceramic powder pressing,” *Journal of the European Ceramic Society*, 2018, doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2018.01.009.
- [28] Pan, Z., Chen, J., Yu, R., Patra, L., Ravindran, P., Sanson, A., Milazzo, R., Carnera, A., Hu, L., Wang, L., Yamamoto, H., Ren, Y., Huang, Q., Sakai, Y., Nishikubo, T., Ogata, T., Fan, X., Li, Y., Li, G., Hojo, H., Azuma, M., y Xing, X., “Large negative thermal expansion induced by synergistic effects of ferroelectrostriction and spin crossover in pbtio_3 -based perovskites,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 4, pp. 1296–1303, 2019, doi:10.1021/acs.chemmater.8b04266.

- [29] Liu, H., Zhu, K., Liu, Y., Li, W., Cai, L., Zhu, X., Cheng, M., y Yang, W., “Structure and electrochemical properties of cobalt-free perovskite cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 279, pp. 224–230, 2018, doi:<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.086>.

Anexo A

Software Y Código

A.1. NCORR

A continuación, se muestran los resultados obtenidos por los distintos programas utilizados, para la muestra B-35 a 850°C, con el propósito de probar la utilidad del software de código abierto NCORR, como una herramienta paralela a ISTRa, en casos donde sea necesario realizar muchos análisis de manera paralela (la universidad solo posee 2 licencias de ISTRa 4D):

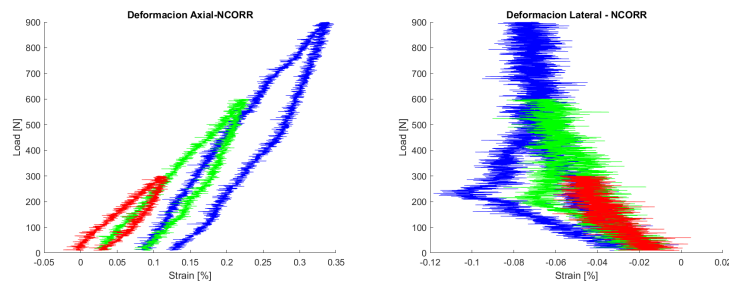


Figura A.1: Resultados obtenidos NCORR

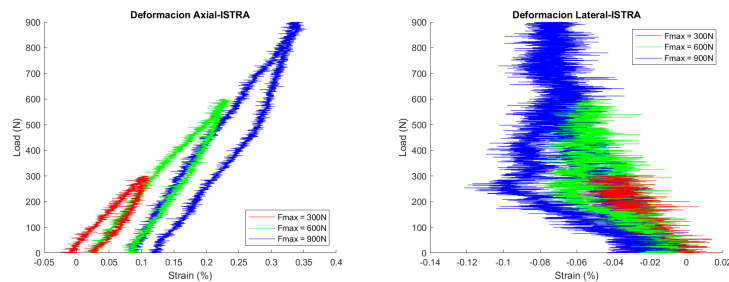


Figura A.2: Resultados obtenidos ISTRa

Los resultados son consistentes con lo que entrega ISTRa, pero el tiempo de análisis es la principal limitante, demorando 12 horas en procesar todas las imágenes en un núcleo de procesador.

Además, se adjunta un documento preparado para explicar el procedimiento y uso de NCORR:

NCORR:

Instrucciones para utilizar software libre de D.I.C.

Profesor: Ali Akbari-Frakhabadi
Alumno: Gaspar Fábrega R.

-
- **Requisitos:** Configuración bajo la que se probó el software.
 - MATLAB R2009a+ (*minimo*) - MATLAB R2015a+ (*recomendado*)
 - Image Processing Toolbox
 - Statistics Toolbox
 - MATLAB R2019b (*comprobado*)
 - Compilador C++
 - Visual Studio Workloads: *desktop development with c++*
<https://visualstudio.microsoft.com/es/>
 - Windows SDK
<https://developer.microsoft.com/en-us/windows/downloads/windows-sdk/>

-
- **Descarga:** Descargar *ncorr* - *zip* en la página oficial de descargas del software.

<http://www.ncorr.com/index.php/downloads>

Manual Original:

www.ncorr.com/download/ncorrmanual_v1_2_2.pdf

-
- **Uso:** Una vez descargado el programa, descomprimirlo. Para utilizarlo, abrir *Matlab* y mover el directorio a la carpeta extraída. La interfaz se abre escribiendo en la consola:

```
1 handles_ncorr = ncorr;
```

Si los requisitos se instalaron de manera correcta (principalmente el compilador de c++), tendremos que aparecerá la siguiente ventana:

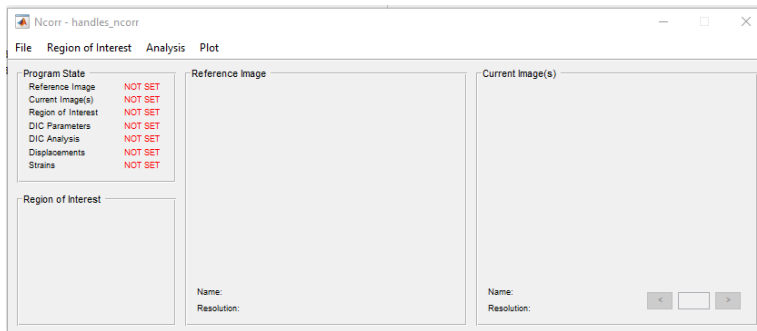


Figura 1: Interfaz gráfica ncorr.

Los pasos a seguir para obtener los resultados del análisis son:

1. Seleccionar la imagen de referencia.
menu: file
2. Seleccionar imágenes para el análisis (formato *nombre_X.formato*).
menu: file
3. Marcar la región de interés.
menu: Region of Interest
4. Configurar los parámetros de la correlación.
menu: Analysis
5. Realizar el análisis.
menu: Analysis
6. Formatear desplazamientos.
menu: Analysis
7. Calcular deformaciones.
menu: Analysis
8. Guardar resultados
menu: file

Pasos detallados: A continuación se muestran con imágenes los pasos a seguir, detallando ciertas configuraciones clave para el análisis.

1. Selección imagen de referencia:

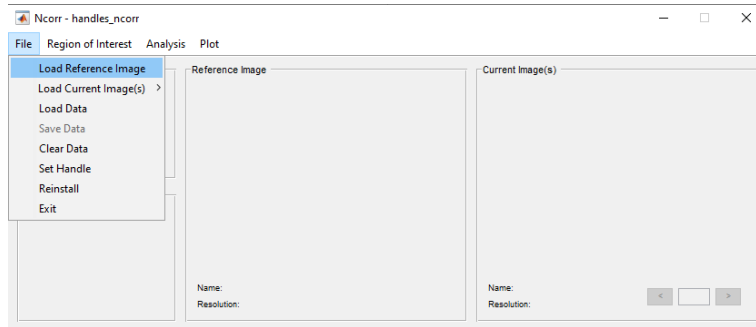


Figura 2: Menú de selección.

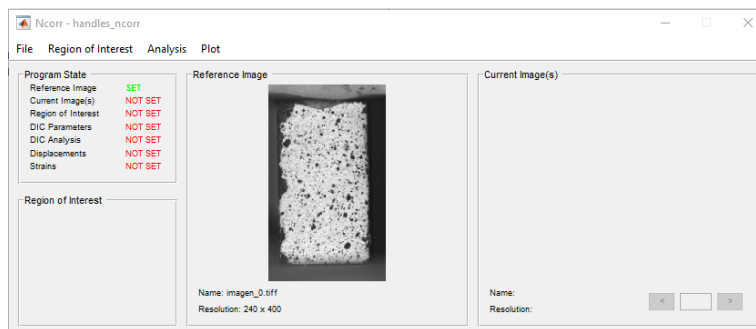


Figura 3: Imagen de referencia seleccionada.

2. Selección imágenes para análisis:

Si la memoria es un problema, puede seleccionarse el método *LAZY*, mas lento pero carga de manera individual las imágenes para cada paso del análisis en vez de tenerlas todas disponibles desde el inicio.

Las imágenes deben estar en formato “.tiff” o “.png”, con el nombre de manera:

NOMBRE_X (donde X corresponde al numero de la imagen en la secuencia.)

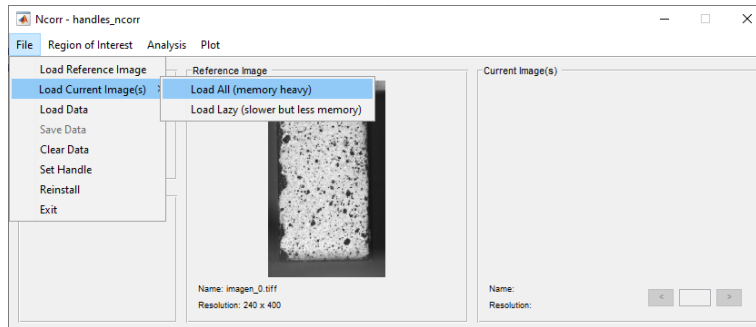


Figura 4: Menú de selección.

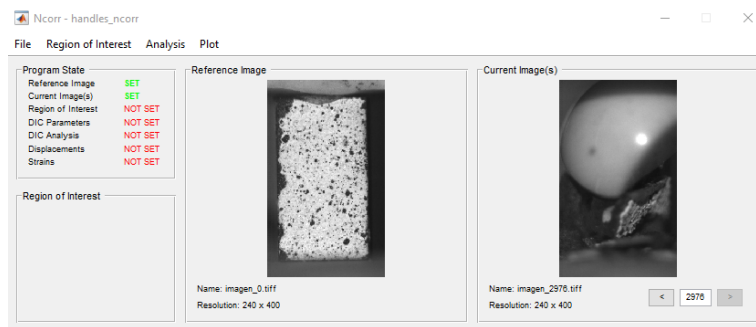


Figura 5: Imágenes seleccionadas.

3. Región de interés:

El software permite seleccionar distintos tipos de regiones de interés, dependiendo de la complejidad de la pieza a estudiar. Para nuestro caso, existe la selección de una región rectangular, sin necesidad de definirla mediante un polígono arbitrario.

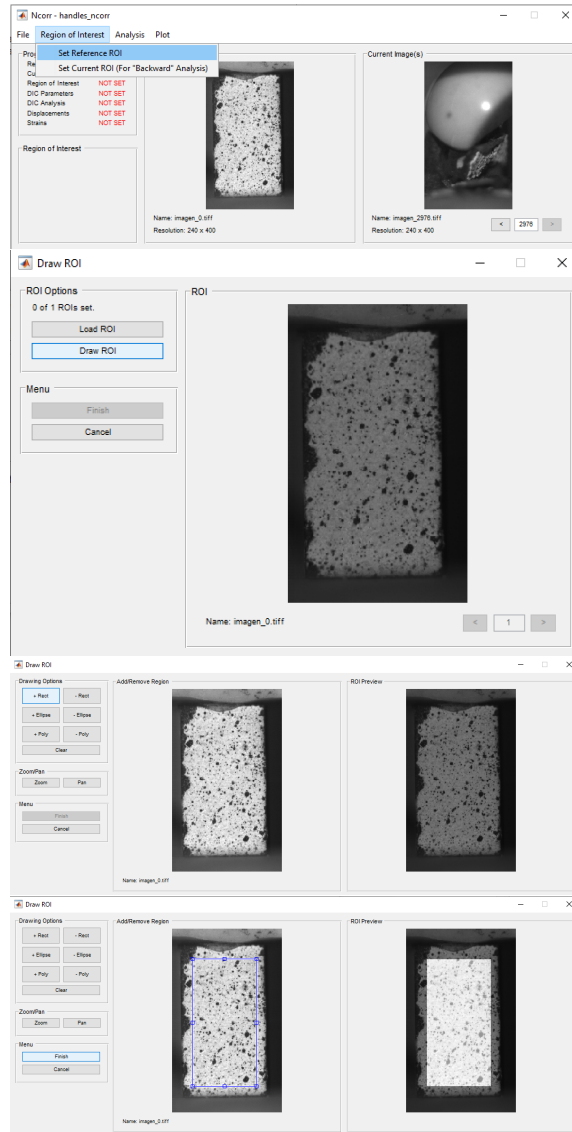


Figura 6: Selección región rectangular.

4. Parámetros D.I.C.:

El software permite establecer diversos parámetros que afectan la resolución del análisis y el tiempo que este demora, en particular, los parámetros principales que se deben manipular son:

- **Subset Radius:** La recomendación de tamaño varía de aplicación en aplicación, pero el consenso es que “*The most important factor for determining subset size is that each subset should contain at least three speckles (Sutton, Orteu, Schreier. doi:10.1007/978-0-387-78747-3)*”. Radios muy grandes generan un suavizado indeseado de los datos y aumentan el tiempo de cálculo.
- **Subset Spacing:** Afecta directamente la resolución espacial del análisis, mayor valor disminuye el tiempo de análisis (útil para muchas imágenes, este caso)

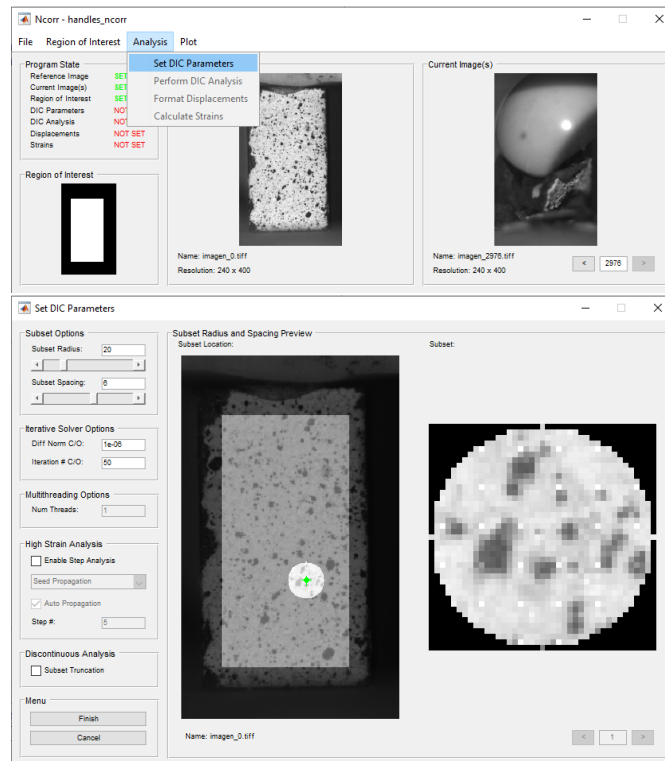


Figura 7: Selección región rectangular.

5. Análisis:

Se selecciona la región donde se realizará el análisis (definida previamente) y se establece el origen de la región, sobre la cual se hará el análisis preliminar (es necesario que se encuentre en una ubicación que esté visible en todas las imágenes)

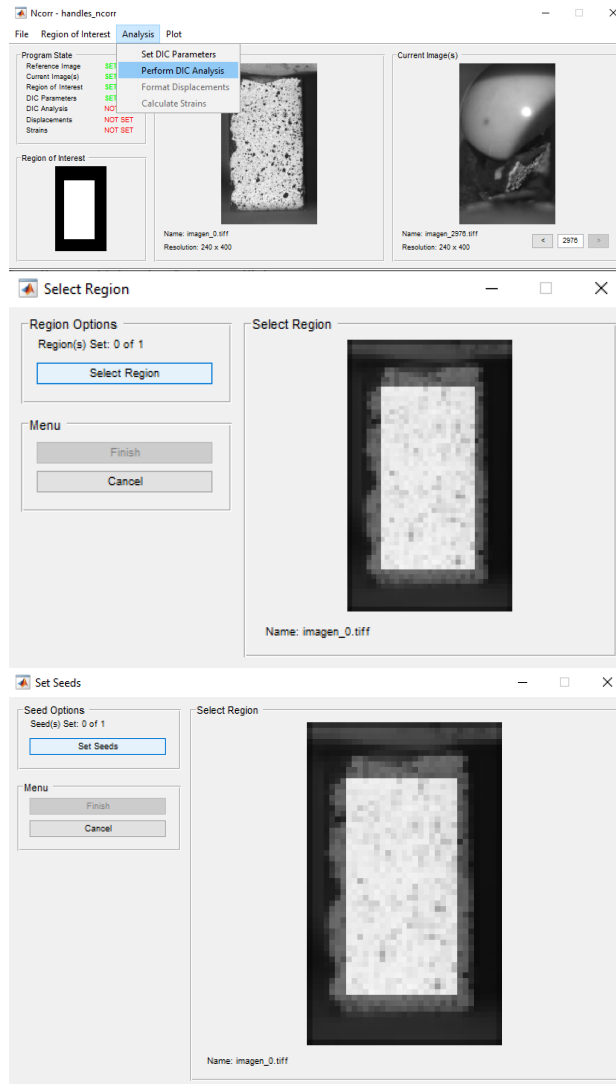


Figura 8: Inicio análisis.

Se cierran las ventanas seleccionando *finish*, y el programa comienza a realizar el análisis.

6. Formatear desplazamientos:

Ncorr no posee un calibrador automático como istra4D, pero permite realizar una correlación entre el tamaño de la imagen y las dimensiones de el objeto de análisis. En casos donde no se tenga la escala clara, puede dejarse con la escala por defecto, 1 pixel.

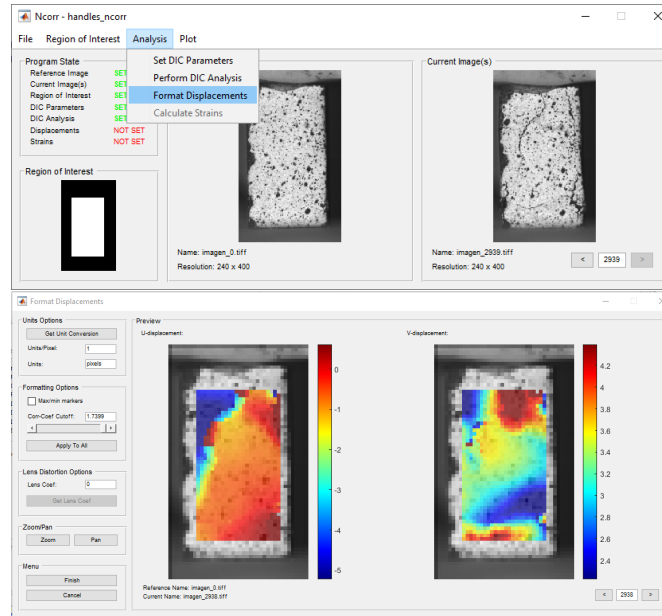


Figura 9: Desplazamientos.

7. Calcular deformaciones:

El paso final es calcular las deformaciones, seleccionando la opción desde el menú de análisis.

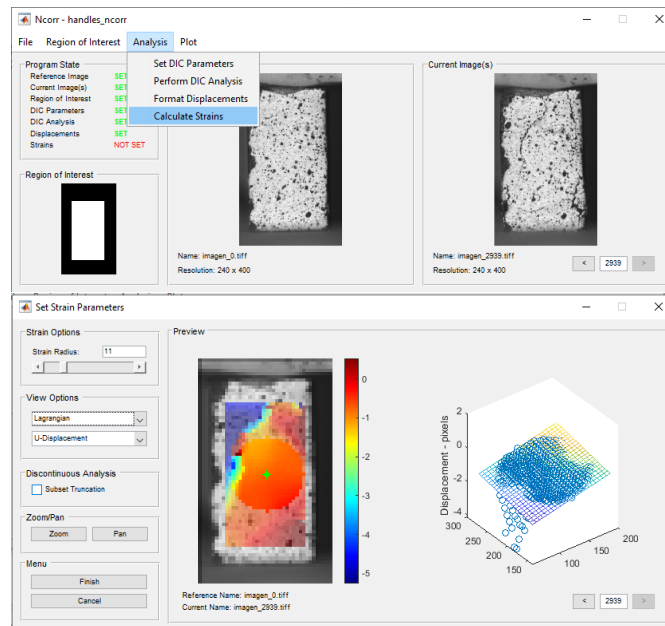


Figura 10: Deformaciones.

Una vez terminado el análisis, los resultados quedan almacenados en variables de matlab, que pueden ser guardados mediante el botón *save data* ubicado en el menú *file*.

- **Manipulación resultados:** Los resultados obtenidos se almacenan en una serie de *structs*, que son manipulables al extraerlos llamándolos según sus *fields*:

```
1 data_dic_save.strains(i).plot_exx_ref_formatted %deformación xx  
   para la imagen i  
2 data_dic_save.strains(i).plot_eyy_ref_formatted %deformación yy  
   para la imagen i
```