



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

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL CREEP FERROELÁSTICO DE
 LaCoO_3**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

RODRIGO GINO ARENAS BRUNA

Profesor Guía:
ALI AKBARIFAKHRABADI

COMISIÓN:
VIVIANA MERUANE NARANJO
ROGER BUSTAMANTE PLAZA

Este trabajo fue financiado por el proyecto FONDECYT No. 1200141.

SANTIAGO DE CHILE

2023

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN EL CREEP FERROELÁSTICO DE LaCoO_3

En los últimos años, la investigación y desarrollo de materiales cerámicos a base de perovskitas ha obtenido cada vez más relevancia en una amplia gama de aplicaciones, donde destaca su uso en tecnologías de producción y almacenamiento energético. Las principales razones para esto son sus relativos bajos costos y eficiencias en comparación a otros materiales, lo que ha impulsado una rápida evolución en su desarrollo. Sin embargo, este tipo de materiales presenta una variedad de desafíos a superar a la hora de su implementación en tecnologías, donde una de las mayores problemáticas recae en el comportamiento termomecánico del material, especialmente en aplicaciones a elevadas temperaturas.

Este tipo de materiales posee propiedades únicas, como lo son la ferroeléctricidad, superconductividad y la ferroelásticidad. Este último fenómeno se relaciona directamente con el comportamiento termomecánico del material, demostrando comportamientos de esfuerzo-deformación no lineal distintivos y deformaciones por termofluencia capaces de ocurrir a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Aunque la cobaltita de lantano LaCoO_3 demuestra este fenómeno, no se ha estudiado de manera extensiva para elevadas temperaturas.

El objetivo general del trabajo corresponde a caracterizar los efectos de la temperatura en el comportamiento ferroelástico del LaCoO_3 . Los objetivos específicos para lograr esto corresponden a la obtención del coeficiente de expansión térmica del material, sus curvas de esfuerzo-deformación y la caracterización del creep ferroelástico. Las temperaturas a utilizar varían en un rango entre 25°C y 800°C , donde se estudia la evolución del comportamiento ferroelástico bajo un esfuerzo a compresión de 50 [MPa] .

La metodología a seguir consta en la fabricación de muestras de cobaltita de lantano y su ensayo a compresión a diferentes temperaturas, bajo la aplicación de un esfuerzo a compresión, durante periodos prolongados de tiempo. Con esto, se busca registrar y recopilar los datos de esfuerzo-deformación mediante la utilización de un modelo de medición de deformación con un sistema de correlación digital de imágenes, realizando un análisis de esta información.

Se logra el objetivo general del trabajo, se relaciona el efecto de aumento de la temperatura a una disminución de la deformación alcanzada durante la carga del material y un aumento en la deformación por creep ferroelástico, ocurriendo un cambio en la orientación de esta a altas temperaturas. Se aprecia una disminución del esfuerzo coercitivo del material a temperaturas inferiores a los 800°C , mientras que a temperaturas mayores este esfuerzo experimenta un aumento relativo, demostrando un proceso de aumento en la rigidez del material.

*A mi familia, cuyo apoyo hizo todo esto posible.
(Disculpen los dolores de cabeza jaja)*

Agradecimientos

Quiero agradecer a mi familia por siempre estar ahí, apoyándome cuando más lo necesito, llenándome de amor, una buena crianza y formándome en quien soy hoy. Agradezco a mi papá y mi mamá, por siempre empujarme a crecer y dar lo que más pueda de mi, por sus sacrificios y sus valores. Agradezco a mis hermanas: Claudia, por escucharme cuando más lo necesitaba, y Paola, por abrirme las puertas de su hogar durante estos años de Universidad. Agradezco a mi sobrina Bruna, por ser la alegría de la familia y una personita que día a día me llena de orgullo.

Quiero agradecer a Constanza por su gran amor, consejos y compañía que tanto me alegran. Agradezco todos los lindos momentos habidos y por haber, su ayuda y su comprensión. Agradezco todo su apoyo durante la escritura de esta memoria, toda su disposición y por ser una persona tan cariñosa.

Quiero agradecer a mis amigos, por todas las experiencias vividas junto a ellos estos años. Les agradezco por las risas, historias, consejos, peleas, arreglos y conversaciones, que me ayudaron a estar donde estoy.

Quiero agradecer al profesor Ali, por su apoyo durante la realización de este trabajo. Le agradezco por su buena disposición, por guiarme y ayudarme durante la investigación. Aprovecho de agradecer a mis profesores, por ayudarme a superar los desafíos de la carrera, por enseñarme durante todos estos años y por formarme profesionalmente.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Objetivo general	2
1.1.2. Objetivos específicos	2
2. Antecedentes	3
2.1. Materiales cerámicos	3
2.2. Perovskitas	3
2.2.1. Definición	3
2.2.2. Estructuras cristalinas presentes en perovskitas ABO_3	3
2.3. Ferroelasticidad	5
2.4. Creep	6
2.4.1. Caracterización convencional del creep	6
2.4.2. Creep Ferroelástico	7
2.5. $LaCoO_3$	9
2.5.1. Creep negativo en LCO	10
2.6. Aplicaciones del LCO	11
2.6.1. Electrodo cerámico poroso en celdas de combustible de óxido sólido	11
2.6.2. Sensores de humedad	12
2.6.3. Catalizadores en filtros de combustión Diesel	13
3. Metodología	14
3.1. Fabricación Muestras $LaCoO_3$	14
3.1.1. Sintetización de polvos mediante proceso Sol-Gel	14
3.1.2. Compactación y sinterización de polvos en barras	15
3.1.3. Recocido de muestras	17
3.1.4. Obtención de porosidad	17
3.2. Caracterización del comportamiento mecánico	19
3.2.1. Medición de deformaciones mediante método de correlación digital de imágenes (DIC)	19
3.2.2. Ensayos a compresión	20
3.2.3. Ensayos de expansión térmica	22
3.2.4. Caracterización del comportamiento ferroelástico y creep ferroelástico	22
3.3. Caracterización cristalográfica	23
3.3.1. Difracción de rayos X	23
4. Resultados	24
4.1. Dimensiones y porosidad de las muestras	24
4.2. Ensayos de compresión	25

4.2.1.	Creep ferroelástico a 23 [°C] y 50 [MPa]	25
4.2.2.	Creep ferroelástico a 60 [°C] y 50 [MPa]	26
4.2.3.	Creep ferroelástico a 117 [°C] y 50 [MPa]	27
4.2.4.	Creep ferroelástico a 202 [°C] y 50 [MPa]	28
4.2.5.	Creep ferroelástico a 355 [°C] y 50 [MPa]	29
4.2.6.	Creep ferroelástico a 600 [°C] y 50 [MPa]	30
4.2.7.	Creep ferroelástico a 809 [°C] y 50 [MPa]	31
4.2.8.	Creep ferroelástico a 832 [°C] y 50 [MPa] - B3T2	32
4.3.	Ensayo expansión térmica	33
4.4.	Difracción de Rayos X	34
4.4.1.	Muestra B2-T2 a 23 [°C] y 50 [Mpa]	34
4.4.2.	Muestra B1-T2 a 60 [°C] y 50 [Mpa]	35
4.4.3.	Muestra B4-T2 a 117 [°C] y 50 [Mpa]	36
4.4.4.	Muestra B3-T2 a 202 [°C] y 50 [Mpa]	37
4.4.5.	Muestra B3-T2 a 355 [°C] y 50 [Mpa]	38
4.4.6.	Muestra B5-T2 a 600 [°C] y 50 [Mpa]	39
4.4.7.	Muestra B6-T2 a 800 [°C] y 50 [Mpa]	40
4.4.8.	Razón de Intesidades Peaks DRX	41
5.	Análisis	42
5.1.	Fabricación de Muestras	42
5.2.	Ensayos de creep	43
5.2.1.	Modelo de creep	43
5.2.2.	Comparación creep vertical	45
5.2.2.1.	Creep Vertical 23°C 50 [MPa]	46
5.2.2.2.	Creep Vertical 60°C, 117°C, 355°C 50 [MPa]	46
5.2.2.3.	Creep Vertical 202°C 50 [MPa]	46
5.2.2.4.	Creep Vertical 600°C y 800°C 50 [MPa]	46
5.2.3.	Comparación creep horizontal	46
5.2.4.	Comparación recuperación elástica vertical tras descarga	48
5.2.4.1.	Recuperación a 23°C, 60°C, 117°C, 202°C, 355°C y 0 [MPa]	48
5.2.4.2.	Recuperación a 600°C y 0 [MPa]	48
5.2.4.3.	Recuperación a 800°C y 0 [MPa]	49
5.2.5.	Comparación recuperación elástica horizontal tras descarga	49
5.2.5.1.	Recuperación a 23°C y 0 [MPa]	49
5.2.5.2.	Recuperación a 60°C, 117°C, 202°C, 355°C 600°C y 0 [MPa]	49
5.2.5.3.	Recuperación a 800°C y 0 [MPa]	50
5.2.6.	Comparación del comportamiento ferroelástico	51
5.3.	Ensayos de expansión térmica	53
5.4.	Análisis microestructural con difracción de rayos X	54
5.4.1.	Microestructura de las muestras	55
5.4.2.	Comparación intensidades de difracción	55
5.5.	Análisis de fuentes de error	56
5.5.1.	Errores de medición	56
5.5.2.	Diferencias entre las muestras	57

5.5.2.1.	Diferencias físicas	57
5.5.2.2.	Diferencias microestructurales	57
5.6.	Análisis de ensayo de verificación a 832 °C	58
6.	Conclusiones y recomendaciones	59
	Bibliografía	61
	Anexos	63
A.	Código MATLAB para análisis de datos de creep	63
B.	Código MATLAB para análisis de datos de expansión térmica	67
C.	Código MATLAB para generación de gráficos de comportamiento ferroelástico .	70
D.	Código MATLAB para graficar curvas de creep, curvas de esfuerzo deformación, comparar curvas de creep y comparar curvas de recuperación elástica.	74
E.	Código MATLAB para ajustar datos de curvas de esfuerzo deformación.	78

Índice de Tablas

3.1.	Masa de precursores sol-gel LCO.	15
4.1.	Dimensiones, pesos, densidad y porosidad de muestras LCO.	24
4.2.	Razones de difracción LaCoO ₃	41
5.1.	Coefficientes de expansión térmica LaCoO ₃	54

1. Introducción

Los materiales cerámicos a base de perovskitas corresponden a materiales cerámicos avanzados, con una amplia cantidad de usos y aplicaciones dada por sus estructuras cristalinas, capaces de exhibir comportamientos únicos como la ferroelasticidad, ferroelectricidad y la superconductividad. Gracias a esto, este tipo de materiales destaca en distintos tipos de aplicaciones, desde sensores y catalizadores, hasta tecnologías de conversión energética, tal como celdas de combustible de óxido sólido, celdas solares y baterías de almacenamiento energético.

El comportamiento ferroelástico de estos materiales se traduce en un comportamiento no lineal en su curva de esfuerzo-deformación y se aprecia en específico en la perovskita LaCoO_3 . Sin embargo, actualmente el estudio del creep ferroelástico en perovskitas cerámicas se ha limitado a pocos artículos de investigación, donde para el LaCoO_3 se ha estudiado este comportamiento a condiciones de temperatura ambiente [1].

La ferroelasticidad se debe a que los materiales con base de perovskita poseen dominios cristalinos con dos o más fases, las cuales presentan una transición ante la aplicación de un esfuerzo mayor a un esfuerzo crítico, en la cual se produce una alteración de la orientación de las estructuras cristalinas que componen el material. Debido a estos cambios de orientación es que se produce el efecto de deformación espontánea y no linealidad en las curvas de esfuerzo-deformación, ya que ante la creciente aplicación de carga esta se ve redistribuida en el material ante el cambio de la orientación de los dominios cristalinos, y se alcanza un reordenamiento de estos que se ve reflejado en una deformación remanente del material una vez descargado.

El presente trabajo tiene como objetivo general caracterizar el efecto de la temperatura en el creep ferroelástico del LaCoO_3 . Para determinar este efecto se ha de obtener el coeficiente de expansión térmica del material, sus curvas de esfuerzo-deformación y caracterizar el creep ferroelástico a distintas temperaturas. Esto mediante la fabricación de las muestras, la obtención de datos mediante un sistema de correlación de imágenes digitales (DIC), y utilización de modelos matemáticos para analizar las curvas de esfuerzo-deformación.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo general

Caracterizar el efecto de la temperatura en el creep ferroelástico de la cobaltita de lantano LaCoO_3 .

1.1.2. Objetivos específicos

- Fabricar muestras de cobaltita de lantano LaCoO_3 para ser sometidas a ensayos de compresión.
- Obtener la curvas de expansión térmica del LaCoO_3 .
- Obtener la curvas de esfuerzo-deformación y creep del LaCoO_3 a distintas temperaturas.
- Procesar los datos de los ensayos de compresión mediante la utilización de modelos matemáticos implementados en MATLAB.

2. Antecedentes

2.1. Materiales cerámicos

Los materiales cerámicos se definen como materiales cristalinos no orgánicos, normalmente compuestos por una estructura que combina materiales metálicos con no metálicos inorgánicos. Estos se encuentran en la naturaleza y pueden ser manufacturados para diversas aplicaciones, desde cerámicas decorativas y comerciales, hasta cerámicas avanzadas destinadas a usos específicos capacitores, sensores y catalizadores. Dentro de las propiedades de estos materiales, se tiene que son resistentes y duras, presentando regularmente una baja conducción térmica y eléctrica dada la presencia de porosidad en su estructura [14]. De igual manera, dado este último punto, las cerámicas presentan además una baja resistencia a la fractura y una gran resistencia a la compresión.

Este tipo de material presenta normalmente dos fases distintas: una fase cerámica sólida y una fase porosa llena de gas o aire. La caracterización de la porosidad de estos materiales viene de la comparación entre la densidad del material poroso con la densidad teórica del material en su estado densificado, por otra parte, las cerámicas porosas pueden ser fabricadas mediante diversos métodos, entre los que destaca el sinterizado de polvos con adición de elementos consumibles.

2.2. Pervoskitas

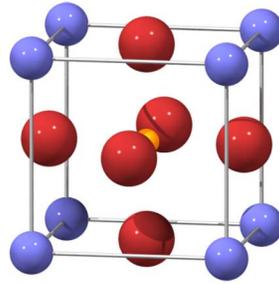
2.2.1. Definición

Las perovskitas corresponden a cualquier material con estructura cristalográfica similar al titanato de calcio CaTiO_3 . Estos materiales siguen una estructura del tipo ABX_3 , donde A y B corresponden a dos cationes (normalmente de radio atómico distinto) y X corresponde generalmente a un anión (normalmente óxido) que enlaza los iones A-B. A su vez, las perovskitas presentan diversas propiedades mecánicas que las vuelven materiales deseados para aplicaciones energéticas y ópticas, entre las que se encuentran las propiedades de ferroelasticidad, ferroelectricidad, superconductividad y transporte de especies.

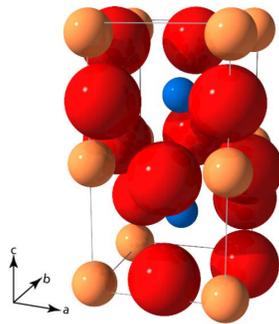
2.2.2. Estructuras cristalinas presentes en perovskitas ABO_3

La estructura ideal de una perovskita cubica sigue una configuración similar a una estructura FCC, con la particularidad que al centro de la estructura se sitúan los cationes del tipo B presentes en la perovskita, mientras que los cationes del tipo A se ubican en los vértices de la celda cristalina y los óxidos se ubican al medio de las caras de la misma. Por otra parte, una de las estructuras más observadas en las perovskitas (Incluyendo al LaCoO_3) corresponde a una estructura distorsionada ortorrómbica, presente en el titanato de calcio CaTiO_3 .

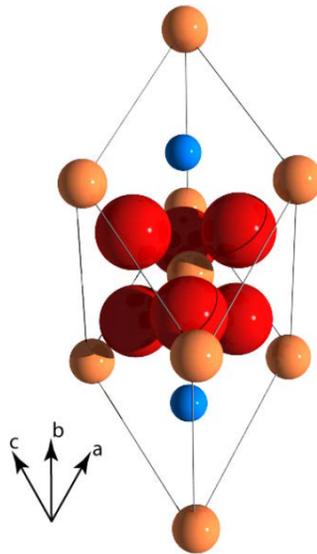
Esta última estructura presenta un grupo espacial ortorrómbico Pnma, definido como una estructura centrosimétrica con 8 puntos de inversión por celda. Finalmente, para perovskitas de tipo $A^{+3}B^{+3}O_3$ se presenta una distorsión mayor de la celda cristalina, donde se observa una estructura romboédrica $R\bar{3}c$ como la estructura de mayor simetría presente en la estructura.



(a) Cúbica ideal



(b) Ortorrómbica Pnma



(c) Romboédrica $R\bar{3}c$

Figura 2.1: Celdas unitarias. En azul se aprecian los cationes tipo A, en amarillo los cationes tipo B y en rojo los aniones de oxígeno. (Levy, 2005)

2.3. Ferroelasticidad

La ferroelasticidad corresponde a un fenómeno de deformación espontánea ante la aplicación de carga sobre un material, donde la carga genera sobrepasa cierto esfuerzo crítico. De esta manera, se define como materiales ferroelásticos a aquellos materiales que presentan un comportamiento en su curva de estrés/deformación no lineal, similar al presente en una curva de histéresis, donde se presenta una deformación remanente del material ante la descarga de este.

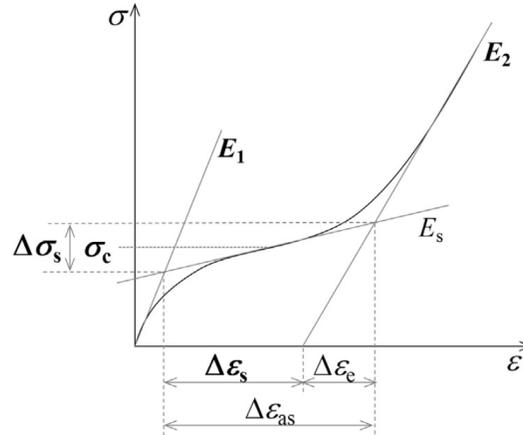


Figura 2.2: Curva típica de esfuerzo/deformación de un material ferroelástico. Se notan como σ_c , E y ϵ al esfuerzo crítico, modulo de Young aparente y deformación, respectivamente. (Araki et. al, 2016)

El origen del comportamiento ferroelástico de materiales tiene su origen en las posibles simetrías que pueden poseer los dominios cristalográficos que componen un material. Todos los materiales poseen una simetría cristalográfica, la cual puede cambiar ante distintas condiciones de trabajo, donde se genera un cambio de fase en el cristal. En el caso de los materiales ferroelásticos se tienen dos o más dominios cristalográficos, con distintas orientaciones estables, donde al menos uno de los dominios es capaz de cambiar su orientación hacia otra fase estable sin la participación de mecanismos de difusión atómica, ante la aplicación de un esfuerzo crítico externo.

Asimismo, en un material ferroelástico, se tiene que los dominios con distintas orientaciones pueden coexistir en el cristal y formar límites entre sí. Como consecuencia de esto, ante la aplicación de un esfuerzo sobre el material, estos límites se pueden desplazar, conllevando el crecimiento de un dominio a expensas del otro y generando una reacción de esfuerzo/deformación [5].

La razón por la cual existe un cambio en la orientación cristalográfica de los dominios recae en que dentro los dominios cristalográficos se presentan estructuras cristalinas magnéticamente alineadas en una dirección común. Al aplicar una carga en el material, los dominios cambian su polaridad induciendo una deformación causada por esfuerzos espontáneos, los que a su vez son generados por fuerzas magnéticas que ocurren por la distorsión de los dominios. Considerando este último punto es que se tiene una curva de esfuerzo/deformación no lineal y de

comportamiento no elástico, dado que al aumentar la carga en el material los dominios cambian progresivamente su orientación hasta reordenarse completamente, generando una deformación remanente del material al mantenerse una polarización remanente dado el cambio de fase en los dominios del cristal.

La cobaltita de lantano LaCoO_3 , al igual que otros óxidos a bases de lantano de estructura LaMO_3 , y sus óxidos mezclados y dopados, como lo son las pervoskitas LSCF, presentan un comportamiento ferroelástico [9]. En específico, se tiene que este tipo de perovskitas poseen una simetría cúbica a elevadas temperaturas, mientras que para temperaturas bajas o medias se puede apreciar una transición simetría ortorrómbica o romboédrica. En esta transición, se minimiza la energía de deformación de la estructura cristalina mediante la formación de distintas orientaciones de los dominios cristalinos, las cuales se ven separadas por las paredes de los dominios y se ven restringidas por los bordes de grano.

2.4. Creep

2.4.1. Caracterización convencional del creep

Materiales utilizados a altas temperaturas, por encima de un 50 % de su temperatura de fusión, están sometidos a un fenómeno de deformación temporalmente dependiente, denominado como creep o termofluencia. La deformación presente en creep depende del esfuerzo aplicado, la temperatura de trabajo, la microestructura del material y el tamaño del grano, entre otros parámetros. El creep puede ser retratado en un mapa de deformación vs tiempo, donde generalmente se pueden distinguir tres fases hasta la fractura del material, utilizando una temperatura y esfuerzo ingenieril únicos a lo largo del mapa. A continuación, se presenta una curva de creep que ilustra dichas fases:

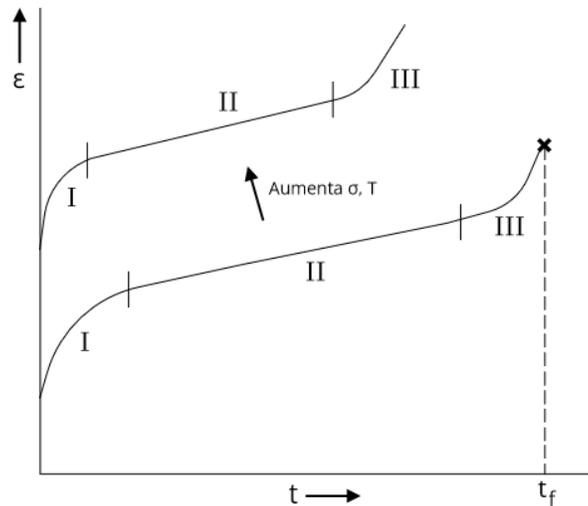


Figura 2.3: Curva de creep. Se notan como T , σ , ϵ , t y t_f a la temperatura, esfuerzo ingenieril, deformación, tiempo y tiempo a la fractura, respectivamente. (Adaptado de Courtney, T.H., 1990)

- **Fase I:** Ocurre la deformación inicial del material, luego la velocidad de deformación comienza disminuir con el tiempo hasta alcanzar un valor constante. En esta fase la densidad de dislocaciones aumenta, y en algunos materiales se forma una subestructura de grano con un tamaño de celda que disminuye al aumentar el esfuerzo aplicado.
- **Fase II:** Se observa un estado de creep estacionario, con una velocidad de deformación constante. Por otra parte la microestructura del material no varía, con lo que los efectos de recuperación son concurrentes con la deformación.
- **Fase III:** Durante esta fase ocurre un crecimiento de la velocidad de deformación de manera continua, esta aceleración en la tasa de deformación lleva al material a la fractura. Esto se debe a un fenómeno de conglomerado de grietas o vacíos en el material, los que disminuyen el área efectiva del espécimen. Mediante esta disminución, se aprecia una pérdida de fuerza acelerada y se modifica la forma del material de manera permanente. (Lugovy et al., 2008)

La deformación en cierto instante de tiempo (t) por creep, se modela mediante la ley de potencia, mostrada a continuación:

$$\epsilon_c = a \cdot t^b \quad (2.1)$$

Donde a y b son constantes dependientes de la temperatura y nivel del esfuerzos al cual se somete el material.

2.4.2. Creep Ferroelástico

Los materiales ferroelásticos son capaces de experimentar creep al ser sometidos a esfuerzos mayores al esfuerzo crítico σ_c , denominado esfuerzo coercitivo. Sin embargo, estos materiales poseen la especial característica de que pueden experimentar este fenómeno a esfuerzos mayores al crítico y temperaturas mucho menores que el 50% de su temperatura de fusión, incluso observándose creep a temperatura ambiente en ciertos materiales como la cobaltita de lantano (LaCoO_3) [1].

Este comportamiento especial de creep experimentado por los materiales ferroelásticos proviene del mismo origen que explica su comportamiento de esfuerzo deformación, un reordenamiento de los dominios cristalinos ante la aplicación de carga. Ante condiciones constantes de temperatura y carga de un material ferroelástico, se presenta un decrecimiento exponencial en la velocidad de deformación a lo largo del tiempo, convergiendo a un equilibrio dada la saturación del cambio de las fases presentes en los dominios cristalinos.

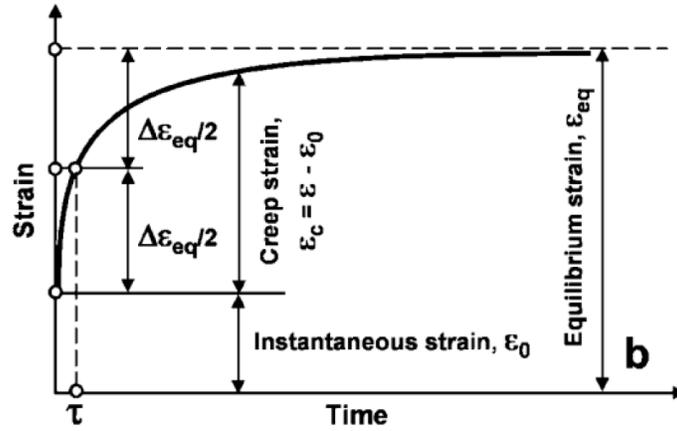


Figura 2.4: Curva de creep ferroelástico en etapa de carga. (Lugovy et al., 2008)

Por otra parte, al descargar el material se aprecia una curva de recuperación del material que evoluciona de forma amortiguada hasta llegar a una deformación remanente de equilibrio.

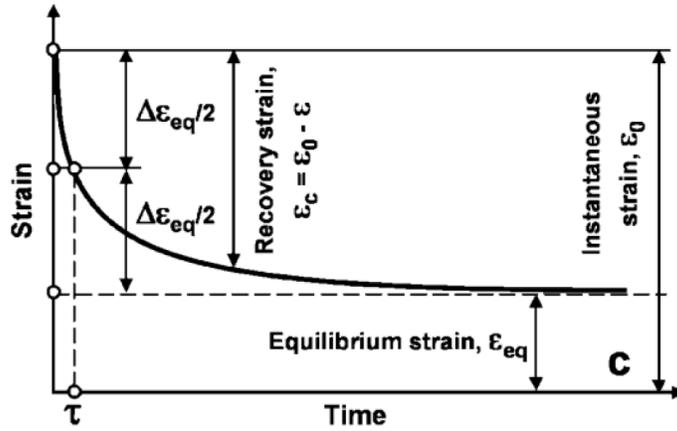


Figura 2.5: Curva de creep ferroelástico en etapa de descarga. (Lugovy et al., 2008)

Para cuantificar los efectos de deformación térmica presentes en el creep ferroelástico, se suele separar la deformación total en dos componentes, la deformación térmica y la deformación por creep ferroelástico, tal como se muestra a continuación:

$$\epsilon_t = \epsilon_c(t, \sigma) + \epsilon_{Th}(T) \quad (2.2)$$

Donde:

- ϵ_t : Deformación Total.
- $\epsilon_c(t, \sigma)$: Deformación por creep, en función del tiempo y nivel de esfuerzos.
- $\epsilon_{Th}(T)$: Deformación térmica, en función de la temperatura.

Asimismo, se define la deformación por creep ferroelástico según una serie de Prony [9] como:

$$\epsilon_c = \sum c_i \exp\left\{\frac{-t}{\tau_i}\right\} \quad (2.3)$$

Esta ecuación considera los efectos de deformación por el cambio de dominios cristalinos en el material, modelando el comportamiento como exponencial, de manera similar a un sistema con amortiguación. Donde c_i , τ_i y t son las constantes de relajación de la curva y el tiempo de creep. Por otra parte, se define la deformación térmica como:

$$\epsilon_{Th} = \alpha(T - T_0) \quad (2.4)$$

Donde α es el coeficiente de expansión térmica y T_0 es la temperatura inicial de la muestra al inicio de la deformación por creep ferroelástico, al alcanzar la carga máxima de análisis.

2.5. LaCoO_3

La perovskita LaCoO_3 posee dos fases cristalinas a condiciones de baja temperatura: una fase de estructura romboédrica ($R\bar{3}c$) y otra de fase ortorrómbica, donde se presenta un ángulo romboédrico equivalente a 60.76° [8], y se aprecia una transición completa hacia una estructura cúbica a temperaturas alrededor de los 1610 K [8].

El comportamiento ferroelástico a temperatura ambiente de la cobaltita de lantano pura ha sido objetivo de estudios recientes [1]. Más aún, ante diversos porcentajes de porosidad en la perovskita LaCoO_3 , es esperable una mayor tasa de deformación directamente proporcional al porcentaje de porosidad, de manera similar a su forma dopada LSCF [9].

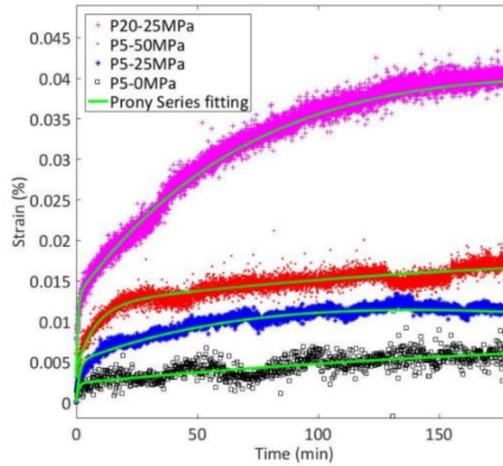


Figura 2.6: Curva de creep ferroelástico del LSCF. En rojo se aprecia una muestra con una porosidad de 5% ante esfuerzos de 25 [MPa], y en rosado se aprecia una muestra con una porosidad de 20% y esfuerzo de 25 [MPa]. (Arnauda et al., 2020)

2.5.1. Creep negativo en LCO

Se ha registrado un fenómeno denominado creep negativo en la pervoskita LaCoO_3 al aplicar esfuerzos por debajo y encima su coercivo de 70 [MPa] a temperatura ambiente [10]. En este, el material se deforma de manera inversa a la dirección de la carga ante la aplicación de esfuerzos y temperaturas constantes.

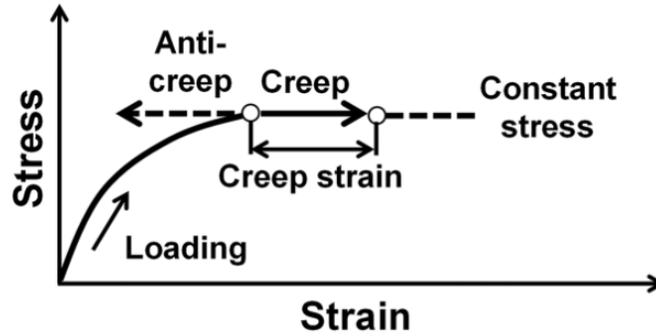


Figura 2.7: Curva de esfuerzo-deformación ante la presencia de creep negativo.

Asimismo, se registra el fenómeno en ensayos a compresión sobre el LaCoO_3 , siendo levemente perceptible a un esfuerzo de 44 [MPa], creciendo en proporción al esfuerzo, a valores de 70 [MPa] y 110 [MPa].

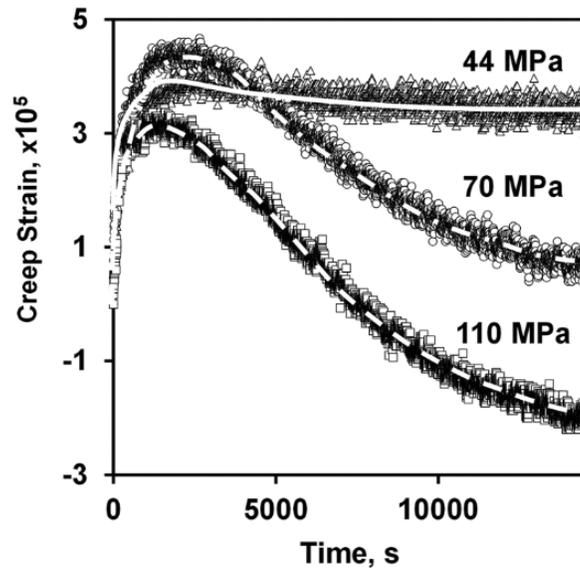


Figura 2.8: Curva de creep negativo del LaCoO_3 a 44, 70 y 110 [MPa]. (Lugovy et al., 2018)

2.6. Aplicaciones del LCO

En la presente sección se establecen algunas de las posibles aplicaciones de la cobaltita de lantano y sus derivados, como perovskitas cerámicas.

2.6.1. Electrodo cerámico poroso en celdas de combustible de óxido sólido

Las cerámicas porosas son unos de los materiales más comúnmente utilizados en celdas de combustible de óxido sólido, aplicación donde surge un especial interés en su rol como electrodos en dichas celdas. Estos dispositivos electroquímicos de conversión energética generan electricidad mediante una reacción de oxidación de un combustible, donde normalmente el combustible utilizado corresponde a hidrógeno, el cual al reaccionar con un agente oxidante suministrado a las celdas, produce vapor de agua y energía.

Las celdas se componen de un par de electrodos, negativo (ánodo) y positivo (cátodo), entre los cuales se encuentra una fase electrolítica. Las principales propiedades y consideraciones de los materiales utilizados como ánodo, cátodo y electrolito son las siguientes:

- Alta conductividad eléctrica e iónica: Los electrodos deben mantener una buena capacidad de transporte de electrones, mientras que el electrolito de iones.
- Compatibilidad termomecánica entre las fases: Las fases de la celda deben de mantener una dilatación térmica compatible al estar en contacto.
- Estabilidad electroquímica entre las fases: Las fases de la celda deben de mantener un comportamiento electroquímico estable ante las deformaciones térmicas a las cuales se somete la celda.
- Buena resistencia mecánica en rangos de temperaturas operacionales: Si los electrodos han de emplearse como soporte de la celda no es necesario el uso de estructuras externas.
- Estabilidad química en ambientes oxidantes/reductores por largos periodos de tiempo: Todos los materiales de la celda deben mantener sus propiedades químicas a lo largo de la vida de la celda.

Dentro de las celdas de óxido sólido, la generación de energía eléctrica ocurre mediante una reacción de oxidación-reducción, donde se genera un transporte de los iones de combustible a través del electrolito, los cuales se generan mediante las reacciones de oxidación y reducción. Estas reacciones ocurren en los electrodos positivo (cátodo) y negativo (ánodo), en el primero ocurre la reducción del combustible, que genera un flujo de electrones hacia el cátodo a través de un circuito negativo externo, y un flujo de iones de hidrógeno que atraviesa el electrolito hacia el ánodo, donde se oxidan los iones de combustible. Producto de estas reacciones, se genera energía eléctrica a partir del flujo de electrones y se genera vapor de agua como residuo de la reacción de oxidación.

Por otra parte, los electrodos cerámicos porosos en estos tipos de celdas deben de operar a altas temperaturas, las cuales varían entre 450 y 1000 °C [2], ya que en estos rangos de operación se vuelven electrónicamente e iónicamente conductores. Por otra parte, la porosidad es

deseada ya que de esta manera se permite un mejor flujo de combustible en la celda, mejorando la eficiencia de la reacción.

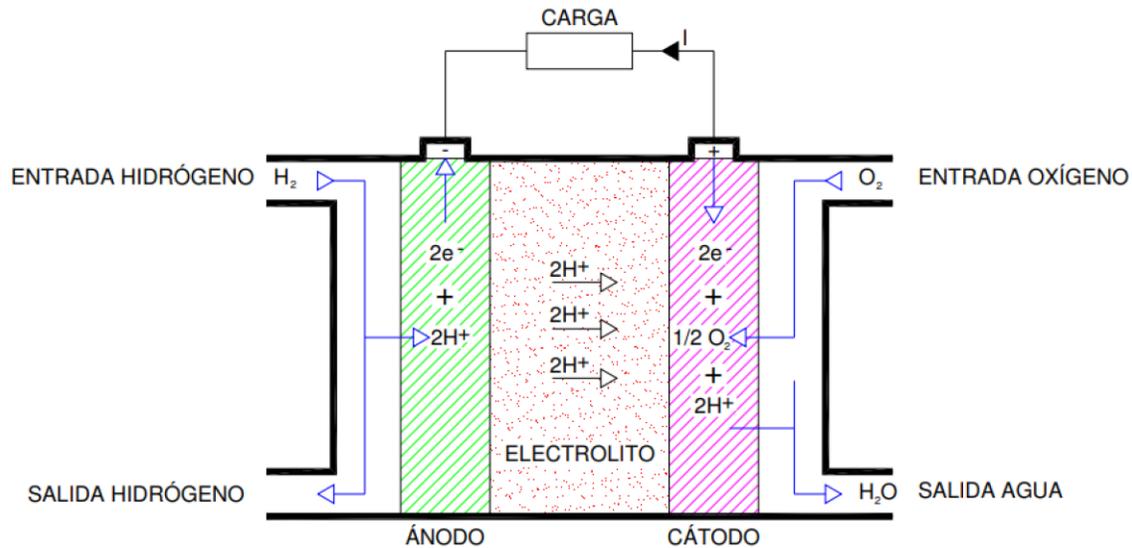


Figura 2.9: Funcionamiento de una celda de combustible genérica. (Gómez González , 2008)

Considerando los puntos señalados previamente, es que se vuelve relevante el estudio de las perovskitas cerámicas porosas como electrodos en celdas de combustible de óxido sólido, donde si bien estas presentan diversas propiedades deseables para la generación de energía, las condiciones de porosidad y temperatura pueden afectar negativamente la compatibilidad de estos materiales para la conformación de celdas electrolíticas.

2.6.2. Sensores de humedad

La cobaltita de lantano puede ser aplicada como sensor de humedad meso-poroso, gracias a sus propiedades electroquímicas. Estos tipos de sensores se encuentran constituidos de materiales con poros de entre 2 y 50 [nm], donde la capacidad de detección de humedad se debe a un efecto de alteración del comportamiento de una corriente eléctrica, o alteración en la captación de ondas electromagnéticas. Asimismo, la cobaltita de lantano realiza la detección de una mayor humedad ante un aumento de la resistividad del material, lo cual se aprecia al aplicar una corriente eléctrica que varía en función de que tan húmedo se encuentre el sensor [12].

El cambio de resistividad en la cobaltita de lantano se debe a la interacción de su superficie a base de óxidos con las moléculas de agua presente en el medio, mediante un proceso de oxidación. Luego, la propiedad de meso-porosidad del material provee una mayor superficie donde ocurre esta última interacción, mejorando las propiedades de sensibilidad del componente.

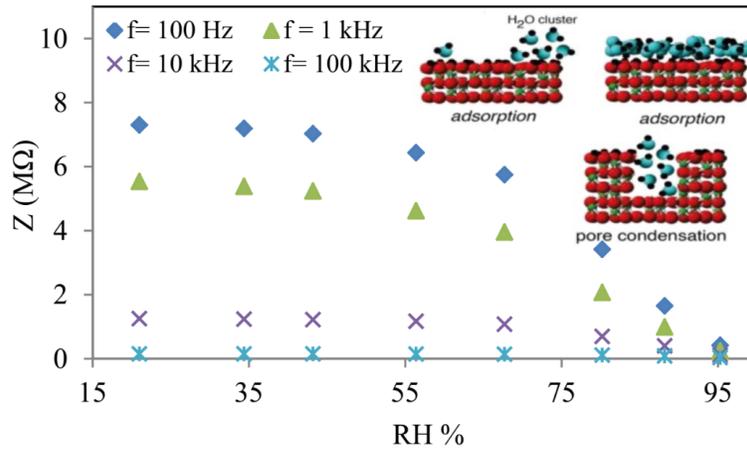


Figura 2.10: Impedancia en función de la humedad en sensores LCO. (Ateia et al., 2019).

2.6.3. Catalizadores en filtros de combustión Diesel

Los catalizadores en filtros de combustión Diesel se encargan de disminuir la temperatura de combustión del hollín remanente de la ignición del Diesel. Estos normalmente se encuentran acoplados a los filtros que captan parte de estas emisiones, y posterior a ellos se encuentra una zona de alta temperatura para combustionar el hollín. Estos materiales se encargan de disminuir la temperatura de combustión de las emisiones, al reaccionar con estos previa la zona de alta temperatura, disminuyendo la energía requerida para la combustión y mejorando la vida útil del filtro, al operar a menores temperaturas.

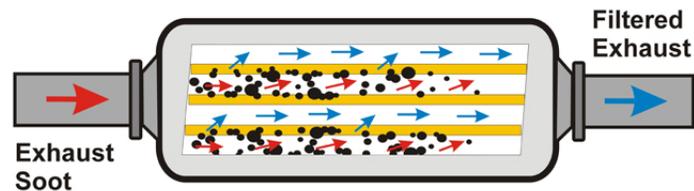


Figura 2.11: Filtro de combustión Diesel. Extraído de Vehicle Service Pros (2017).

Dentro de los materiales utilizados como catalizadores, se tiene que la cobaltita de lantano permite disminuir la temperatura de combustión del hollín a temperaturas tan bajas como 300 [°C]. Además, se aprecia un efecto similar en perovskitas a base del LCO, siendo esta familia de materiales una alternativa viable para catalizadores en este tipo de filtros [13].

3. Metodología

En el presente trabajo se realizarán los ensayos de creep en barras de LaCoO_3 , de las cuales se medirá su deformación en función del tiempo mientras son sometidas a esfuerzos y temperaturas de trabajo constantes. Esto tiene como objetivo poder analizar y caracterizar el efecto de las temperaturas en el creep ferroelástico del material. En las siguientes secciones se muestra la metodología a conseguir para lograr los objetivos mencionados.

3.1. Fabricación Muestras LaCoO_3

3.1.1. Sintetización de polvos mediante proceso Sol-Gel

Para la fabricación de polvos de LaCoO_3 se utiliza el método de síntesis sol-gel, el cual permite la obtención de materiales sólidos a partir de pequeñas moléculas, mediante un proceso de disolución de óxidos metálicos, gelación y calcinación.

En primer lugar se realizan dos disoluciones de los nitratos metálicos hidratados $\text{La}(\text{NO}_3)_3 - 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - 6\text{H}_2\text{O}$ en agua destilada con un agitador magnético. Posteriormente, se mezclan ambas soluciones en un recipiente de 500 [ml] con agitador magnético, y estos se mezclan con ácido cítrico hasta que este se encuentre disuelto. Finalmente se añade glicol de etileno, gota a gota con una jeringa, y se aumenta la temperatura hasta 80°C , donde se mantiene la mezcla durante un periodo de 10 horas.



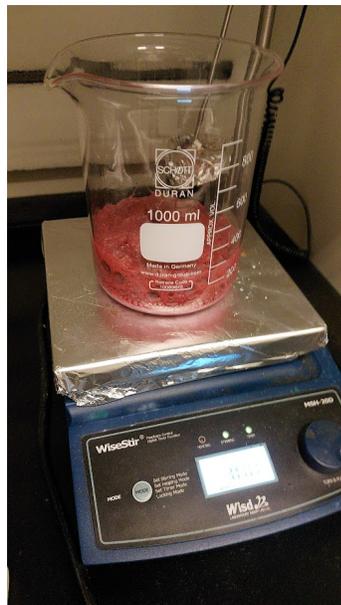
Figura 3.1: Precursores, de izquierda a derecha glicol de etileno, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y ácido cítrico.

A continuación se presentan la cantidad de precursores utilizados en masa:

Tabla 3.1: Masa de precursores sol-gel LCO.

Precursor	Masa [g]
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	21,65
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	14,55
Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	15,48
Glicol de Etileno ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)	7,74

Posterior periodo de 10 horas se obtiene un gel color violeta compuesto por una fase sólida que conglomerar los materiales metálicos, y una fase líquida remanente, la cual es removida mediante un proceso de secado del gel a una temperatura de 200°C durante 10 horas. El gel disecado es molido hasta obtener un polvo fino y homogéneo, luego es calcinado a temperaturas de 400°C y 800°C , durante una y dos horas respectivamente, con una tasa de calentamiento de $100[^\circ\text{C}/\text{h}]$, obteniendo la microestructura deseada del material. Para la masa de precursores indicada, se obtienen 11.923 [g] de polvos LCO.



(a) Gel LCO.



(b) Polvos LCO previos a calcinado.

Figura 3.2: Proceso de elaboración del LCO.

3.1.2. Compactación y sinterización de polvos en barras

Para formar las muestras a analizar en los ensayos posteriores se fabrican barras rectangulares de $5 \times 5 \times 10 \text{ [mm]}$. En primer lugar se elabora una solución con base de agua destilada y alcohol de polivinilo (PVA), con una concentración de 2% en masa, a modo de aglutinante. Los pasos a seguir para formar esta solución se indican a continuación:

1. Se añaden 20 [g] de agua destilada a un recipiente de vidrio.

2. Se pesa un 2% de la masa de agua en PVA y se añade al recipiente.
3. Se mezclan los elementos con un agitador magnético, aumentando la temperatura hasta 90°C.
4. Se mantiene la mezcla a 90°C, hasta que el PVA se encuentre completamente disuelto.

Posteriormente se mezclan los polvos LCO con el aglutinante a base de PVA en un mortero, añadiendo una cantidad del aglutinante equivalente a un 5% de la masa total del polvo, igual a 0.5962 [g]. Una vez mezclados de manera homogénea, se procede a formar barras de LCO mediante su compactación en una matriz metálica, para lo cual se utiliza una masa de 4 [g] de polvos por barra y se realiza la compresión de manera controlada en el equipo Zwick/Roell Z100. A continuación se detallan los pasos para la elaboración de barras:

1. Se prepara la matriz metálica, aplicando un lubricante a base de zirconio a todas las superficies que la componen, con el fin de evitar una adhesión del polvo a la matriz.
2. Se ensambla la base y cuerpo de la matriz, luego se vierten los polvos en su interior sin compactarlos o manipularlos una vez dentro.
3. Se ensambla la tapa de la matriz y se traslada el conjunto al equipo Zwick/Roell Z100, donde se comprimen los polvos uniaxialmente a una presión de 90 [bar] durante un período de un minuto.
4. Se retiran las barras de la matriz y se posicionan en una cerámica apta para altas temperaturas.

A partir del procedimiento descrito se obtuvieron tres barras a partir de los polvos fabricados, con dimensiones de aproximadamente 28x5x4 [mm]. Las barras obtenidas son sinterizadas a una temperatura de 1400 °C durante 10 horas, utilizando una tasa de calentamiento equivalente a 100 [°C/h] y una tasa de enfriamiento de 30 [°C/h], de manera similar a la metodología utilizada por Akbari et al. (2020).



(a) Polvos de LCO mezclados con PVA.



(b) Barras de LCO compactadas.

Figura 3.3: Proceso de elaboración del LCO.

Cada barra es cortada utilizando una sierra de banco, generando tres muestras de aproximadamente 8x5x3 [mm], las cuales son rectificadas y pulidas hasta obtener caras lisas y paralelas. Para rectificar las caras, se montan las muestras en la sierra de banco, y se reemplaza la sierra por lijas montadas en un disco de acero, permitiendo un desbaste paralelo de las caras.

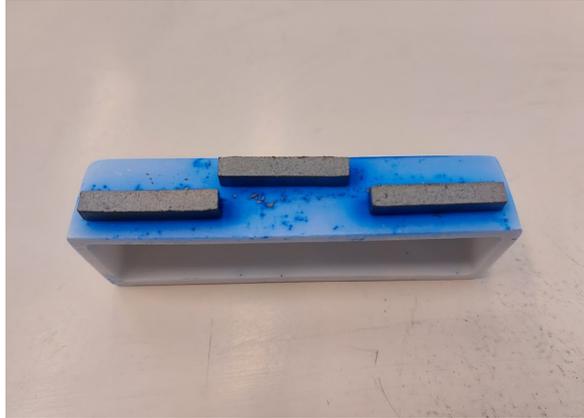


Figura 3.4: Barras sinterizadas LCO.

3.1.3. Recocido de muestras

En caso de necesitar reutilizar una muestra tras los ensayos de creep, se debe realizar un recocido de esta para eliminar esfuerzos residuales presentes en el material dado que este se ha deformado. Las muestras se mantienen a 1400 [°C] por 1 hora, correspondiente a la temperatura de curado del material [16], con una tasa de calentamiento 200 [°C/h] y una tasa de enfriamiento de 30 [°C/h].

3.1.4. Obtención de porosidad

Una vez fabricadas las muestras del material, se deben obtener las propiedades de densidad y porosidad de cada muestra, con lo que se mide el volumen y masa de cada muestra. Con estos datos, se obtiene en primer lugar la densidad real del material, definida por:

$$\rho = \frac{m}{V} \cdot 1000 \quad (3.1)$$

Donde:

- ρ : Densidad real de la muestra [$\frac{g}{cm^3}$]
- m : Masa de la muestra [g].
- V : Volumen de la muestra [mm^3]

Luego, una vez obtenida la densidad real, se obtiene la porosidad de la muestra relacionándola con la densidad teórica del material según la siguiente ecuación:

$$P = 1 - \frac{\rho}{\rho_T} \quad (3.2)$$

Donde:

- P : Porosidad del material.
- ρ : Densidad real de la muestra $[\frac{g}{cm^3}]$
- ρ_T : Densidad teórica del LCO. $\rho_T = 7.27 [\frac{g}{cm^3}]$ [1].

Finalmente, se pinta un patrón moteado y homogéneo sobre cada una de las caras de las muestras, esto con el fin de crear una superficie con puntos de referencia para lo obtención de deformaciones sobre el material con el método de correlación digital de imágenes (DIC). Para esto se utiliza pintura termorresistente de color blanco Pyro-Paint™ 634-AL, compuesta por una mezcla de pintura en polvo y pintura líquida, en una relación de 3 a 1 en peso respectivamente.

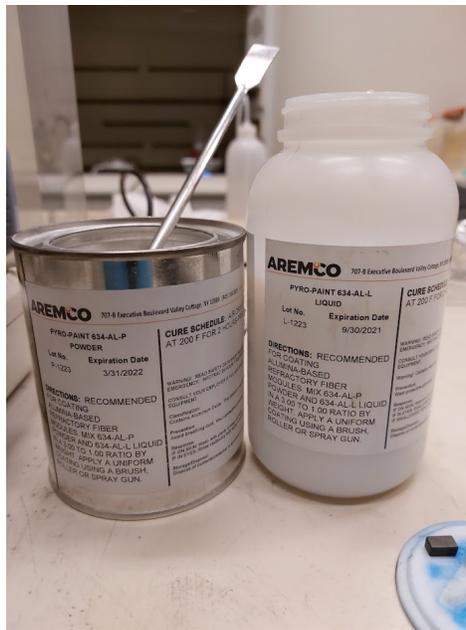


Figura 3.5: Pintura Termorresistente Pyro-Paint™ 634-AL.

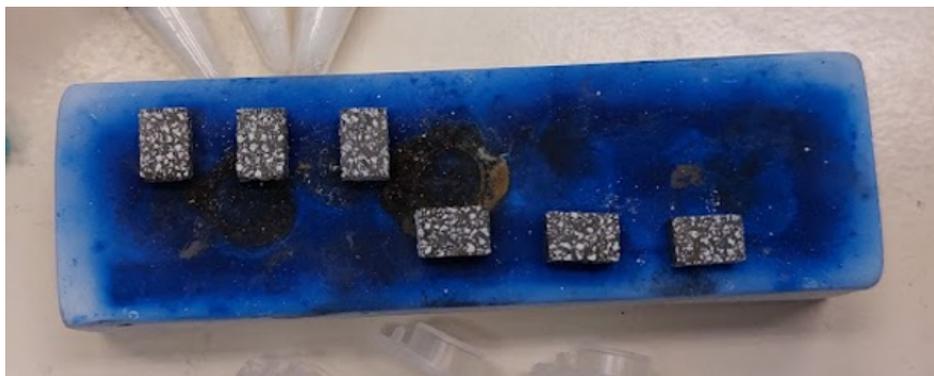


Figura 3.6: Muestras LCO pintadas.

3.2. Caracterización del comportamiento mecánico

3.2.1. Medición de deformaciones mediante método de correlación digital de imágenes (DIC)

Dadas las bajas deformaciones que sufren los materiales cerámicos ante la aplicación de cargas por debajo del límite de fluencia, se requiere de la implementación de una metodología precisa para la medición de estas deformaciones. La utilización de extensómetros en este tipo de materiales no es idónea sin embargo, ya que no presentan condiciones de carga uniformes, son sensibles a la aplicación de temperatura y son susceptibles a fallas mecánicas/eléctricas. De este modo, es que se utiliza la metodología de correlación digital de imágenes (DIC) para la medición de la deformación en las muestras, la cual no requiere del uso de sensores de desplazamientos sobre el material.

El método de correlación digital de imágenes se encarga de medir directamente la deformación de las muestras, mediante un sistema de cámaras de alta velocidad, que captan cuadro a cuadro la deformación de muestras en una superficie bidimensional. Posteriormente, estos cuadros obtenidos son procesados por un software externo, que mediante algoritmos de correlación o derivación numéricos [11], calcula los desplazamientos dentro de subconjuntos de píxeles definidos en la superficie. Es por esta última razón entonces, que es necesario un pintado de las muestras, ya que de esta manera se generan puntos de referencia para el cálculo de los desplazamientos presentes en el material.

Para llevar a cabo este método, se requiere en primer lugar -posicionar la muestra a medir en la máquina de ensayos, para luego posicionar la cámara de manera tal que enfoque bien la cara que se desea medir de la muestra. Luego, se deben definir los cuadros requeridos por el ensayo, la frecuencia de muestreo y la obturación de la cámara. Una vez definidos, se lleva a cabo del ensayo y se comienza la grabación de cuadros con la cámara hasta el final del procedimiento. Los cuadros obtenidos son procesados con el software Istra 4D, donde se deben definir los siguientes parámetros:

- Región de interés: Se define el conjunto de píxeles, dentro de los cuadros, que delimitan la región que sufre los desplazamientos de la muestra.
- Matriz de medición: Se define como los subconjuntos de píxeles dentro de la región de interés donde se lleva a cabo el cálculo de los desplazamientos. La definición de la matriz de medición debe considerar que cada uno de los subconjuntos de píxeles generados tenga un claro contraste entre la pintura aplicada y el color base de la muestra, evitando que estos subconjuntos sean de un único color, ya que se generaría una medición de deformación incorrecta al no encontrar cambios de desplazamientos dado que todos los píxeles serían similares.
- Eje de referencia: Delimita las direcciones vertical y horizontal de los desplazamientos.

Definidos los parámetros, se computan los desplazamientos sobre el material, los cuales son almacenados para su posterior análisis.

3.2.2. Ensayos a compresión

Para realizar los ensayos de creep a distintas temperaturas, se utilizan sistemas de correlación digital de imágenes para la obtención de deformaciones a lo largo del ensayo. De esta manera, se detalla en la presente sección la metodología a seguir para realizar estos ensayos.

Se utiliza la máquina de ensayos Zwick/Roell Mod. Z100 para realizar la compresión de las muestras. Esta máquina cuenta con dos barras de alúmina que realizan una compresión axial, donde se utiliza de igual manera una celda de carga Xforce HP con capacidad de 5 kN para medir instantáneamente la deformación por compresión a lo largo del ensayo. Por otra parte, se utiliza un horno de altas temperaturas programable, que encapsula las barras de alúmina y la muestra, para calentar las muestras hasta sus respectivas temperaturas de ensayo.

De la misma manera, se utiliza una serie de elementos acoplados a la máquina de ensayos y el horno para, los cuales permiten amortiguar efectos de ruido y obtener la temperatura de las muestras dentro del horno. El primero corresponde a un ventilador de 5 W, el cual es instalado en un atril que no se encuentra en contacto con la cámara del sistema DIC ni su soporte, y apunta directamente a la zona donde enfoca la cámara. Este tiene la función de amortiguar los efectos del calor en dicha zona, que ante temperaturas variables genera un cambio de densidades del aire y por consiguiente un efecto de difracción de la luz, que puede generar mediciones de deformación incorrectas. Luego, se instala una termocupla del tipo K, en una zona aledaña a la muestra, para medir la temperatura dentro del horno. Esta termocupla se encuentra acoplada a un registrador de temperatura de 4 canales, y almacena la temperatura cada segundo a lo largo del ensayo. Finalmente, se instala una mica cerámica transparente en la zona de grabación, con el fin de aislar el horno y permitir la obtención de imágenes.

En el sistema de correlación digital de imágenes, se considera el uso de cámaras de alta velocidad Phantom 450 de Dantec Dynamics, focos LED Constellation 120, y un filtro pasa banda Bi-440. El uso del filtro pasa banda permite disminuir el efecto de la radiación de cuerpo negro emitido por las altas temperaturas horno, mientras que los focos permiten mantener una iluminación constante sobre la zona de grabación a lo largo del ensayo, evitando medidas incorrectas por cambios de luz en el laboratorio donde se encuentra la máquina de ensayos.

Para los ensayos de creep, se analiza el efecto de la temperatura sobre las deformaciones, donde se utiliza una carga máxima de 50 MPa transversalmente a lo largo de todos los ensayos. Las temperaturas por utilizar son de 25, 60, 100, 200, 400, 600 y 800 °C, donde se mantienen por un periodo equivalente al tiempo de ensayo. Este tiempo equivale a aproximadamente dos horas, donde el material se carga hasta 50 MPa utilizando una tasa de carga de 2 N/s, manteniendo la carga por un tiempo de una hora, tras el cual se descarga el material con una misma tasa y se mide por una hora la recuperación de la deformación.

A lo largo de este ensayo se utiliza una frecuencia de captura de imágenes de 1 cuadro por segundo, asimismo se establece la cantidad de cuadros totales a capturar. Esta cantidad de cuadros está definida por la duración, tasa de carga y carga máxima del ensayo, tomando 100 cuadros extra a modo de seguridad, según se muestra a continuación:

$$N_{frames} = 100 + 3600 \cdot t + 2 \cdot \frac{\sigma}{A} \frac{1}{\dot{F}} \quad (3.3)$$

Donde t corresponde al tiempo en horas, \dot{F} la tasa de carga en N/s, σ la carga máxima en MPa y A el área transversal de la muestra a ensayar en mm^2 . De esta manera, se tiene que la cantidad de cuadros está definida según:

$$N_{frames} = 7201 + \frac{\sigma}{A} \quad (3.4)$$

Antes de empezar el ensayo se posiciona una semiesfera de circonio en la parte superior de la muestra, con el fin de redistribuir los esfuerzos a compresión en el ensayo. Luego se posiciona la muestra entre las dos barras de alúmina, se cierra el horno y se enfoca la cámara en la muestra, para posteriormente encender el horno programado para alcanzar la temperatura de ensayo. Se utilizan regiones de 30 y 40 píxeles sobre la cara de interés de la muestra para obtener los desplazamientos en la superficie de la muestra, evitando sets de datos de gran tamaño y difíciles de procesar.



Figura 3.7: Configuración experimental de ensayos a compresión

3.2.3. Ensayos de expansión térmica

De manera análoga a los ensayos de compresión se realizan los ensayos de expansión térmica, en estos se registra la temperatura y deformación sobre las muestras sin aplicación de carga a lo largo del periodo en el cual se calienta el horno. En este ensayo se registra la temperatura a lo largo de un período de 2 o 3 horas en los cuales se calienta el horno, más un periodo de una 1 en el cual se estabiliza la temperatura.

3.2.4. Caracterización del comportamiento ferroelástico y creep ferroelástico

Para los datos obtenidos a distintas cargas y temperaturas de trabajo, se caracteriza el comportamiento ferroelástico y el creep ferroelástico del material. Se obtienen las curvas de esfuerzo/deformación mediante los datos otorgados por los ensayos, considerando la aplicación de un esfuerzo máximo constante durante un período fijo de tiempo. Luego se realiza un análisis de los mapas de deformación otorgados por el método de correlación digital de imágenes, utilizando un modelo matemático programado en MATLAB. El creep ferroelástico es evaluado para la carga máxima aplicada, con el objetivo de comparar los comportamientos existentes en el material y sus variaciones a las temperaturas de ensayo mencionadas previamente.

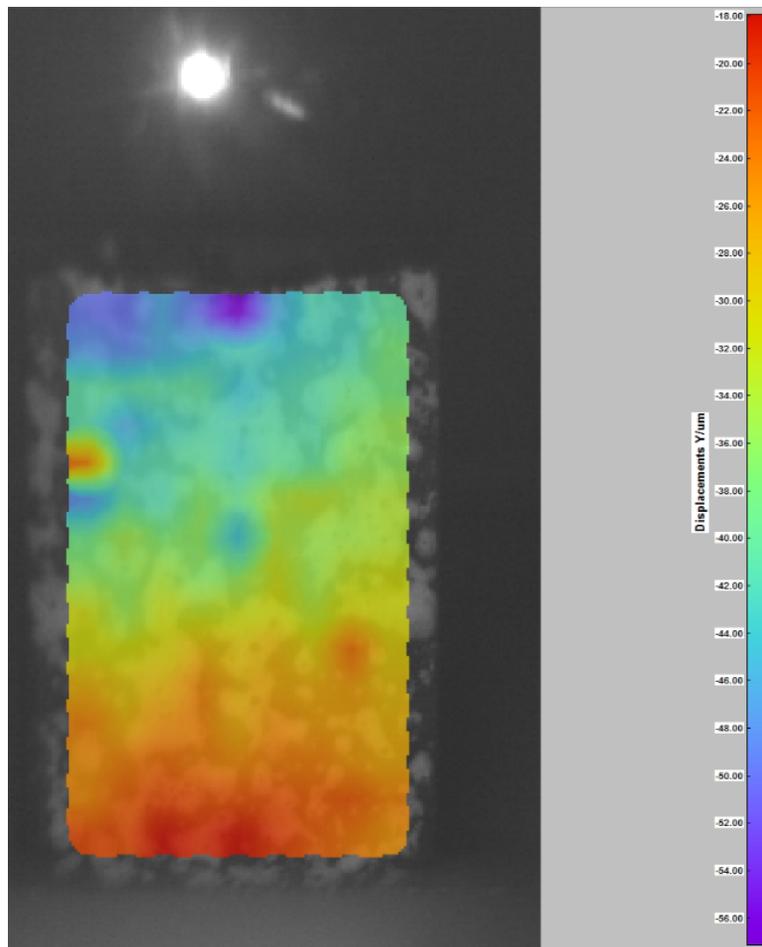


Figura 3.8: Mapa de desplazamientos en micrómetros.

3.3. Caracterización cristalográfica

3.3.1. Difracción de rayos X

Con el fin de verificar que la estructura cristalina del material fabricado es la correcta, y comparar el deslizamiento de los planos cristalinos del material en los ensayos de creep sobre el material, se realiza una caracterización estructural del material utilizando el método de difracción de rayos X. En este procedimiento se caracterizan los planos del material mediante la interacción de este con un haz de rayos X, el cual se ve dispersado, generando distintas intensidades de difracción en el espacio. Este fenómeno se ve descrito por la ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda del haz de rayos X con el espaciamiento entre los planos cristalinos (d) y el ángulo de difracción (θ), según:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

Donde (n) corresponde a un entero mayor a cero.

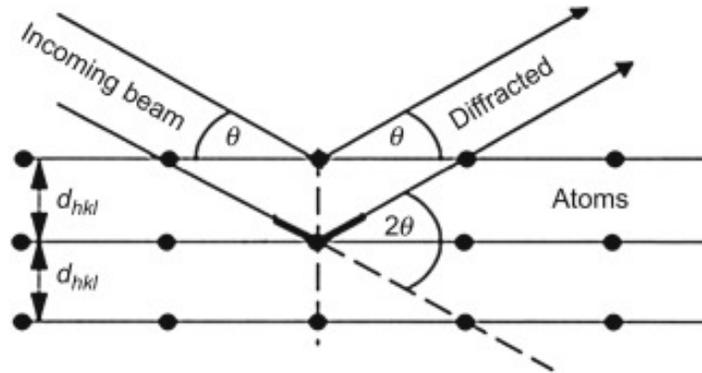


Figura 3.9: Representación esquemática del fenómeno de difracción.

Para efectos del material analizado se compara la intensidad de los picos correspondientes a la difracción de los planos característicos de la estructura romboédrica $R\bar{3}c$, tal como se describe en los trabajos de Kleveland (2001) y Lugovy (2018), donde se realiza una comparación de las intensidades al cargar el material a temperatura ambiente.

4. Resultados

En la presente sección se muestran los resultados del proceso de fabricación de muestras, ensayos de compresión, ensayos de expansión térmica y ensayos de difracción de rayos X. En el proceso de fabricación se muestran las dimensiones y porosidad del material, en los ensayos de compresión se muestran las curvas de esfuerzo-deformación y deformación-tiempo a lo largo del creep, mientras que en los ensayos de expansión térmica se muestran las curvas de deformación vertical y horizontal en función de la temperatura.

4.1. Dimensiones y porosidad de las muestras

Tras los procesos de corte y pulido de las barras de LCO obtenidas en los procesos de sinterización de polvos, se obtienen 9 barras de dimensiones y pesos variables. A continuación se muestran dichas variables, como además la densidad y porosidad de cada muestra:

Tabla 4.1: Dimensiones, pesos, densidad y porosidad de muestras LCO.

ID	a [mm]	b [mm]	h [mm]	m [g]	ρ [$\frac{g}{cm^3}$]	Porosidad [%]
B1	4,00	5,00	9,20	1,16	6,29	13,51 %
B2	4,10	5,00	8,00	1,06	6,44	11,36 %
B3	4,10	5,00	9,20	1,20	6,35	12,60 %
B4	3,80	4,70	7,70	0,88	6,40	11,96 %
B5	3,70	4,70	7,60	0,82	6,20	14,66 %
B6	3,80	4,70	7,50	0,87	6,52	10,26 %
B7	3,80	4,90	7,50	0,91	6,51	10,42 %
B8	3,80	4,70	7,80	0,90	6,46	11,09 %
B9	3,70	4,70	7,40	0,82	6,38	12,30 %
\bar{B}	3,87	4,82	7,99	0,97	6,46	11 %

4.2. Ensayos de compresión

4.2.1. Creep ferroelástico a 23 [°C] y 50 [MPa]

La figura 4.1 muestra la curva de creep del material a una temperatura ambiente aproximada de 23 [°C], bajo un esfuerzo a compresión máximo de 50 [MPa]. Se puede apreciar como el material alcanza una deformación vertical aproximada de un 0.3 % y se mantiene constante durante un periodo de una hora, posteriormente se aprecia como el material alcanza una deformación remanente de aproximadamente un 0.1 % a la descarga, manteniéndose constante durante un periodo de recuperación de dos horas. Por otra parte, se observa una misma tendencia en la deformación horizontal de la muestra, alcanzando una deformación máxima cercana a un 0.1 % y una deformación remanente ligeramente superior a 0 %.

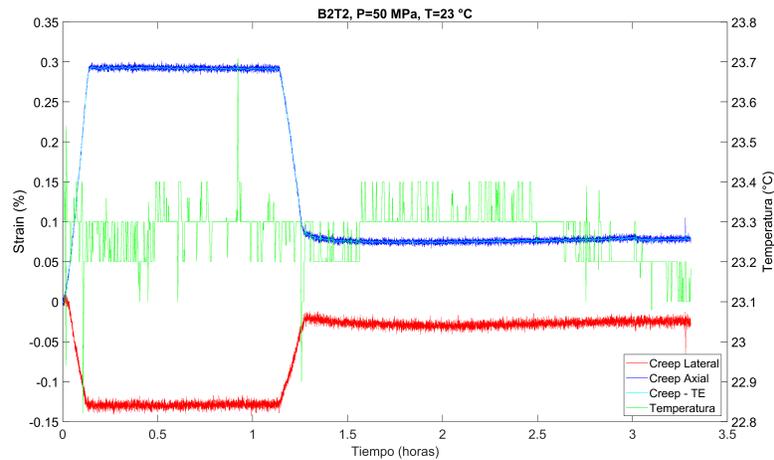


Figura 4.1: Gráfico de creep LCO, 23 [°C] y 50 [MPa].

Las curvas de esfuerzo-deformación presentes en la figura 4.2 muestran un comportamiento similar al descrito en las curvas de creep, sin embargo se puede apreciar un cambio en la deformación horizontal del material en el punto de carga máxima, aumentando levemente durante el periodo de carga .

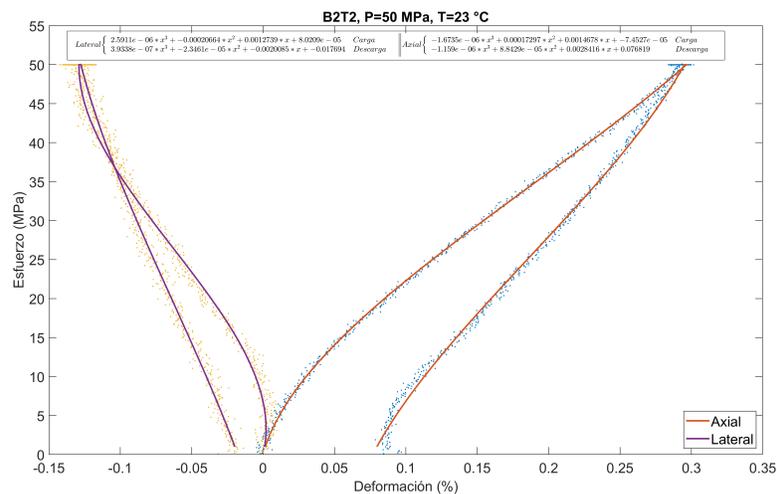


Figura 4.2: Gráfico esfuerzo-deformación LCO, 23 [°C] y 50 [MPa].

4.2.2. Creep ferroelástico a 60 [°C] y 50 [MPa]

La figura 4.3 muestra la curva de creep del material a una temperatura aproximada de 60 [°C], bajo un esfuerzo a compresión máximo de 50 [MPa]. Se puede apreciar como el material presenta creep negativo tras alcanzar una deformación ligeramente superior a un 0.2%, donde disminuye hasta una deformación entre 0.15% y 0.2%; posteriormente se aprecia como no presenta ningún cambio en su deformación durante el periodo de descarga de dos horas, donde se mantiene en una deformación remanente de 0%. Análogamente se aprecia que la deformación horizontal no presenta un cambio de deformación significativo por creep, alcanzando una deformación de casi 0.15% al ser cargado, donde se mantiene durante un periodo de una hora, posteriormente la deformación alcanza un valor de 0% tras descargar el material, donde se esta se mantiene constante por el periodo de evaluación remanente.

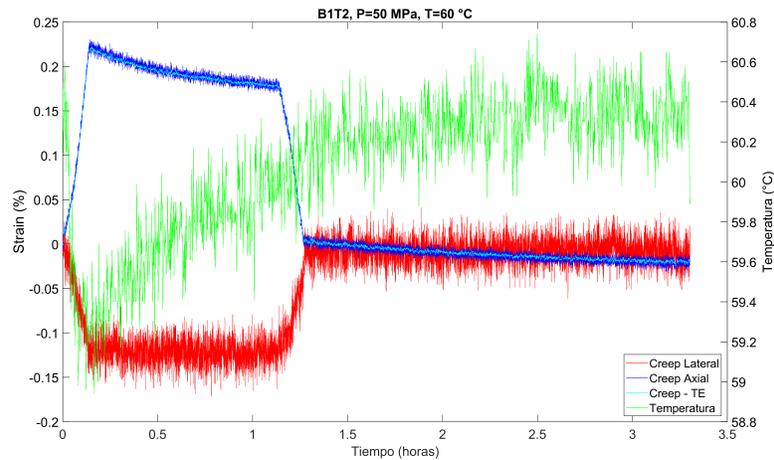


Figura 4.3: Gráfico de creep LCO, 60 [°C] y 50 [MPa].

A partir de las curvas de esfuerzo deformación 4.4 se puede apreciar el fenómeno de creep negativo en la curva de carga axial, donde el material sufre una deformación de aproximadamente un 0.05%, para luego no presentar una deformación remanente a la descarga. En el caso de la deformación horizontal, se observa una deformación remanente de -0.025%.

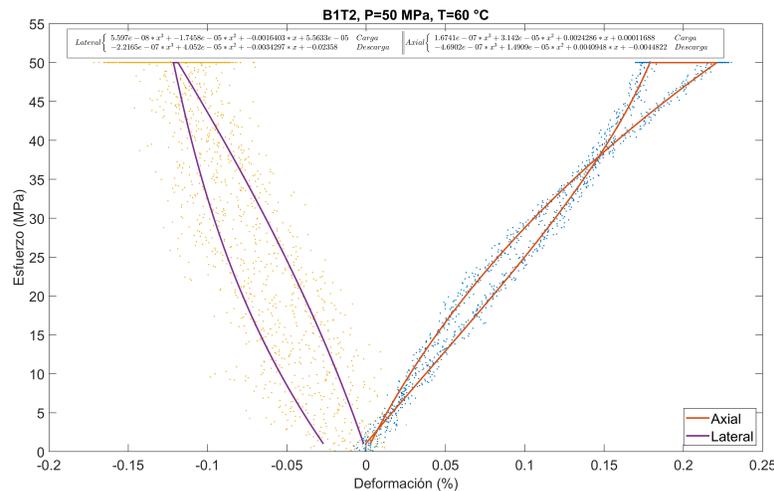


Figura 4.4: Gráfico esfuerzo-deformación LCO, 60 [°C] y 50 [MPa].

4.2.3. Creep ferroelástico a 117 [°C] y 50 [MPa]

La figura 4.5 muestra la curva de creep del material a una temperatura aproximada de 117 [°C], bajo un esfuerzo a compresión máximo de 50 [MPa]. Se aprecia que el material alcanza una deformación máxima de aproximadamente 0.2 % en el punto de carga máximo, la cual decrece a lo largo de un periodo de una hora; posteriormente se ve como el material presenta una deformación remanente menor a 0.05 % tras la descarga, donde se mantiene constante durante un periodo de una hora. Con respecto a la deformación horizontal, se aprecia que esta alcanza un valor de -0.1 % tras el periodo de carga, a partir de este punto se aprecia creep durante una hora en la misma dirección de deformación que la generada por la carga del material; a la descarga, se alcanza una deformación remanente de aproximadamente -0.05 %.

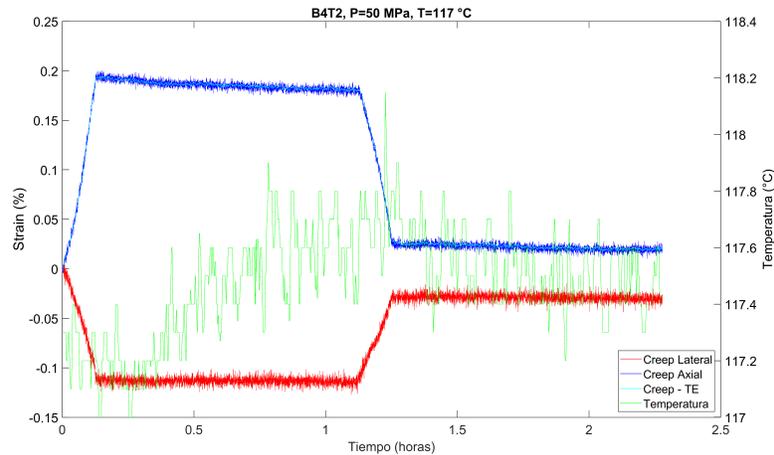


Figura 4.5: Gráfico de creep LCO, 117 [°C] y 50 [MPa].

En la curva de esfuerzo-deformación 4.6 se aprecia el fenómeno ferroelástico, presentándose tanto curvas no lineales como deformaciones remanentes en las direcciones vertical y horizontal. Asimismo se confirma que el material presenta un cambio de magnitud en dirección contraria a la carga en la dirección vertical y en la misma dirección que la carga en el caso horizontal, confirmando la presencia de creep negativo en la vertical y creep ferroelástico en la horizontal.

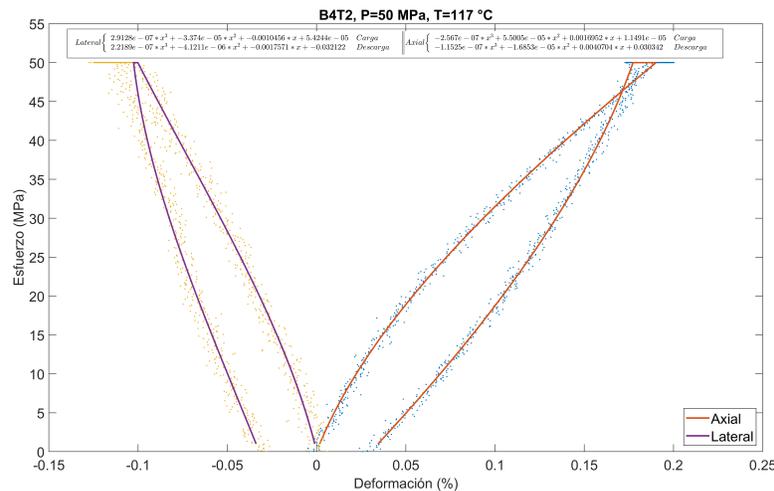


Figura 4.6: Gráfico esfuerzo-deformación LCO, 117 [°C] y 50 [MPa].

4.2.4. Creep ferroelástico a 202 [°C] y 50 [MPa]

La figura 4.7 muestra la curva de creep del material a una temperatura aproximada de 200 [°C], bajo un esfuerzo a compresión máximo de 50 [MPa]. Se aprecia que el material alcanza una deformación máxima de aproximadamente 0.14 % en el punto de carga máximo, la cual decrece levemente a lo largo de un periodo de una hora; posteriormente la deformación disminuye y vuelve a aumentar hasta una deformación remanente cercana a 0.05 % tras la descarga, donde se mantiene relativamente constante durante un periodo de una hora. Con respecto a la deformación horizontal, se aprecia que esta alcanza un valor ligeramente menor a -0.1 % tras el periodo de carga, donde se mantiene constante durante una hora; a la descarga, se alcanza una deformación remanente de aproximadamente 0.03 %, la cual se mantiene constante por el tiempo remanente del ensayo.

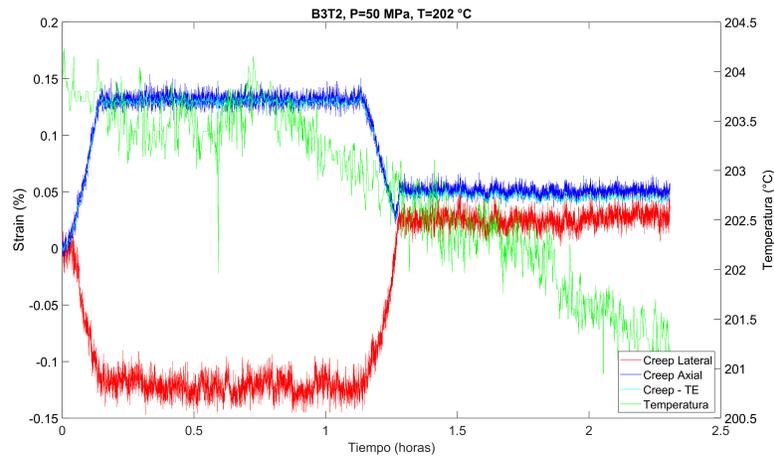


Figura 4.7: Gráfico de creep LCO, 202 [°C] y 50 [MPa].

En la curva de esfuerzo-deformación 4.8 se aprecia el fenómeno ferroelástico, con presencia de curvas no lineales y con deformación remanente. Al ajustar la tendencia de los datos se observa que la deformación axial tiende a un punto cercano a 0.25 % y la horizontal se invierte hacia una deformación remanente de aproximadamente 0 %.

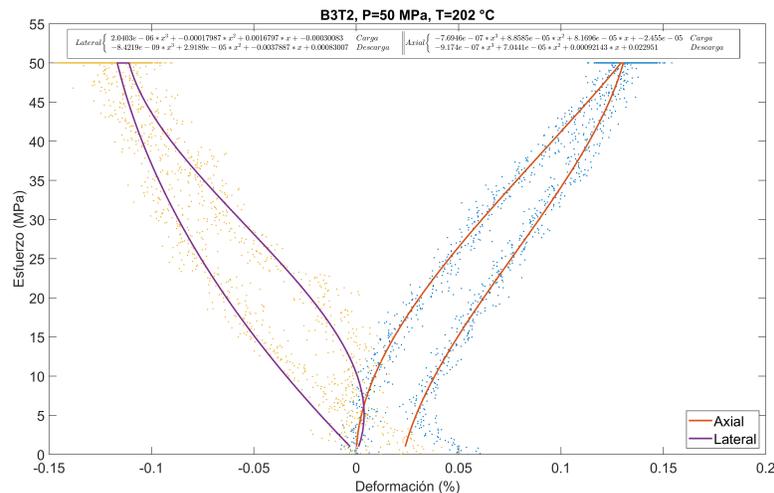


Figura 4.8: Gráfico esfuerzo deformación LCO, 202 [°C] y 50 [MPa].

4.2.5. Creep ferroelástico a 355 [°C] y 50 [MPa]

La figura 4.9 muestra la curva de creep del material a una temperatura aproximada de 355 [°C], bajo un esfuerzo a compresión máximo de 50 [MPa]. Se aprecia que el material alcanza una deformación máxima de aproximadamente 0.1 % en el punto de carga máximo, la cual decrece levemente a lo largo de un periodo de una hora; posteriormente se ve como el material presenta una deformación remanente menor a 0.05 % tras la descarga, donde se mantiene relativamente constante durante un periodo de una hora. Con respecto a la deformación horizontal, se aprecia que esta alcanza un valor cercano a -0.1 % tras el periodo de carga, donde se mantiene constante durante una hora; a la descarga, se alcanza una deformación remanente de aproximadamente -0.05 %, la cual se mantiene constante por el tiempo remanente del ensayo.

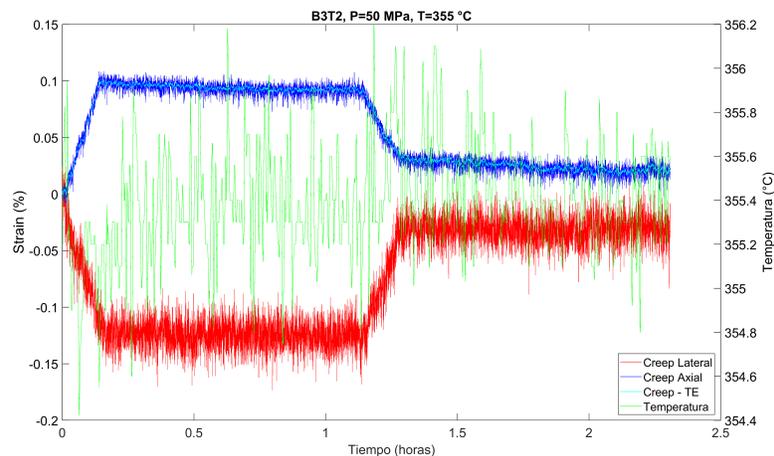


Figura 4.9: Gráfico de creep LCO, 350 [°C] y 50 [MPa].

En la curva de esfuerzo-deformación 4.10 se aprecia el fenómeno ferroelástico, con presencia de curvas no lineales y con deformación remanente, donde se observa principalmente que el material alcanza deformaciones remanentes inferiores a una magnitud absoluta de 0.05 % en ambas direcciones.

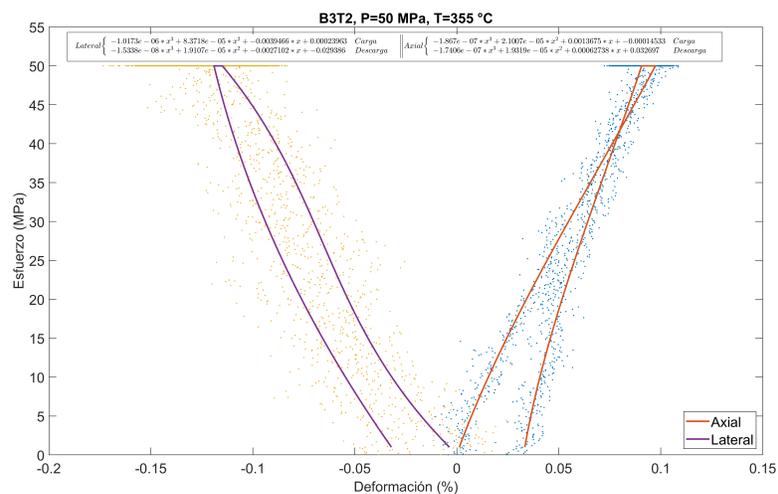


Figura 4.10: Gráfico esfuerzo-deformación LCO, 350 [°C] y 50 [MPa].

4.2.6. Creep ferroelástico a 600 [°C] y 50 [MPa]

La figura 4.11 muestra la curva de creep del material a una temperatura aproximada de 600 [°C], bajo un esfuerzo a compresión máximo de 50 [MPa]. Se aprecia que el material alcanza una deformación máxima de aproximadamente 0.05 % en el punto de carga máximo, la cual decrece levemente a lo largo de un periodo de una hora; posteriormente se ve como el material presenta una deformación de aproximadamente un 0 % tras la descarga, donde se mantiene relativamente constante durante un periodo de una hora. Con respecto a la deformación horizontal, se aprecia que esta alcanza un valor ligeramente menor a -0.1 % tras el periodo de carga, donde se mantiene constante durante una hora; a la descarga, se alcanza una deformación remanente de aproximadamente -0.05 %, la cual se mantiene constante por el tiempo remanente del ensayo.

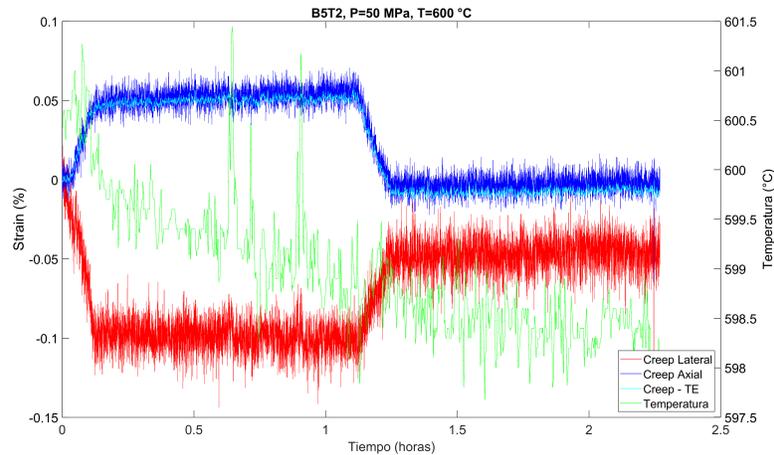


Figura 4.11: Gráfico de creep LCO, 600 [°C] y 50 [MPa].

En la curva de esfuerzo-deformación 4.12 se aprecia el fenómeno ferroelástico en el sentido horizontal. Se observa que el material alcanza linealmente una deformación vertical de aproximadamente 0.05 %, volviendo a su estado original tras a la descarga. Por otra parte se aprecia en el sentido horizontal una deformación máxima a la carga de aproximadamente un -0.1 % y remanente de -0.05 %.

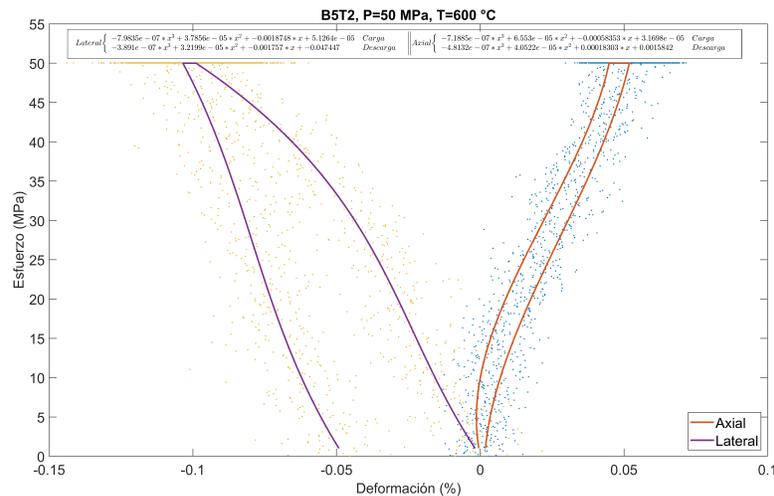


Figura 4.12: Gráfico esfuerzo deformación LCO, 600 [°C] y 50 [MPa].

4.2.7. Creep ferroelástico a 809 [°C] y 50 [MPa]

La figura 4.13 muestra la curva de creep del material a una temperatura aproximada de 800 [°C], bajo un esfuerzo a compresión máximo de 50 [MPa]. Se aprecia que el material alcanza una deformación máxima de aproximadamente 0.12% en el punto de carga máximo, la cual crece a lo largo de un periodo de una hora; posteriormente se ve como el material presenta una deformación de aproximadamente un 0.07% tras la descarga, donde esta disminuye durante el periodo de una hora. Con respecto a la deformación horizontal, se aprecia que esta alcanza un valor ligeramente menor a -0.1% tras el periodo de carga; a la descarga, se alcanza una deformación remanente de aproximadamente -0.1%, la cual aumenta en el tiempo remanente del ensayo.

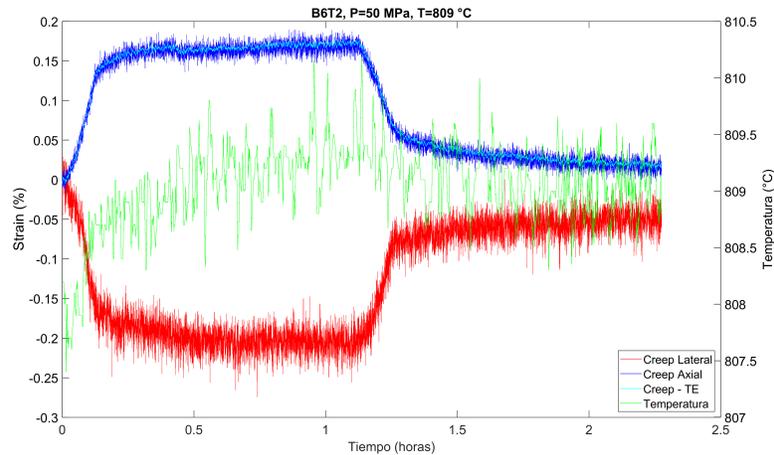


Figura 4.13: Gráfico de creep LCO, 809 [°C] y 50 [MPa].

En la curva de esfuerzo-deformación 4.14 se aprecia el fenómeno ferroelástico en ambos sentidos. Se alcanza una deformación vertical de aproximadamente 0.12%, volviendo a una deformación remanente de 0.07%. Por otra parte, en el sentido horizontal se alcanza una deformación máxima a la carga de aproximadamente un -0.2% y remanente de -0.1%.

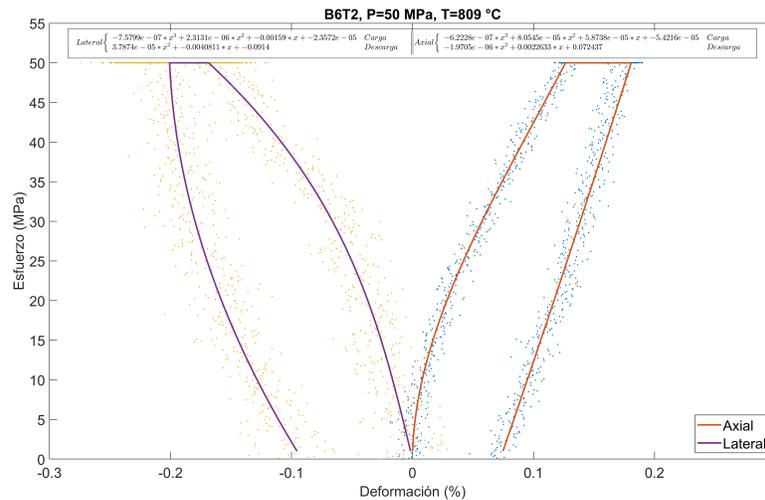


Figura 4.14: Gráfico esfuerzo deformación LCO, 809 [°C] y 50 [MPa].

4.2.8. Creep ferroelástico a 832 [°C] y 50 [MPa] - B3T2

A modo de verificación, se realiza un ensayo extra a una temperatura cerca a los 800°C. La figura 4.15 muestra la curva de creep del material a una temperatura aproximada de 830°C, bajo un esfuerzo a compresión máximo de 50 [MPa]. Se aprecia como se alcanza una deformación vertical máxima de aproximadamente 0.2 % en el punto de carga máximo, la cual crece en un 0.05 % durante una hora y llega hasta una deformación remanente de aproximadamente un 0.15 %. En la dirección horizontal se aprecia un comportamiento similar al ensayo mostrado en la figura 4.13, alcanzando una deformación a la carga de aproximadamente un -0.1 %, la cual disminuye durante el periodo de carga y vuelve a una deformación remanente de un -0.05 %.

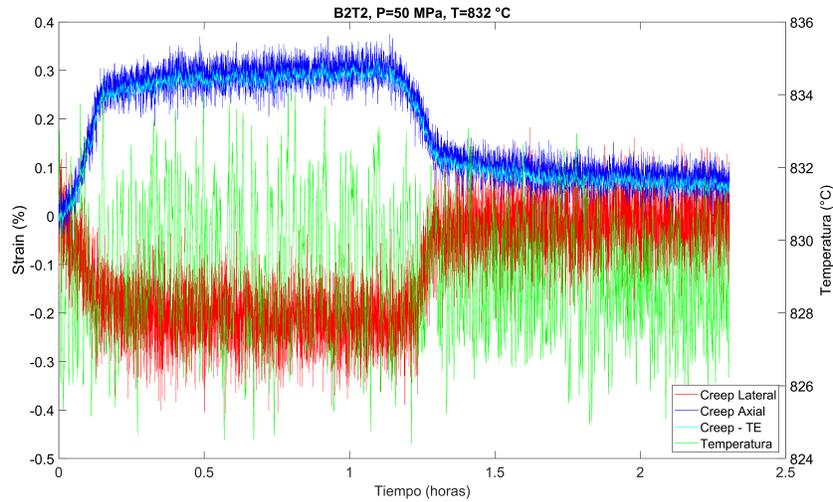


Figura 4.15: Gráfico de creep LCO, 832 [°C] y 50 [MPa].

En la curva de esfuerzo-deformación 4.16 se aprecia el fenómeno ferroelástico en ambos sentidos. Se alcanza una deformación vertical de aproximadamente 0.2 %, volviendo a una deformación remanente de 0.17 %. Por otra parte, en el sentido horizontal se alcanza una deformación máxima a la carga de aproximadamente un -0.1 % y remanente de -0.08 %.

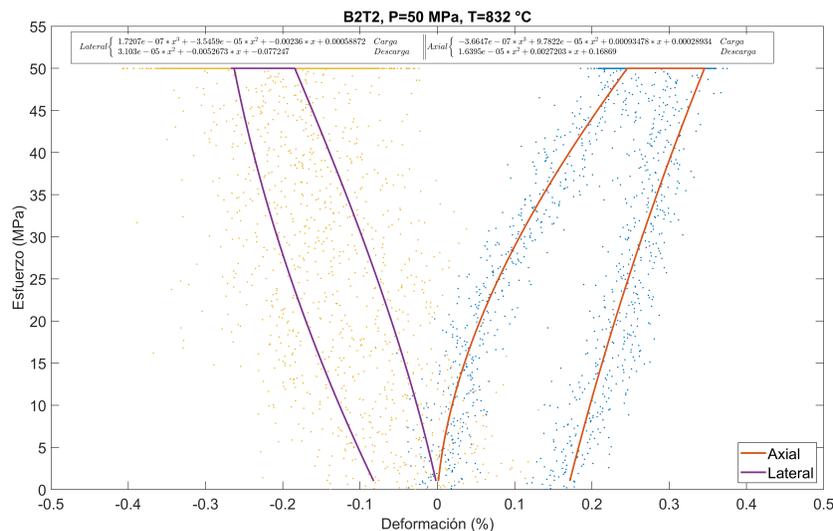


Figura 4.16: Gráfico esfuerzo deformación LCO, 832 [°C] y 50 [MPa].

4.3. Ensayo expansión térmica

Para el ensayo de expansión térmica se calienta la muestra B1T2 hasta una temperatura de aproximadamente 800°C durante una hora, con una frecuencia de 1 [Hz]. Los resultados son mostrados a continuación:

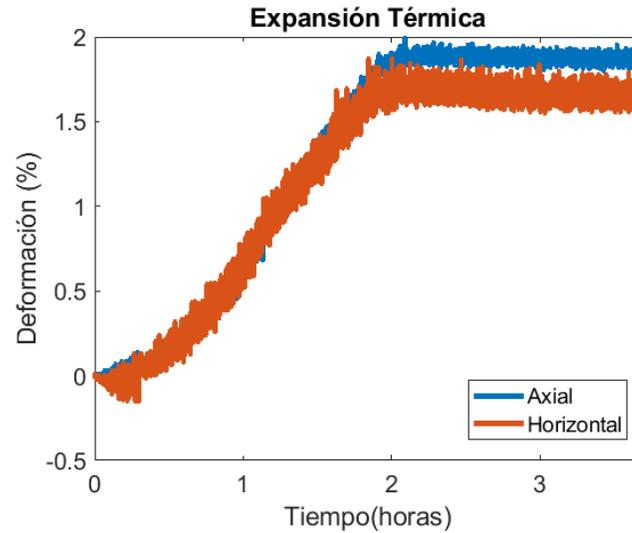


Figura 4.17: Gráfico de expansión térmica en función del tiempo de ensayo.

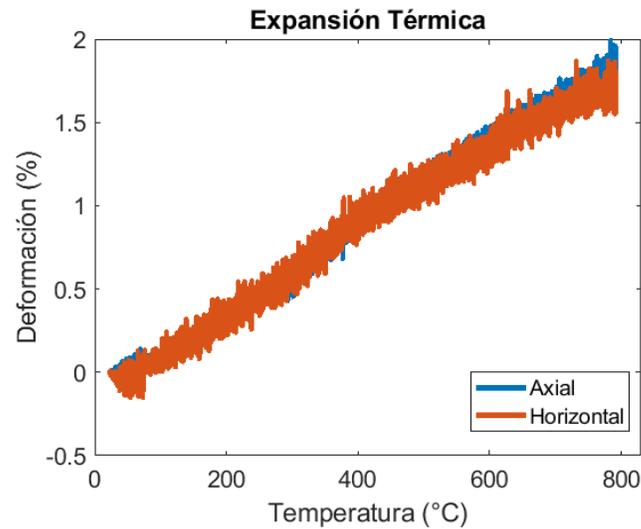


Figura 4.18: Gráfico de expansión térmica en función de la temperatura.

En la figura 4.17 se puede apreciar como el material alcanza una deformación axial cercana a un 2% y horizontal cerca a 0.17% en un periodo de 2 horas. De igual manera se aprecian estas deformaciones en las curvas de expansión en función de la temperatura, mostradas en la figura 4.18, donde se aprecia una evolución cuasilineal de la expansión térmica.

4.4. Difracción de Rayos X

En la presente sección se muestran los resultados de difracción de rayos X para las muestras ensayadas, antes y después de los ensayos de compresión a 50 [MPa].

4.4.1. Muestra B2-T2 a 23 [°C] y 50 [Mpa]

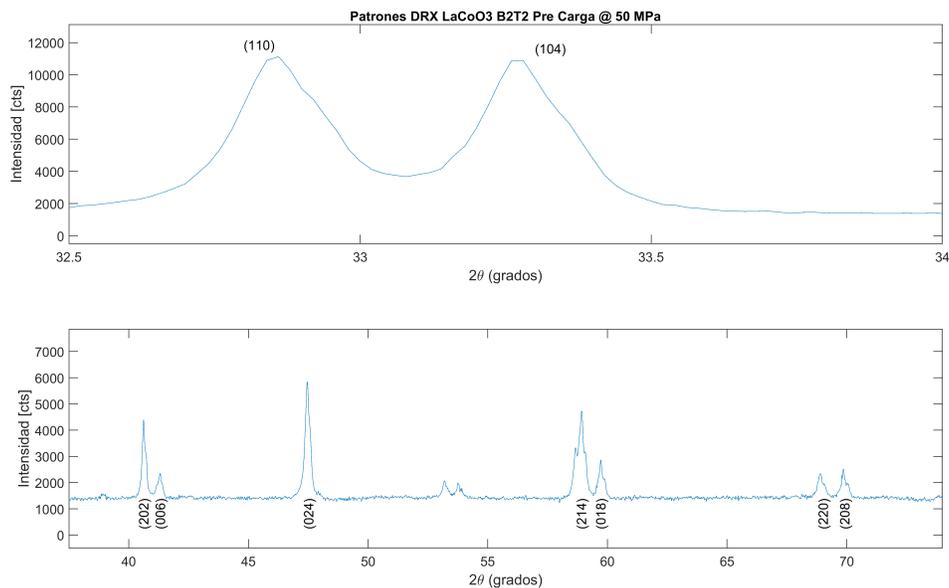


Figura 4.19: Difracción rayos X muestra B2-T2 previo ensayo a 50 [MPa] y 23 [°C].

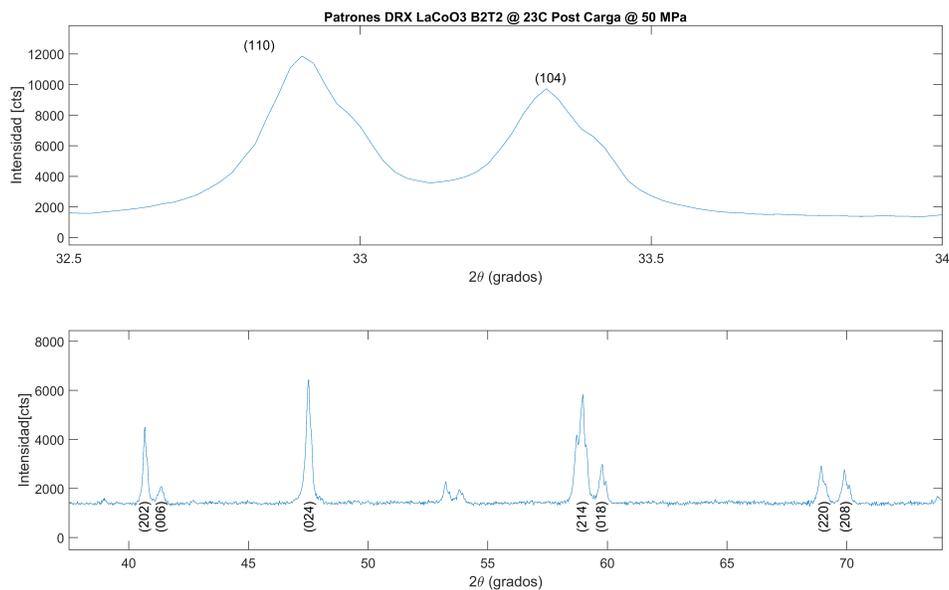


Figura 4.20: Difracción rayos X muestra B2-T2 post ensayo a 50 [MPa] y 23 [°C].

4.4.2. Muestra B1-T2 a 60 [°C] y 50 [Mpa]

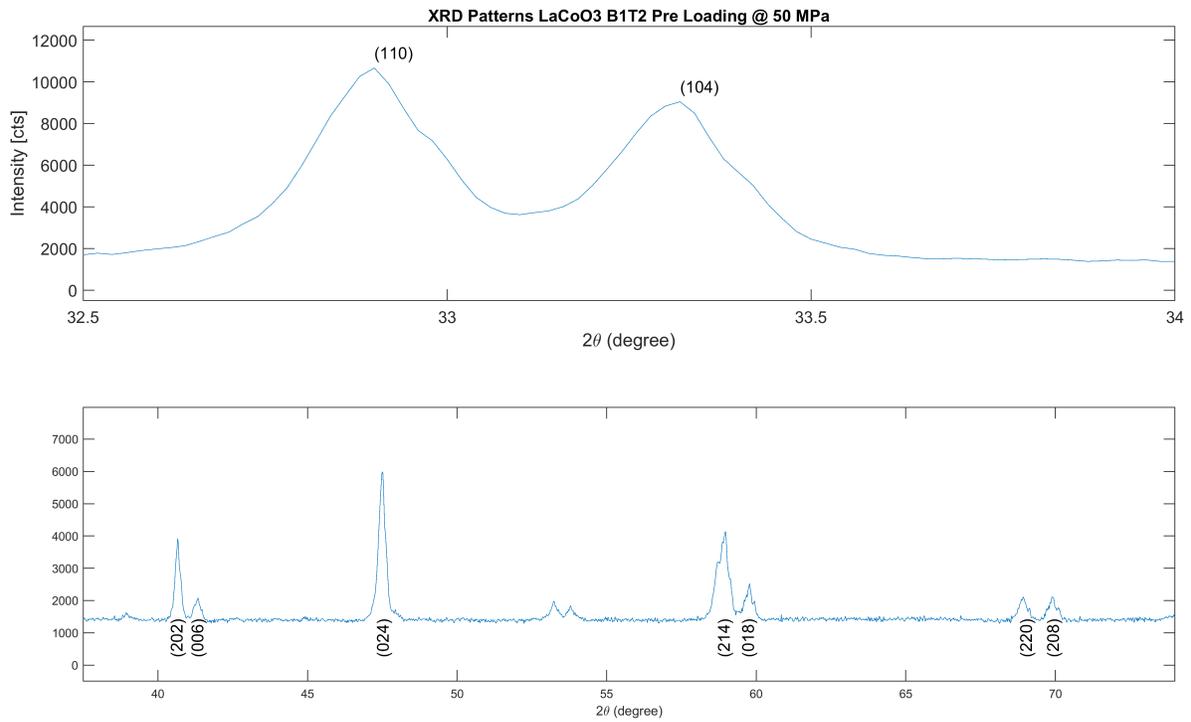


Figura 4.21: Difracción rayos X muestra B1-T2 previo ensayo a 50 [MPa] y 60 [°C].

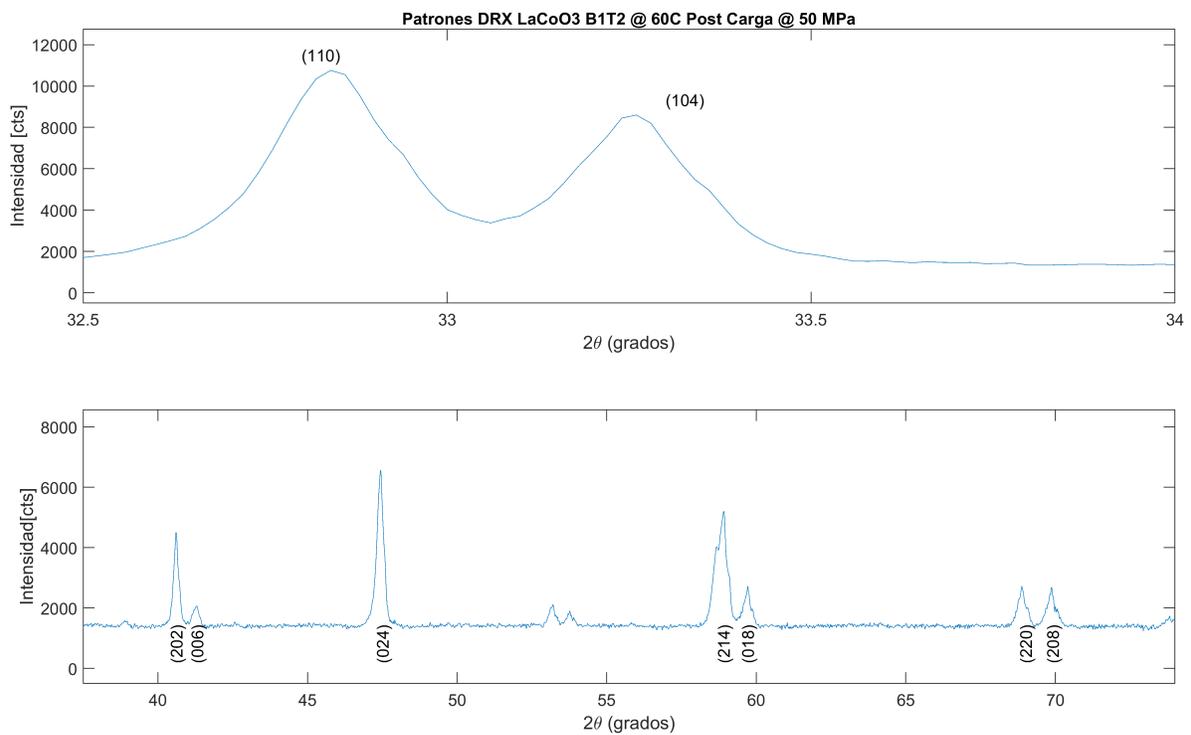


Figura 4.22: Difracción rayos X muestra B1-T2 post ensayo a 50 [MPa] y 60 [°C].

4.4.3. Muestra B4-T2 a 117 [°C] y 50 [Mpa]

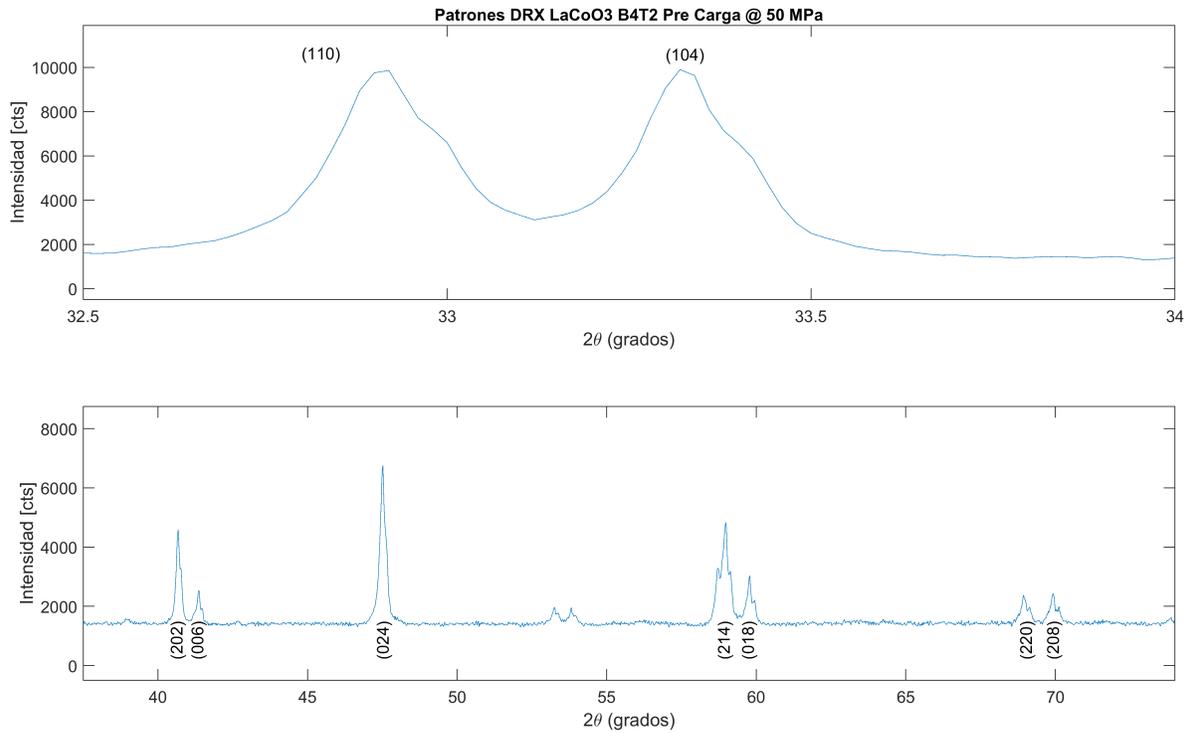


Figura 4.23: Difracción rayos X muestra B4-T2 previo ensayo a 50 [MPa] y 117 [°C].

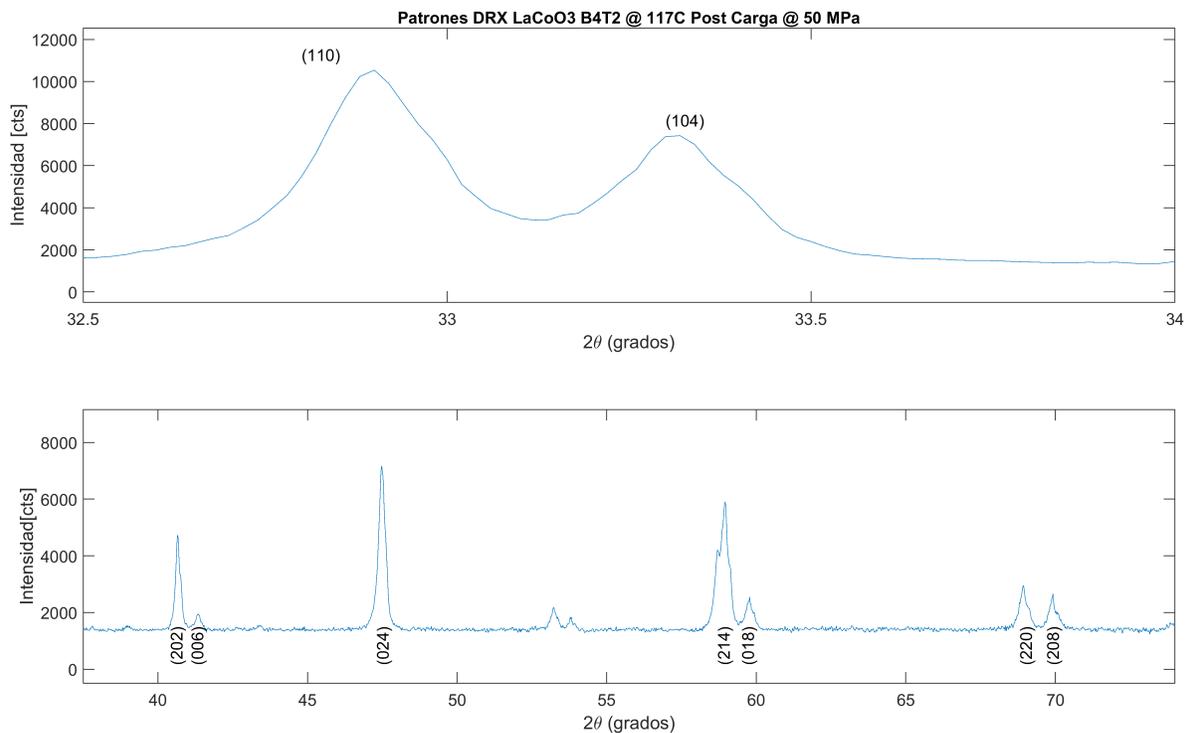


Figura 4.24: Difracción rayos X muestra B4-T2 post ensayo a 50 [MPa] y 117 [°C].

4.4.4. Muestra B3-T2 a 202 [°C] y 50 [Mpa]

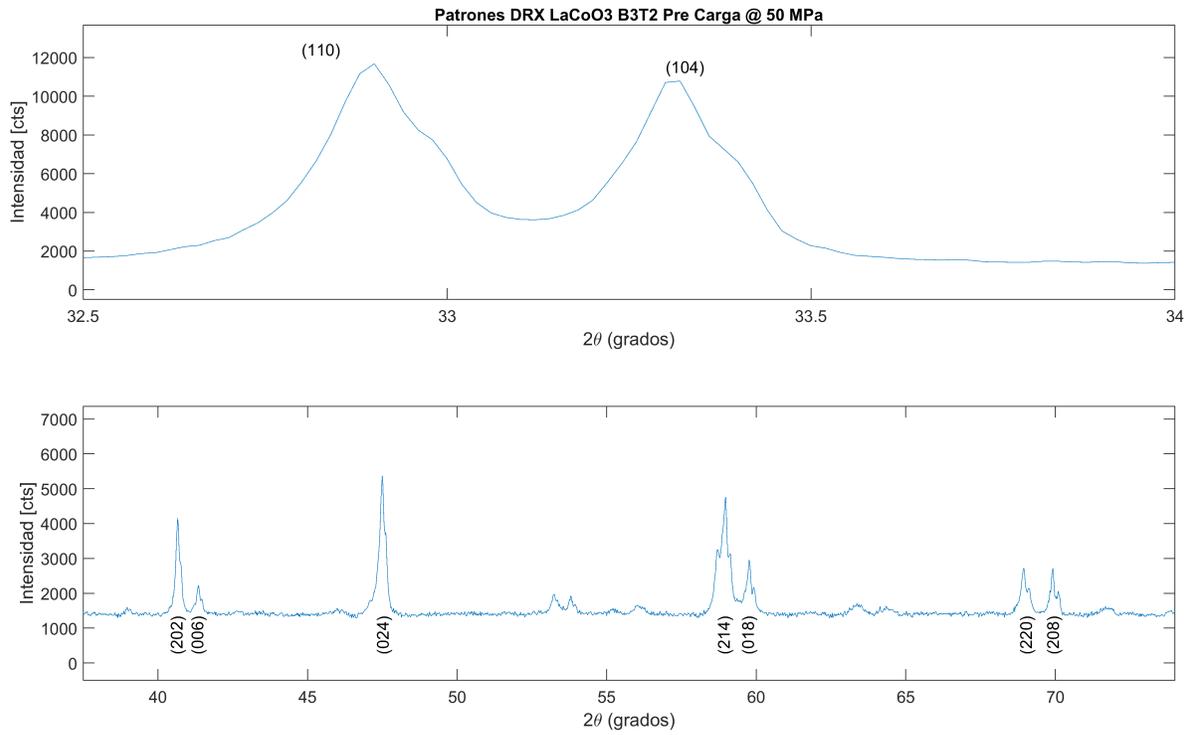


Figura 4.25: Difracción rayos X muestra B3-T2 previo ensayo a 50 [MPa] y 200 [°C].

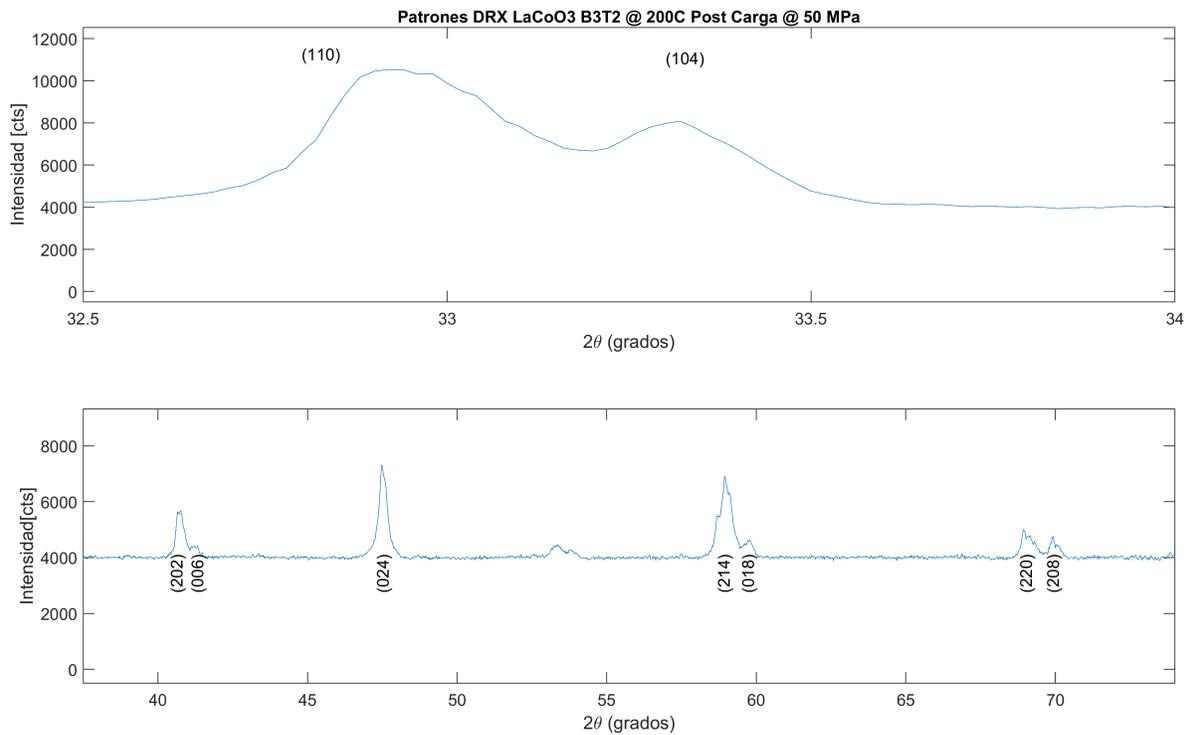


Figura 4.26: Difracción rayos X muestra B3-T2 post ensayo a 50 [MPa] y 200 [°C].

4.4.5. Muestra B3-T2 a 355 [°C] y 50 [Mpa]

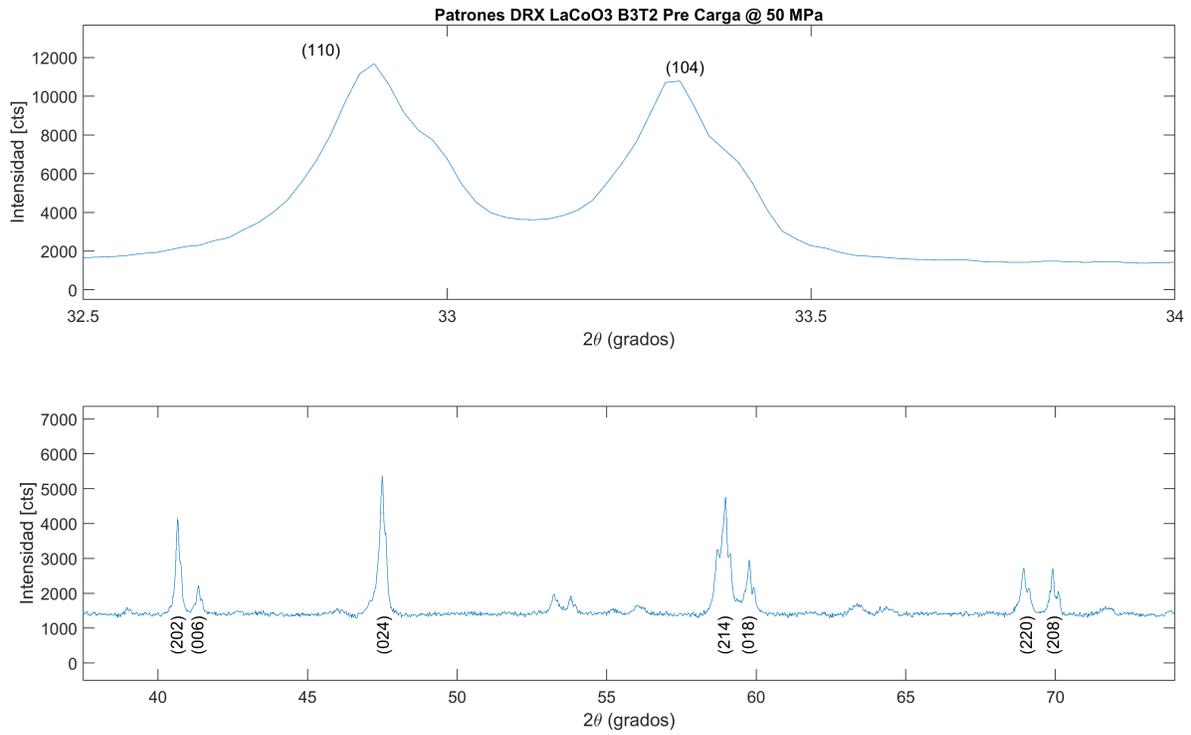


Figura 4.27: Difracción rayos X muestra B3-T2 previo ensayo a 50 [MPa] y 355 [°C].

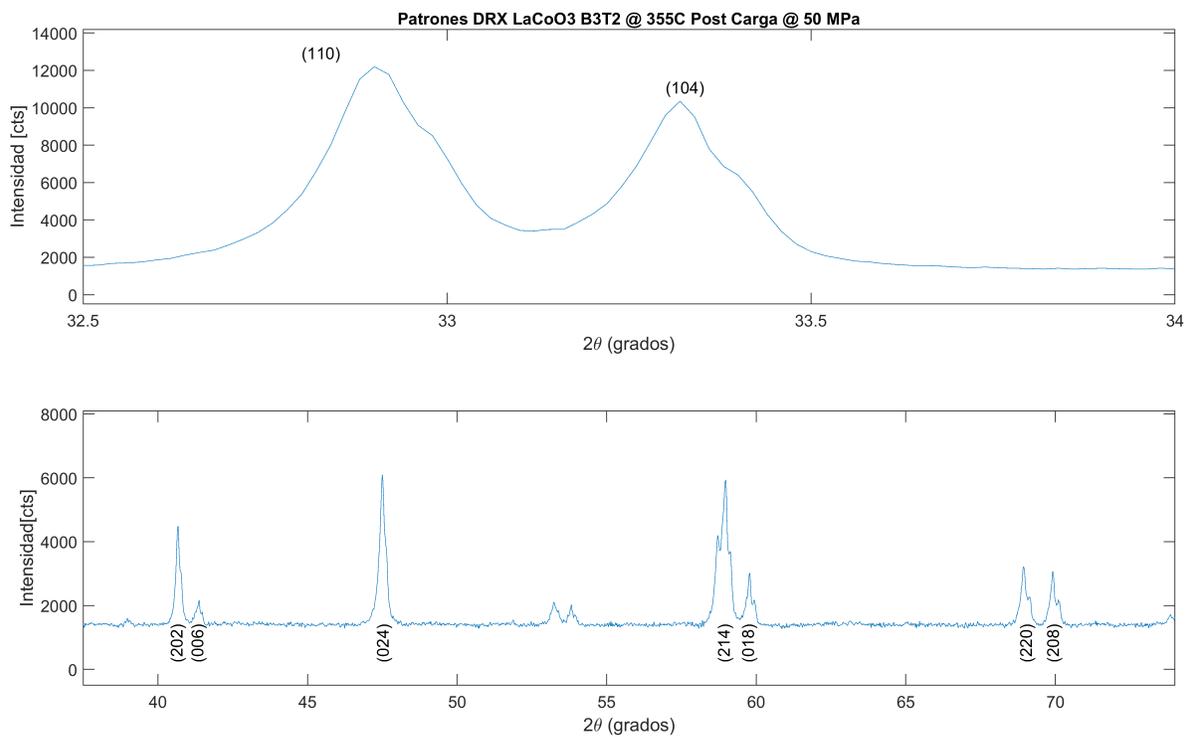


Figura 4.28: Difracción rayos X muestra B3-T2 post ensayo a 50 [MPa] y 355 [°C].

4.4.6. Muestra B5-T2 a 600 [°C] y 50 [Mpa]

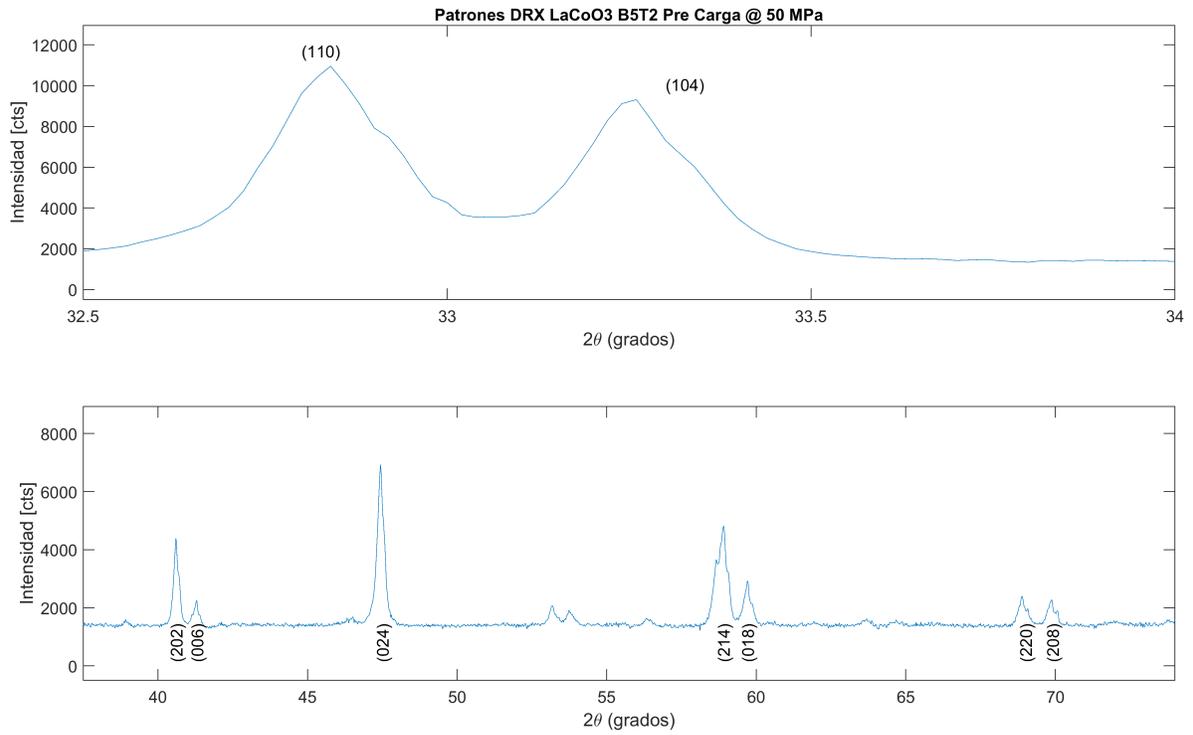


Figura 4.29: Difracción rayos X muestra B5-T2 previo ensayo a 50 [MPa] y 600 [°C].

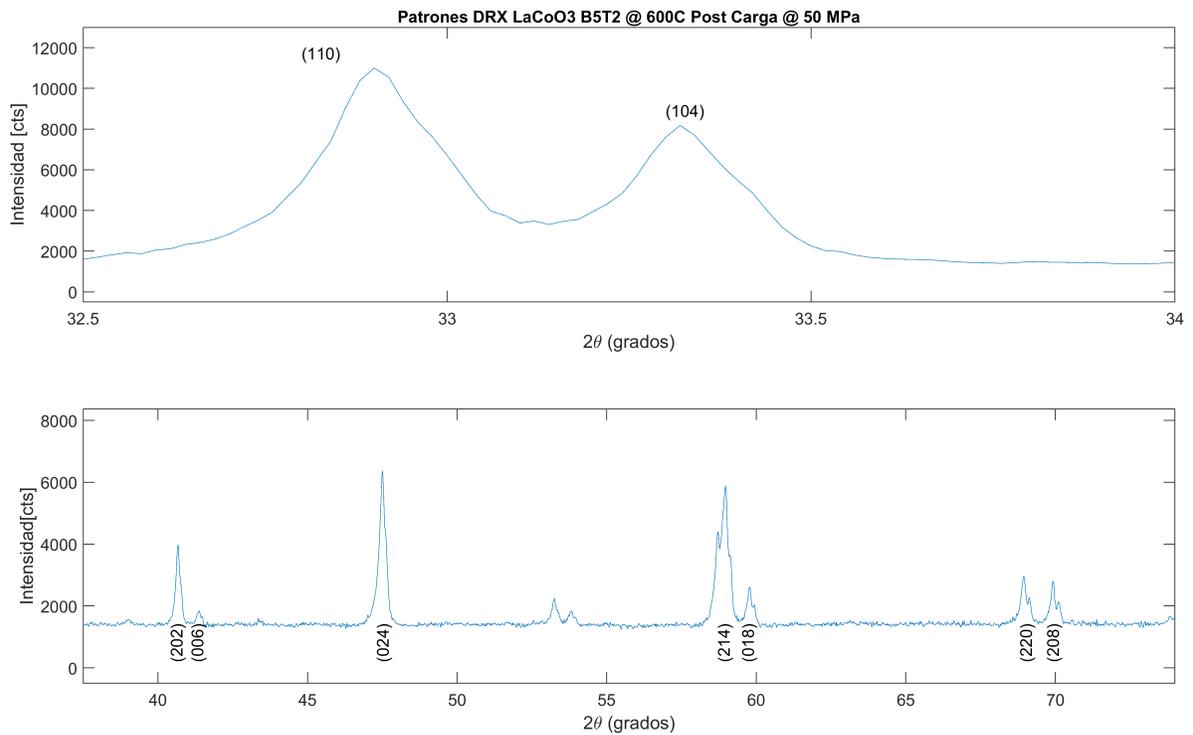


Figura 4.30: Difracción rayos X muestra B5-T2 post ensayo a 50 [MPa] y 600 [°C].

4.4.7. Muestra B6-T2 a 800 [°C] y 50 [Mpa]

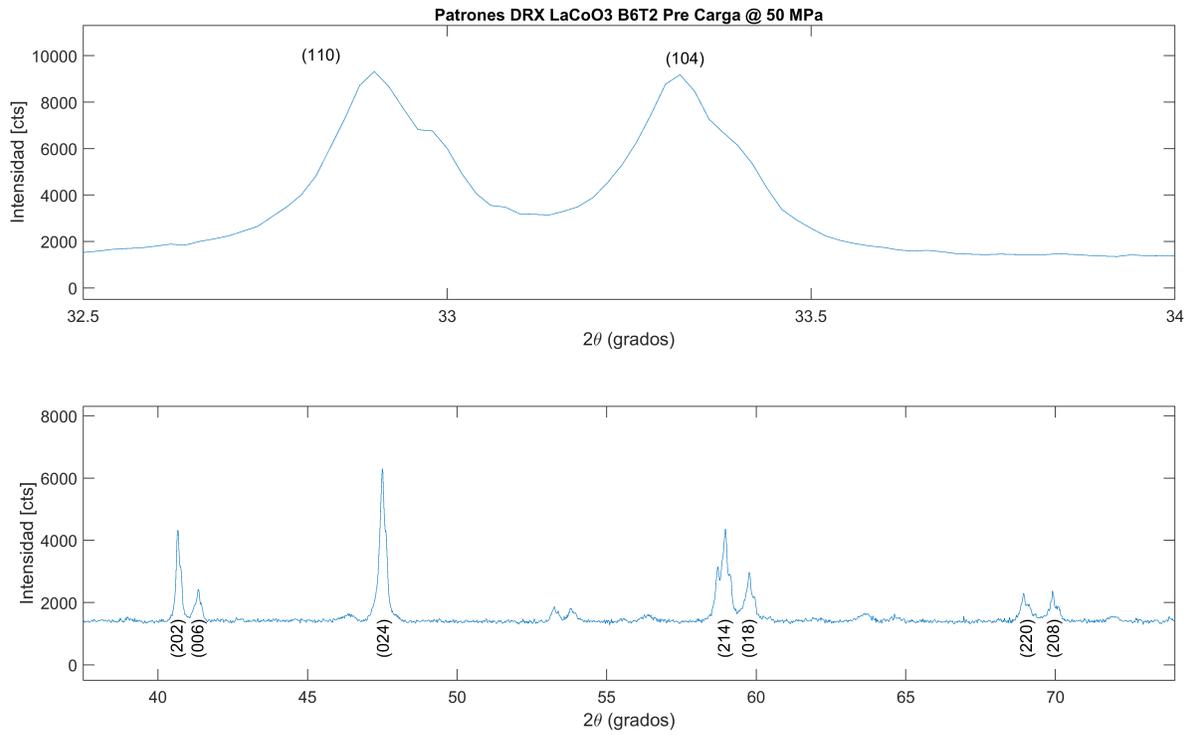


Figura 4.31: Difracción rayos X muestra B6-T2 previo ensayo a 50 [MPa] y 809 [°C].

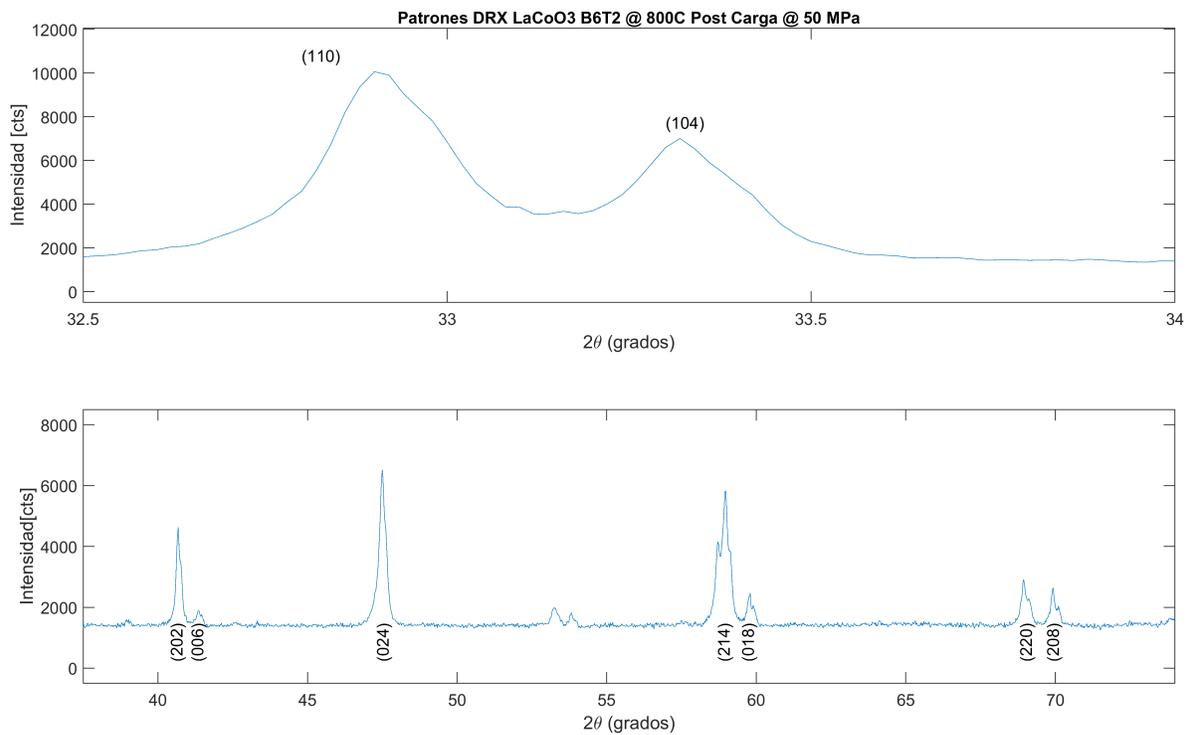


Figura 4.32: Difracción rayos X muestra B6-T2 post ensayo a 50 [MPa] y 809 [°C].

4.4.8. Razón de Intesidades Peaks DRX

Tabla 4.2: Razones de difracción LaCoO3.

Muestra	Razón	Pre Ensayo	Post Ensayo
B2T2 (23 °C)	I110/I104	1.00	1.26
	I208/I220	0.85	1.19
	I202/I006	3.07	4.55
B1T2 (60 °C)	I110/I104	1.21	1.30
	I208/I220	1.01	0.84
	I202/I006	3.84	4.57
B4T2 (117 °C)	I110/I104	0.99	1.50
	I208/I220	0.96	1.23
	I202/I006	2.77	6.51
B3T2 (200 °C)	I110/I104	1.07	1.55
	I208/I220	0.98	1.30
	I202/I006	3.29	4.39
B3T2 (355 °C)	I110/I104	1.07	1.21
	I208/I220	0.98	1.09
	I202/I006	3.29	4.26
B5T2 (600 °C)	I110/I104	1.21	1.42
	I208/I220	1.16	1.11
	I202/I006	3.39	5.76
B6T2 (800 °C)	I110/I104	1.01	1.53
	I208/I220	0.99	1.28
	I202/I006	2.85	6.56

5. Análisis

5.1. Fabricación de Muestras

Para determinar la robustez del proceso de fabricación de las barras de cobaltita de lantano se realiza un análisis de las propiedades físicas obtenidas por las barras. La tabla 4.1 reporta las propiedades correspondientes a las dimensiones, densidad y porosidad de las muestras, donde se puede apreciar que mediante el proceso de fabricación se obtiene una densidad promedio de $6.46 \left[\frac{g}{cm^3}\right]$ y una desviación estándar de $0.09 \left[\frac{g}{cm^3}\right]$. Por otra parte se obtiene una porosidad promedio de 11 % y desviación estándar de un 1,2 %, donde se toma como referencia una densidad de $7.27 \left[\frac{g}{cm^3}\right]$, utilizada en el trabajo de Akbari et al. (2019). Las muestras presentan propiedades en general similares, sin embargo se puede apreciar una gran diferencia porcentual entre las muestras de menor y mayor porosidad, siendo estas 10.2 % y 14.66 %. En cuanto a las dimensiones obtenidas, se muestra que las barras presentan en promedio unas dimensiones de aproximadamente 3.87x4.82x7.99 milímetros, teniendo una sección transversal rectangular lo suficientemente amplia para permitir la realización de los ensayos a compresión.

Si bien el procedimiento para la fabricación de muestras entrega resultados aceptables para la realización de los ensayos, este no se encuentra exento de problemas para la fabricación del material. En primer lugar cabe destacar que las muestras presentadas en la tabla 4.1 corresponden a las muestras correctamente fabricadas de diversas iteraciones, donde se encontraron problemas en la metodología de compactación. En la compactación se encontraron problemas de aluminosis del polvo, adhiriéndose a las paredes del troquel de compactación y generando muestras con grandes imperfecciones superficiales. Además, dada la aplicación de presiones de compactación muy elevadas en ciertas instancias de fabricación y mala manipulación de polvos, se pudo observar como ciertas muestras presentaban laminación y deformación térmica, dada la presencia de una gradiente de presiones elevado en el material compacto. Estos problemas fueron solucionados parcialmente mediante la implementación de una presión de compactación de 90 [bar] y la aplicación de grandes cantidades de lubricante en el troquel, con lo que se evitó la laminación de la muestra y se disminuyó la deformación acontecida en los tratamientos térmicos. Sin embargo, la adhesión de los polvos a las paredes del troquel permaneció, con lo que se optó por desbastar las superficies de las muestras hasta obtener muestras lisas, siempre que no se disminuyera en gran medida las dimensiones de estas.

Como posible mejora al proceso de fabricación se podría implementar una compresión isostática en frío, la cual permite la compresión de la muestra en todas sus caras y crea un gradiente de presiones más homogéneo en la compactación, además se podría utilizar una cantidad mayor de polvos para la fabricación de las muestras con el fin de compensar la disminución de las dimensiones de las muestras por la adhesión de los polvos a las paredes del troquel.

5.2. Ensayos de creep

5.2.1. Modelo de creep

Con el fin de interpretar los resultados correspondientes a los ensayos de creep se utiliza un modelo de polarización de switching ferroelástico, adaptado del trabajo de Kang (2019), tal como es descrito por Becerra (2022). En primer lugar, se considera una estructura cristalina en un sistema tetragonal capaz de sufrir un reordenamiento del catión B de la estructura de perovskita ABO_3 ante la aplicación de un esfuerzo. Este reordenamiento establece la direccionalidad del cristal, según un vector de polarización paralelo al eje de polarización axial z que denota la posición del catión B en la estructura:

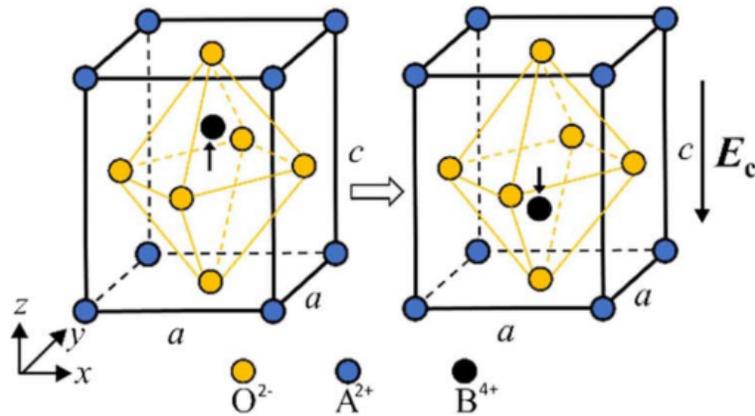


Figura 5.1: Celda unitaria y vector de polarización. (Kang & Huber, 2019).

En este caso se considera que el reordenamiento del catión puede ocurrir en 90° con respecto al vector de polarización ante la aplicación de un esfuerzo a tensión, según se muestra a continuación:

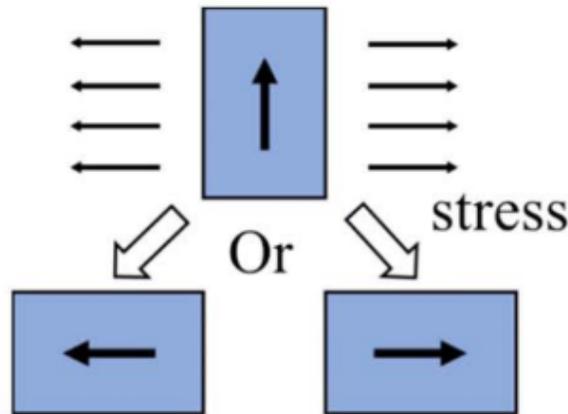


Figura 5.2: Switching en 90° inducido por un esfuerzo a tensión. (Kang & Huber, 2019).

Luego, ante la aplicación de un esfuerzo a compresión en la dirección del vector de polarización se establecen un reordenamiento del catión B capaz de alinear el vector de polarización según el mismo plano o según un plano perpendicular:

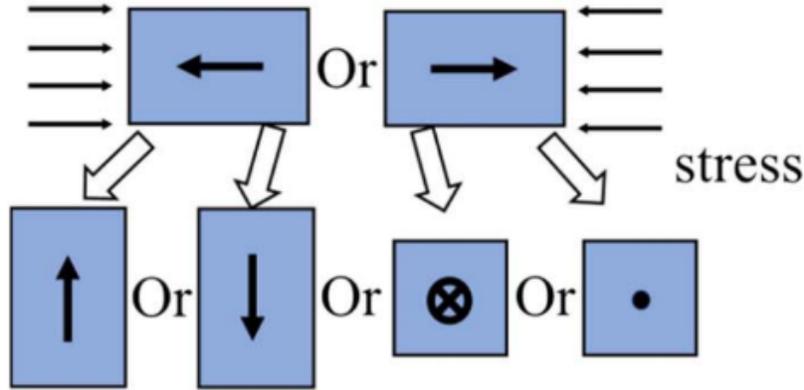


Figura 5.3: Switching en 90° inducido por un esfuerzo a compresión. (Kang & Huber, 2019).

Si bien existen otros posibles reordenamientos en ángulos de hasta 180° , estos ocurren bajo la aplicación de campos eléctricos externos que alteran la polarización presente en la estructura cristalina, con lo que su efecto es ignorado para efectos de este trabajo. Por otra parte, se considera que los posibles reordenamientos del vector de polarización poseen una misma probabilidad de ocurrencia.

A un nivel macroscópico se consideran dominios policristalinos hexagonales compuestos por celdas tetragonales, donde el vector de polarización perteneciente a cada dominio corresponde a un promedio de los vectores de polarización de las celdas que lo componen, y además estos se redireccionan y ordenan al aplicar un esfuerzo sobre el material.

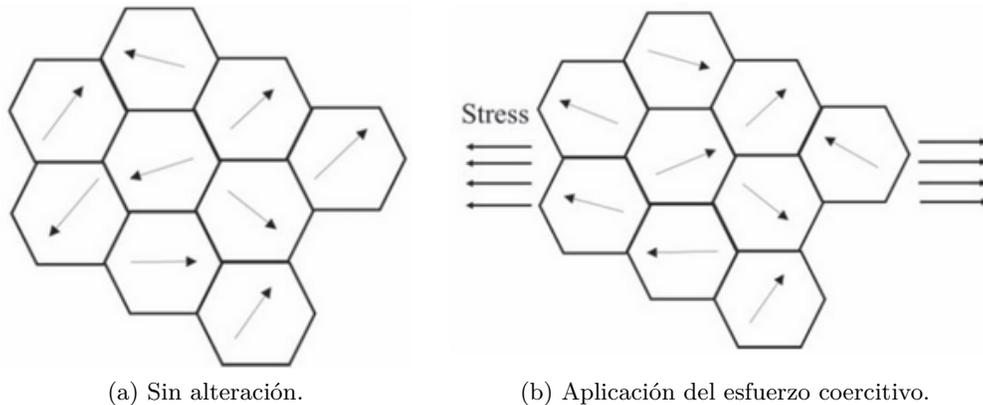


Figura 5.4: Comportamiento de dominios cristalinos ante la aplicación de esfuerzos. (Kang & Huber, 2019).

Análogamente, se cuantifica el efecto de la porosidad sobre los efectos de switching ferroelástico considerando dominios cristalinos sin zonas contiguas adyacentes. Dado este efecto, se producen mayores deformaciones y una distribución de deformaciones no homogénea a nivel cristalino, dada la distribución no uniforme de la porosidad. A continuación, se muestra una representación de los dominios hexagonales presentes en el LCO poroso:

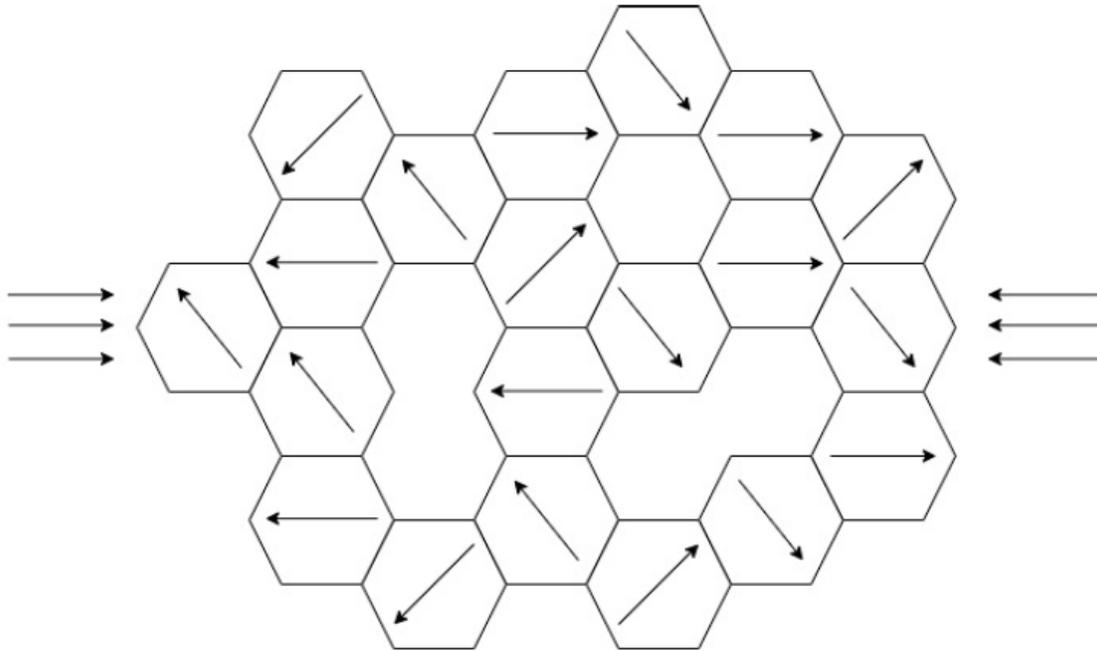


Figura 5.5: Representación del de los dominios presentes en el LCO poroso.

Finalmente cabe destacar que, considerando este efecto, las muestras pueden presentar resultados distintos a unas mismas condiciones de temperatura y cargas en los ensayos.

5.2.2. Comparación creep vertical

En la presente sección se realiza un análisis de la deformación experimentada por creep en el punto de carga máxima a lo largo de todos los ensayos, exceptuando el ensayo de verificación a 800°C. De esta manera se identifica la deformación relativa a la deformación máxima alcanzada durante el periodo de carga del material, tal como es mostrado a continuación:

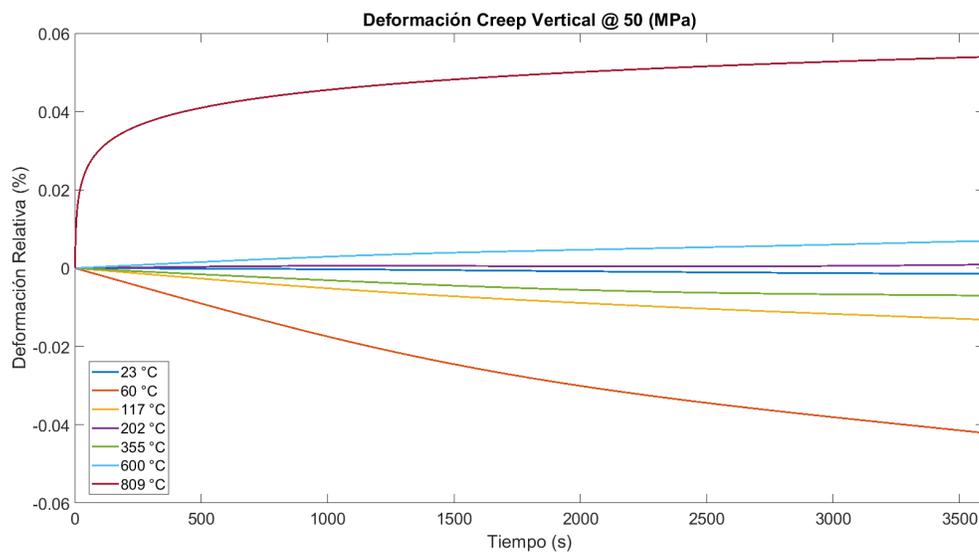


Figura 5.6: Curvas de creep vertical relativas al punto de carga máxima.

5.2.2.1. Creep Vertical 23°C 50 [MPa]

El ensayo realizado a temperatura ambiente no muestra una deformación por creep considerable, alcanzando una deformación cercana al 0%. Parte de este comportamiento puede ser explicado por la presencia de fases secundarias e impurezas, como vacancias de oxígeno, fallas cristalinas y defectos en las paredes de grano, que imposibilitan el deslizamiento de las paredes de los dominios cristalinos. Sin embargo, este fenómeno no implica la inexistencia de switching ferroelástico, lo cual se ve confirmado al presentarse una deformación remanente a la descarga del material al fin del ensayo.

5.2.2.2. Creep Vertical 60°C, 117°C, 355°C 50 [MPa]

Los ensayos muestran creep negativo con una deformación variable en el punto de carga máxima, donde se aprecia que, ante mayor temperatura, la deformación por creep negativo disminuye de manera inversamente proporcional. El ensayo de creep a 60°C muestra una deformación por creep de un -0.5% aproximadamente durante el periodo de carga máxima, el ensayo a 117 °C muestra una deformación por creep de -0.01%, y el ensayo a 355°C muestra una deformación por creep de -0.01%.

5.2.2.3. Creep Vertical 202°C 50 [MPa]

El ensayo realizado a 202°C no muestra deformación por creep considerable ni una deformación remanente a la descarga, sin embargo se aprecia una ligera compresión de la muestra en el periodo de evaluación dado el sentido positivo de la deformación observada. Si bien la falta de deformación por creep ferroelástico se puede explicar por los mismos motivos que lo ocurrido por la muestra B2T2 en los ensayos a temperatura ambiente, la falta de deformación remanente a la descarga apunta a la inexistencia del fenómeno de switching ferroelástico en la dirección vertical.

5.2.2.4. Creep Vertical 600°C y 800°C 50 [MPa]

Los ensayos realizados a altas temperaturas demuestran una inversión en el sentido del creep, volviéndose este positivo y aumentando en proporción a la temperatura. Esto se puede ver al comparar una deformación por creep del 0.01% para el ensayo realizado a 600 °C con la deformación por creep de un 0.06% para el ensayo realizado a 800C. Dentro de las observaciones importantes cabe destacar que en las deformaciones presentes empiezan a actuar otros fenómenos de termofluencia ajenos al fenómeno ferroelástico, esto ya que en ambos ensayos se supera un 50% de la temperatura de fusión del material, la cual corresponde a aproximadamente 1750 K (1477°C). Más aún esto se ve reflejado en el aumento de deformación proporcional a la temperatura, donde se incrementan los fenómenos de difusión a lo largo del material que permiten el creep.

5.2.3. Comparación creep horizontal

De igual manera al análisis realizado en la dirección vertical, se presenta un análisis de la deformación por creep horizontal a lo largo de los ensayos exceptuando el ensayo de verificación a 800°C. A continuación se presentan las deformaciones relativas a la deformación horizontal máxima alcanzada desde el periodo de descarga:

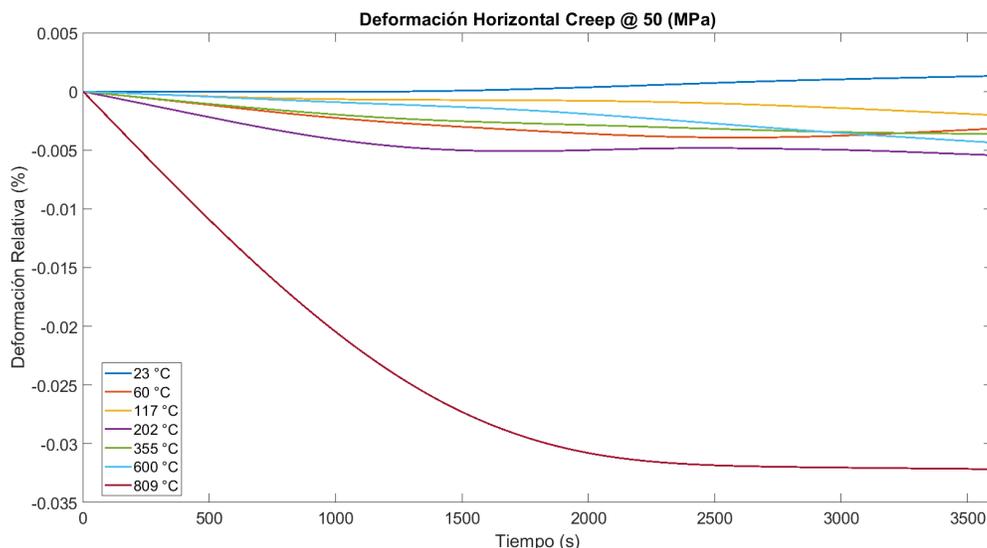


Figura 5.7: Curvas de creep horizontal relativas al punto de carga máxima.

Los ensayos realizados a temperaturas inferiores a 600 y 800C demuestran un comportamiento similar, sin embargo, no se aprecia un comportamiento sistemático de la evolución del creep horizontal a lo largo del periodo de carga máxima. En la mayoría de los casos se aprecia que la deformación por creep oscila por debajo de una deformación nula, con la excepción del ensayo realizado a 23°C, donde se aprecia una deformación por creep neta positiva cercana a 0%.

Por otra parte, el resto de los ensayos realizados, a temperaturas de 60°C, 117°C y 355°C demuestran una deformación por creep en el sentido de expansión horizontal, con distintas magnitudes entre ensayos. Las deformaciones netas no demuestran una evolución sistemática en proporción a la temperatura, sin embargo, todas oscilan en un rango cercano 0 a -0.005%.

Si bien las deformaciones horizontales corresponden a magnitudes inferiores a las presentes en las direcciones verticales, estas se originan principalmente debido a ruidos en la captura de datos. Estas deformaciones al presentar valores tan pequeños y cercanos a 0% no presentan deformaciones considerables ni atribuibles a un fenómeno físico del material, ya que se encuentran fuera de la tolerancia admisible por el sistema de correlación de imágenes digitales. Este sistema es capaz de medir deformación con precisión de micrones, sin embargo, al considerar la magnitud de las dimensiones de las muestras, se tiene que deformaciones menores a un 0.01% corresponden a fracciones de micrón, las cuales no pueden ser medidas por el sistema de adquisición.

Con respecto a los ensayos realizados a 600°C y 800°C se aprecia una deformación por creep horizontal negativa, indicando una expansión de la muestra en dicha dirección, alcanzando una deformación por creep inferior a un -0.005% a una temperatura de 600°C y -0.03% a una temperatura de 800°C. Estos resultados concuerdan con el comportamiento esperado, presentando una expansión horizontal por la contracción vertical exhibida por el material, y se deben a los fenómenos de difusión presentes a las altas temperaturas de ensayo.

5.2.4. Comparación recuperación elástica vertical tras descarga

De manera análoga al análisis realizado previamente, se realiza un análisis de la recuperación elástica presentada por el material en el periodo de medición que ocurre tras la descarga de este. Asimismo, se muestran a continuación las deformaciones verticales relativas al punto en el cual se encuentra la deformación vertical desde la descarga:

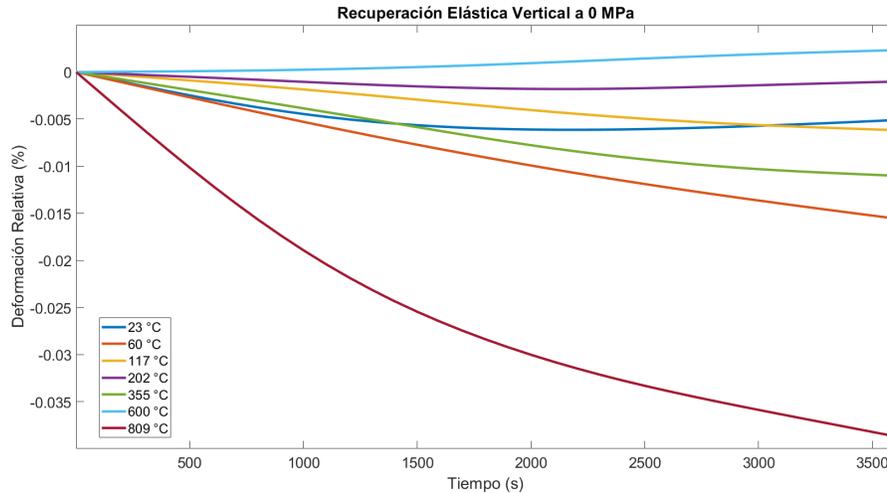


Figura 5.8: Curvas de recuperación elástica vertical relativas al punto de descarga.

5.2.4.1. Recuperación a 23°C, 60°C, 117°C, 202°C, 355°C y 0 [MPa]

En las temperaturas de 23°C, 60°C, 117°C, 202°C y 355°C se aprecian periodos de descarga donde el material tiende a disminuir su deformación en la dirección vertical, alcanzando magnitudes de -0.005 %, -0.0015 %, -0.005 %, -0.001 % y -0.01 % respectivamente, donde las magnitudes más pequeñas tienen su origen en la presencia de ruidos en la adquisición de datos. A partir de los datos obtenidos no se puede establecer una correlación entre la temperatura y la magnitud de las deformaciones presentes en el periodo de recuperación, sin embargo, se puede apreciar como todos los ensayos muestran una expansión vertical de las muestras, con deformaciones netas negativas al final de este tiempo. Esta última observación se ve relacionada a la presencia de esfuerzos residuales en el material como ya se ha discutido previamente, y más aún, dada la no homogeneidad de las muestras con respecto a parámetros como su morfología y defectos cristalinos es que se presentan deformaciones por recuperación aleatorias entre los ensayos.

5.2.4.2. Recuperación a 600°C y 0 [MPa]

Tal como se aprecia en la figura, existe un aumento en la deformación vertical durante el periodo de recuperación elástica con una magnitud de aproximadamente 0.0025 %. La dirección de esta deformación aumenta en el periodo de recuperación elástica, donde debería de disminuir dada la presencia de esfuerzos residuales en los dominios que deforman el material. No obstante, este fenómeno no puede ser descrito al considerar la magnitud de la deformación observada, la cual no puede ser atribuible a ningún fenómeno dada la magnitud de la deformación y la tolerancia del sistema de adquisición.

5.2.4.3. Recuperación a 800°C y 0 [MPa]

Durante el periodo de recuperación a una temperatura de 800°C es que se nota una mayor deformación del material, donde se alcanza un valor de casi un -0.04 % al final de este. La magnitud alcanzada, no obstante, está principalmente relacionada a la magnitud de la deformación alcanzada por el material al final del periodo de carga durante este ensayo, de aproximadamente un 0.12 %, y la deformación por creep de aproximadamente un 0.06 %. Estas deformaciones se deben a la gran fluencia demostrada por la muestra utilizada en este ensayo, la cual se deforma por encima de los valores esperados. Dado esto, se produce un fenómeno análogo en el período de recuperación, donde la deformación que ocurre en el periodo se ve magnificada por la presencia de los esfuerzos residuales inducidos en el material dada la presencia de altas deformaciones y una elevada temperatura, la cual permite al material fluir de manera más libre.

5.2.5. Comparación recuperación elástica horizontal tras descarga

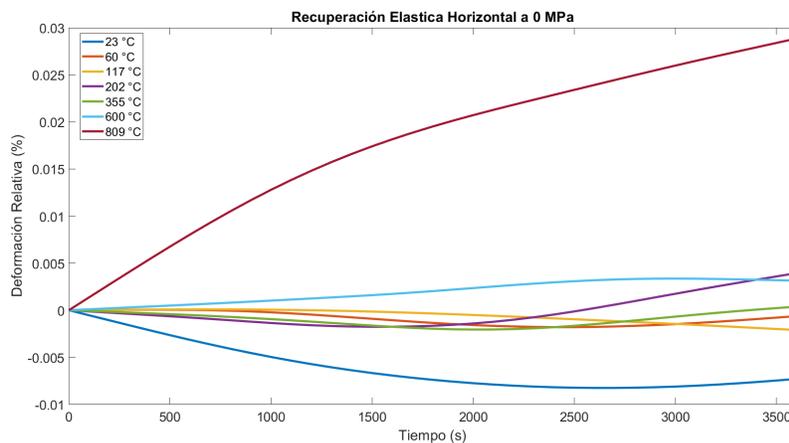


Figura 5.9: Curvas de recuperación elástica horizontal relativas al punto de descarga.

5.2.5.1. Recuperación a 23°C y 0 [MPa]

A lo largo del periodo de recuperación a 23°C el material muestra un fenómeno de expansión y luego contracción horizontal, alcanzando una deformación al final del periodo de aproximadamente un 0.0075 %. Esta evolución de la deformación en el material posee una magnitud tan pequeña que escapa de las tolerancias admisibles por el sistema, y tiene su origen principalmente en la presencia de ruidos sobre los datos.

5.2.5.2. Recuperación a 60°C, 117°C, 202°C, 355°C 600°C y 0 [MPa]

Dentro de los ensayos realizados en el rango de temperaturas entre 60°C y 600°C se muestran deformaciones que abarcan un rango de mayoritariamente cercano a un 0 %, con deformaciones de -0.001 %, -0.002 %, 0.004 % y 0.003 % respectivo a cada temperatura. En la mayoría de estos casos se observa una evolución de temperatura de carácter oscilatorio, donde los materiales tienden a encontrarse en un proceso de contracción al final del periodo de recuperación. No obstante, no se aprecia una correlación entre las temperaturas de ensayo y las deformaciones asociadas a la recuperación del material, de manera similar a lo observado en la recuperación

vertical. En este caso, el fenómeno que provoca la evolución no sistemática en la dirección vertical podría aplicar de igual manera en la dirección horizontal, con magnitudes diferentes dada la naturaleza anisotrópica del material. Sin embargo, la pequeña magnitud de las deformaciones no permite concluir ningún comportamiento sobre el material.

5.2.5.3. Recuperación a 800°C y 0 [MPa]

Para el ensayo realizado a 800°C se aprecia la mayor deformación por recuperación de todos los ensayos, alcanzando una magnitud de casi un 0.03% al final del periodo de recuperación. Nuevamente la magnitud se ve acentuada por la gran fluencia demostrada por el material a esta temperatura y los esfuerzos residuales generados por la deformación apreciada tanto en el periodo de carga como en el periodo de creep. Dada la presencia de estos esfuerzos residuales es entonces que el material se ve deformado en una dirección de contracción del material, donde a la elevada temperatura que se lleva a cabo el ensayo se permite una mayor fluencia del material.

5.2.6. Comparación del comportamiento ferroelástico

A continuación se muestran las curvas a lo largo del periodo de carga del material a todas las temperaturas de ensayo, exceptuando el ensayo de verificación a 830°C. En primer lugar se presentan las curvas en la dirección vertical:

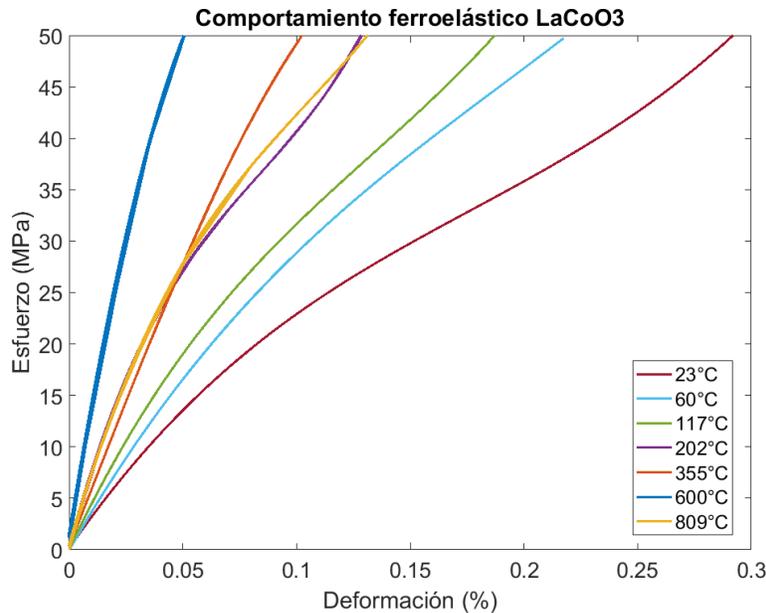


Figura 5.10: Efecto de la temperatura en el comportamiento ferroelástico vertical del LaCoO3.

Comparando los datos obtenidos en un rango de 23°C a 600°C se aprecia una disminución en la deformación alcanzada a la carga de 50 MPa, concorde a lo visto en experimentos similares en la literatura y demostrando un proceso de aumento en la rigidez del material proporcional al nivel de la temperatura. El ensayo realizado a una temperatura cercana a 800°C sin embargo rompe esta tendencia, alcanzando deformaciones a la carga mucho mayores a la obtenida en el ensayo realizado a 600°C y aproximándose a la deformación obtenida en el ensayo a 200°C. En ambos ensayos se aprecia un comportamiento similar, donde solo destaca el aumento en deformación que puede ser atribuible en parte a efectos sistemáticos. Sin embargo, la presencia de un mismo fenómeno en un ensayo similar realizado por otros autores ([24] y [25]) podría apuntar a la presencia de un fenómeno de aumento plasticidad en las dislocaciones al realizar ensayos a compresión a temperaturas por encima de los 800C.

Pese a que no existe una explicación concisa en la literatura respecto al proceso de aumento de rigidez en función de la temperatura, se pretende según lo visto en este trabajo y trabajos similares con otros ensayos sobre el material, que el aumento de temperatura conlleva una disminución su esfuerzo coercitivo. Dentro de las posibles causas de este efecto destacan las propuestas por Orlovskaya et al. (2019), donde un aumento de la temperatura llevaría a un aumento en la distribución de las orientaciones cristalinas en los dominios en dirección al esfuerzo aplicado. A su vez este efecto se vería acentuado por la alta movilidad de las paredes cristalinas presentes en el LaCoO3 y por el cambio de las constantes elásticas del material en función de

la temperatura. También destaca la causa descrita por Becerra (2022), donde un aumento de la temperatura conllevaría un aumento en la difusión atómica interna del material, que facilitaría el movimiento de los dominios y permitiría la saturación de estos en un rango de deformación menor.

Las curvas correspondientes a la dirección horizontal de la carga son mostradas a continuación:

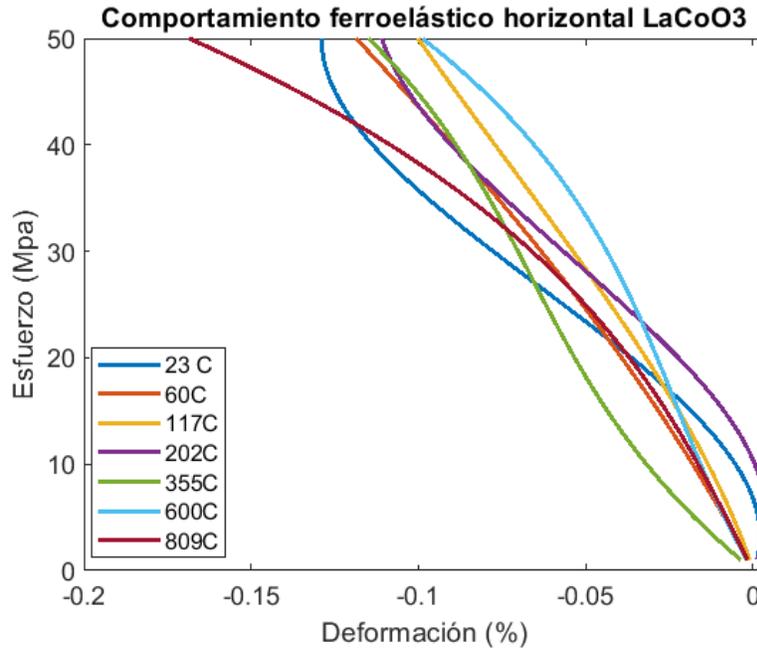


Figura 5.11: Efecto de la temperatura en el comportamiento ferroelástico horizontal del LaCoO3.

Comparando los resultados mostrados en la figura se aprecia el mismo fenómeno de disminución en la magnitud absoluta de la deformación absoluta alcanzada a la carga en los ensayos realizados a temperaturas de 23, 60, 117 y 600 °C. Para las temperaturas de 202, 355 °C no se aprecia una evolución sistemática de la deformación alcanzada, y parecen no apuntar a un aumento de la rigidez del material en la dirección horizontal. Sin embargo, parte de este comportamiento se puede deber a la naturaleza anisotrópica del material, con lo que se pueden presentar distintas tasas de deformación en las direcciones horizontales perpendiculares a la aplicación de la carga. Esto implica que la deformación en la cara medida puede no seguir el comportamiento descrito en la dirección vertical, y en la cara perpendicular a ella se podría apreciar un aumento en la rigidez del material. Otra posible explicación puede recaer en errores de medición en la dirección horizontal, los cuales pueden ocurrir al existir un desplazamiento horizontal de la muestra. Con respecto a la temperatura de 809 °C, se aprecia como existe una disminución de rigidez del material, alcanzando la mayor magnitud absoluta de deformación. Este comportamiento se ve relacionado a lo observado en la dirección vertical, demostrando una disminución de la rigidez del material al ensayarse a temperaturas cercanas a 800 °C. De igual manera, la magnitud de la deformación podría verse acentuada por el comportamiento anisotrópico del material.

5.3. Ensayos de expansión térmica

El ensayo de expansión térmica fue realizado hasta una temperatura de 800 °C, calentando la muestra B1T2 de manera constante durante un periodo de una hora y manteniéndola durante un periodo de estabilización de temperatura de dos horas. Se miden las deformaciones axial y lateral a lo largo del periodo, para ser contrastadas con la temperatura de la muestra y así poder obtener los coeficientes de expansión térmicas del material.

Al revisar la tendencia mostrada por los datos obtenidos en la figura 4.18, se aprecia un comportamiento cuasi lineal de la expansión axial del material en función de la temperatura, alcanzando una deformación máxima de aproximadamente un 1.9 % a temperaturas cercanas a 800°C.

De igual manera se tiene un comportamiento similar al revisar la tendencia mostrada por los datos de expansión lateral del material, obtenidos en la figura 4.18. En este caso se alcanza una deformación de aproximadamente 1.75 %, la cual es ligeramente inferior a la demostrada en la dirección axial. Esta diferencia entre las deformaciones se debe a la naturaleza anisotrópica del LaCoO₃, donde gracias a la estructura romboédrica R3C se tienen deformaciones ligeramente distintas dada la direccionalidad de la celda.

Con el fin de extrapolar los datos de expansión térmica, se realiza un ajuste lineal de los datos, obteniendo un coeficiente de expansión térmica aproximado del material en las direcciones axial y horizontal.

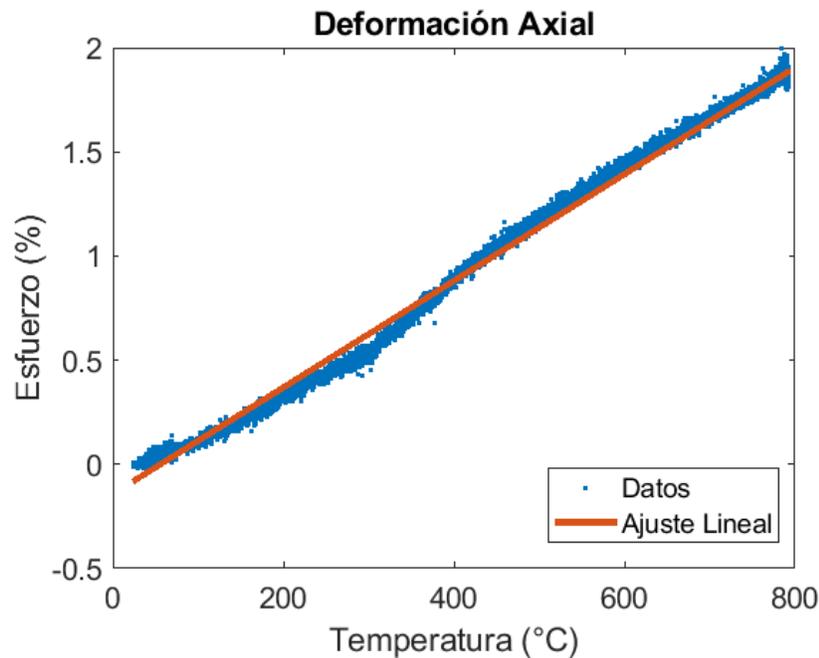


Figura 5.12: Ajuste lineal de expansión térmica axial.

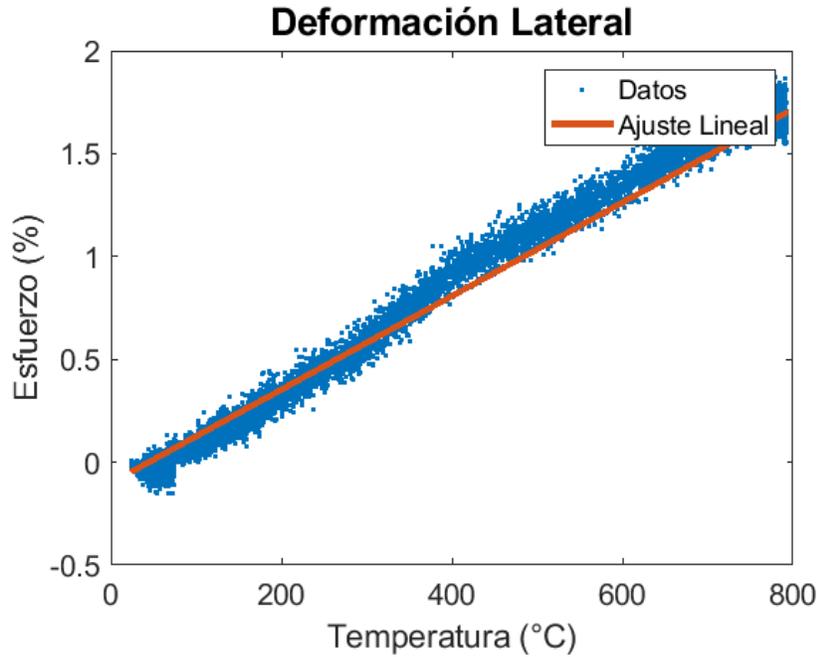


Figura 5.13: Ajuste lineal de expansión térmica horizontal.

Asimismo, se tiene que los coeficientes de expansión térmica obtenidos del material corresponden a los siguientes:

Tabla 5.1: Coeficientes de expansión térmica LaCoO₃.

Dirección	CTE (10^{-6}) [$\frac{1}{^{\circ}C}$]
Axial	25.59
Horizontal	22.73

5.4. Análisis microestructural con difracción de rayos X

En la presente sección se busca comparar la microestructura de las muestras antes y después de los ensayos realizados. Esto se debe a que se busca establecer diferencias microestructurales de las muestras, y se busca estudiar la formación de textura en el material. Esto último hace referencia al cambio en la distribución e intensidades de los planos cristalográficos que caracterizan a la cobaltita de lantano, debido a la presencia de fenómenos ferroelásticos que permiten un deslizamiento de las paredes cristalinas del material.

Con respecto a la formación de textura del material, se analiza el cambio en las razones de intensidad de los planos 110/104, 208/220 y 202/006, de manera análoga a estudios en el cambio de estos planos en el LaCoO₃ y La_{0.8}Ca_{0.2}O₃ (Vallum et al. 2006) (Lugovy et al. 2018) (Lugovy et al. 2014) (Faaland et al. 2005) bajo aplicación de esfuerzos a compresión. Estos resultados son mostrados en la tabla 4.2.

5.4.1. Microestructura de las muestras

Las intensidades previas a la carga del material corresponden a las muestras utilizadas B1T2, B2T2, B3T2, B4T2, B5T2 y B6T2, mostradas en la tabla 4.2. Por otra parte, se muestran en la misma tabla las intensidades post carga de las muestras, donde cabe hacer énfasis en la muestra B3T2 que fue ensayada dos veces, con un proceso de recocido intermedio.

Los datos previos a la carga para todas las muestras utilizadas demuestran que el material fabricado corresponde a la cobaltita de lantano, presentando sus peaks de mayor intensidad en los planos correspondientes al material. En específico, se analiza la intensidad de los planos 110, 104, 208, 220, 202 y 006, pues estos caracterizan la estructura romboédrica R3C del material, y se aprecia como esos presentan una mayor intensidad en todos los gráficos de difracción de rayos X del material. Asimismo, esta observación al respecto de las posiciones de los peaks aplica en los resultados posteriores a la carga, dado que el material no cambia su estructura ante la aplicación de un esfuerzo sobre sí mismo.

5.4.2. Comparación intensidades de difracción

Se tiene que para todas las muestras se aprecia un aumento en la razón de intensidades de los planos I110/I104, demostrando una evolución directamente proporcional al nivel de esfuerzos aplicado al material tal como es descrito por Faaland et al. 2005. En específico, este cambio de razón de intensidades apunta a una reorientación de los dominios cristalinos ante la aplicación de carga sobre el material, pero no apunta necesariamente a un cambio en la orientación de los dominios producto de un deslizamiento de las paredes cristalinas dado el efecto de creep ferroelástico. Esta última observación se puede argumentar principalmente haciendo énfasis en la magnitud de las razones de intensidad de las muestras, donde todas poseen un nivel similar independiente de la temperatura de trabajo y deformación por creep exhibida, sin demostrar una correlación directa entre el deslizamiento de estos planos cristalinos y el comportamiento de creep presentado por el material.

Con respecto al cambio de la razón de intensidades presentes en los planos 208/220 se observa un aumento de esta en todas las muestras, con excepción de las muestras B1T2 y B5T2, ensayadas a temperaturas de 60°C y 600°C respectivamente. Se aprecia una formación de textura dado el efecto de deslizamiento de las paredes cristalinas, tal como es descrito por Lugovy et al. (2018), vinculado con la presencia de creep ferroelástico en el material y reordenamiento de los dominios ferroelásticos. De igual manera, la diferencia en el cambio de la razón de intensidades implica una diferencia microestructura en las muestras, con respecto a la orientación de sus planos 208 y 220 con respecto al vector axial de compresión.

Análogamente, se tiene que para los planos 202/006 se aprecia un aumento de la razón de intensidades en todas las muestras. La magnitud de este cambio es mayor que en los otros planos estudiados, llegando a triplicar la razón de intensidad en algunas muestras. Esto implica una mayor formación de textura en la dirección de planos mencionados, siendo el efecto mayoritariamente predominante en las muestras B4T2 y B6T2, donde se aprecia un mayor cambio de la razón de intensidades. La magnitud de estos cambios coincide en parte con los resultados mostrados por Lugovy et al. (2018), y nuevamente se relaciona a la presencia de la deformación

por creep del material y el fenómeno de switching ferroelástico. Con respecto a este último, se tiene que el deslizamiento de los planos ocurre primariamente durante la carga del material a compresión, con lo que parte gran parte del cambio en la razón de intensidad se relaciona al reordenamiento cristalino de la muestra en este periodo.

5.5. Análisis de fuentes de error

En la presente sección se realiza un análisis de las posibles fuentes de errores presentes a lo largo de los ensayos, con la finalidad de estimar las incertidumbres generadas por estos.

5.5.1. Errores de medición

Los ensayos realizados a temperaturas de 202°C y 600°C muestran comportamientos inconsistentes en las curvas de creep y esfuerzo deformación, los cuales pueden ser a errores en la medición de deformaciones. Estos comportamientos y sus posibles fuentes son analizados caso a caso.

Para el ensayo realizado a 202°C se aprecia una contracción horizontal de la muestra ante la descarga que alcanza una magnitud remanente cercana a un 0.03 %. Parte de esta contracción por encima de los límites originales de deformación se debe a una disminución de temperatura a lo largo del ensayo, con lo que la muestra se comprime térmicamente. En la dirección vertical se aprecia como la deformación disminuye durante el periodo de descarga hasta un valor inferior a un 0.05 %, donde luego empieza a aumentar hasta un punto mayor al mismo valor. Al analizar cuadro a cuadro los datos adquiridos se apreció un desplazamiento en el periodo de descarga, con lo que los desplazamientos calculados en este periodo consideran en parte el de posición de la muestra, generando la inversión en la dirección de la deformación vertical y la contracción por sobre los límites originales negativos.

Para el ensayo realizado a 600°C se aprecia una deformación vertical remanente ante la descarga equivalente a un 0 %, lo cual no es posible dada las características ferroelásticas del material. En este caso se observa una ligera disminución de temperatura en el horno que conlleva cierta contracción de la muestra, entregando una deformación remanente menor al final del periodo de carga; sin embargo, esta disminución de temperatura es leve y no implica un gran cambio en la deformación del material. Asimismo, se identifica como error de medición un desplazamiento de la muestra durante el periodo de descarga.

Finalmente, se ha de considerar la presencia de ruidos en los ensayos realizados a temperaturas de 355°C, 600°C y 800°C, donde al utilizar un ventilador que apunta a la zona de grabación para eliminar la nube de calor sobre los cuadros obtenidos, se induce una vibración de la mica que cierra el horno, generando ruidos que se acentúan en la dirección horizontal de los datos.

5.5.2. Diferencias entre las muestras

5.5.2.1. Diferencias físicas

Las propiedades físicas de las muestras utilizadas en los ensayos, mostradas en la tabla 4.1, indican una clara diferencia en las dimensiones y porosidades de estas. En primer lugar se aprecian diferencias de porosidad considerables entre las muestras, variando entre un 10 % y 15 %, con lo cual dependiendo de la muestra se obtienen diferentes deformaciones en los ensayos en función de la porosidad. De igual manera, se tiene que las dimensiones de estas no son homogéneas dado el proceso de corte y pulido para su fabricación, presentando diferencias en altura, profundidad y ancho, afectando la estabilidad de las muestras en los ensayos.

5.5.2.2. Diferencias microestructurales

Producto del proceso de fabricación del material, se obtienen muestras con propiedades microestructurales diferentes, tal como se ha discutido en apartados anteriores. Más allá del análisis correspondiente a la formación de textura en cada una de las muestras, cabe destacar la diferencia entre la microestructura de las muestras, pues esta genera ciertas inconsistencias en el comportamiento del material a lo largo de los ensayos.

En específico, se tiene que muestras con una razón de intensidades similar deberían presentar comportamientos sistemáticos y similares. Sin embargo, esto no es el caso al analizar la tabla 4.2, donde se aprecian muestras con valores distintos en algunas razones. Para el caso de la razón entre los planos 110/104 se tiene que todas las muestras presentan una distribución similar, mientras que para las razones 208/220 y 202/006 se tiene una mayor variabilidad de las razones. De esta manera, se tiene que la nula existencia del creep expuesto por la muestra B2T2 ensayada a 23°C, recae en parte en la microestructura de la muestra, pues presenta una razón de planos 208/220 menor a las expuestas por las otras muestras. Asimismo, se tiene que la nula presencia de creep presentado por la muestra B3T2 a 200°C implica un problema de medición de los datos, pues se tiene que la microestructura presentada y su evolución concuerda con la de la mayoría de las muestras.

5.6. Análisis de ensayo de verificación a 832 °C

Dado el comportamiento exhibido por el ensayo realizado a 809°C, se realizó un ensayo de verificación a una temperatura ligeramente superior, mostrado en las figuras 4.15 y 4.16. Tal como se describe en los gráficos mencionados, se aprecia un comportamiento similar del material a la temperatura ensayada, presentando una deformación vertical máxima a la carga de 0.2% por encima de la obtenida en el ensayo a 600°C, de aproximadamente 0.05%.

Este ensayo a su vez demuestra ciertas discrepancias con el ensayo realizado a una temperatura de 809°C, principalmente en las deformaciones alcanzadas por el material en distintos puntos. En primer lugar la deformación vertical a la carga es mayor, presentando un valor de 0.2%, superior al de 0.12% presente a 809 °C. De igual manera se ve como en este ensayo se alcanza una deformación remanente en la misma dirección de 0.17%, mayor a la deformación presente previamente de 0.07%. Con respecto a la dirección horizontal, se aprecia un mismo comportamiento al ser comparado con el ensayo realizado a 809°C, presentando una deformación máxima a la carga y una deformación remanente de -0.1% y -0.05%, siendo estas menores en comparación a los valores presente en el ensayo previo de -0.2% y -0.1% respectivamente.

Gran parte de la diferencia en magnitud entre ambos ensayos recae en los efectos de la porosidad de las muestras, donde se ensayó la muestra B2T2 para la verificación, la cual presenta una porosidad mayor que la muestra B6T2 utilizada en el ensayo a 809°C, al ser comparada según los valores obtenidos de la tabla 4.1. Por otra parte se debe considerar las diferencias microestructurales de las muestras, que si bien poseen estructuras similares estas no son completamente iguales, según se aprecia en la tabla 4.2.

Considerando las diferencias de magnitud de las muestras y sus orígenes, se puede argumentar que el comportamiento presentado por el ensayo de verificación es concorde con la presencia de un fenómeno de disminución de rigidez del material en un rango de temperaturas cercano a los 800°C, tal como ha sido descrito en la literatura [25]. El material presenta un aumento de rigidez en el ensayo de verificación, de igual manera que el ensayo realizado a 809°C, y además presenta un fenómeno de creep positivo en ambas direcciones al realizarse a una temperatura superior a un 50% de la temperatura de fusión del material. Considerando que ambos ensayos fueron realizados en un mismo rango de temperatura, utilizando dos muestras de distinta composición microestructural, se puede descartar que los datos obtenidos en ambos ensayos presenten errores sistemáticos a la hora de realizar las mediciones.

6. Conclusiones y recomendaciones

Se logra el objetivo general del trabajo, midiendo y analizando el efecto de la temperatura en el creep ferroelástico de la cobaltita de lantano LaCoO_3 . Este efecto se traduce en una disminución de la deformación alcanzada en el proceso de carga y el aumento de la deformación por creep ferroelástico, desde una deformación negativa a una positiva, al aumentar la temperatura entre ensayos. El primer fenómeno se aprecia hasta alcanzar una temperatura de 600°C , mientras que a 809°C se aprecia un aumento en la rigidez del material. En cuanto al segundo fenómeno, se aprecia la tendencia en el creep a lo largo de todos los ensayos, sin embargo se observa una falta de deformación en ciertos ensayos atribuible a la composición microestructural de las muestras utilizadas. No se aprecia una evolución sistemática de las deformaciones analizadas en el periodo de recuperación elástica tras la descarga, sin embargo, se aprecia una gran deformación en el ensayo realizado a una temperatura de 809°C , atribuible a la gran fluencia presentada por el material a dicha temperatura.

Se aprecia como en rangos inferiores a 809°C existe un efecto de la disminución del esfuerzo coercitivo del material, directamente proporcional a la temperatura. A su vez, este fenómeno se relaciona con un aumento en la velocidad con la cual se alcanza una saturación de la reorientación de los dominios ferroelástico, dado un aumento de la difusión atómica interna del material. Además, esto se vería acentuado por un aumento de las direcciones cristalinas en la dirección del esfuerzo aplicado y en un cambio de las constantes elásticas del material en función de la temperatura. Por otra parte, la realización de dos ensayos a un rango cercano a los 800°C , apunta a un fenómeno de aumento del esfuerzo coercitivo del material a elevadas temperaturas.

Se fabrican muestras de cobaltita de lantano con porosidades de entre aproximadamente 10% y 15% para la realización de ensayos, donde algunas fueron sometidas a procesos de recocido.

Se recomienda realizar un análisis por difracción de rayos X más extenso de las muestras, midiendo la evolución de los planos cristalográficos en las direcciones paralelas y perpendiculares a la aplicación de la carga. Esto antes y después de los ensayos realizados a diversas temperaturas, pues permite obtener más información acerca de la formación de textura del material.

Se sugiere diseñar una metodología de pulido más precisa, que permita obtener caras perfectamente paralelas para realizar los ensayos. Es de especial interés poder lograr esto para las caras perpendiculares a la carga, pues en caso contrario se generan esfuerzos cortantes en el material, entregando mediciones erróneas y facilitando la falla de las muestras.

Se aconseja medir las deformaciones en las dos caras horizontales de las muestras, utilizando un sistema de correlación de imágenes digitales con dos cámaras, para analizar las deformaciones en las direcciones perpendiculares a la dirección de la carga a compresión y verificar el fenómeno de aumento de la rigidez en las direcciones horizontales.

Se recomienda estudiar el comportamiento del material a temperaturas de ensayo mayores a 800 °C, con el objetivo de identificar si el esfuerzo coercitivo aumenta de manera regular a lo largo de este rango.

Bibliografía

- [1] Akbari-Fakhrabadi, A., Rodríguez, O., Rojas, R., Meruane, V., & Hossein Pishahang, M. (2019). Ferroelastic behavior of LaCoO₃: A comparison of impression and compression techniques. *Journal of the European Ceramic Society*, 39, 1567-1576.
DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.008](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.008)
- [2] Shu, L., Sunarso, J., Salwa Hashim, S., Mao, J., Zhou, W. & Liang, F. (2019). Advanced perovskite anodes for solid oxide fuel cells: A review. *international journal of hydrogen energy*, 44, 31275-31305. DOI: [10.1016/j.ijhydene.2019.09.220](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.220)
- [3] Gómez González, M. (2008). Sistema de generación eléctrica con pila de combustible de óxido sólido alimentado con residuos forestales y su optimización. Universidad Nacional de Educación a Distancia, Departamento de Ingeniería Eléctrica, Electrónica y de Control.
- [4] Levy, M. R. (2005). *Crystal Structure and Defect Property Predictions in Ceramic Materials*. Imperial College of Science, Technology and Medicine, Department of Materials.
- [5] Wadhawan, V. K. (2000). *Introduction to Ferroic Materials*. Indore, India: CRC Press, Taylor & Francis Group.
DOI: <https://doi.org/10.1201/9781482283051>
- [6] Courtney, T. H. (1990). *Mechanical Behavior of Materials*. McGraw Hill.
- [7] Lugovy, M., Slyunyayev, V., Orlovskaya, N., Verbylo, D., & Reece, M. J. (2008). Room-temperature creep of LaCoO₃-based perovskites: Equilibrium strain under compression. *PHYSICAL REVIEW*, 78.
DOI: [10.1103/PhysRevB.78.024107](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.024107)
- [8] Araki, W., Takeda, K. & Arai, Y. (2016). Mechanical behaviour of ferroelastic lanthanum metal oxides LaMO₃(M = Co, Al, Ga, Fe). *Journal of the European Ceramic Society*. 36, 4089-4094.
DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.006](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.07.006)
- [9] Arnauda, B., Akbari-Fakhrabadi, A., Orlovskaya, N., Meruane, V. & Araki, W. (2020). Room Temperature Ferroelastic Creep Behavior of Porous (La_{0.6}Sr_{0.4})_{0.95}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}. *Processes*. 8 (11), 1346.
- [10] Lugovy, M., Orlovskaya, N., Pathak, S., Radovic, M., Lara-Curzio, E., Verbylo, D., Kuebler, J., Graule, T. & Reece, M.J. (2018). Time and frequency dependent mechanical properties of LaCoO₃-based perovskites: Internal friction and negative creep. *Journal of Applied Physics*. 124, 25103.
- [11] Pan, B. (2018). Digital image correlation for surface deformation measurement: historical developments, recent advances and future goals. *Measurement Science and Technology*, 29(8), 082001.
- [12] Ateia, E. E., Mohamed, A. T. & Morsy, M. (2019). Humidity sensor applications based on mesopores LaCoO₃. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30,19254–19261.

- [13] Russo, N., Furfori, S., Saracco, G. & Specchia, V. (2008). Lanthanum cobaltite catalyst for diesel soot combustion. *Applied Catalysis*, 83, 85-95.
- [14] Askeland, D.R, Fulay, P.P & Wright, W. J. (2012). *Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Sexta edición. Cengage Learning.
- [15] Martin, T. (2017). Understanding Diesel Particulate Filter service and repair. *Vehicle Service Pros*. <https://www.vehicleservicepros.com/service-repair/undercar/article/21193848/understanding-diesel-particulate-filter-service-and-repair>.
- [16] Kobayashi, Y., Mitsunaga, T., Fujinawa, G., Suetake, M., Asai, K & Harada, J. (2000). Structural Phase Transition from Rhomboedral to Cubic LaCoO₃. *Journal of the Physical Society of Japan*, 69(10), 3468-3469.
- [17] Vullum, P.E., Mastin, J., Wright, J., Einarsrud, M. A., Holmestad, R. & Grande, T. (2006). In situ synchrotron X-ray diffraction of ferroelastic La_{0.8}Ca_{0.2}CoO₃ ceramics during uniaxial compression. *Acta Materialia*, 54, 2615-2624.
- [18] Kleveland, K., Orlovskaya, N., Grande, T., Mardal Mode, A. M., Einarsrud, M. A., Breder, K. & Gogosti, G. (2001). Ferroelastic Behavior of LaCoO₃-Based Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 84(9), 2029-2033.
- [19] Lugovy, M., Aman, A., Chen, Y., Orlovskaya, N., Kuebler, J., Graule, T., Reece, M. J., Ma, D., Stocia, A. D. & An, K. (2014). In-situ neutron diffraction of LaCoO₃ perovskite under uniaxial compression. II. Elastic properties, *Journal of Applied Physics*, 116, 013504.
- [20] Lugovy, M., Aman, A., Orlovskaya, N., Slyunuauev, V., Graule, T., Kuebler, J., Reece, M. J., Cheng, Y., Ma, D. & An, K. (2018). Time and frequency dependent mechanical properties of LaCoO₃-based perovskites: Neutron diffraction and domain mobility, *Journal of Applied Physics*, 124, 205104.
- [21] Faaland, S., Grande, T., Einarsrud, M. A., Vullum, P. E. & Holmestad, R. (2005). Stress–Strain Behavior During Compression of Polycrystalline La(1-x)CaxCoO₃ Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, 88(3), 726-730.
- [22] Kang, W., John E., Huber. (2019). Prospects for energy harvesting using ferroelectric/ferroelastic switching, *Smart Materials and Structures*, 28, 024002.
- [23] Becerra, G. (2022). EFECTO DE TEMPERATURA EN CREEP FERROELÁSTICO DE (La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,95}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ}. Universidad de Chile.
- [24] Lugovy, M., Verbylo, D., Orlovskaya, N., Reece, M., Kuebler, J., Graule, T. & Blugan, G. (2021). Effect of Loading and Heating History on Deformation of LaCoO₃, *Materials*, 14, 3543.
- [25] Orlovskaya, N., Lugovy, M., Verbylo, D., Reece, M.J., Graule, T. & Kuebler, J. (2019). High temperature stiffening of ferroelastic LaCoO₃, *Journal of the European Ceramic society*, 39, 3338-3343.

Anexos

Anexo A. Código MATLAB para análisis de datos de creep

```
1 clear
2 clc
3 close all
4 % Data from Thermometer .....
5 [ Ch0, Ch1, Ch2, Ch3, timeT ] = tempread();
6
7 % Data from Camera, sample and testing -----
8 load ('processedDIC_B1_T2merged');
9
10 %%
11 % excel test info -----
12 tinfo = xlsread('LCO_testinfo','LCO B2-T1', 'c1:c9');
13
14 a = tinfo (1);          % sample dimension: a(mm)
15 b = tinfo (2);          % b(mm)
16 h = tinfo (3);          % h(mm)
17 Fmax = tinfo (4);       % Maximum applied load(N)
18 creepTime = tinfo (5);  % Holding time at maximum load (seconds)
19 LR = tinfo (6);         % Loading rate (N/S)
20 Fs = tinfo (7);         % Shut frequency
21 CN = tinfo (8);         % Number of Cycles
22 Fmas = tinfo (9);       % Increases load per cycle
23 RelaxTime = tinfo (9);
24 %Graficar puntos.....
25 figure
26 subplot(1,2,1);
27 set(gcf,'Position',[100 100 500 700]) % gcf: graphical current figure
28 for i=1:length(cx)
29 plot(cx(i),cy(i),'.')
30 hold on
31 text(cx(i),cy(i),[num2str(i)],'FontSize',7,'FontWeight','bold');
32 end
33 axis equal
34 set(gca,'Xtick',[]);
35 set(gca,'Ytick',[]);
36 box off
37 axis off
38 NaNf = isnan(Y);
39 NaN_sum = sum(NaNf, 2);
```

```

40 Nanx = (1:i);
41 Nanx = Nanx';
42 subplot(1,2,2);
43 plot (Nanx, NaN_sum);
44
45
46 shutsize =size(t);
47 shutsize=shutsize(2);
48
49 gridinfo = struct ();
50 sizeX = size(X);
51
52 gridinfo.gridsize = size (Cx); % grid size (axial , lateral)
53 gridinfo.shutnum = sizeX (2); % the number of total shuts
54 gridinfo.gleft = 1:gridinfo.gridsize(1); % points at left side
55 gridinfo.gright = (1:gridinfo.gridsize(1))+ ...
56     gridinfo.gridsize(1)*(gridinfo.gridsize(2)-1); % points at right side
57
58 gridinfo.gtop = ones(1,gridinfo.gridsize(2)-1); % points at top side
59 for g = 1: gridinfo.gridsize(2)-1;
60     gridinfo.gtop (g+1) = g*gridinfo.gridsize(1)+1;
61 end
62 gridinfo.gbottom = gridinfo.gtop + gridinfo.gridsize(1)-1; % points at bottom side
63
64
65 shuti = 1; % test start
66 shutf = gridinfo.shutnum; % test finished
67 shutiL = shuti; % initiation of Loading
68 shutfL = (Fmax/LR)*Fs; % final of Loading
69
70 shutiC = shutfL; % initiation of Holding
71 shutfC = shutiC + creepTime*Fs; % final of Holding
72 shutiU = shutfC; % initiation of Unloading
73 shutfU = shutiU + (Fmax/LR)*Fs; % final of Unloading
74 shutiR = shutfU; % initiation of relaxation
75 shutfR = shutiR + RelaxTime*Fs; % final of relaxation
76
77 stressL = (t((1):((Fmax/LR)*Fs ))*LR)/(a*b); % MPa
78 stressU = (t((1):((Fmax/LR)*Fs + 1 ))*LR)/(a*b) ; % MPa
79 stressU = fliplr(stressU);
80 stressC = ones (shutfC- shutiC , 1)*(Fmax/(a*b));
81 stressR = ones (shutfR- shutiR , 1)*(1/(a*b));
82 %%
83 % strain axial .....
84 strainA = zeros(gridinfo.gridsize(2), gridinfo.shutnum);
85 for k = 1:gridinfo.gridsize(2)
86     strainA(k, :) = -(Y(gridinfo.gtop(k),shuti:shutf)-Y(gridinfo.gbottom(k),...
87     shuti:shutf))/(cy(gridinfo.gtop(k))-cy(gridinfo.gbottom(k)))*100;
88 end

```

```

89
90 strainAxiAv = (mean(strainA(:,:)));
91 MA = mean (strainAxiAv (1:20));
92 strainAxiAv = strainAxiAv-MA;
93 % strain lateral .....
94 strainLat = zeros(gridinfo.gridsize(1), gridinfo.shutnum);
95 for p = 1:gridinfo.gridsize(1)
96     strainLat(p, :) = -(X(gridinfo.gright(p),shuti:shutf)-X(gridinfo.gleft(p),shuti:shutf))/(cx(
97         ↪ gridinfo.gright(p))-cx(gridinfo.gleft(p)))*100;
98
99 strainLatAv = (mean(strainLat(:,:)));
100
101 ML = mean (strainLatAv (1:20));
102 strainLatAv = strainLatAv-ML;
103 %%
104 strainAxiAv(4586:n) = strainAxiAv(4586:n)-0.01;
105 strainAxiAv(11603:n) = strainAxiAv(11603:n)-0.005;
106 strainAxiAv(11791:n) = strainAxiAv(11791:n)-0.012;
107
108 %%
109 strainAxiL = strainAxiAv (shutiL:shutfL);
110 strainLatL = strainLatAv (shutiL:shutfL);
111
112 strainAxiC = strainAxiAv (shutiC:shutfC-1);
113 strainLatC = strainLatAv (shutiC:shutfC-1);
114
115 strainAxiU = strainAxiAv (shutiU:shutfU);
116 strainLatU = strainLatAv (shutiU:shutfU);
117
118 strainAxiR = strainAxiAv (shutiR:shutfR-1);
119 strainLatR = strainLatAv (shutiR:shutfR-1);
120
121 %times ....
122 tL = t (shutiL:shutfL); %Loading time
123 tc = t (shutiC:shutfC-1); %creep time
124 tC = tc-tc(1);
125 tU = t (shutfC:shutfU); % Unloading time
126 tR = t (shutiR:shutfR-1); %Relaxation time
127 %% Temp ....
128 Temp = Ch3;
129 [~,s2] = size (strainAxiAv);
130 T = Temp(1:s2);
131 Tc = Temp(shutiC:s2);
132
133
134 % Thermal expansion calculation ...
135 CTE = 22 *10^-6;
136 TE = -(CTE * (T-T(1))*100)';

```

```

137 %% smoothing .....
138 window = 10;
139 %Axial ....
140 strainAxis = smoothdata(strainAxiAv,'movmean',window);
141
142 strainAxiCs = smoothdata(strainAxiC,'movmean',window);
143 noiseAxiC = strainAxiC - strainAxiCs;
144 strainAxiCs =strainAxiCs + noiseAxiC*0.01;
145
146 strainAxiRs = smoothdata(strainAxiR,'movmean',window);
147 noiseAxiR = strainAxiR - strainAxiRs;
148 strainAxiRs =strainAxiRs + noiseAxiR*0.01;
149 %Lateral .....
150 strainLats = smoothdata(strainLatAv,'movmean',window);
151 %%
152
153 %Temp
154 Ts = smoothdata(T,'movmean',window);
155
156 % Graph.....
157 figure()
158 left_color = [0 0 0];
159 right_color = [0 0 0];
160 set(figure,'defaultAxesColorOrder',[left_color; right_color]);
161 plot (t/3600, strainAxiAv, 'b');
162 %fontsize(gcf, 18, 'points')
163 hold on
164 plot (t/3600, strainAxis-TE, 'c');
165 plot (t/3600, strainLatAv, 'r');
166 ylabel('Strain (%)');
167 hold on;
168 yyaxis right
169 plot(t/3600,Ts, 'g');
170 fontsize = 18;
171 ylabel('Temperature (°C)');
172 xlabel('Time (hours)');
173 legend('Axial creep',' smooth creep - TE', 'Lateral creep', 'Temperature','Location','SE')
174 box on;
175 title ('B1T2, P=50 MPa, T=60 °C')
176
177
178 figure()
179 plot (strainAxiL, stressL, 'b');
180 hold on;
181 plot (strainLatL, stressL, 'r');
182 hold on
183 plot (strainAxiU, stressU, 'b');
184 hold on;
185 plot (strainLatU, stressU, 'r');

```

```

186 hold on;
187 plot (strainAxiC, stressC, 'b');
188 hold on;
189 plot (strainLatC, stressC, 'r');
190 plot (strainAxiR, stressR, 'b');
191 plot (strainLatR, stressR, 'r');
192 xlabel ('Strain (%)');
193 ylabel ('Compression Stress (MPa)');
194 legend ('Axial', 'Lateral');
195 title ('B1T2, P=50 MPa, T=60 °C')
196
197 figure()
198 plot(strainLatAv)

```

Anexo B. Código MATLAB para análisis de datos de expansión térmica

```

1 clear
2 clc
3 close all
4 % Data from Thermometer .....
5 [ Ch0, Ch1, Ch2, Ch3, timeT ] = tempread();
6
7 % Data from Camera, sample and testing -----
8 load ('EXP_TERM_B1_T2_800C_2');
9
10 %%
11 % excel test info -----
12 tinfo = xlsread('LCO_testinfo','LCO B2-1', 'c1:c9');
13
14 Temp = Ch3;
15 a = tinfo (1);           % sample dimension: a(mm)
16 b = tinfo (2);           % b(mm)
17 h = tinfo (3);           % h(mm)
18 Fmax = tinfo (4);        % Maximum applied load(N)
19 creepTime = tinfo (5);   % Holding time at maximum load (seconds)
20 LR = tinfo (6);          % Loading rate (N/S)
21 Fs = tinfo (7);          % Shut frequency
22 CN = tinfo (8);          % Number of Cycles
23 Fmas = tinfo (9);        % Increases load per cycle
24 RelaxTime = tinfo (9);
25
26 %.....
27
28 shutsize =size(t);
29 shutsize=shutsize(2);

```

```

30
31 gridinfo = struct ();
32 sizeX = size(X);
33
34 gridinfo.gridsize = size (Cx); % grid size (axial , lateral)
35 gridinfo.shutnum = sizeX (2); % the number of total shuts
36 gridinfo.gleft = 1:gridinfo.gridsize(1); % points at left side
37 gridinfo.gright = (1:gridinfo.gridsize(1))+ ...
38     gridinfo.gridsize(1)*(gridinfo.gridsize(2)-1); % points at right side
39
40 gridinfo.gtop = ones(1,gridinfo.gridsize(2)-1); % points at top side
41 for g = 1: gridinfo.gridsize(2)-1;
42     gridinfo.gtop (g+1) = g*gridinfo.gridsize(1)+1;
43 end
44 gridinfo.gbottom = gridinfo.gtop + gridinfo.gridsize(1)-1; % points at bottom side
45
46
47 shuti = 1; % test start
48 shutf = gridinfo.shutnum; % test finished
49 shutiL = shuti; % initiation of Loading
50 shutfL = (Fmax/LR)*Fs; % final of Loading
51
52 shutiC = shutfL; % initiation of Holding
53 shutfC = shutiC + creepTime*Fs; % final of Holding
54 shutiU = shutfC; % initiation of Unloading
55 shutfU = shutiU + (Fmax/LR)*Fs; % final of Unloading
56 shutiR = shutfU; % initiation of relaxation
57 shutfR = shutiR + RelaxTime*Fs; % final of relaxation
58
59 stressL = (t((1):((Fmax/LR)*Fs ))*LR)/(a*b); % MPa
60 stressU = (t((1):((Fmax/LR)*Fs +1 ))*LR)/(a*b) ; % MPa
61 stressU = fliplr(stressU);
62 stressC = ones (shutfC- shutiC , 1)*(Fmax/(a*b));
63 stressR = ones (shutfR- shutiR , 1)*(1/(a*b));
64 %% Fix Nans
65 vec_nan_X = isnan(X(77,:));
66 for i = 1:length(X(77,:))
67     if vec_nan_X(i)==1
68         X(77,i)= X(76,i);
69     end
70 end
71
72 vec_nan_Y = isnan(Y(77,:));
73 for i = 1:length(Y(77,:))
74     if vec_nan_Y(i)==1
75         Y(77,i)= Y(76,i);
76     end
77 end
78

```

```

79
80
81 % strain axial .....
82 strainA = zeros(gridinfo.gridsize(2), gridinfo.shutnum);
83 for k = 1:gridinfo.gridsize(2)
84     strainA(k, :) = -(Y(gridinfo.gtop(k),shuti:shutf)-Y(gridinfo.gbottom(k),...
85     shuti:shutf))/(cy(gridinfo.gtop(k))-cy(gridinfo.gbottom(k)))*100;
86 end
87
88 strainAxiAv = (mean(strainA(:,:)));
89
90 % strain lateral .....
91 strainLat = zeros(gridinfo.gridsize(1), gridinfo.shutnum);
92 for p = 1:gridinfo.gridsize(1)
93     strainLat(p, :) = -(X(gridinfo.gright(p),shuti:shutf)-X(gridinfo.gleft(p),shuti:shutf))/(cx(
94     ↪ gridinfo.gright(p))-cx(gridinfo.gleft(p)))*100;
95 end
96 strainLatAv = (mean(strainLat(:,:)));
97 zs = 10000;
98
99 frames = 1:length(strainAxiAv);
100 options = fitoptions('Method','SmoothingSpline','SmoothingParam',1e-11);
101 strainfit_lat = fit([zeros(1,10000) frames],[zeros(1,10000) -strainLatAv]', 'smoothingspline',
102     ↪ options);
103 strainfit_Ax = fit([zeros(1,10000) frames], [zeros(1,10000) -strainAxiAv]', 'smoothingspline',
104     ↪ options);
105
106 S_ax_fitted = strainfit_Ax(frames);
107 S_lat_fitted = strainfit_lat(frames);
108
109 figure()
110 plot(frames/3600,-strainAxiAv,'LineWidth',3)
111 hold on
112 plot(frames/3600,-strainLatAv,'LineWidth',3)
113 legend('Axial','Horizontal')
114 title('Expansión Térmica')
115 xlabel('Tiempo(horas)')
116 ylabel('Deformación (%)')
117 xlim([0 frames(length(frames))/3600])
118
119 figure()
120 plot(Temp(frames),-strainAxiAv,'LineWidth',3)
121 hold on
122 plot(Temp(frames),-strainLatAv,'LineWidth',3)
123 legend('Axial','Horizontal')
124 title('Expansión Térmica')
125 xlabel('Temperatura (°C)')
126 ylabel('Deformación (%)')

```

```

125 xlim([0 Temp(length(frames))])
126
127 % Fit lineal simple
128 frames = 1:length(strainAxiAv);
129 strainfit_lat_temp = fit([Temp(frames)]',[-strainLatAv]', 'poly1');
130 strainfit_Ax_temp = fit([Temp(frames)]',[-strainAxiAv]', 'poly1');
131
132 figure
133 plot(Temp(frames),-strainAxiAv,'.')
134 hold on
135 plot(Temp(frames),strainfit_Ax_temp(Temp(frames)),'Linewidth',3)
136 legend('Datos','Ajuste Lineal')
137 title('Deformación Axial')
138 xlabel('Temperatura (°C)')
139 ylabel('Esfuerzo (%)')
140
141 figure
142 plot(Temp(frames),-strainLatAv,'.')
143 hold on
144 plot(Temp(frames),strainfit_lat_temp(Temp(frames)),'Linewidth',3)
145 legend('Datos','Ajuste Lineal')
146 title('Deformación Lateral')
147 xlabel('Temperatura (°C)')
148 ylabel('Esfuerzo (%)')
149
150 alpha_lat = diff(strainfit_lat_temp(1:0.01:800)/100)/0.01;
151 alpha_ax = diff(strainfit_Ax_temp(1:0.01:800)/100)/0.01;

```

Anexo C. Código MATLAB para generación de gráficos de comportamiento ferroelástico

```

1 clear
2 clc
3 close all
4
5 % Import data
6 %25 C
7 load('Data_25C_LCO')
8 strainAxiL_25C = strainAxiL;
9 stressAxiL_25C = stressL;
10 strainAxiC_25C = strainAxiC;
11 stressAxiC_25C = stressC;
12 strainAxiAv_25C = strainAxiAv;
13
14 %60 C
15 load('Data_60C_LCO')

```

```

16 strainAxiL_60C = strainAxiL;
17 stressAxiL_60C = stressL;
18 strainAxiC_60C = strainAxiC;
19 stressAxiC_60C = stressC;
20 strainAxiAv_60C = strainAxiAv;
21
22 %100 C
23 load('Data_100C_LCO')
24 strainAxiL_100C = strainAxiL;
25 stressAxiL_100C = stressL;
26 strainAxiC_100C = strainAxiC;
27 stressAxiC_100C = stressC;
28 strainAxiAv_100C = strainAxiAv;
29
30 %200 C
31 load('Data_200C_LCO')
32 strainAxiL_200C = strainAxiL;
33 stressAxiL_200C = stressL;
34 strainAxiC_200C = strainAxiC;
35 stressAxiC_200C = stressC;
36 strainAxiAv_200C = strainAxiAv;
37
38 %350 C
39 load('Data_350C_LCO')
40 strainAxiL_350C = strainAxiL;
41 stressAxiL_350C = stressL;
42 strainAxiC_350C = strainAxiC;
43 stressAxiC_350C = stressC;
44 strainAxiAv_350C = strainAxiAv;
45
46 %600 C
47 load('Data_600C_LCO')
48 strainAxiL_600C = strainAxiL;
49 stressAxiL_600C = stressL;
50 strainAxiC_600C = strainAxiC;
51 stressAxiC_600C = stressC;
52 strainAxiAv_600C = strainAxiAv;
53
54 %800 C
55 load('Data_800C_LCO')
56 strainAxiL_800C = strainAxiL;
57 stressAxiL_800C = stressL;
58 strainAxiC_800C = strainAxiC;
59 stressAxiC_800C = stressC;
60 strainAxiAv_800C = strainAxiAv;
61
62 %800 C
63 load('Data_800C_VERF_LCO')
64 strainAxiL_830C = strainAxiL;

```

```

65 stressAxiL_830C = stressL;
66 strainAxiC_830C = strainAxiC;
67 stressAxiC_830C = stressC;
68 strainAxiAv_830C = strainAxiAv;
69
70 figure()
71 plot(strainAxiL_25C, stressAxiL_25C, '.')
72 hold on
73 plot(strainAxiL_60C, stressAxiL_60C, '.')
74 hold on
75 plot(strainAxiL_100C, stressAxiL_100C, '.')
76 hold on
77 plot(strainAxiL_200C, stressAxiL_200C, '.')
78 hold on
79 plot(strainAxiL_350C, stressAxiL_350C, '.')
80 hold on
81 plot(strainAxiL_600C, stressAxiL_600C, '.')
82 hold on
83 plot(strainAxiL_800C, stressAxiL_800C, '.')
84 legend('25 C', '60C', '100C', '200C', '350C', '600C', '800C')
85 xlabel('Strain (%)')
86 ylabel('Stress (MPa)')
87 title('LCO Loading')
88
89 figure()
90 plot(strainAxiL_25C, stressAxiL_25C, '.')
91 hold on
92 plot(strainAxiL_60C, stressAxiL_60C, '.')
93 hold on
94 plot(strainAxiL_100C, stressAxiL_100C, '.')
95 hold on
96 plot(strainAxiL_200C, stressAxiL_200C, '.')
97 hold on
98 plot(strainAxiL_350C, stressAxiL_350C, '.')
99 hold on
100 plot(strainAxiL_600C, stressAxiL_600C, '.')
101 legend('25 C', '60C', '100C', '200C', '350C', '600C')
102 xlabel('Strain (%)')
103 ylabel('Stress (MPa)')
104 title('LCO Loading')
105
106
107 figure()
108 plot(strainAxiAv_25C)
109 hold on
110 plot(strainAxiAv_60C)
111 hold on
112 plot(strainAxiAv_100C)
113 hold on

```

```

114 plot(strainAxiAv_350C)
115 hold on
116 xlim([0 8000])
117 legend('25 C', '60C', '100C', '350C')
118 xlabel('Time (s)')
119 ylabel('Strain (%)')
120 title('Axial LCO Creep')
121
122
123 figure()
124 plot(strainAxiAv_25C)
125 hold on
126 plot(strainAxiAv_60C)
127 hold on
128 plot(strainAxiAv_100C)
129 hold on
130 plot(strainAxiAv_200C)
131 hold on
132 plot(strainAxiAv_350C)
133 hold on
134 plot(strainAxiAv_600C)
135 hold on
136 plot(strainAxiAv_800C)
137 xlim([0 8000])
138 legend('25 C', '60C', '100C', '200C', '350C', '600C', '800C')
139 xlabel('Time (s)')
140 ylabel('Strain (%)')
141 title('Axial LCO Creep')
142
143
144 f1=fit([zeros(1,1000) strainAxiL_25C],[zeros(1,1000) stressAxiL_25C'],'poly3');
145 f2=fit([zeros(1,1000) strainAxiL_60C],[zeros(1,1000) stressAxiL_60C'],'poly3');
146 f3=fit([zeros(1,1000) strainAxiL_100C],[zeros(1,1000) stressAxiL_100C'],'poly3');
147 f4=fit([zeros(1,1000) strainAxiL_200C],[zeros(1,1000) stressAxiL_200C'],'poly3');
148 f5=fit([zeros(1,1000) strainAxiL_350C],[zeros(1,1000) stressAxiL_350C'],'poly3');
149 f6=fit([zeros(1,1000) strainAxiL_600C],[zeros(1,1000) stressAxiL_600C'],'poly2');
150 f7=fit([zeros(1,1000) strainAxiL_800C],[zeros(1,1000) stressAxiL_800C'],'poly3');
151 f8=fit([zeros(1,1000) strainAxiL_830C],[zeros(1,1000) stressAxiL_830C'],'poly1');
152
153 labels = ["800 C", '600C', '350C', '200C', '100C', '60C', '23C'];
154 text_x = [0.025 0.065 0.08 0.1 0.12 0.165 0.24];
155 text_y = [40 40 40 40 40 40 40];
156
157 figure()
158 plot([zeros(1,100) strainAxiL_25C],f1([zeros(1,100) strainAxiL_25C]),'LineWidth',2)
159 hold on
160 plot([zeros(1,100) strainAxiL_60C],f2([zeros(1,100) strainAxiL_60C]),'LineWidth',2)
161 hold on
162 plot([zeros(1,100) strainAxiL_100C],f3([zeros(1,100) strainAxiL_100C]),'LineWidth',2)

```

```

163 hold on
164 plot([zeros(1,100) strainAxiL_200C], f4([zeros(1,100) strainAxiL_200C]),'LineWidth',2)
165 hold on
166 plot([zeros(1,100) strainAxiL_350C],f5([zeros(1,100) strainAxiL_350C]),'LineWidth',2)
167 hold on
168 plot([zeros(1,100) strainAxiL_600C],f6([zeros(1,100) strainAxiL_600C]),'LineWidth',2)
169 hold on
170 plot([zeros(1,1000) strainAxiL_800C],f7([zeros(1,1000) strainAxiL_800C]),'LineWidth',2)
171 xlim([0 0.3])
172 ylim([0 50])
173
174 xlabel('Deformación (%)')
175 ylabel('Esfuerzo (Mpa)')
176 title('Comportamiento ferroelástico LaCoO3')
177 legend('23°C', '60°C', '117°C', '202°C', '355°C', '600°C', '809°C')
178
179 figure()
180 plot([zeros(1,100) strainAxiL_600C],f6([zeros(1,100) strainAxiL_600C]),'LineWidth',2)
181 hold on
182 plot([zeros(1,1000) strainAxiL_800C],f7([zeros(1,1000) strainAxiL_800C]),'LineWidth',2)
183 hold on
184 plot([zeros(1,1000) strainAxiL_830C],f8([zeros(1,1000) strainAxiL_830C]),'LineWidth',2)
185 xlim([0 0.3])
186 ylim([0 50])
187
188 xlabel('Deformación (%)')
189 ylabel('Esfuerzo (Mpa)')
190 title('Comportamiento ferroelástico LaCoO3')
191 legend('600°C', '809°C', '832°C')

```

Anexo D. Código MATLAB para graficar curvas de creep, curvas de esfuerzo deformación, comparar curvas de creep y comparar curvas de recuperación elástica.

```

1 clear
2 clc
3 close all
4
5 % Import Data
6 files = ["Data_25C_LCO", 'Data_60C_LCO', 'Data_100C_LCO', 'Data_200C_LCO', '
    ↪ Data_350C_LCO', 'Data_600C_LCO', 'Data_800C_LCO', 'Data_800C_VERF_LCO
    ↪ '];
7 titles = ["B2T2, P=50 MPa, T=23 °C", 'B1T2, P=50 MPa, T=60 °C', 'B4T2, P=50 MPa, T
    ↪ =117 °C', 'B3T2, P=50 MPa, T=202 °C', 'B3T2, P=50 MPa, T=355 °C', 'B5T2, P=50

```

```

    ↪ MPa, T=600 °C', 'B6T2, P=50 MPa, T=809 °C', 'B2T2, P=50 MPa, T=832 °C'];
8 creep_names = ["creep23", 'creep60', 'creep100', 'creep200', 'creep350', 'creep600', 'creep800',
    ↪ creep800'];
9 esf_names = ["esf23", 'esf60', 'esf100', 'esf200', 'esf350', 'esf600', 'esf800', 'esf800'];
10 Temps = ["23 °C", '60 °C', '117 °C', '202 °C', '355 °C', '600 °C', '809 °C', '832 °C'];
11
12 for idx = 1:length(files)
13     load(files(idx))
14     figure
15     plot(t/3600, strainLatAv, 'r')
16     hold on
17     plot(t/3600, strainAxiAv, 'b')
18     hold on
19     plot (t/3600, strainAxis-TE, 'c');
20     ylabel('Strain (%)', 'FontSize', 18);
21     hold on;
22     yyaxis right
23     plot(t/3600, Ts, 'g');
24     set(gca, 'fontsize', 18)
25     yyaxis right
26     ax = gca;
27     ax.YColor = [0 0 0];
28     ylabel('Temperature (°C)', 'FontSize', 18);
29     xlabel('Time (hours)', 'FontSize', 18);
30     legend('Lateral creep', 'Axial creep', 'smooth creep - TE', 'Temperature', 'Location', 'SE',
    ↪ FontSize', 16)
31     box on;
32     title (titles(idx), 'FontSize', 18)
33     set(gcf, 'units', 'centimeters', 'position', [0,0,42,28])
34     exportgraphics(gca, strcat(creep_names(idx), '.png'), 'Resolution', 300)
35
36     figure
37     plot (strainAxiL, stressL, 'b');
38     hold on;
39     plot (strainLatL, stressL, 'r');
40     hold on
41     plot (strainAxiU, stressU, 'b');
42     hold on;
43     plot (strainLatU, stressU, 'r');
44     hold on;
45     plot (strainAxiC, stressC, 'b');
46     hold on;
47     plot (strainLatC, stressC, 'r');
48     set(gca, 'fontsize', 18)
49     xlabel ('Strain (%)', 'FontSize', 18);
50     ylabel ('Compression Stress (MPa)', 'FontSize', 18);
51     ylim([0 55])
52     h = legend ('Axial', 'Lateral', 'FontSize', 18);
53     box on;

```

```

54 title (titles(idx),'FontSize',18)
55 set(h, 'Location', 'southeast')
56 set(gcf,'units','centimeters','position',[0,0,42,28])
57 exportgraphics(gca,strcat(esf_names(idx),'.png'),'Resolution',300)
58
59 figure
60 plot(strainAxiC)
61 ylim([0 0.3])
62 xlim([0 3600])
63 title (titles(idx),'FontSize',18)
64 xlabel ('Time (s)','FontSize',18);
65 ylabel ('Strain (%)','FontSize',18);
66
67 end
68
69
70
71
72 loading_frames = (1:3600);
73 options = fitoptions('Method','SmoothingSpline',...
74     'SmoothingParam',1e-11);
75 figure
76 for idx = 1:length(files)
77     load(files(idx))
78     strainfit_axi = fit(loading_frames', strainAxiC', 'smoothingspline',options);
79     data_strain = strainfit_axi(1:100:3610)-strainfit_axi(1);
80     plot(1:100:3610,data_strain,'LineWidth',3)
81     hold on
82 end
83 %ylim([0 2])
84 xlim([0 3600])
85 legend(Temps);
86 title ('Vertical Creep Deformation @ 50 (MPa)','FontSize',18)
87 xlabel ('Time (s)','FontSize',18);
88 ylabel ('Strain at maximum (%)','FontSize',18);
89
90 options = fitoptions('Method','SmoothingSpline',...
91     'SmoothingParam',1e-11);
92 figure
93 for idx = 1:length(files)
94     loading_frames = (1:3600);
95     load(files(idx))
96     Columns = strainLatC;
97     ind = ~isnan(Columns);
98     strainLatC=Columns(ind);
99     loading_frames=loading_frames(ind);
100    strainfit_lat = fit(loading_frames', strainLatC', 'smoothingspline',options);
101    data_strain = strainfit_lat(1:100:3610)-strainfit_lat(1);
102    plot(1:100:3610,data_strain,'LineWidth',3)

```

```

103     hold on
104 end
105 %ylim([0 2])
106 xlim([0 3600])
107 legend(Temps);
108 title ('Horizontal Creep Deformation @ 50 (MPa)', 'FontSize', 18)
109 xlabel ('Time (s)', 'FontSize', 18);
110 ylabel ('Strain at maximum (%)', 'FontSize', 18);
111
112
113 for idx = 1:length(files)
114     figure()
115     loading_frames = (1:3600);
116     load(files(idx))
117     Columns = strainLatC;
118     ind = ~isnan(Columns);
119     strainLatC=Columns(ind);
120     loading_frames=loading_frames(ind);
121     strainfit_lat = fit(loading_frames', strainLatC', 'smoothingspline', options);
122     data_strain = strainfit_lat(1:100:3610)-strainfit_lat(1);
123     plot(1:100:3610, data_strain, 'LineWidth', 3)
124     hold on
125
126     load(files(idx))
127     loading_frames = (1:3600);
128     strainfit_axi = fit(loading_frames', strainAxiC', 'smoothingspline', options);
129     data_strain = strainfit_axi(1:100:3610)-strainfit_axi(1);
130     plot(1:100:3610, data_strain, 'LineWidth', 3)
131     xlim([0 3600])
132     legend('Horizontal', 'Vertical');
133     title (strcat('Creep Deformation ', num2str(titles(idx))), 'FontSize', 18)
134     xlabel ('Time (s)', 'FontSize', 18);
135     ylabel ('Strain at maximum (%)', 'FontSize', 18);
136
137 end
138
139 options = fitoptions('Method', 'SmoothingSpline', ...
140                     'SmoothingParam', 1e-11);
141 figure
142 for idx = 1:length(files)
143     load(files(idx))
144     strainAxiC = strainAxiAv(Fmax+creepTime:n);
145     Columns = strainAxiC;
146     ind = ~isnan(Columns);
147     strainAxiC=Columns(ind);
148     loading_frames = (1:(n-Fmax-creepTime+1));
149     loading_frames=loading_frames(ind);
150     strainfit_axi = fit(loading_frames', strainAxiC', 'smoothingspline', options);
151     data_strain = strainfit_axi(1:100:3610)-strainfit_axi(1);

```

```

152     plot(1:100:3610,data_strain,'LineWidth',3)
153     hold on
154 end
155 %ylim([0 2])
156 xlim([0 3600])
157 legend(Temps);
158 title ('Vertical Elastic Recovery @0 (MPa)','FontSize',18)
159 xlabel ('Time (s)','FontSize',18);
160 ylabel ('Strain at minimum (%)','FontSize',18);
161
162 options = fitoptions('Method','SmoothingSpline',...
163                     'SmoothingParam',1e-11);
164 figure
165 for idx = 1:length(files)
166     load(files(idx))
167     strainLatC = strainLatAv(Fmax+creepTime:n);
168     Columns = strainLatC;
169     ind = ~isnan(Columns);
170     strainLatC=Columns(ind);
171     loading_frames = (1:(n-Fmax-creepTime+1));
172     loading_frames=loading_frames(ind);
173     strainfit_lat = fit(loading_frames', strainLatC', 'smoothingspline',options);
174     data_strain = strainfit_lat(1:100:3610)-strainfit_lat(1);
175     plot(1:100:3610,data_strain,'LineWidth',3)
176     hold on
177 end
178
179 xlim([0 3600])
180 legend(Temps);
181 title ('Horizontal Elastic Recovery @ 0 (MPa)','FontSize',18)
182 xlabel ('Time (s)','FontSize',18);
183 ylabel ('Strain at minimum (%)','FontSize',18);

```

Anexo E. Código MATLAB para ajustar datos de curvas de esfuerzo deformación.

```

1 function [stress, stressf, strainAxi, strainAxiF, strainLat, strainLatf, strainLatLf, stressL,
2         ↪ strainLatCf, strainAxiCf,f1s,f3s, f1as, f3as] = cleandata(dir,temp) % Import data
3 load(dir)
4 %%% Fit Lateral Strains
5 %% Compute Loading Strains
6 x = [zeros(1,1000) stressL ones(1,1)*stressL(length(stressL))];
7 y = [zeros(1,1000) strainLatL ones(1,1)*strainLatL(length(strainLatL))];
8 include=~isnan(y);
9 f1=fit(x(include),y(include),'poly3');
10 strainLatLf = f1([1:50]);

```

```

10
11 if temp==200 | temp==60
12     x = [zeros(1,1000) stressL ones(1,1)*stressL(length(stressL))];
13     y = [zeros(1,1000) strainLatL ones(1,1)*strainLatL(length(strainLatL))];
14     include=~isnan(y);
15     f1=fit(x(include),y(include),'poly3');
16     strainLatLf = f1([1:50]);
17 end
18
19 %% Compute Creep Deformation
20     options = fitoptions('Method','SmoothingSpline',...
21         'SmoothingParam',1e-11);
22     x = (1:3600);
23     y = strainLatC;
24     include = ~isnan(y);
25
26     f2 = fit(x(include), y(include)', 'smoothingspline',options);
27     strainLatCf = f2(x);
28     dLatCf = strainLatCf(length(strainLatCf))-strainLatCf(1);
29     strainLatCf_lim = [strainLatLf(length(strainLatLf)) strainLatLf(length(strainLatLf))+
    ↪ dLatCf];
30
31 if temp>800
32     myfit = fittype('a + b*log(x)',...
33         'dependent',{'y'},'independent',{'x'},...
34         'coefficients',{'a','b'});
35     x = (1:3600);
36     y = strainLatC;
37     include = ~isnan(y);
38     f2 = fit(x(include), y(include)', myfit);
39     strainLatCf = f2(x);
40     dLatCf = strainLatCf(length(strainLatCf))-strainLatCf(1);
41     strainLatCf_lim = [strainLatLf(length(strainLatLf)) strainLatLf(length(strainLatLf))+
    ↪ dLatCf];
42 end
43
44 %% Compute Unloading Strains
45 x = [ones(1,1000)*stressL(length(stressL)) stressU]';
46 y = [ones(1,1000)*strainLatCf_lim(2) strainLatU]';
47 include=~isnan(y);
48 f3=fit(x(include),y(include), 'poly3');
49 strainLatUf = f3(flip([1:50]));
50
51 if temp == 200
52     a=max(find(stressU>20))
53     x = [ones(1,1000)*stressL(length(stressL)) stressU(1:a)]';
54     y = [ones(1,1000)*strainLatCf_lim(2) strainLatU(1:a)]';
55     include=~isnan(y);
56     f3=fit(x(include),y(include), 'poly3');

```

```

57     strainLatUf = f3(flip([1:50]));
58 end
59
60 if temp>=800
61     x = [ones(1,1000)*stressL(length(stressL)) stressU]';
62     y = [ones(1,1000)*strainLatCf_lim(2) strainLatU]';
63     include=~isnan(y);
64     f3=fit(x(include),y(include), 'poly2');
65     strainLatUf = f3(flip([1:50]));
66 end
67
68
69 %% Total Strain Vector
70 strainLatf = [strainLatLf' strainLatCf_lim strainLatUf]';
71 stressf = [[1:50] ones(1,2)*50 flip([1:50])];
72 stress = [stressL stressC' stressU];
73 strainLat = [strainLatL strainLatC strainLatU];
74
75 f1s = string(formula(f1));
76 names = coeffnames(f1);
77 vals = coeffvalues(f1);
78 for i = 1:length(names)
79     f1s = strrep(f1s,string(names(i)),string(vals(i)));
80 end
81
82 f3s = string(formula(f3));
83 names = coeffnames(f3);
84 vals = coeffvalues(f3);
85 for i = 1:length(names)
86     f3s = strrep(f3s,string(names(i)),string(vals(i)));
87 end
88
89
90 %%% Fit Axial Strains
91 %% Compute Loading Strains
92 x = [zeros(1,1000) stressL]';
93 y = [zeros(1,1000) strainAxiL]';
94 include=~isnan(y);
95 f1=fit(x(include),y(include),'poly3');
96 strainAxiLf = f1([1:50]);
97
98 %% Compute Creep Deformation
99 options = fitoptions('Method','SmoothingSpline',...
100     'SmoothingParam',1e-11);
101 x = (1:3600);
102 y = strainAxiC;
103 include = ~isnan(y);
104
105 f2 = fit(x(include)', y(include)', 'smoothingspline',options);

```

```

106     strainAxiCf = f2(x);
107     dAxiCf = strainAxiCf(length(strainAxiCf))-strainAxiCf(1);
108     strainAxiCf_lim = [strainAxiLf(length(strainAxiLf)) strainAxiLf(length(strainAxiLf))+
        ↪ dAxiCf];
109
110 if temp>600
111     myfit = fittype('a + b*log(x)',...
112     'dependent',{'y'},'independent',{'x'},...
113     'coefficients',{'a','b'});
114     x = (1:3600);
115     y = strainAxiC;
116     include = ~isnan(y);
117     f2 = fit(x(include)', y(include)', myfit);
118     strainAxiCf = f2(x);
119     dAxiCf = strainAxiCf(length(strainAxiCf))-strainAxiCf(1);
120     strainAxiCf_lim = [strainAxiLf(length(strainAxiLf)) strainAxiLf(length(strainAxiLf))+
        ↪ dAxiCf];
121 end
122
123 %% Compute Unloading Strains
124 x = [ones(1,5000)*stressL(length(stressL)) stressU]';
125 y = [ones(1,5000)*strainAxiCf_lim(2) strainAxiU]';
126 include=~isnan(y);
127 f3=fit(x(include),y(include), 'poly3');
128 strainAxiUf = f3(flip([1:50]));
129
130 if temp == 200
131     a=max(find(stressU>5))
132     x = [ones(1,1000)*stressL(length(stressL)) stressU(1:a)]';
133     y = [ones(1,1000)*strainAxiCf_lim(2) strainAxiU(1:a)]';
134     include=~isnan(y);
135     f3=fit(x(include),y(include), 'poly3');
136     strainAxiUf = f3(flip([1:50]));
137 end
138
139 if temp>=800
140     x = [ones(1,5000)*stressL(length(stressL)) stressU]';
141     y = [ones(1,5000)*strainAxiCf_lim(2) strainAxiU]';
142     include=~isnan(y);
143     f3=fit(x(include),y(include), 'poly2');
144     strainAxiUf = f3(flip([1:50]));
145 end
146
147 %% Total Strain Vector
148 strainAxif = [strainAxiLf' strainAxiCf_lim strainAxiUf]';
149 stressf = [[1:50] ones(1,2)*50 flip([1:50])];
150 stress = [stressL stressC' stressU];
151 strainAxi = [strainAxiL strainAxiC strainAxiU];
152

```

```
153 f1as = string(formula(f1));
154 names = coeffnames(f1);
155 vals = coeffvalues(f1);
156 for i = 1:length(names)
157     f1as = strrep(f1as,string(names(i)),string(vals(i)));
158 end
159
160 f3as = string(formula(f3));
161 names = coeffnames(f3);
162 vals = coeffvalues(f3);
163 for i = 1:length(names)
164     f3as = strrep(f3as,string(names(i)),string(vals(i)));
165 end
166
167 end
```