



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

**FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ Y $Ba_{0,95}La_{0,05}FeO_{3-\delta}$
PARA CELDAS DE COMBUSTIBLES DE ÓXIDO SÓLIDO**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCIÓN MECÁNICA

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO

MAX ANTONIO DURAND FUENTES

PROFESOR GUÍA:
Ali Akbarifakhrabadi

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
Isadora Berlanga Mora
Radha Manohar Aepuru

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por:
FONDECYT N.º 1200141

SANTIAGO DE CHILE
2024

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ Y $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ PARA CELDAS DE COMBUSTIBLES DE ÓXIDO SÓLIDO

La crisis ambiental actual ha obligado a desarrollar nuevas formas de producción de energías limpias. Las celdas sólidas son un excelente sistema capaz de convertir el potencial químico de combustibles en energía eléctrica, siendo las Celdas de Combustible de Óxido Sólido un tipo destacada de estas. Aquí es donde entra la $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ junto a $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$, dos materiales muy prometedores para funcionar como electrolito y cátodo respectivamente en estas celdas, debido a sus grandes propiedades intrínsecas. Ambas perovskitas se sintetizaron con el método de Sol-Gel, y se realizaron ensayos de compresión cíclicos a distintas temperaturas sobre $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ para estudiar el efecto de la temperatura sobre las propiedades elásticas del material. $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ paso por varios tratamientos térmicos en su síntesis para obtener una mayor pureza en las muestras, logrando tener un total de 17 muestras que pasaron por la síntesis final o tratamientos térmicos posteriores, obteniendo resultados variados. Si bien se logró obtener el material en las muestras, se presentaba una gran cantidad de subfases presentes, incluso en las mejores muestras, que fueron las sintetizadas a menores temperaturas, por lo que se requiere una mayor refinación de la estructura inicial del sintetizado, para generar muestras con un menor grado de impurezas. $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ se sintetizó sin dificultades y se realizaron 3 ensayos de compresión cíclicos, aplicando 2 ciclos de 15 y 30 [MPa] a temperaturas entre 20 °C y 900 °C. El material se comporta de manera lineal en el rango de temperaturas observadas y los valores del módulo de Young disminuyen al aumentar la temperatura, aunque a partir de los 300°C las muestras sufren distintas variaciones que requieren mayor estudio, pero el material en general muestra un comportamiento regular para un cerámico.

A mi madre

Agradecimientos

En este apartado quiero agradecer a todas las personas que han sido parte importante de proceso universitario, que culmina con este trabajo de tesis.

Me gustaría partir agradeciéndole a mi padre, quien siempre me impulsó a esforzarme, apoyó mis decisiones en la universidad y sé que le habría encantado verme titulado. También a mis dos hermanos Enzo y Daniel, que siempre estuvieron para ayudarme en cualquier cosa que necesitara, sin importar lo engorroso que fuese, siempre brindándome momentos de descanso y relaxo, y a mi hermana Daniela y mi sobrina Sebastiana, que a pesar de la gran distancia que nos separa, siempre estuvieron presentes.

A los amigos que hice en plan común y me acompañaron el resto de mi carrera, como Vicky, Cris, Richie, Bruno, Pato, Vicho, Nico y David, con los que tuvimos muchas noches de juegos, copas y diversión. También los que conocí más tarde, luego de entrar a mecánica, como Crist(h)ian, Antonio, Dana y Ariel, que me acompañaron muchas noches de sufrimiento estudiando y terminando tareas y controles, además de buenos momentos tanto dentro como fuera de la universidad. Por último, a mis amigos con los que hago ejercicio, como Brandon, Joaquín, Ephy y Diego, con los cuales pase muchas tardes hablando y relajándonos en el parque o en la casa. Todos ustedes hicieron que mi paso por la universidad fuese inmejorable y agradezco de corazón haberlos conocido.

Le doy las gracias a todos los alumnos y profesores con los que compartí durante mi vida universitaria, en especial con los que realicé trabajos y a mi profesor guía Ali Akbarifakh-rabadi y profesora co-guía Isadora Berlanga Mora, que siempre estuvieron pendientes de mi trabajo, listos para prestarme ayuda y apoyo.

También agradecer a todos los autores de libros y novelas que he leído, en especial a Er Gen y Brandon Sanderson, quienes me han sacado del tedio y transportados a mundos maravillosos.

A mi mejor amigo, con el que siempre pude contar para todo, aconsejándome y siempre ahí en momentos importantes, sin importar la distancia. Gracias por todos estos años de amistad incondicional.

Y finalmente quiero agradecerle a mi madre, sin quien no sería nada de lo que soy ahora, a quien le debo todo.

"Vida antes que muerte. Fuerza antes que debilidad. Viaje antes que destino."
- Brandon Sanderson, *The Way of Kings*.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación	2
1.2. Objetivos	2
1.2.1. Objetivo Principal	2
1.2.2. Objetivos Específicos	2
2. Antecedentes	4
2.1. Perovkita	4
2.1.1. $Ba_7Nb_4MoO_{20}$	4
2.1.2. $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$	5
2.2. Celda de Combustible de Óxido Sólido	6
2.3. Método Sol-Gel	7
2.4. Difracción de rayos X (XRD)	8
2.5. Ensayo de compresión cíclico	9
2.6. Correlación de imágenes digitales (DIC)	10
3. Metodología	12
3.1. Proceso de síntesis $Ba_7Nb_4MoO_{20}$	12
3.1.1. Calcinado	14
3.1.2. Densificado	14
3.2. Síntesis y ensayo $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$	16
3.2.1. Síntesis	16
3.2.2. Ensayos	18
3.3. Análisis de datos	19
3.3.1. BNMO	19
3.3.2. BLFO	20
4. Resultados	21
4.1. BNMO	21
4.2. BLFO	24
5. Análisis de resultados	53
5.1. BNMO	53
5.2. BLFO	55
6. Conclusiones	61
6.1. BNMO	61
6.2. BLFO	61

Bibliografía	63
Anexos	66
A.	66
B.	71

Índice de Tablas

3.1.	Pesos molares y moleculares para la síntesis.	12
3.2.	Masa de los compuestos para la síntesis.	13
3.3.	Masa de los compuestos para la síntesis.	16
3.4.	Temperaturas y tiempos de síntesis.	17
3.5.	Parámetros del ensayo.	18
4.1.	Nombres y condiciones de síntesis polvos.	21
4.2.	Nombres y condiciones de síntesis polvos.	22
4.3.	Ensayos muestra 1, 2 y 3.	25
4.4.	Valores promedio del Módulo de Young aparente para muestras 1, 2 y 3. . . .	44
5.1.	Nombres y condiciones de síntesis polvos.	53

Índice de Ilustraciones

2.1.	Estructura clásica de perovskita [7].	4
2.2.	Estructura de BNMO.	5
2.3.	Estructura de BLFO [12].	6
2.4.	Estructura de una SOFC [16].	7
2.5.	Método Sol-Gel [19].	8
2.6.	Equipo de difracción de rayos X [21].	9
2.7.	Diagrama S-N para límite de fatiga [22].	9
2.8.	Diagrama tensión deformación [23].	10
2.9.	Configuración y visualización de técnica DIC [24].	11
3.1.	Proceso de síntesis Polvos.	13
3.2.	Análisis TGA para muestras con Ácido cítrico.	14
3.3.	Síntesis y tratamientos térmicos.	15
3.4.	Proceso de creación y síntesis de muestras.	16
3.5.	Molde y barras antes de síntesis.	17
3.6.	Barras con patrón moteado.	18
3.7.	Esquema de trabajo para análisis estructural y propiedades mecánico de BLFO.	19
4.1.	Comparación muestra N.º 26 con BNMO, $Ba_6Nb_3O_{13.5}$ y $Ba_4Nb_2O_9$	22
4.2.	Comparación muestra 26 con muestras 19 y 10.	23
4.3.	Comparación muestra 29 y 30.	24
4.4.	Diagrama estrés vs. desplazamiento axial para muestras 1, 2 y 3 a temperatura ambiente.	26
4.5.	Diagrama estrés vs. desplazamiento axial para muestras 1, 2 y 3 a temperatura de 100 °C.	27
4.6.	Diagrama estrés vs. desplazamiento axial para muestras 1, 2 y 3 a temperatura de 800°C.	28
4.7.	Diagrama estrés vs. desplazamiento axial para muestras 2 y 3 a temperatura de 900 °C.	28
4.8.	Recopilación de diagramas estrés vs. desplazamiento axial para muestra 1 desde temperatura ambiente hasta 805 °C.	29
4.9.	Recopilación de diagramas estrés vs. desplazamiento axial para muestra 2 desde temperatura ambiente hasta 900°C.	30
4.10.	Recopilación de diagramas estrés vs. desplazamiento axial para muestra 3 desde temperatura ambiente hasta 900°C.	30
4.11.	Módulo de Young aparente en carga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura ambiente.	32
4.12.	Histograma de la distribución de puntos del módulo de Young aparente en carga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura ambiente.	33

4.13.	Módulo de Young aparente en descarga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura ambiente.	34
4.14.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de Young aparente en descarga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura ambiente.	35
4.15.	Módulo de Young aparente en carga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura de 800 °C.	36
4.16.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de Young aparente en carga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura de 800 °C.	37
4.17.	Módulo de Young aparente en descarga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura de 800 °C.	38
4.18.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de Young aparente en descarga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura de 800 °C.	39
4.19.	Módulo de Young aparente en carga para muestras 2 y 3 a temperatura de 900 °C.	40
4.20.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de Young aparente en carga para muestras 2 y 3 a temperatura de 900 °C.	41
4.21.	Módulo de Young aparente en descarga para muestras 2 y 3 a temperatura de 900 °C.	42
4.22.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de Young aparente en descarga para muestras 2 y 3 a temperatura de 900 °C.	43
4.23.	Comparación Módulo elástico global para muestras junto al error obtenido en los 2 ciclos.	45
4.24.	Comparación Módulo elástico ciclo 1 en carga para muestras.	45
4.25.	Comparación Módulo elástico ciclo 1 en descarga para muestras.	46
4.26.	Comparación Módulo elástico ciclo 2 en carga para muestras.	46
4.27.	Comparación Módulo elástico ciclo 2 en descarga para muestras.	47
4.28.	Comparación resultados de XRD para muestras 1 y 2 luego de ensayos y una muestra sin ensayos.	47
4.29.	Comparación resultados de XRD para muestras 1 y 2 luego de ensayos y una muestra sin ensayos luego de un tratamiento térmico.	48
4.30.	Microestructura y distribución de tamaño de granos para BLFO0.	49
4.31.	Microestructura y distribución de tamaño de granos para BLFO1.	50
4.32.	Microestructura y distribución de tamaño de granos para BLFO4.	51
4.33.	Microestructura y distribución de tamaño de granos para BLFO6.	52
5.1.	Recopilación de diagramas estrés vs. desplazamiento axial para muestras.	55
5.2.	Estructura cristalina de BLFO4.	56
5.3.	Figura representativa del desplazamiento axial muestras.	57
5.4.	Gráfico de barras proceso carga-descarga para BLFO1 ciclos 1 y 2.	58
5.5.	Gráfico de barras proceso carga-descarga para BLFO4 ciclos 1 y 2.	58
5.6.	Gráfico de barras proceso carga-descarga para BLFO6 ciclos 1 y 2.	59
A.1.	Disco derretido.	66
A.2.	Patrón de difracción Ba_7Nb_4MoO	66
A.3.	Patrón de difracción muestra N.º 6.	67
A.4.	Patrón de difracción muestra N.º 10.	67
A.5.	Patrón de difracción muestra N.º 11.	67
A.6.	Patrón de difracción muestra N.º 18.	68
A.7.	Patrón de difracción muestra N.º 19.	68

A.8.	Patrón de difracción muestra N.º 20.	68
A.9.	Patrón de difracción muestra N.º 21.	69
A.10.	Patrón de difracción muestra N.º 22.	69
A.11.	Patrón de difracción muestra N.º 24.	69
A.12.	Patrón de difracción muestra N.º 27.	70
A.13.	Comparación directa entre muestras 28 y 29.	70
A.14.	Análisis TGA para EDTA.	71
B.1.	Desplazamiento axial durante ensayo a 200º muestra 1.	71
B.2.	Desplazamiento axial durante ensayo a 300º muestra 1.	71
B.3.	Desplazamiento axial durante ensayo a 400º muestra 1.	72
B.4.	Desplazamiento axial durante ensayo a 500º muestra 1.	72
B.5.	Desplazamiento axial durante ensayo a 600º muestra 1.	72
B.6.	Desplazamiento axial durante ensayo a 700º muestra 1.	73
B.7.	Desplazamiento axial durante ensayo a 200º muestra 2.	73
B.8.	Desplazamiento axial durante ensayo a 300º muestra 2.	73
B.9.	Desplazamiento axial durante ensayo a 400º muestra 2.	74
B.10.	Desplazamiento axial durante ensayo a 500º muestra 2.	74
B.11.	Desplazamiento axial durante ensayo a 600º muestra 2.	74
B.12.	Desplazamiento axial durante ensayo a 700º muestra 2.	75
B.13.	Desplazamiento axial durante ensayo a 200º muestra 3.	75
B.14.	desplazamiento axial durante ensayo a 300º muestra 3.	75
B.15.	Desplazamiento axial durante ensayo a 400º muestra 3.	76
B.16.	Desplazamiento axial durante ensayo a 500º muestra 3.	76
B.17.	Desplazamiento axial durante ensayo a 600º muestra 3.	76
B.18.	Desplazamiento axial durante ensayo a 700º muestra 3.	77
B.19.	Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 100 °C.	78
B.20.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 100 °C.	79
B.21.	Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 100 °C.	80
B.22.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 100 °C.	81
B.23.	Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 200 °C.	82
B.24.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 200 °C.	83
B.25.	Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 200 °C.	84
B.26.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 200 °C.	85
B.27.	Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 300 °C.	86
B.28.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 300 °C.	87
B.29.	Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 200 °C.	88
B.30.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 300 °C.	89
B.31.	Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 400 °C.	90
B.32.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 400 °C.	91
B.33.	Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 400 °C.	92

B.34.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 400 °C.	93
B.35.	Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 500 °C.	94
B.36.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 500 °C.	95
B.37.	Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 500 °C.	96
B.38.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 500 °C.	97
B.39.	Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 600 °C.	98
B.40.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 600 °C.	99
B.41.	Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 600 °C.	100
B.42.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 600 °C.	101
B.43.	Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 700 °C.	102
B.44.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 700 °C.	103
B.45.	Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 700 °C.	104
B.46.	Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 700 °C.	105
B.47.	Gráfico de barras del Módulo elástico para ambos ciclos en carga para BLFO1, BLFO4 y BLFO6.	106
B.48.	Gráfico de barras del Módulo elástico para ambos ciclos en descarga para BLFO1, BLFO4 y BLFO6.	107

Capítulo 1

Introducción

El constante crecimiento demográfico e industrial que llevamos como sociedad no ha hecho más que demandar cantidades cada vez superiores de energía para suplir esta demanda. Esto supone un enorme problema, considerando el estado ambiental del planeta y las grandes cantidades de CO_2 y elementos contaminantes que se liberan al entorno en la producción estándar de energía, por lo que incorporar fuentes energéticas menos contaminantes a la matriz es imperante.

Si bien existen fuentes energéticas bastante limpias, en comparación con fuentes como el carbón, todas tienen diversos problemas e inconvenientes que hace que no puedan aplicarse en su totalidad, sino que se requiere que estas estén en funcionamiento en conjunto con otras. Esto puede ser debido a la variabilidad que estas presentan, como las energías solares y eólicas, o a los altos costos de implementación, como la energía geotérmica o nuclear, e incluso algunas que no son aptas para todos los ecosistemas, como la hidroeléctrica.

Una forma milenaria de producir energía es a través de reacciones químicas, requiriendo que los combustibles liberen su energía almacenada mediante reacciones. Esto es muy importante, ya que estos son una de las principales formas de almacenar y transportar la energía y algo bastante utilizado para suplir deficiencias posibles en la matriz energética o para complementar la variabilidad de algunas energías renovables (producción de Hidrógeno verde por ejemplo). Por supuesto, se busca que esta forma de producción de energía sea eficiente y que su actuar no libere grandes contaminantes al ambiente, como es el caso con el carbón y algunos hidrocarburos pesados. Dentro de este contexto es donde cobran importancia las celdas sólidas de energía, que son dispositivos electroquímicos capaces de transformar el potencial químico de los combustibles en energía eléctrica y térmica. Estas poseen varias propiedades deseables para la situación descrita, teniendo una eficiencia de sobre el 40 % e incluso alcanzando el 60 % en algunos modelos, números muy por sobre los métodos usuales de producción de energía, poseen bajas emisiones y aceptan una amplia gama de combustibles. Las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) destacan en este aspecto, teniendo una de las eficiencias más altas y sin tener que depender de un electrolito líquido, lo cual siempre es un beneficio extra. Aun así, estas no están libres de desventajas, requiriendo temperaturas de operación muy altas, entre los 500 °C y 1000 °C, lo que provoca dificultades para encontrar materiales apropiados para su funcionamiento al largo plazo. Cabe destacar que este es un problema para todos los tipos de celdas sólidas, con algunas trabajando a temperaturas muy bajas o muy altas, siendo el rango óptimo de trabajo entre los 300°C y

los 500°C. También, aunque la catálisis para estas sea de bajo costo, su manufactura si es bastante cara, en comparación con los demás tipos de celdas sólidas [1] [2].

Las SOFC utilizan, como dice el nombre, un óxido cerámico como electrolito, siendo la perovskita $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ (BNMO) un prometedor candidato para esto, debido a su alta conductividad de iones de óxido y otras múltiples propiedades, como estabilidad química y eléctrica. Es un material teóricamente más atractivo que los típicos utilizados como electrolitos, como 8YSZ o Ni-YSZ. $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ tiene una estructura derivada de una perovskita hexagonal 7H, con capas con vacantes de oxígeno que junto a su estructura deficiente de cationes permiten la conducción de iones de oxígeno en el material [3]. Actualmente, solo se han realizado procesos de síntesis mediante el método de reacciones de estado sólido, por lo que se explorara otra ruta química para su formación.

Otro elemento sumamente importante en las SOFC son los electrodos. La perovskita $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ (BLFO) presenta una excelente opción para funcionar como cátodo en estas, debido a sus grandes propiedades electro-catalizadoras y de transporte de oxígeno. También, tanto BNMO como este material son óxidos basados en bario, por lo que se podría formar un buen par cátodo-electrolito, aunque esto requiere investigación que actualmente no se ha realizado. Además, es un buen prospecto para reemplazar a los cátodos basados en cobalto y estroncio, que poseen distintos problemas a la hora de funcionar como cátodos en distintas SOFC, como la degradación de estas, su precio o su alto coeficiente de expansión térmico [5][4].

1.1. Motivación

Las SOFC permiten disminuir las emisiones contaminantes en la producción de energía sin tener que renunciar a muchos de los combustibles más utilizados, aumentando la eficiencia del proceso de forma considerable y sin sufrir problemas de variabilidad como algunas energías renovables. Con el estado ambiental actual, debemos hacer los mayores esfuerzos para asegurar un futuro sostenible, aportando en lo más posible a los temas de investigación enfocados a esto. Al faltar investigaciones sobre la síntesis y comportamientos de los materiales anteriormente descritos, se espera apoyar en esta dirección.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo Principal

Generar un estudio sobre la fabricación y caracterización de las perovskitas $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ y $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$, para su uso en las SOFCs.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Realizar la síntesis de $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ mediante el método de Sol-Gel.
- Encontrar una ruta óptima para su síntesis mediante el método Sol-Gel.
- Sintetizar mediante el método Sol-Gel la perovskita $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$.

- Caracterizar el comportamiento mecánico de la muestra sometida a ensayos cíclicos a distintas temperaturas.
- Caracterizar la microestructura de las muestras pre y post ensayos mecánicos.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Perovskita

Una perovskita es toda estructura cristalina que sea del tipo ABX_3 , siendo A y B cationes de radios muy distintos para asegurar la estabilidad estructural y X usualmente Oxígeno [6]. Su estructura es como se muestra en la siguiente imagen:

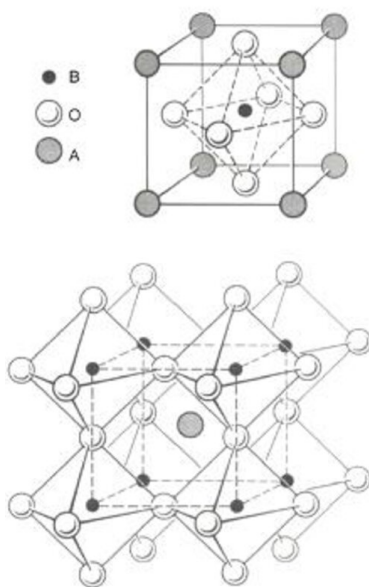


Figura 2.1: Estructura clásica de perovskita [7].

Esta estructura no siempre es perfecta (estado cúbico), sino que puede haber distorsiones en la malla que llevan a una menor simetría y otras características. También puede haber más de un tipo de átomo en las posiciones A o B, dando distintas propiedades a las perovskitas. Para esta investigación, nos centraremos en 2 perovskitas distintas, $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ y $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$.

2.1.1. $Ba_7Nb_4MoO_{20}$

La perovskita $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ posee una estructura de politipo 7H de tipo hexagonal (grupo espacial P3m1), modificando considerablemente la estructura clásica de este tipo de mate-

riales. Este material se forma del apilamiento de capas de paquetes compacto hexagonales (h) y cúbicos (c) de BaO_3 y de capas de paquetes compactos cúbicos (c') deficientes de oxígeno.

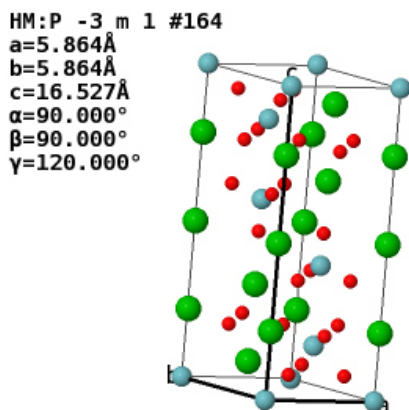


Figura 2.2: Estructura de BNMO.

Esta estructura y la existencia de vacantes iónicas dotan al material de varias propiedades dignas de mencionar, tales como su estabilidad química y eléctrica, su alta conductividad de iones de óxido y protónica en ambientes de oxígeno seco y alta humedad, respectivamente (en comparación a materiales comerciales usados con estos propósitos como 8YSZ) y activarse en temperaturas ideales para el funcionamiento de las SOFC ($<800^\circ\text{C}$). También es importante destacar que posee una temperatura de sintetizado relativamente baja ($<1300^\circ\text{C}$) y ser químicamente estable frente al CO_2 a temperaturas moderadas ($<700^\circ\text{C}$), esto no siendo un problema considerando que su conductividad iónica es máxima a temperaturas cercanas a los 500°C [8] [9] [3].

Con lo anterior dicho, la conductividad iónica suele ser más deseada que la protónica, ya que esta última tiende a disminuir el número de transporte, bajando la cantidad de corriente eléctrica transportada por los iones, que es la forma de transporte de muchos combustibles en estas celdas, pero la conducción protónica es ideal para celdas que trabajen con hidrógeno (protones básicamente), por lo que dependiendo de su uso se buscara maximizar una o la otra con distintos dopajes o ambientes [10] [11]. Todas las características mencionadas, sumado a la posibilidad de potenciación y corrección de estas propiedades mediante dopaje, lo hacen un material sumamente atractivo para la investigación por las muchas aplicaciones que podría llegar a tener.

2.1.2. $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$

La perovskita $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ (BLFO) se origina del dopaje de Lantanium en el compuesto $BaFeO_3$, otra perovskita conocida por sus excelentes propiedades mecánicas y de transporte, reemplazando al bario en algunos sitios para así estabilizar las múltiples faces del material en una sola estructura de perovskita cúbica, esto sin disminuir la cantidad de vacantes de oxígeno.

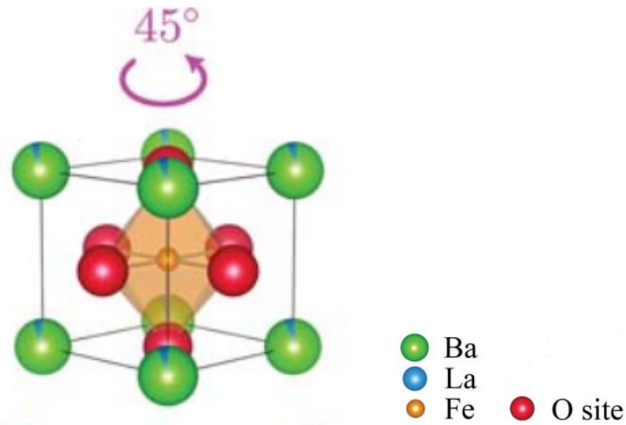


Figura 2.3: Estructura de BLFO [12].

Esta perovskita posee una gran estabilidad estructural y unas grandes propiedades electroquímicas, como alta densidad de vacantes de oxígeno, que le dan al material una alta conductividad de iones de oxígeno y lo vuelve un muy buen electro-catalizador, comparable a la de cátodos de cobalto, además de que su temperatura de funcionamiento se encuentra en el rango óptimo de las SOFC [12]. Recientes estudios han mostrado resultados positivos con respecto a su conductividad protónica y buena permeación de oxígeno, además de una baja conductividad eléctrica y resistencia a la polarización, siendo estable esta última a 700 °C [4] [13] [14].

Con esto dicho y sus excelentes características para funcionar como cátodo, los electrodos formados con BLFO tienden a degradarse en ambientes con CO₂ y H₂O, formando impurezas a los 400 °C que tapan los poros del electrodo y lo deterioran. Entre mayor sea la temperatura y el contenido de CO₂ y H₂O en la atmósfera, mayor será esta degradación. Debido a esto, debe utilizarse algún recubrimiento para proteger el cátodo de estos efectos [15].

2.2. Celda de Combustible de Óxido Solido

Estos aparatos electroquímicos son capaces de transformar energía química de un combustible en energía eléctrica mediante la oxidación electroquímica, sin tener que recurrir a la combustión de este. Esto de por sí las dota de una mayor eficiencia, al no estar sujetas a las pérdidas naturales de la combustión (ciclo de Carnot), además de evitar los gases nocivos que esta produce.

Estas celdas constan de un interconector por donde pasa el aire y el combustible, un par de electrodos y un electrolito sólido, una gran característica de estas celdas que protege al ánodo y cátodo de la corrosión y la hidratación.

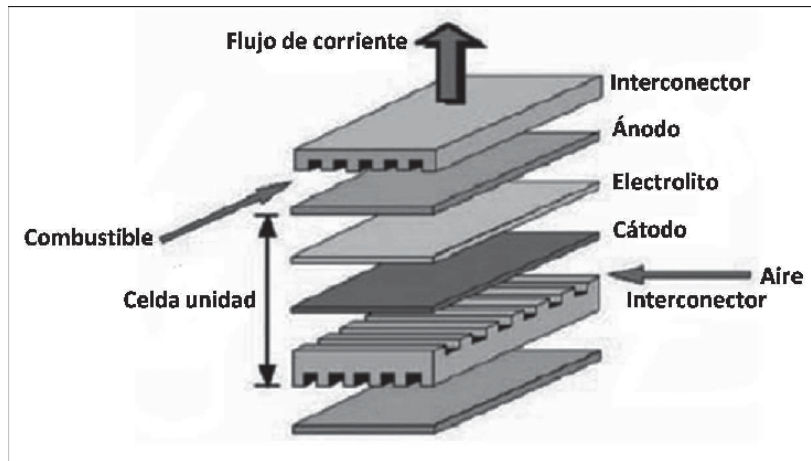


Figura 2.4: Estructura de una SOFC [16].

A grueso modo, estas celdas funcionan gracias a la diferencia de potencial químico entre el combustible y el oxígeno presentes en la celda. En el ánodo el combustible se oxida, mientras que en el cátodo las moléculas de oxígeno se reducen para compensar este potencial. De esta forma los iones se desplazan desde el cátodo al ánodo y reaccionan con el combustible, que libera electrones en la reacción [17].

Otra importante ventaja que tienen las SOFC sobre otros tipos de celdas de combustible es la amplia variedad de combustibles que esta puede utilizar, incluyendo hidrocarburos, gas natural, biogás, hidrógeno, gas de síntesis, entre otros, sin necesidad de pasos intermedios. Esto se debe principalmente a sus altas temperaturas de funcionamiento, que acelera y facilita la reacción. Aun así, utilizar hidrocarburos y similares va envenenando lentamente los catalizadores, bloqueando la catálisis al largo plazo si es que no se toman medidas pertinentes, sin considerar también aumento sustancial de las emisiones de gases contaminantes. También el trabajar en temperaturas relativamente altas tiene sus desventajas, siendo difícil encontrar materiales apropiados para su funcionamiento al largo plazo, siendo los utilizados actualmente cerámicos que afectan las propiedades mecánicas del conjunto, y el aumento de los costos, aunque esto último puede mitigarse integrando otro sistema de producción de energía que aproveche este calor o viceversa [1] [2] [18].

2.3. Método Sol-Gel

Este es un método de producción de materiales sólidos a partir de otras moléculas pequeñas, que suele usarse para obtener materiales cerámicos o vítreos. El proceso consiste en hacer un paso de un estado líquido a un estado sólido mediante reacciones químicas.

A grandes rasgos, se mezclan los componentes primarios junto con el precursor, formando una solución coloidal, que gradualmente va evolucionando a un sistema con 2 fases (mediante policondensación), una sólida y líquida, similar a un gel. Si la presencia de líquido es mucha, se debe retirar parte del líquido existente para poder apreciar el gel. Luego se deben separar las fases, que puede hacerse mediante sedimentación y centrifugación. Luego viene el proceso de secado, que consiste en eliminar todo el líquido de la mezcla, dejando solo la parte sólida, volviéndose más densa y contrayéndose. Es de esta parte que depende la microestructura

del componente final. Finalmente, se realiza el proceso de cocción que sirve para tener una mayor policondensación y darle mayor estabilidad estructural a la sustancia. Esto densifica aún más el sólido y un aumento en el tamaño de grano [19].

Dependiendo de lo que se desee obtener, el proceso se detendrá o continuará en ciertos puntos. Por ejemplo, se puede tomar la solución coloidal y depositarlo en un sustrato para formar una película o hacer fibras con él, o tomar el gel y crear polvos o sintetizar de inmediato cerámicas densas, cuyos usos dependerán de los materiales utilizados.

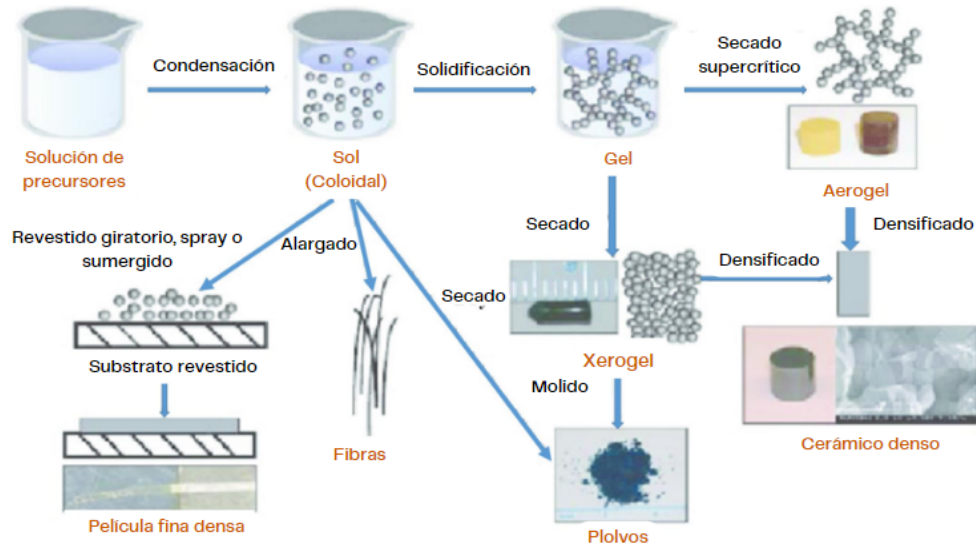


Figura 2.5: Método Sol-Gel [19].

2.4. Difracción de rayos X (XRD)

El método de difracción de rayos x es una técnica utilizada para el análisis de materiales sólidos cristalinos, basado en el fenómeno de difracción de rayos x. Este último consiste en la dispersión de ondas cuando un haz de rayos x incide sobre un espaciado atómico del mismo orden de magnitud que su longitud de onda. Como esto pasa en todo el material y hay ondas por todas partes, ocurren las llamadas interferencias destructivas y constructivas, que cancelan o refuerzan las ondas. Este último caso ocurre cuando se cumple la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.1)$$

siendo λ la longitud de onda, d el espacio entre planos cristalinos y θ la mitad del ángulo entre el haz difractado y el original.

El método de XRD se aprovecha de lo anteriormente dicho emitiendo un haz de rayos x y detectando el ángulo 2θ que se produce al difractarse este en el material, generando un patrón a partir de este, formando picos en donde las interferencias son constructivas. Sabiendo esto y teniendo la longitud de onda del haz emitido, puede obtenerse la posición, tipo de áto-

mo, espacios inter planares y estructuras cristalinas de la muestra. Esto permite analizar la presencia de fases, la composición del material, grado de cristalinidad y tamaño de grano [20].

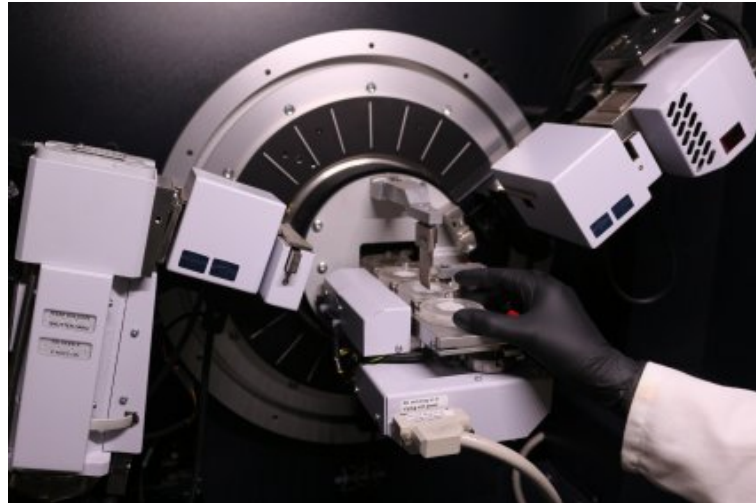


Figura 2.6: Equipo de difracción de rayos X [21].

2.5. Ensayo de compresión cíclico

Los ensayos de compresión tienen como objetivo determinar el comportamiento de un material bajo una carga en aumento, caracterizando su durabilidad e integridad. Dentro de este tipo de pruebas se encuentran las de compresión cíclica. Este tipo de ensayo se realiza para ver la resistencia mecánica de un material sometido a cargas dinámicas cíclicas, o en otras palabras, su resistencia a la fatiga.

La importancia de este tipo de análisis está en que los materiales que están sometidos a cargas cíclicas pueden fallar a valores de esfuerzos inferiores a los que fallarían producto de una carga estática. Este comportamiento queda plasmado en las curvas S-N (Tensión-Número de ciclos), en donde se representa la tensión máxima vs. el número de ciclos que puede recibir un material.

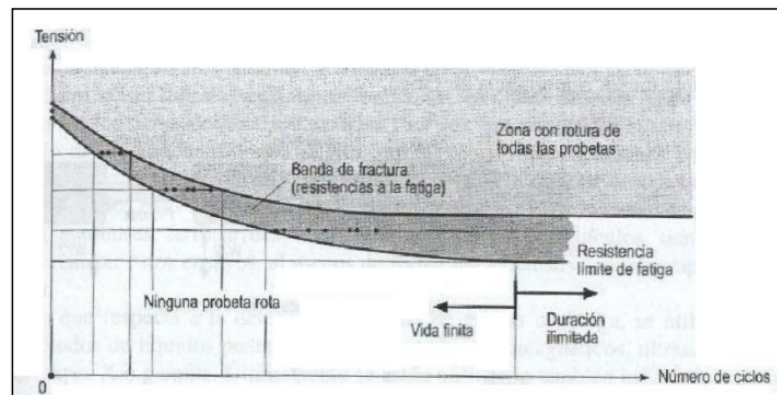


Figura 2.7: Diagrama S-N para límite de fatiga [22].

Al ser varios procesos de carga y descarga, a partir de este tipo de ensayo se puede obtener la evolución del material durante el ensayo, como grado de deformación plástica sufrida, módulos propios del material, límite de elástico, entre otros.

En particular, para el ensayo de esta tesis, al ser la cantidad mínima de ciclos (2), los datos obtenidos serán una mezcla de un análisis sobre la curva S-N y de un diagrama tensión deformación, pudiendo realizar un análisis parcial de las características mecánicas de las muestras a distintas temperaturas.

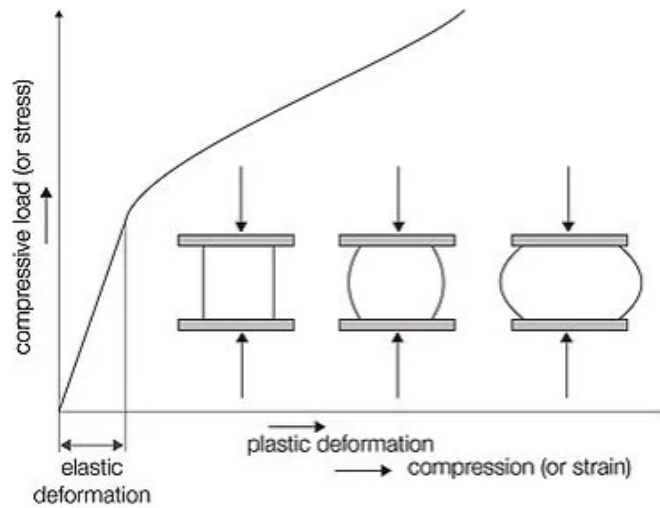


Figura 2.8: Diagrama tensión deformación [23].

2.6. Correlación de imágenes digitales (DIC)

Esta es una técnica óptica sin contacto para la medida de deformación en la superficie de una muestra que está siendo sometida a un ensayo. Esta técnica hace uso de un patrón moteado (generalmente algún tipo de pintura) aplicado sobre la superficie de la muestra que haga contraste con esta, que se va desplazando ligeramente cuando se realizan los ensayos, capturando estos movimientos mediante una cámara digital que toma fotos por un periodo determinado. sobre esta serie de imágenes tomadas se aplica una división de zonas que acumula un grupo de píxeles. Con ayuda de un programa, se hace seguimiento de los cambios de estos píxeles, pudiendo detectar los micro desplazamientos que va sufriendo la muestra durante el ensayo.

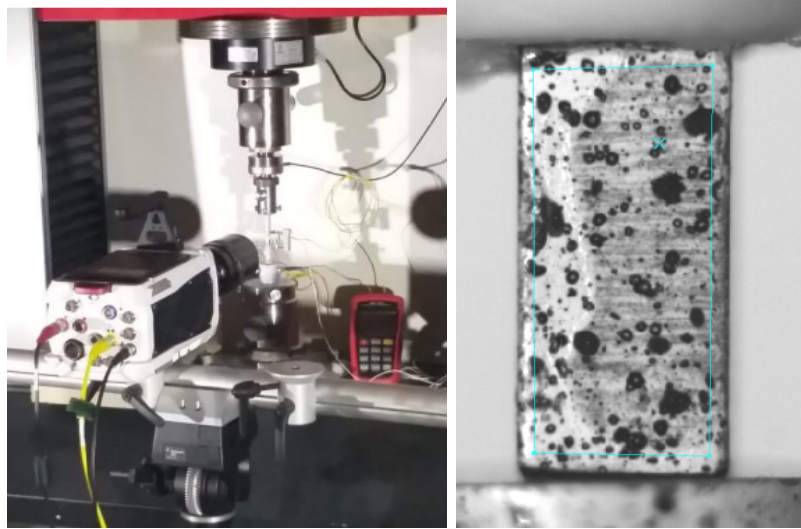


Figura 2.9: Configuración y visualización de técnica DIC [24].

Capítulo 3

Metodología

3.1. Proceso de síntesis $Ba_7Nb_4MoO_{20}$

Para la síntesis del material se hizo uso de una ruta química, más específicamente un método Sol-Gel de síntesis, con etilenglicol ($C_2H_6O_2$) como precursor de las reacciones. El método Sol-Gel, como se dijo antes, consiste en convertir los componentes involucrados en la reacción en soluciones, para luego llevarlos a una estructura tipo gel y posteriormente, en este caso particular, molerlos para formar un polvo fino, para luego calcinarlo, así eliminando los compuestos no deseados y finalmente sintetizando el material.

Los elementos requeridos para formar el material, como el bario, el niobio, molibdeno y oxígeno, fueron obtenidos a partir de los compuestos nitrato de bario ($Ba(NO_3)_2$), heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$), oxalato niobato (V) de amonio ($C_4H_4NNbO_9$) y ácido cítrico ($C_6H_8O_7$). Para el cálculo de las cantidades molares a utilizar de cada compuesto en la reacción se hizo uso de un balance estequiométrico, siempre considerando la neutralidad eléctrica del conjunto [25]. La carga total de los compuestos puede verse en la tabla 3.1. Los valores de carga de cada elemento en las reacciones fueron obtenidas de las revisiones bibliográficas [9], [26], [32] y [31].

Tabla 3.1: Pesos molares y moleculares para la síntesis.

Compuesto	Carga	Moles requeridos [Mol]	Masa molar [$\frac{g}{mol}$]
$Ba(NO_3)_2$	—10	7	261.33
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	4	$\frac{1}{7}$	1235.86
$C_4H_4NNbO_9$	4	4	302.98
$C_6H_8O_7$	18	x	192.12

Buscando la estabilidad electrónica, la cantidad de ácido cítrico es de 2.968 moles. De esta forma obtenemos las masas de cada compuesto para la creación del material. Para no crear una cantidad excesiva, dividimos todas las masas por 200, obteniendo los valores de la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Masa de los compuestos para la síntesis.

Compuesto	Masa [g]
$Ba(NO_3)_2$	9.1466
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	0.8828
$C_4H_4NNbO_9$	6.0596
$C_6H_8O_7$	3.0192
$C_2H_6O_2$	1.5096

También se sintetizaron muestras reemplazando el ácido cítrico por EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) por la estabilidad que le proporciona a la estructura interna del material cuando se aumenta la temperatura por su tipo de enlace, dando más tiempo a la muestra para que BNMO pueda formarse exitosamente [27].

Con las cantidades definidas, se comienza el proceso de síntesis disolviendo los compuestos por separado (excepto el etilenglicol) en agua desnaturalizada con ayuda de un agitador magnético. Una vez completamente disueltos, las soluciones se mezclan en un baso precipitado de mayor tamaño, cuidando que la solución siga siendo homogénea. Con todo homogéneamente mezclado, se agrega el etilenglicol por medio de gotas distribuidas uniformemente por el líquido. Se aumenta la temperatura a 90 °C y se mantiene por 12 horas. Esto nos dará como resultado un gel-espuma duro, el cual debe colocarse en un horno a 200 °C por 10 horas, para luego molerlo, dando como resultado un polvo de color negro, como puede verse en las imágenes 3.1 (a), (b) y (c).

Estos polvos primarios debe pasar por 2 procesos más, siendo estos los del calcinado y densificado. Para esto, se tomaron varias rutas para ver como estas afectaban el resultado final.

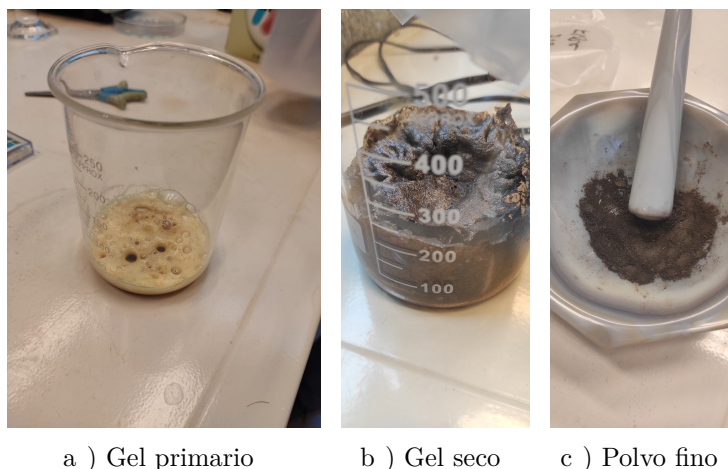


Figura 3.1: Proceso de síntesis Polvos.

3.1.1. Calcinado

Este proceso se llevó a cabo bajo distintas condiciones, para observar el comportamiento de la muestra y descubrir las temperaturas y tiempos idóneos para el calcinado. Se comenzó con un calcinado a una temperatura de 700 °C, por 10 horas, pero al momento de intentar el sintetizado, la muestra se derritió en la superficie de la placa, como puede verse en la figura A.1 del Anexo. Con esto y luego de realizar una revisión bibliográfica, se subió la temperatura a 900 °C, realizando varias calcinaciones de entre 10 y 12 horas, más algunas dejadas por 24 horas [8]. A estas temperaturas, el sintetizado regular (ver apartado siguiente) se desarrollaba sin problemas. Finalmente, se realizaron algunos calcinados con una temperatura de 1050 °C por 24 horas, para ver las posibles variaciones en la composición del material resultante. Esto se refuerza observando el análisis termogravimétrico realizado a las muestras.

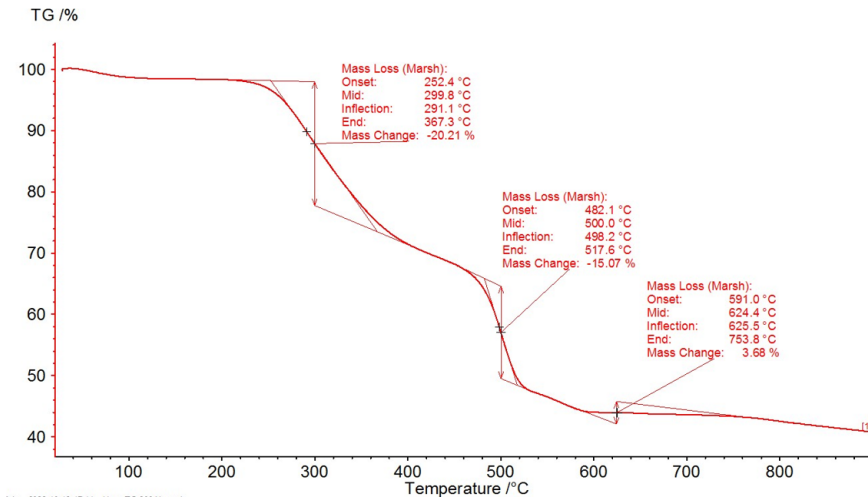


Figura 3.2: Análisis TGA para muestras con Ácido cítrico.

El análisis TGA para las muestras sintetizadas con EDTA se encuentra en los anexos, figura A.14.

3.1.2. Densificado

En general, en la literatura el sintetizado de la perovskita $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ se realiza con un primer calentamiento a 1200 °C por 5 horas antes de bajar la temperatura a 1050 °C y mantenerla por 48 horas [28]. Esto es debido a que a temperaturas por sobre 1300 °C el material comienza a desarrollar otras fases primarias, mientras que en otras literaturas esta temperatura máxima es 1100 °C [11] [29]. A pesar de esto, hay documentos que reportan síntesis a estas temperaturas e incluso mayores, como es el caso de la referencia número [30]. Estas contradicciones ocurren debido a los recientes y escasos que son aún los estudios de este material, por lo que las condiciones particulares de cada laboratorio impactan mucho en las muestras, sin tener un estándar generalizado, incluso si la mayoría de las investigaciones son con el mismo método de síntesis. Dicho esto, se realizaron otros sintetizados a temperaturas de 1200 °C por 10 horas y 1050 °C por 48, 1250 °C por 5 horas y 1060 °C por 48, con un sintetizado de prueba a 1050 por 50 horas [9] [11] [31]. En algunas muestras, este proceso de recocido se realizó más de una vez, para eliminar lo más posible las impurezas presentes

y aumentar la presencia de BNMO en la muestra [11] [28]. Los polvos se condensaron en forma de disco mediante una prensa a 1500 psi, esto para que las partículas del material no se adhirieran a la base cerámica en el horno. La imagen 3.3 (a) es un ejemplo de la forma de los discos generados a partir de la muestra. Una excepción a esto fueron las muestras que se sintetizaron más de una vez, las cuales, para asegurar una mayor homogeneidad de las muestras, se pulverizaban nuevamente (figura 3.3 (b)). No fue necesario volver a formar los discos, ya que el material era lo suficientemente estable a las temperaturas altas en ese punto y no sufrió cambios en su estado físico.

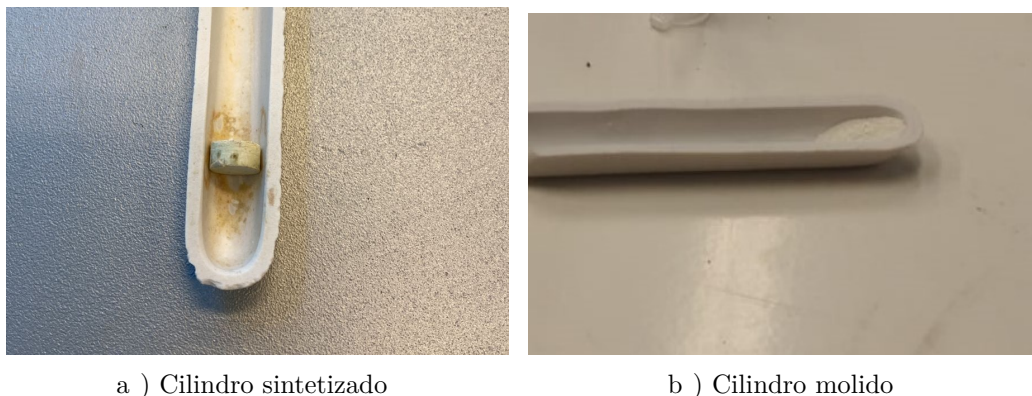


Figura 3.3: Síntesis y tratamientos térmicos.

Cabe destacar que sintetizar polvos sin el tratamiento previo de calcinado o con un calcinado muy bajo con relación a las temperaturas de sintetizado llevaban a un derretimiento y pérdida de la muestra en el recipiente.

Para el análisis de todas las muestras obtenidas, se hizo uso de la técnica de XRD y el programa Xpert Highscore Pluss. En este se hizo uso de algunas funciones de tratamiento de datos, como ‘Determine Background’ y ‘Strip K-Alpha2’ para fijar los datos en la horizontal y suavizarlos.

A continuación se puede observar un esquema del proceso de síntesis resumido.

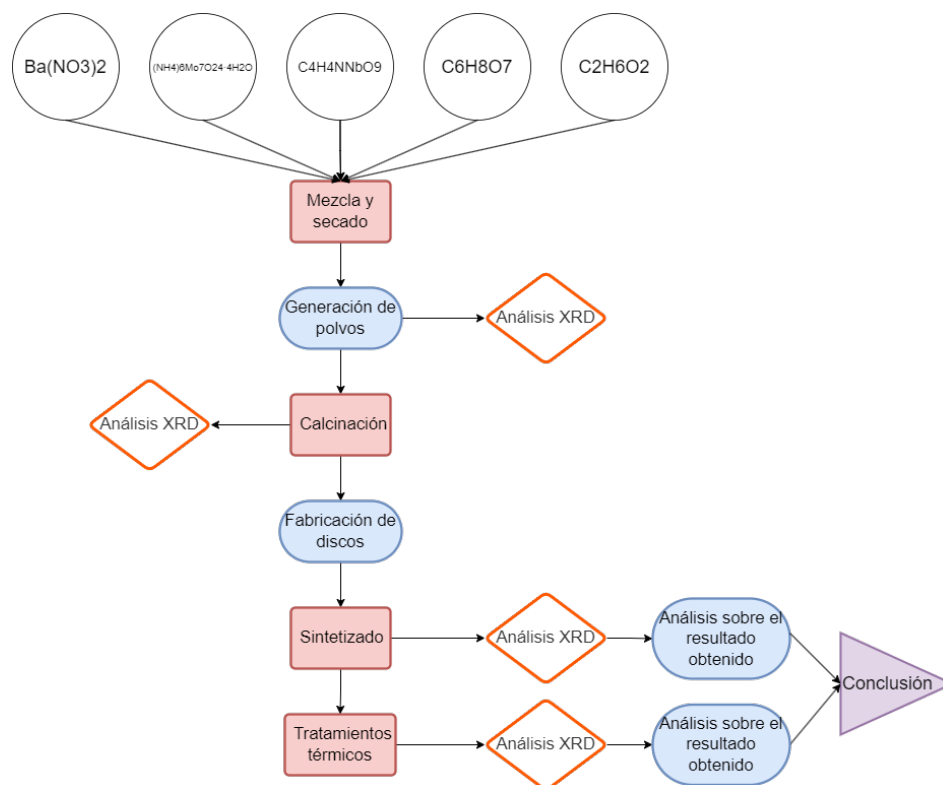


Figura 3.4: Proceso de creación y síntesis de muestras.

3.2. Síntesis y ensayo $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$

3.2.1. Síntesis

La lógica para la síntesis de los polvos será ligeramente distinta a la de BNMO, mezclando cada componente con el ácido cítrico y el etilenglicol para asegurar la correcta formación del compuesto. Por tanto, y siguiendo la misma lógica de mantener la neutralidad eléctrica de la solución, obtenemos las siguientes masas a utilizar:

Tabla 3.3: Masa de los compuestos para la síntesis.

Compuesto	Masa [g]
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	26.933
$C_6H_8O_7$	12.808
$C_2H_6O_2$	12.414
$Ba(NO_3)_2$	16.551
$C_6H_8O_7$	12.168
$C_2H_6O_2$	11.793
$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	1.443
$C_6H_8O_7$	0.640
$C_2H_6O_2$	0.621

notar que igual que el caso anterior, las masas se dividieron en 15 para restringir la cantidad de material formado.

Como se dijo antes, cada uno de los 3 compuestos se disuelven junto al Ácido Cítrico y el Etilenglicol, para luego mezclarse entre sí y sin quitar el agitador magnético se aumenta la temperatura a 90 °C por 24 horas. Posterior a esto se introduce el gel endurecido en el horno a 250 °C por 10 horas, para luego extraerlo y moler la muestra, para generar los polvos. Estos se vuelven a introducir al horno para realizar una calcinación a 900 °C por 5 horas.

Antes de terminar la síntesis se deben crear las barras para así poder realizar los ensayos posteriormente. Para esto, primero hay que mezclar los polvos con un aglutinante para asegurar su integridad estructural y no sea una estructura excesivamente frágil. En este caso se utiliza alcohol polivinílico (PVA), generando primero una solución con 2% en peso de PVA y agua destilada, para luego agregarla a los polvos, siendo un 5% del peso la cantidad de solución que agregar. Una vez listos los polvos y la solución, se introducen en el molde que puede verse en la figura 3.5 (a) y se aplica una fuerza de 18.900 [N] por 1 minuto, resultando en las barras que pueden verse en la figura 3.5 (b), cuidando que la compresión y descompresión sea de manera constante para evitar la posible aparición de grietas en la muestra.



a) Moldes

b) Barras

Figura 3.5: Molde y barras antes de síntesis.

Una vez las barras están formadas, se llevan al horno para terminar con el densificado, realizando un calentamiento gradual y por partes, para evitar que el aumento de volumen de las barras al calentarse agriete las muestras. Este proceso fue como puede apreciarse en la tabla 3.4.

Tabla 3.4: Temperaturas y tiempos de síntesis.

Temperatura _i [°C]	Temperatura _f [°C]	Tiempo [h]
25	600	29
600	1300	7
1300	1300	10
1300	25	13

3.2.2. Ensayos

Los ensayos consistirán en 2 ciclos bajo una presión de 15 y 30 [MPa] respectivamente. Para realizar estos, primero cortamos cada barra en 3 partes iguales, para minimizar el peligro de ruptura por flexión. Mediante un conjunto de lijas se emparejaron las caras y se dejaron todas las aristas del mismo largo para asegurar un esfuerzo uniforme sobre el cuerpo.

Para poder analizar el comportamiento de las muestras en el ensayo, se procede a aplicarse un patrón moteado a la superficie de las barras, utilizando Pyro-Paint 634-AL. Para asegurar la correcta fijación de la pintura, se deja reposar por 2 horas luego de aplicarse el patrón y luego es sometido a un curado a 200 °C por 2 horas, resultando en la figura 3.6.

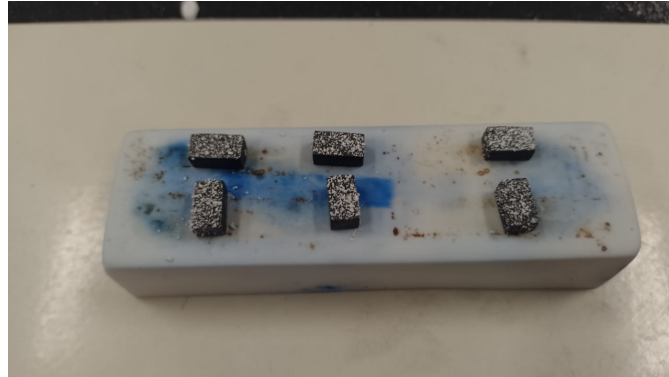


Figura 3.6: Barras con patrón moteado.

Una vez listas las muestras, se selecciona una y se le fija en la parte superior un cabezal en forma de semiesfera, siendo la parte circular la que estará en contacto con la prensa para asegurar la correcta aplicación de la fuerza. La muestra se introduce al equipo Zwick/Roell Z100 y se asegura que la cámara Phantom DIC esté bien posicionada y que la nitidez de la imagen sea suficientemente clara para distinguir el patrón moteado a través de la mica del horno puesto alrededor del equipo, utilizando el software ISTR4 4D para la visualización, toma de fotos y procesamiento de datos de la cámara.

Una vez asegurado que todo esté correcto, se inician los software TestXpert II e ISTR4 4D, encargados de controlar la prensa y de aplicar la carga cíclica a la muestra y la toma de fotos respectivamente. Los parámetros ingresados a estos software son los siguientes:

Tabla 3.5: Parámetros del ensayo.

Presión [MPa]	30
Aumento de carga [N/s]	2
Frecuencia de muestreo [fotos/s]	5
Número de ciclos	2
Aumento de presión por ciclo [MPa]	15

Asegurando que todo esté bien configurado, se pasa a aumentar la temperatura del horno hasta un valor cercano a los 100 °C, esperando 10 minutos para asegurar la estabilización

de la temperatura y asegurar que la expansión térmica de la muestra ha parado, para luego iniciar el programa y comenzar el ensayo y la toma de fotos. Una vez terminado y guardadas estas, se realiza el mismo proceso, aumentando de 100 en 100 grados la temperatura hasta los 900 °C.

Una vez obtenidas 9 tandas de datos aproximadamente más un ensayo a temperatura ambiente, se pasa al procesamiento de estos para su posterior análisis.

Posterior a esto y con los datos de difracción de las muestras disponibles, estas son pulidas nuevamente con ayuda de lijas de grano 4000 y pasta de alúmina, para eliminar toda marca de lija que pueda verse en el microscopio. Una vez terminado esto, se someten a un tratamiento térmico, subiendo la temperatura a 1250 °C por 30 minutos a una tasa de 200 °C por hora, para luego disminuir la temperatura a 30 °C por hora, para observar los cambios en el material al controlar la velocidad de enfriamiento. A su vez, esto permite visualizar de forma clara la microestructura y los bordes de grano del material. Una vez obtenidas estas imágenes del microscopio, las muestras vuelven a ser enviadas a difracción de rayos x para ver los efectos de la velocidad de enfriamiento.

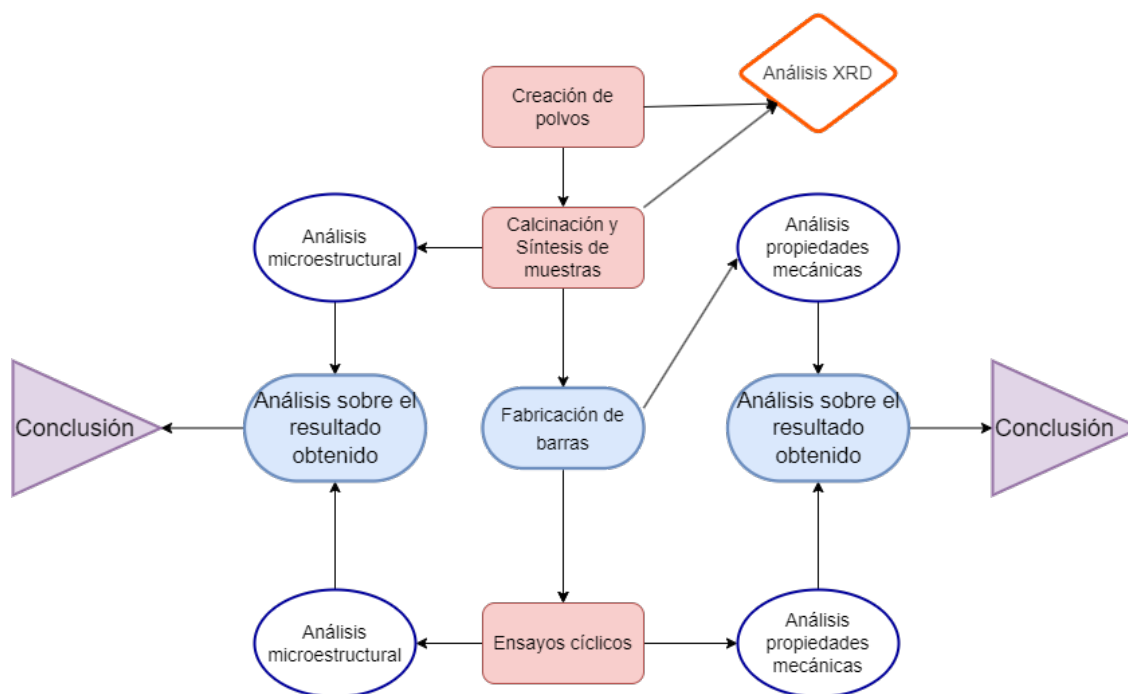


Figura 3.7: Esquema de trabajo para análisis estructural y propiedades mecánico de BLFO.

3.3. Análisis de datos

3.3.1. BNMO

Luego de recibir los resultados de los análisis de XRD, se utilizó el programa X'Pert HighScore Plus, junto a la base de datos PDF-2 de la ICDD.

El primer paso fue procesar y limpiar los datos, quitando un poco del ruido y suavizando las curvas, para luego obtener los picos para cada ángulo 2θ . Con esto hecho, se buscaba semejanza en estos picos en toda la base de datos. Las muestras con mayor “puntaje” de semejanza con BNMO puro eran registradas para encontrar las condiciones ideales de síntesis del material, descartando los métodos usados con las de menor coincidencias.

3.3.2. BLFO

Posterior a la obtención de las imágenes luego de los ensayos, se vuelve a iniciar el programa ISTR4D para trabajar con las imágenes. Lo primero que se debe hacer es generar una máscara, dentro de la cual se detectaran los cambios en la posición del patrón moteado, con base en un centro de coordenadas establecido. Una vez terminado el análisis, estos datos son exportados a un formato compatible con MATLAB. Una vez los datos están listos, mediante un código de MATLAB es extraída la información más relevante de estos para el análisis posterior de los desplazamientos.

Una vez obtenido los archivos con las matrices asociadas a las posiciones del patrón moteado y las subdivisiones del mallado, estos se utilizan para realizar los diagramas de desplazamiento durante todo el ensayo y los diagramas de estrés vs. deformación que sufrió la muestra. Además de esto, aquí se puede detectar cualquier anomalía que haya podido ocurrir en el proceso de mallado y procesamiento de datos. A partir de estos datos y la información obtenida del % de deformación y el esfuerzo, se puede obtener el módulo de Young aparente del material en cada instante capturado. Para una mejor visualización de los datos y eliminar las fuentes de ruido más extremas, se realiza un histograma de estos valores. Los valores de E promedio se obtuvieron utilizando la función fit de MATLAB con un intervalo de confianza del 95 %.

Debido a la alta densidad de datos y gráficos, se generan gráficos de barras comparativos de los resultados sintetizados, junto a un gráfico que compara los resultados globales para ambas muestras junto a sus errores.

Al finalizar todos los ensayos, las muestras se envían a un análisis XRD junto a una muestra que no haya sido sometida a estos, para poder comparar y observar los posibles cambios que hayan ocurrido en su composición, de manera similar a lo realizado con BNMO. Esta acción se realiza cada vez que se somete el material a un tratamiento térmico o se le ejerce una fuerza, para determinar los posibles cambios en las muestras.

Capítulo 4

Resultados

4.1. BNMO

Lo primero realizado fue la síntesis del material BNMO. Los polvos obtenidos del gel, polvos calcinados y discos sintetizados, se pasaron por XRD, obteniendo un total de 29 muestras, a las cuales se les asignó un código para diferenciarlas con mayor claridad. Para facilitar la lectura de los resultados, se utilizará el mismo color para señalar las muestras obtenidas a partir de un polvo primario. A continuación se presentan los resultados obtenidos:

Tabla 4.1: Nombres y condiciones de síntesis polvos.

N.º	Nombre	Clasificación	Estado anterior	Temperatura horno [°C]	Tiempo horno [h]
1	1 CA 1	Polvo primario	-	200	10
2	2 CA 1	Polvo calcinado	1 CA 1	700	10
3	3 CA 1	Disco	2 CA 1	1200-1050	5-48
4	4 CA 2	Polvo primario	-	200	10
5	5 CA 2	Polvo calcinado	4 CA 2	900	10
6	6 CA 2	Disco	5 CA 2	1200-1050	5-48
7	7 CA 3	Polvo primario	-	200	10
8	8 CA 3	Polvo calcinado	7 CA 3	900	12
9	9 CA 3	Polvo calcinado	7 CA 3	900	24
10	10 CA 3	Disco	9 CA 3	1200-1050	5-48
11	11 CA 3	Disco	8 CA 3	1200-1050	5-48
12	12 CA	Polvo calcinado	4 CA 2	900	12
13	13.5 EDTA	Polvo primario	-	200	10
14	13 EDTA	Polvo calcinado	13.5 EDTA	900	12
15	14 EDTA	Disco	13 EDTA	1200-1050	10-48
16	15 CA	Disco	12 CA	1200-1050	10-48
17	16 CA 2	Polvo calcinado	4 CA 2	900	24
18	17 CA 3	Polvo calcinado	7 CA 3	900	24
19	18 CA 2 (N6)	Disco re sintetizado	6 CA 2	1050	50

Tabla 4.2: Nombres y condiciones de síntesis polvos.

N.º	Nombre	Clasificación	Estado anterior	Temperatura horno [°C]	Tiempo horno [h]
20	19 CA 3 (N10)	Disco re sintetizado	10 CA 3	1050	50
21	20 CA 3	Disco	17 CA 3	1050	50
22	21 CA 3	Disco	17 CA 3	1250-1060	5-48
23	22 CA 2	Disco	16 CA 2	1250-1060	5-48
24	23 CA 2	Disco	16 CA 2	1200-1060	10-48
25	18 CA (4)	Disco re sintetizado	18 CA 2	1050	24 (x4)
26	19 CA (4)	Disco re sintetizado	19 CA 3	1050	24 (x4)
27	24 EDTA	Polvo calcinado	13.5 EDTA	1050	24
28	20 CA (3)	Disco re sintetizado	20 CA 3	1050	24 (x3)
29	25 CA (4)	Disco	16 CA 2	1050	24 (x4)
30	26 EDTA (4)	Disco	24 EDTA	1050	24 (x4)

La figura 4.1 y 4.2 visualiza la comparación entre los resultados obtenidos por difracción en la muestra N.º 26 con BNMO y las 2 sub-fases principales obtenidas, y la comparación entre las muestras sintetizadas para llegar a esta.

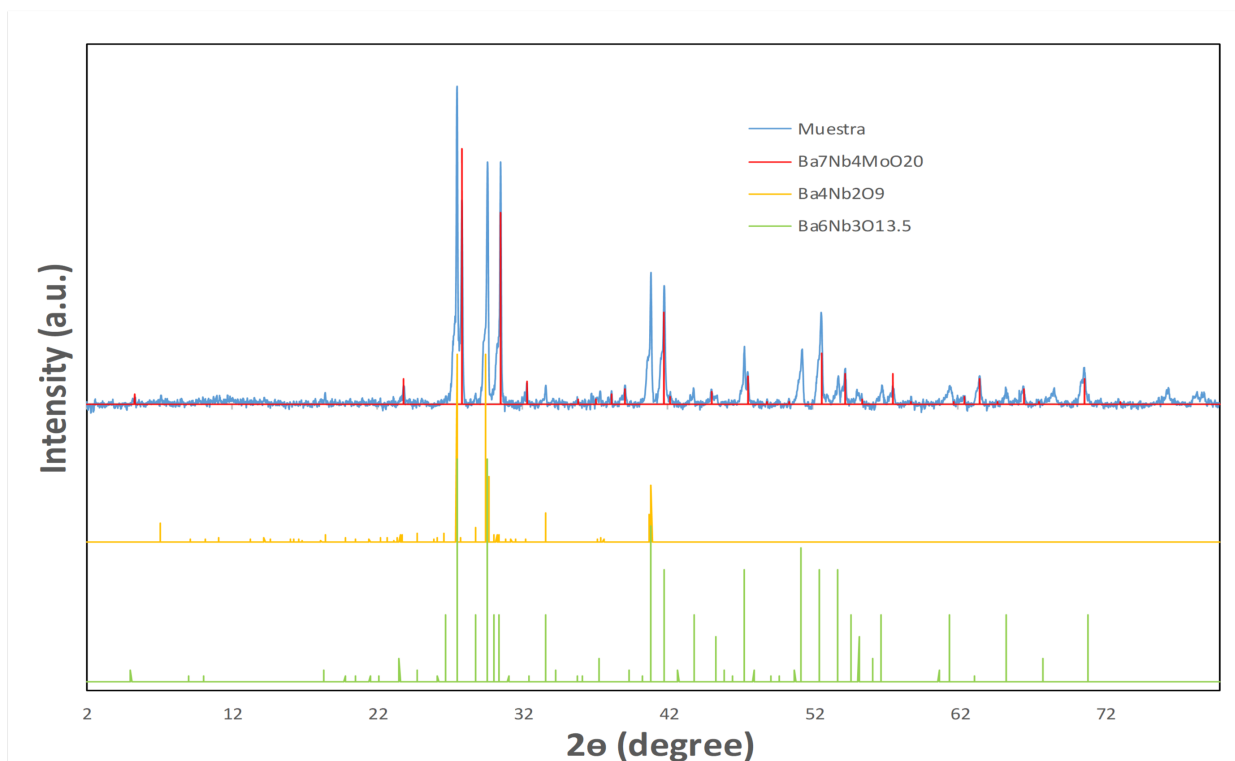


Figura 4.1: Comparación muestra N.º 26 con BNMO, $Ba_6Nb_3O_{13.5}$ y $Ba_4Nb_2O_9$.

Comparación efecto síntesis sucesivas

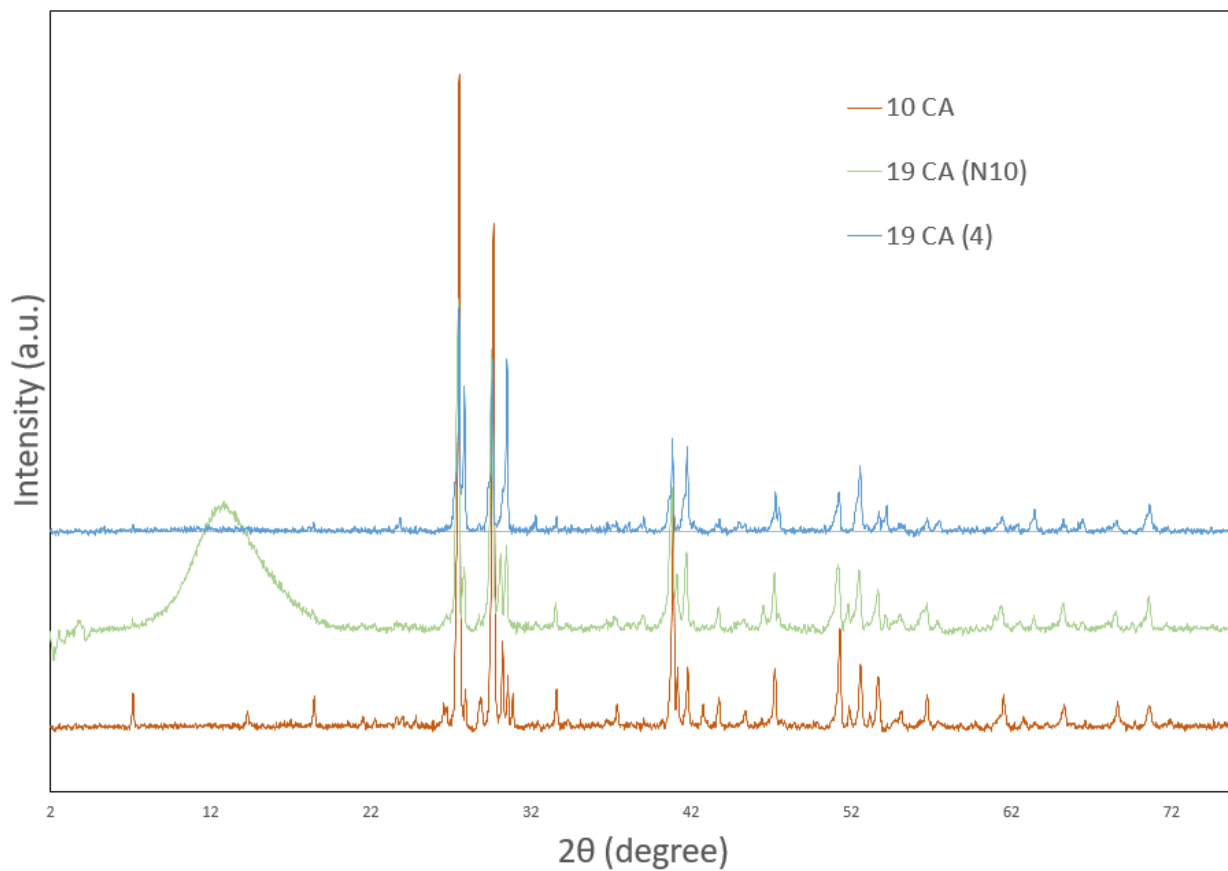


Figura 4.2: Comparación muestra 26 con muestras 19 y 10.

A continuación se presenta la comparación entre muestras sintetizadas bajo las mismas condiciones, pero una con ácido cítrico y otra con EDTA, para ver los posibles cambios que traería utilizar una sustancia o la otra.

Comparación síntesis con EDTA y CA

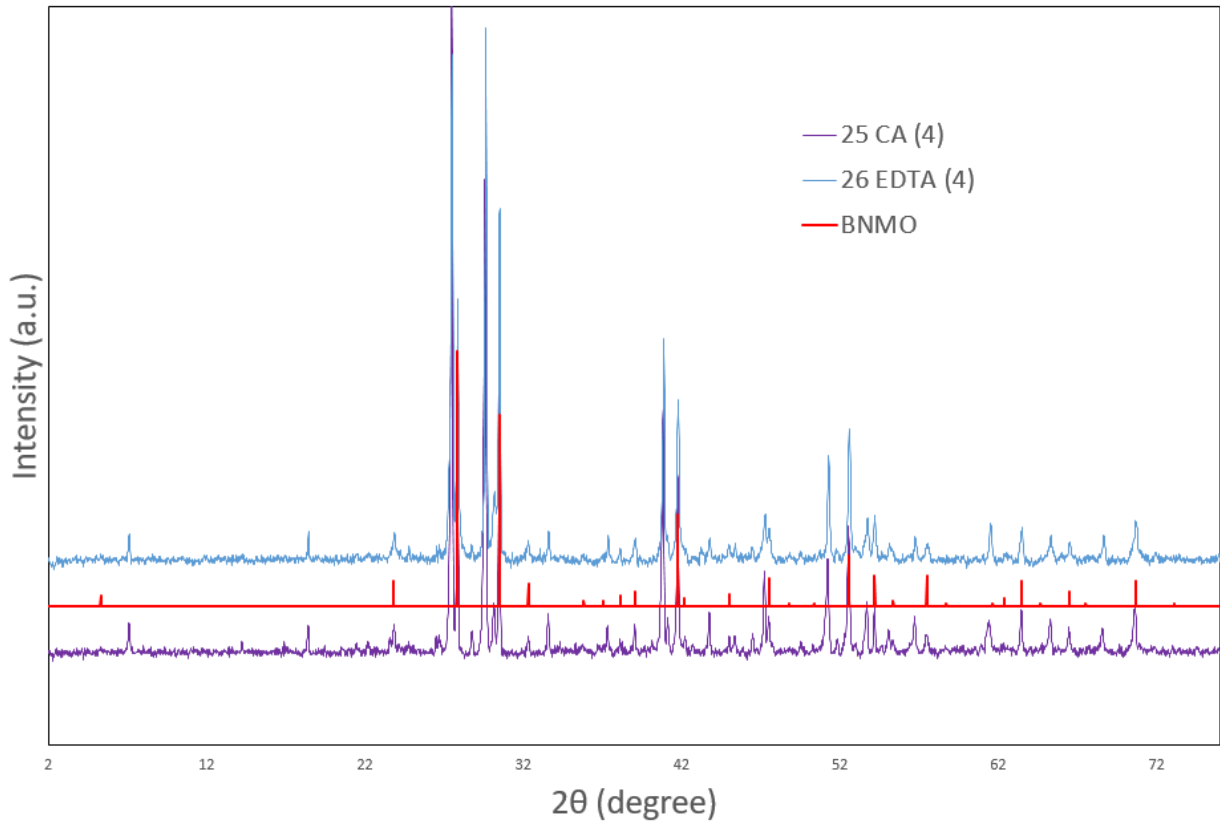


Figura 4.3: Comparación muestra 29 y 30.

4.2. BLFO

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las 3 muestras sometidas a ensayos y el posterior análisis cristalográfico de estas. La siguiente tabla muestra las temperaturas a las que se realizaron para la muestra 1 (BLFO1), 2 (BLFO4) y 3 (BLFO6):

Tabla 4.3: Ensayos muestra 1, 2 y 3.

Ensayo	Temperatura muestra 1 [°C]	Temperatura muestra 2 [°C]	Temperatura muestra 3 [°C]
1	23	25	21
2	110	115	98
3	205	207	208
4	305	305	308
5	405	400	500
6	510	507	415
7	610	602	595
8	705	700	700
9	805	800	800
10	-	900	900

Estas temperaturas tienen una variación de ± 3 °C, con la excepción del ensayo 7 de la muestra 1, en donde la temperatura sufrió variaciones imprevistas, primero subiendo mucho su valor y luego disminuyendo. En la muestra 1, el ensayo a 900 °C no se realizó por las limitantes del horno utilizado en ese experimento. También, por estos mismos motivos se realizó el ensayo a 500 °C antes del de 400 °C para la muestra 3. Por motivos prácticos, se presentarán los gráficos obtenidos en los primeros 2 ensayos y en los últimos 2, dejando los demás en la zona de anexo (imágenes desde B.1 hasta B.18), de donde serán referenciados según corresponda.

La siguiente figura muestra el desplazamiento a temperatura ambiente y a 100 °C, luego de realizar el ensayo de compresión para las 3 muestras.

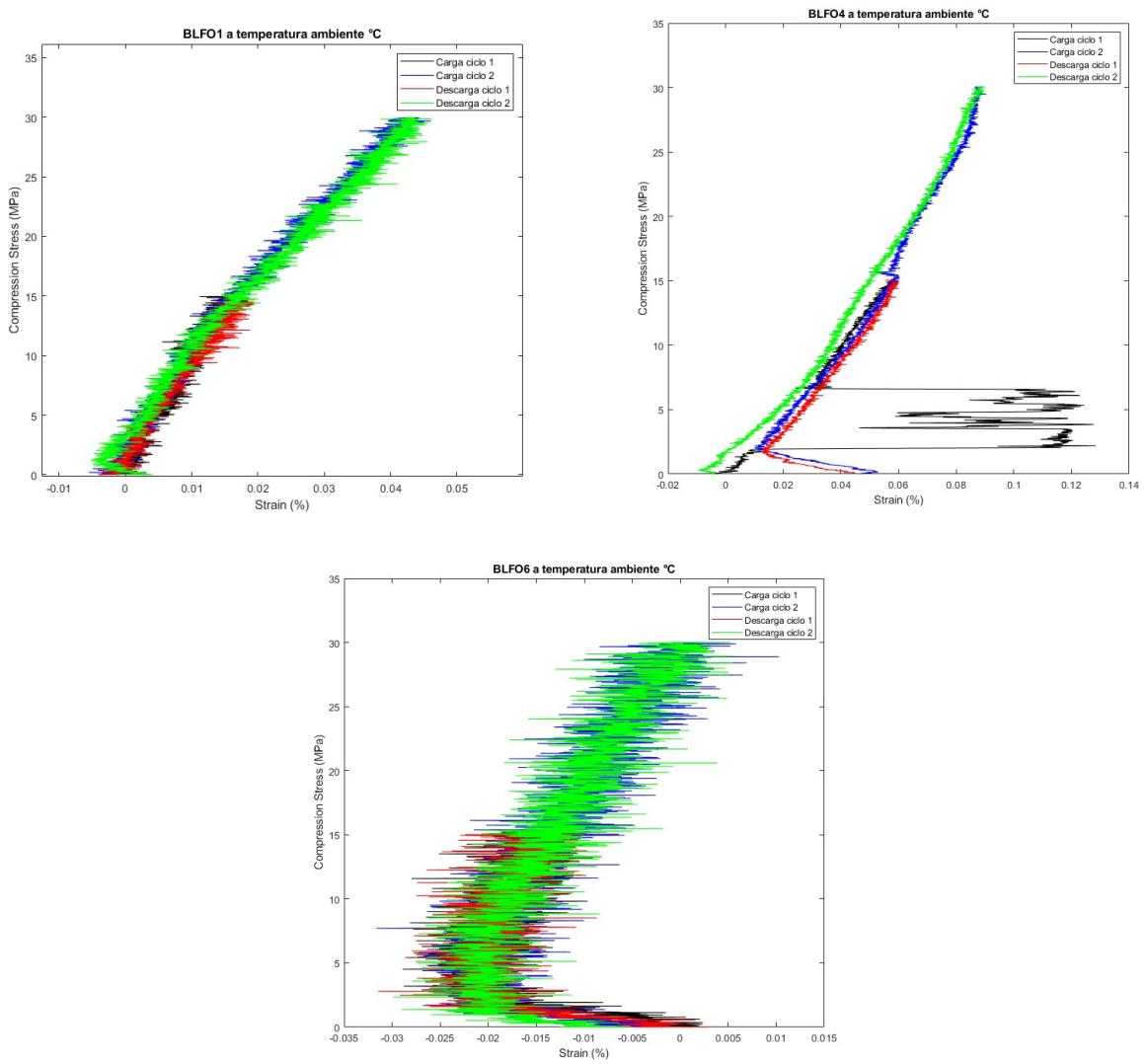


Figura 4.4: Diagrama estrés vs. desplazamiento axial para muestras 1, 2 y 3 a temperatura ambiente.

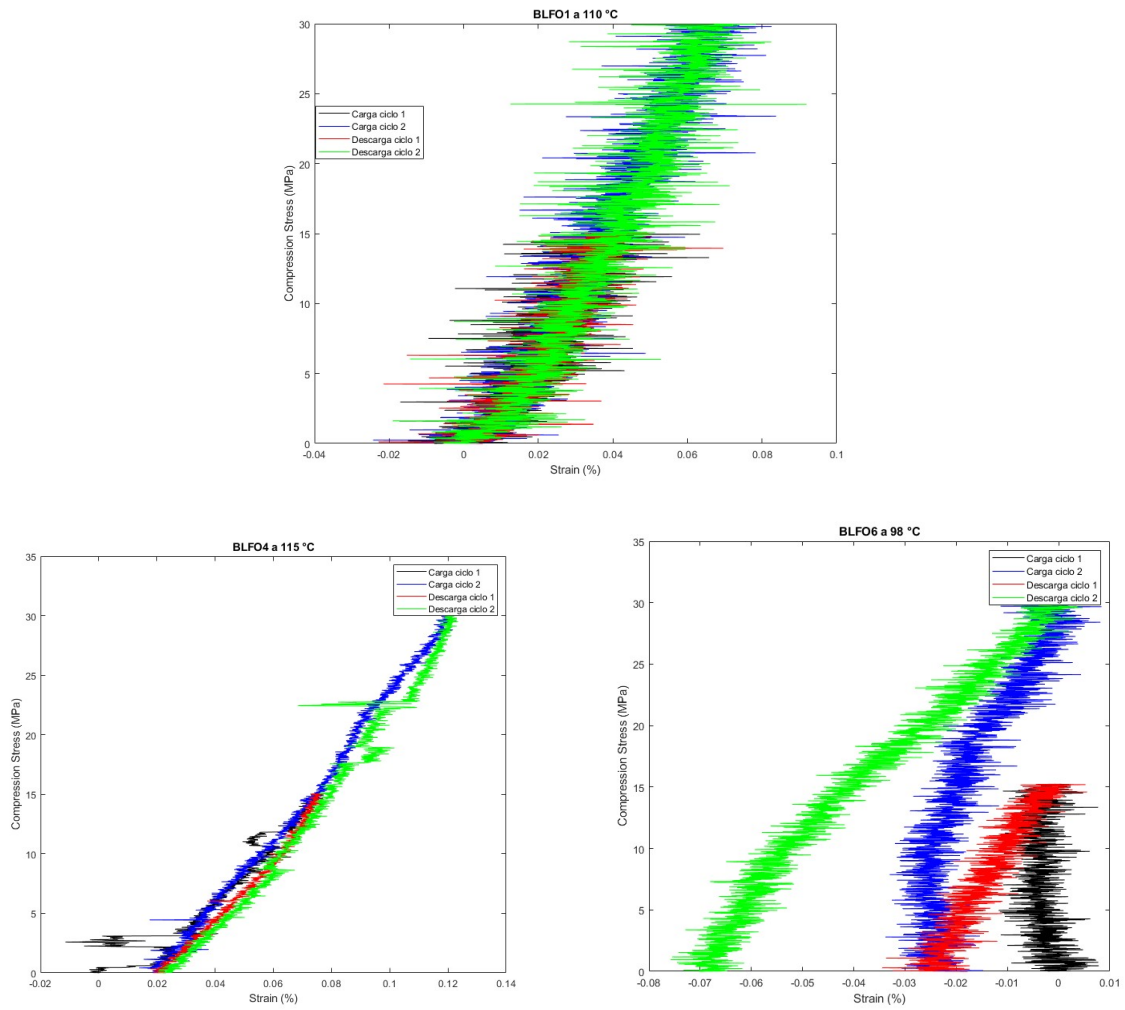


Figura 4.5: Diagrama estrés vs. desplazamiento axial para muestras 1, 2 y 3 a temperatura de 100 °C.

A continuación, se presentarán los resultados de desplazamiento axial para las muestras a 805 °C, seguido de los resultados obtenidos para la muestra 2 y 3 a 900 °C.

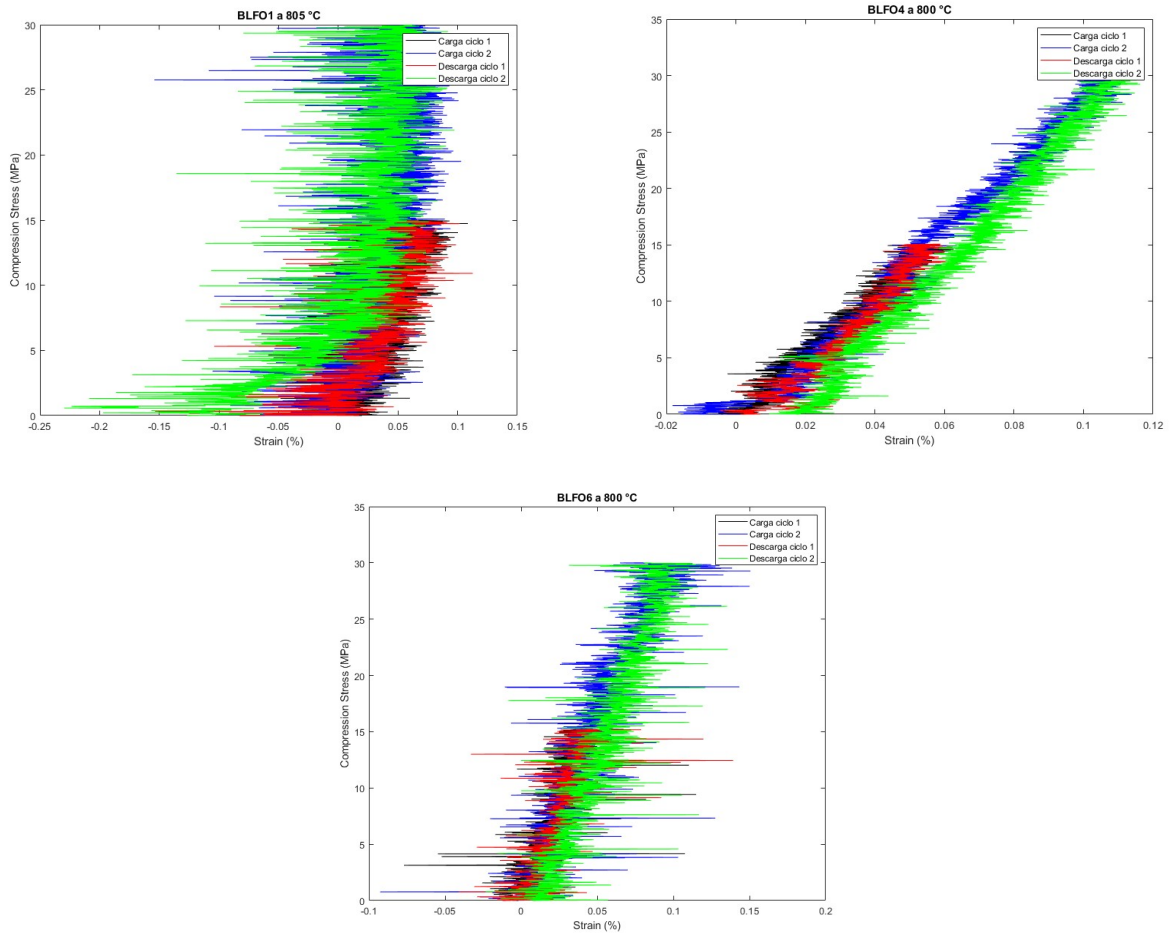


Figura 4.6: Diagrama estrés vs. desplazamiento axial para muestras 1, 2 y 3 a temperatura de 800°C.

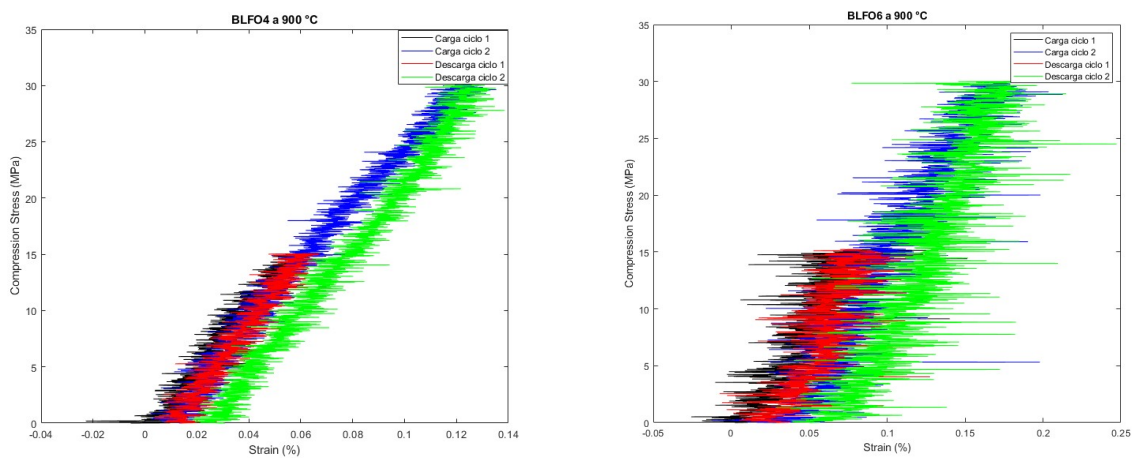


Figura 4.7: Diagrama estrés vs. desplazamiento axial para muestras 2 y 3 a temperatura de 900 °C.

Las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 muestran la comparación de los desplazamientos axiales para

las temperaturas de ensayo, con un espaciamiento igual en las muestras para una mejor comparación.

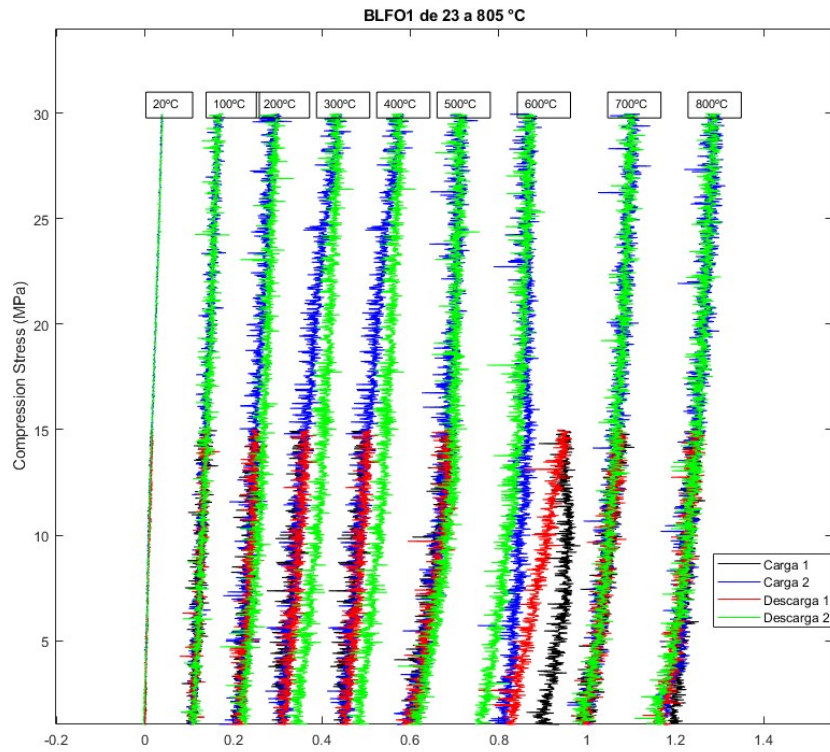


Figura 4.8: Recopilación de diagramas estrés vs. desplazamiento axial para muestra 1 desde temperatura ambiente hasta 805 °C.

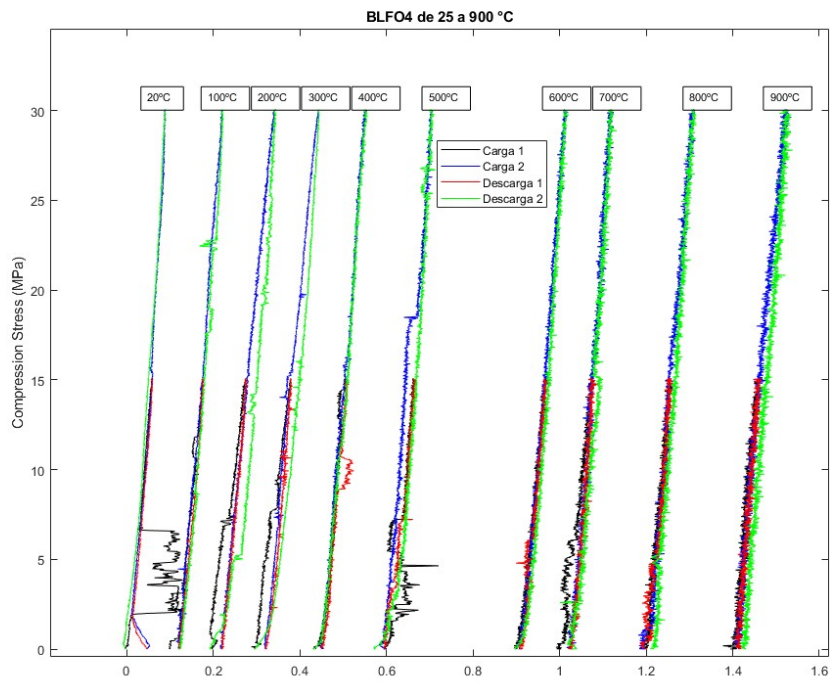


Figura 4.9: Recopilación de diagramas estrés vs. desplazamiento axial para muestra 2 desde temperatura ambiente hasta 900°C.

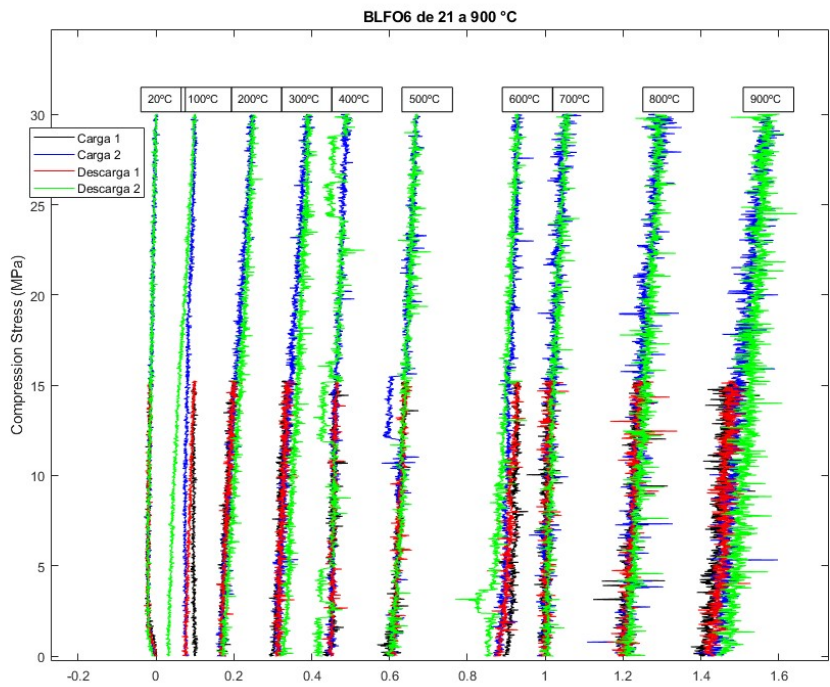


Figura 4.10: Recopilación de diagramas estrés vs. desplazamiento axial para muestra 3 desde temperatura ambiente hasta 900°C.

A continuación se presentarán los resultados correspondientes al módulo del Young para cada ciclo en carga y descarga, junto a sus histogramas correspondientes, para mitigar el ruido de las muestras. Para una mayor facilidad a la hora de comparar los datos, los gráficos para las 3 muestras se desplegarán en la misma figura. Por los mismos motivos dichos en la parte anterior, los gráficos presentados serán de los primeros y últimos ensayos, dejando el resto en el área de Anexo, desde las imágenes B.19 hasta B.46.

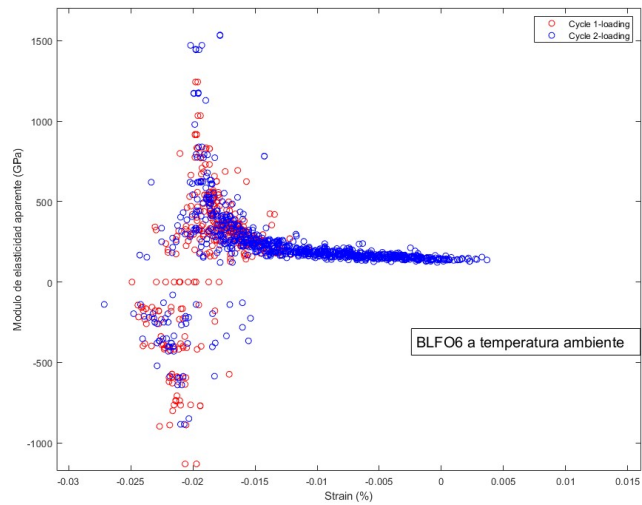
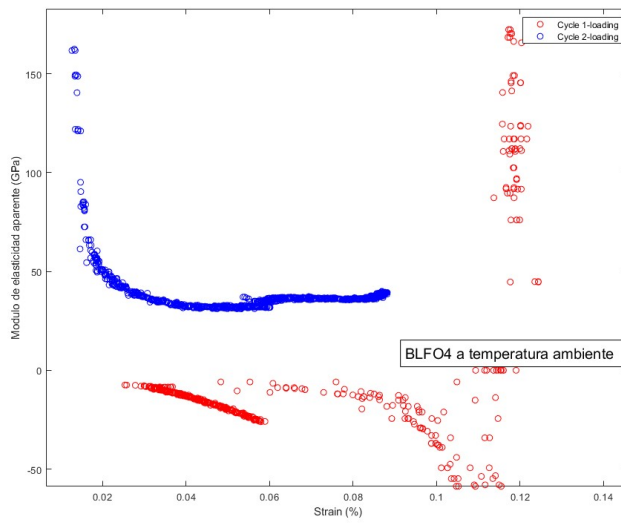
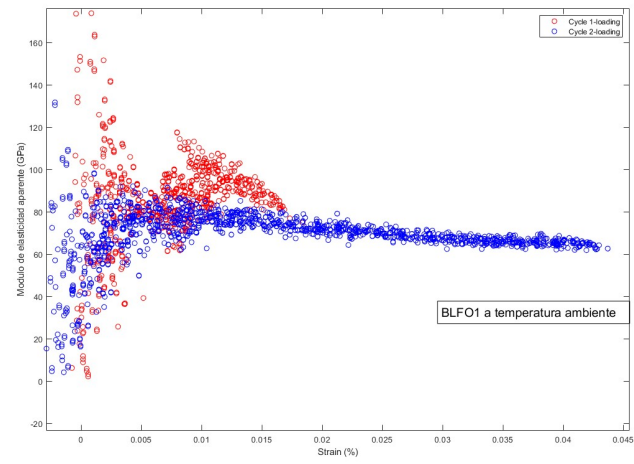


Figura 4.11: Módulo de Young aparente en carga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura ambiente.

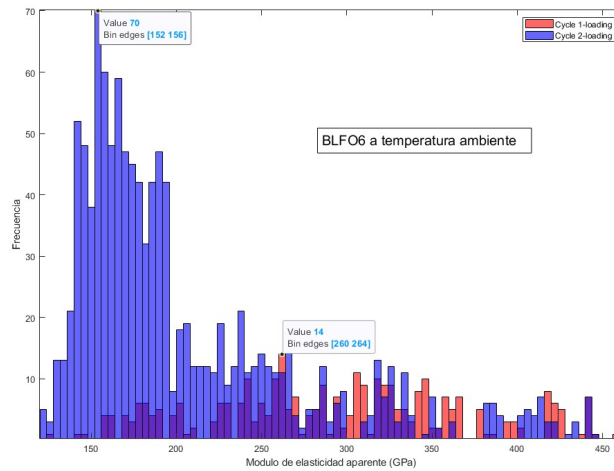
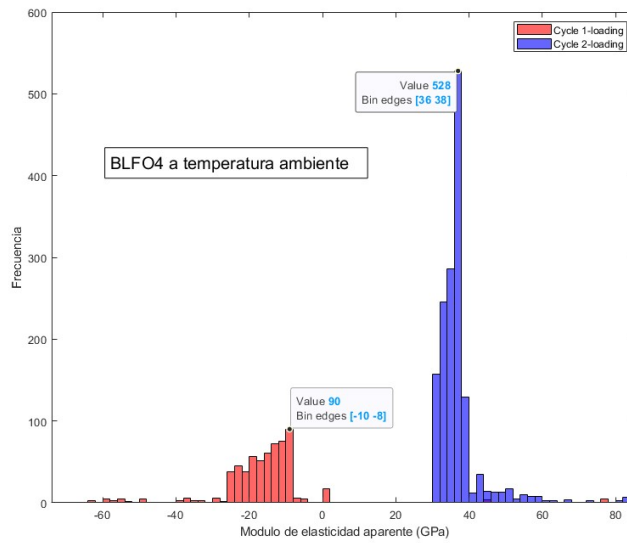
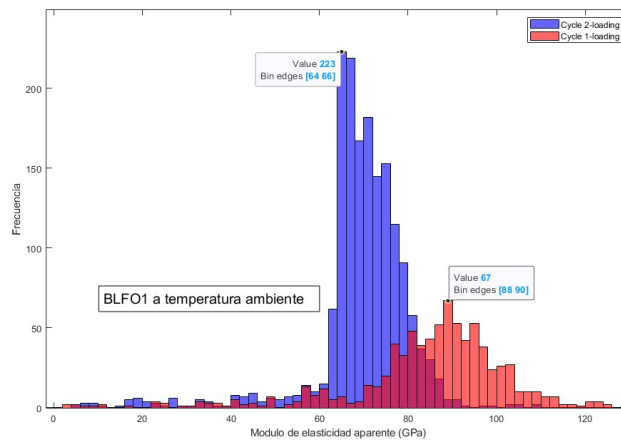


Figura 4.12: Histograma de la distribución de puntos del módulo de Young aparente en carga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura ambiente.

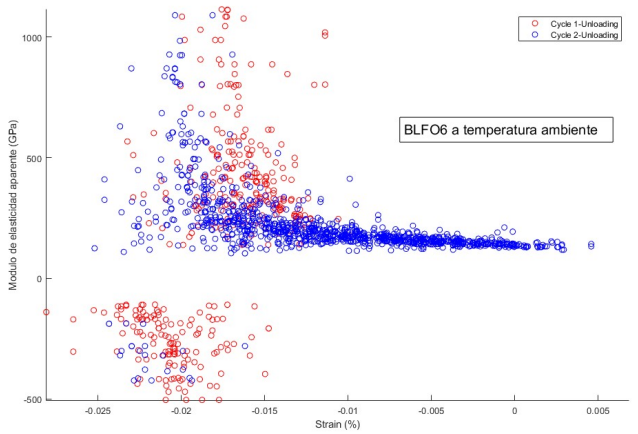
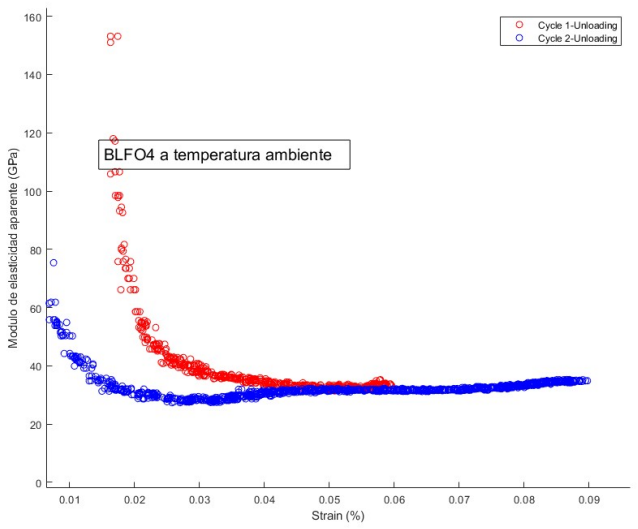
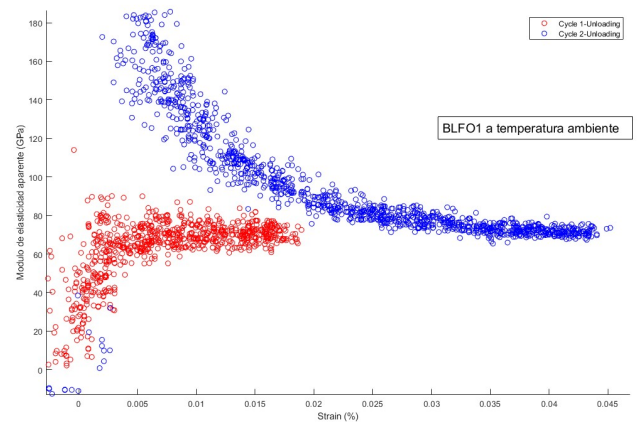


Figura 4.13: Módulo de Young aparente en descarga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura ambiente.

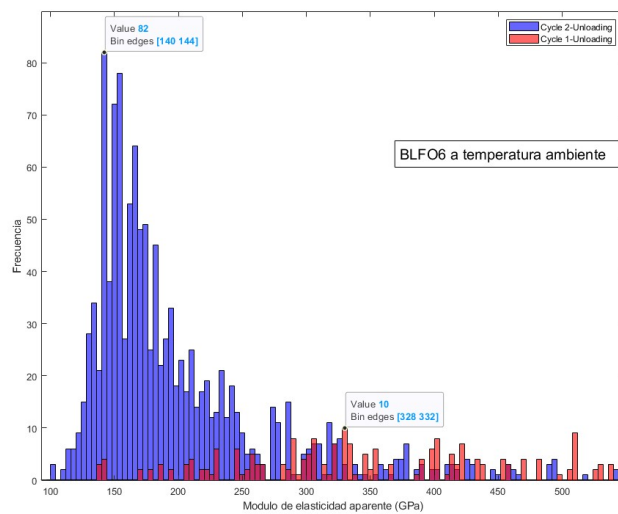
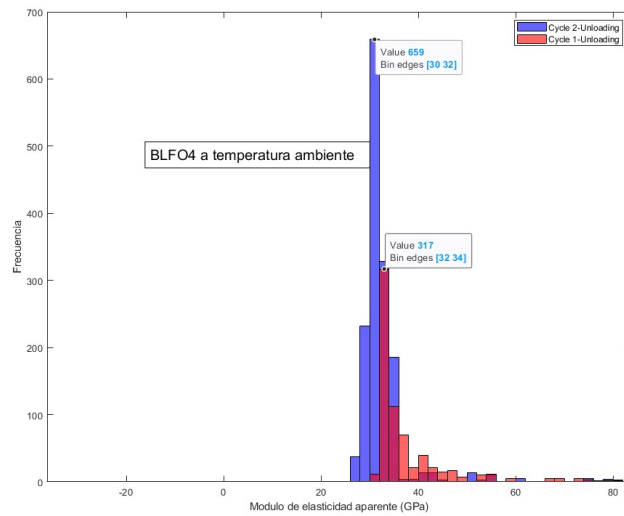
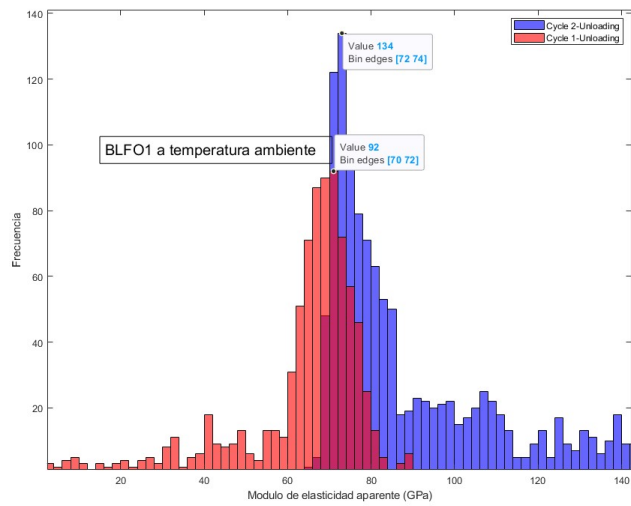


Figura 4.14: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de Young aparente en descarga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura ambiente.

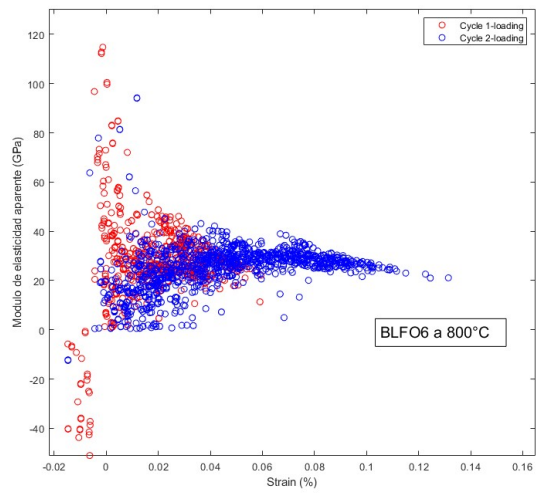
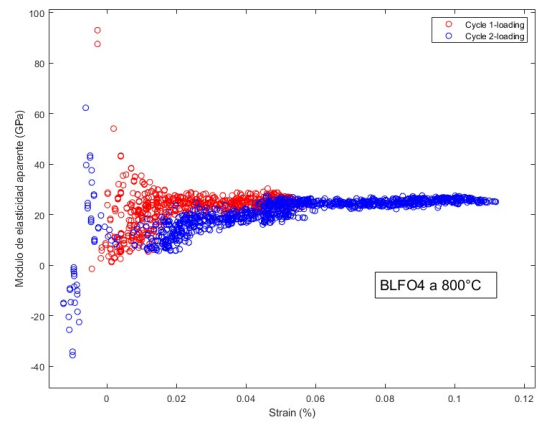
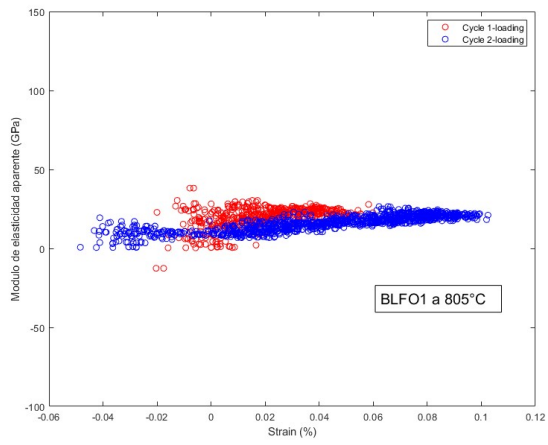


Figura 4.15: Módulo de Young aparente en carga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura de 800 °C.

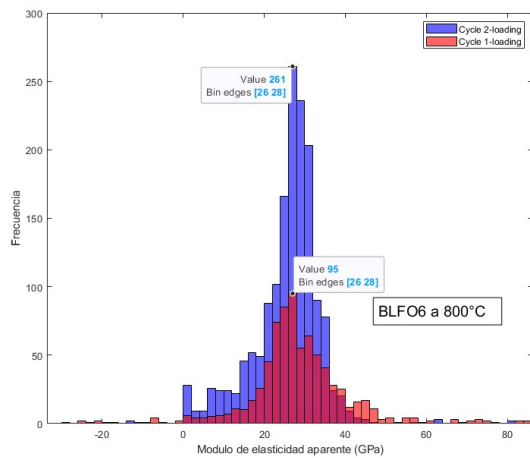
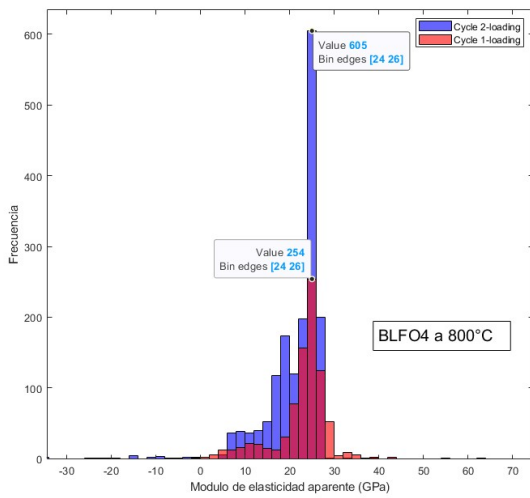
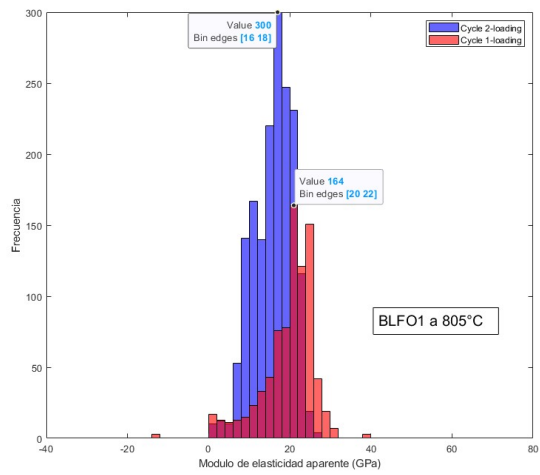


Figura 4.16: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de Young aparente en carga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura de 800 °C.

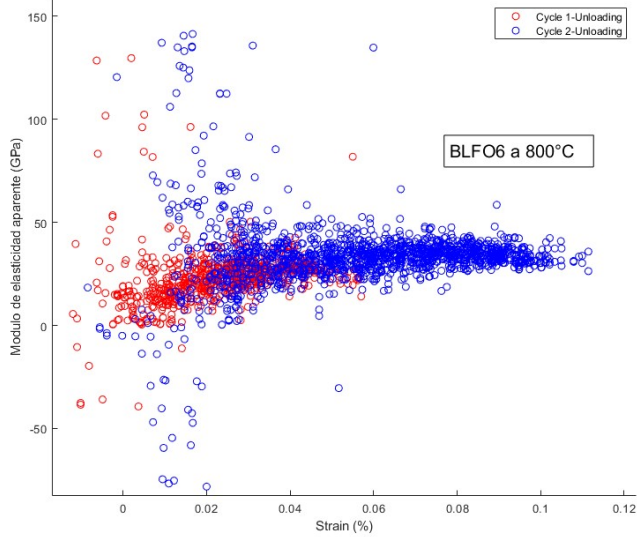
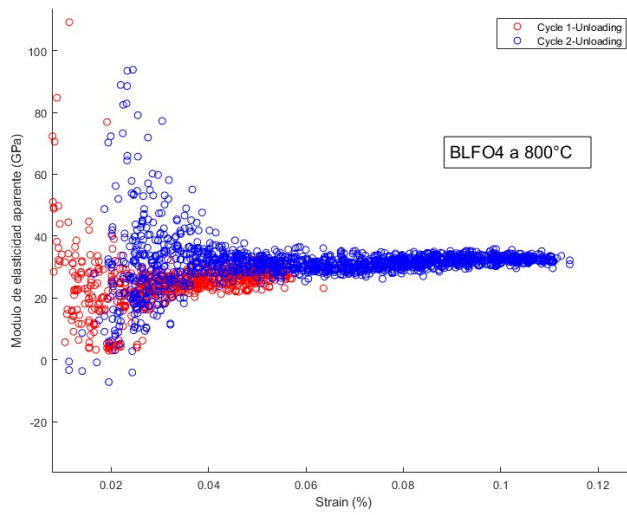
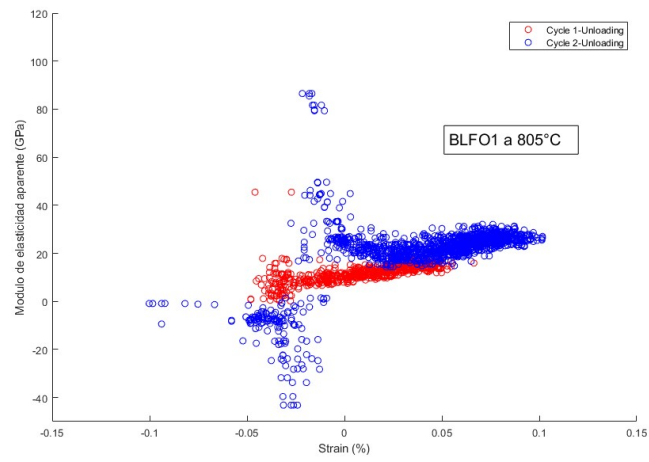


Figura 4.17: Módulo de Young aparente en descarga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura de 800 °C.

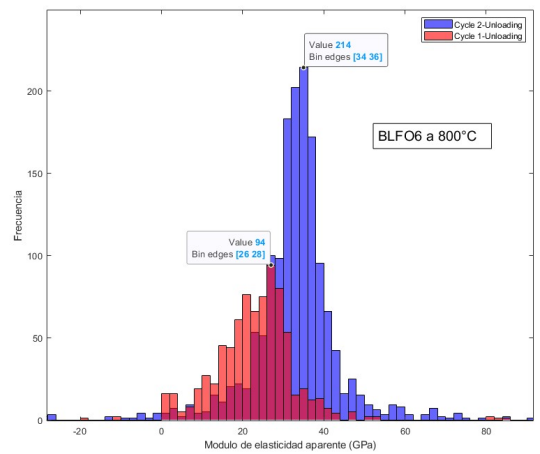
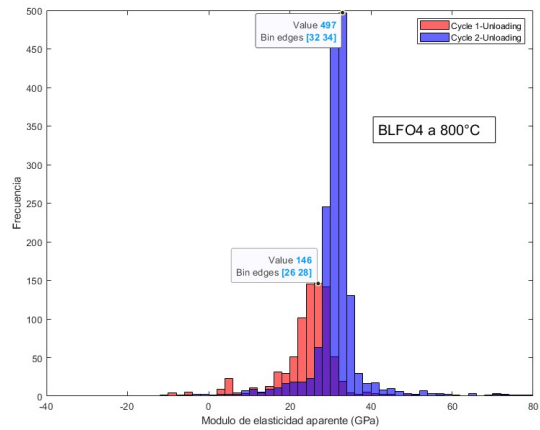
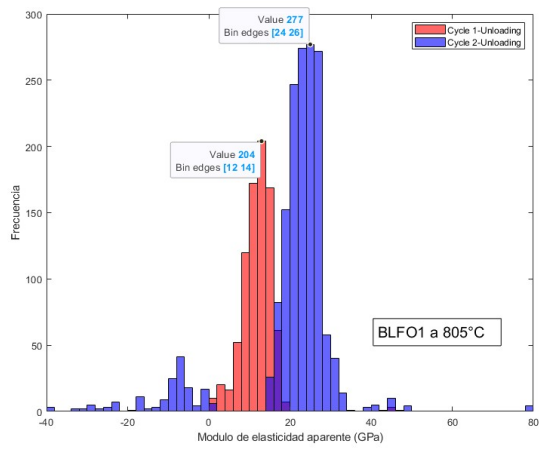


Figura 4.18: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de Young aparente en descarga para muestra 1, 2 y 3 a temperatura de 800 °C.

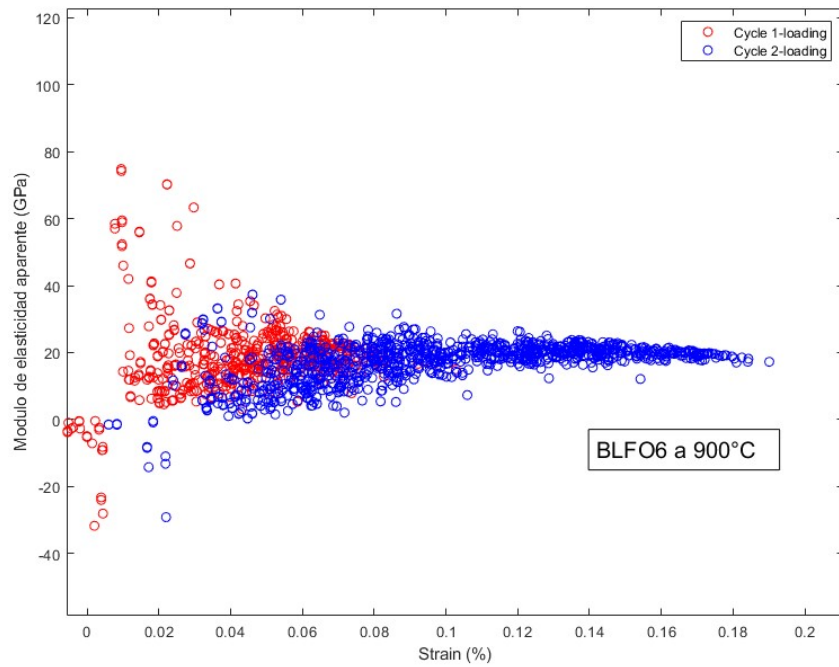
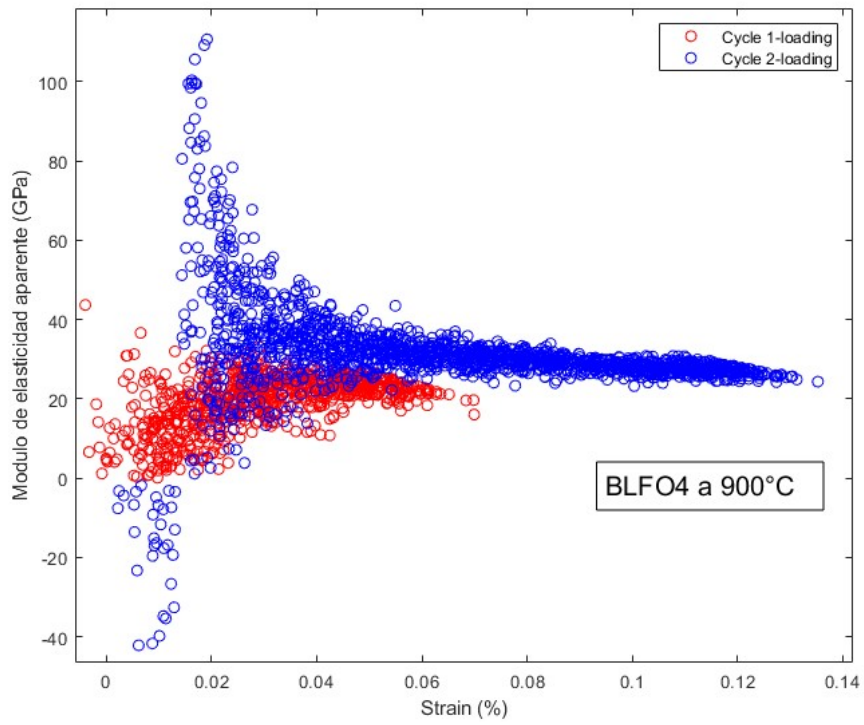


Figura 4.19: Módulo de Young aparente en carga para muestras 2 y 3 a temperatura de 900 °C.

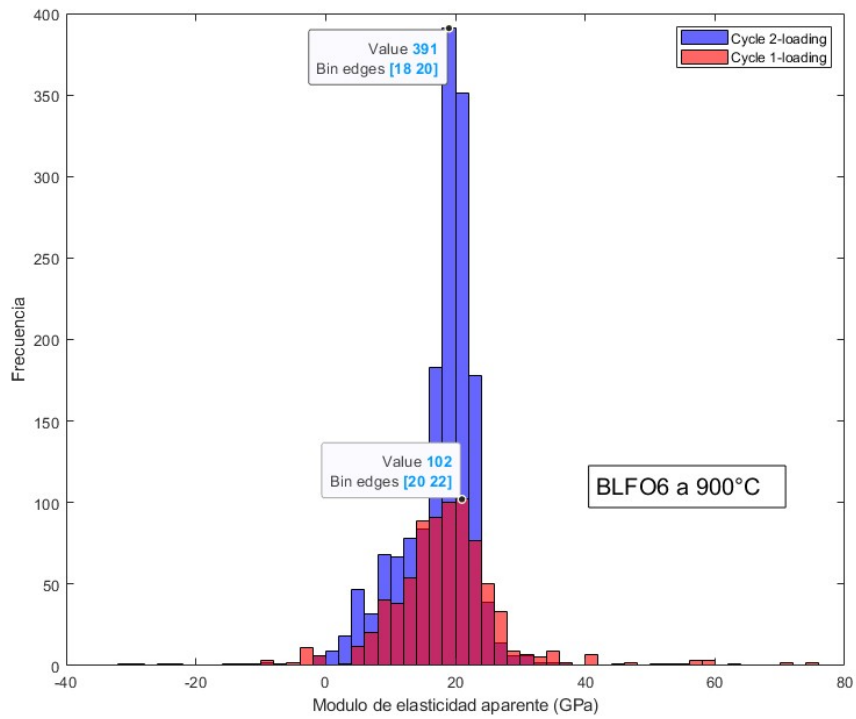
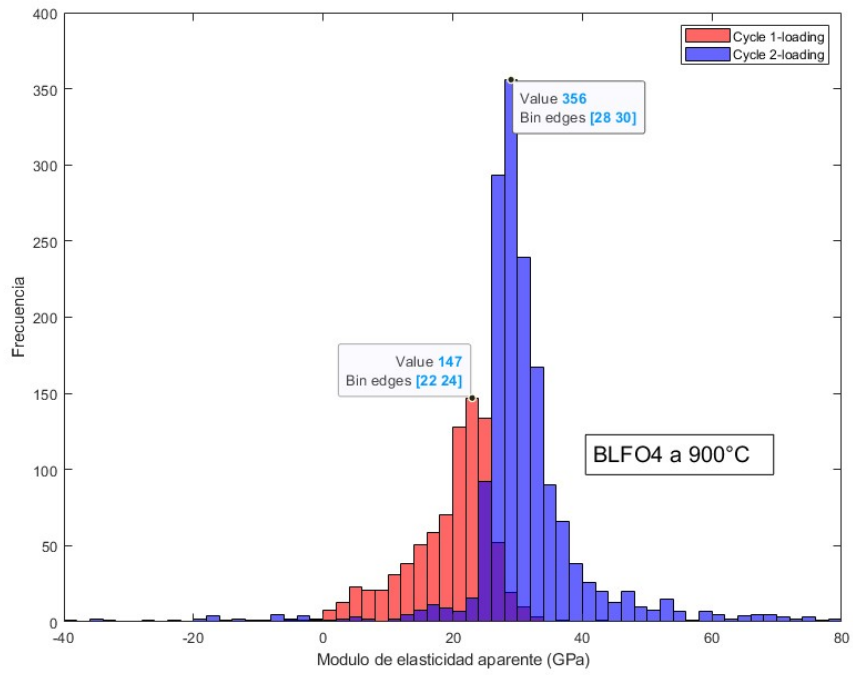


Figura 4.20: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de Young aparente en carga para muestras 2 y 3 a temperatura de 900 °C.

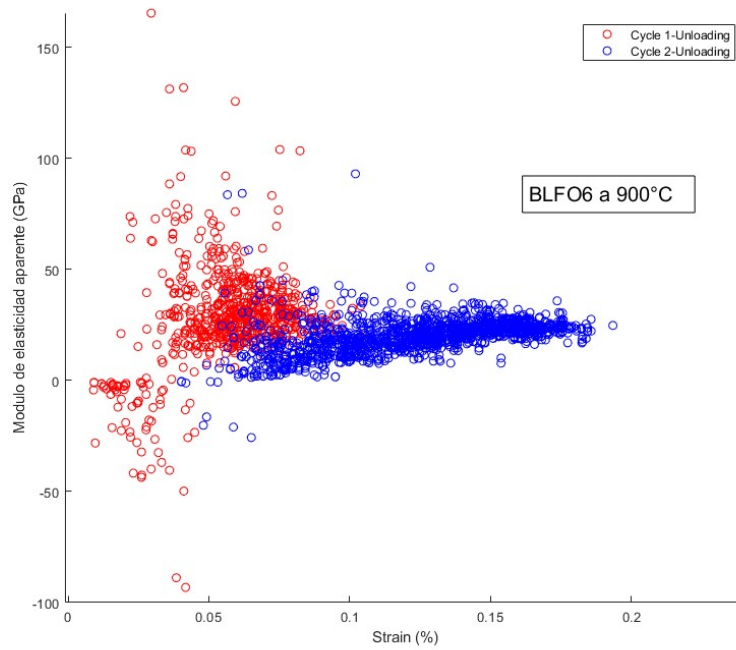
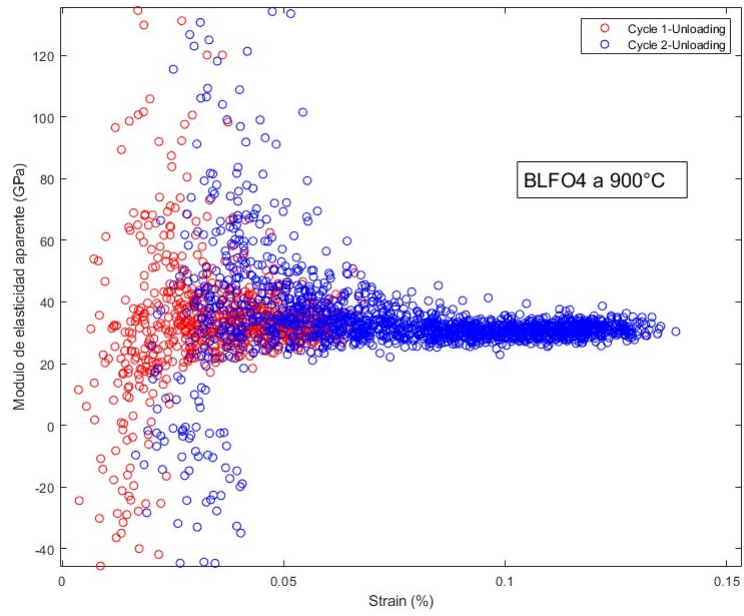


Figura 4.21: Módulo de Young aparente en descarga para muestras 2 y 3 a temperatura de 900 °C.

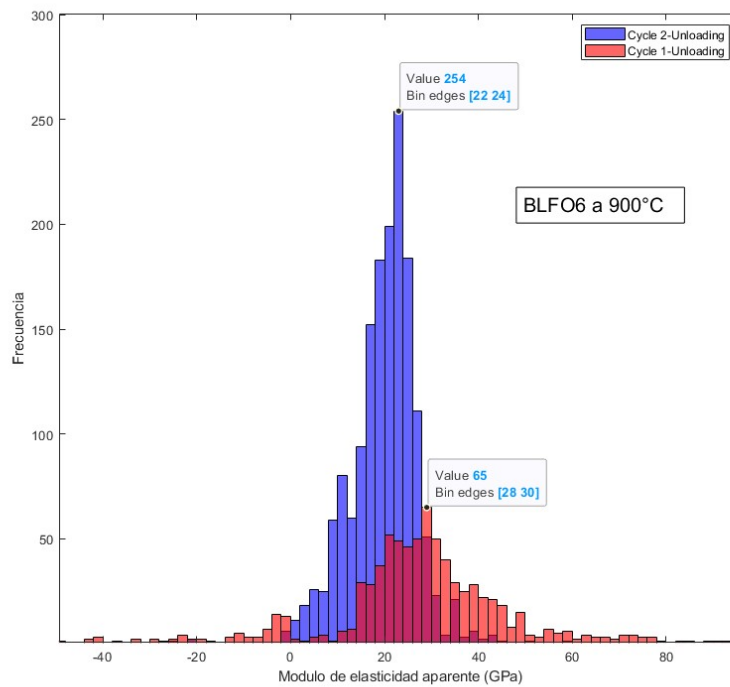
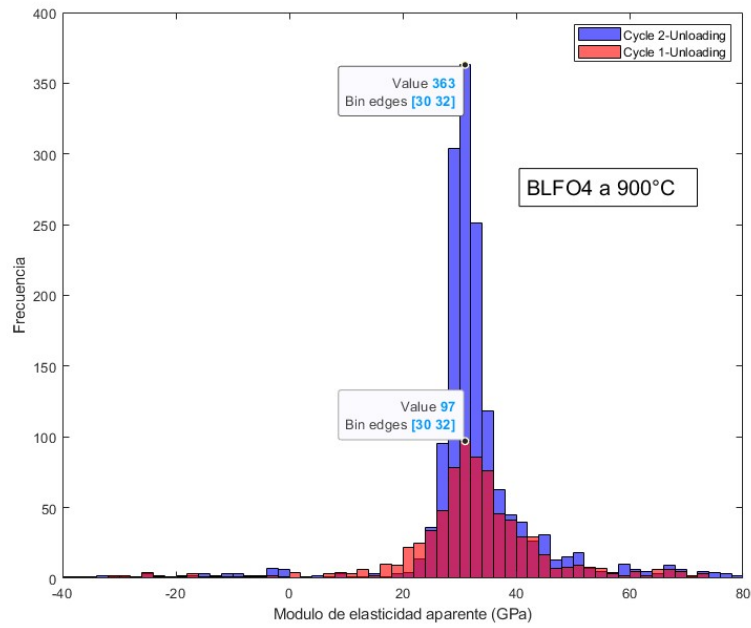


Figura 4.22: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de Young aparente en descarga para muestras 2 y 3 a temperatura de 900 °C.

La tabla 4.4 muestra los valores promedio encontrados para los módulos de Young para ambos ciclos (E_1 y E_2) y en los procesos de carga y descarga.

Tabla 4.4: Valores promedio del Módulo de Young aparente para muestras 1, 2 y 3.

Temperatura aproximada [°C]	Muestra	E ₁ carga/descarga [GPa]	E ₂ carga/descarga [GPa]
TA	1	92 / 75.2	64.7 / 60.6
	2	-8.1 / 28.7	36.3 / 33.7
	3	68.4 / 60.3	104.5 / 103.9
100	1	35.5 / 35	45.5 / 46.8
	2	20.4 / 26.2	29.6 / 30.6
	3	28.4 / 52.3	76.3 / 37.5
200	1	27.6 / 28.4	34.2 / 35.9
	2	24.3 / 26.4	24.7 / 25.2
	3	38.3 / 39.4	34.4 / 36.4
300	1	21.7 / 22	22.7 / 28.5
	2	21.7 / 26.8	24.7 / 24.4
	3	38.8 / 41.6	35.2 / 42.9
400	1	23.2 / 18.2	24.3 / 26.9
	2	27 / 24.4	29.6 / 29
	3	48.7 / 57.4	62.8 / 60.4
500	1	14.5 / 13.4	23.3 / 25.2
	2	16.5 / 19.9	25.2 / 28.3
	3	33.7 / 38.2	32.5 / 45.4
600	1	16.1 / 10.5	38.1 / 22.9
	2	23.7 / 25	29.8 / 31
	3	38.3 / 29.2	58.2 / 39.4
700	1	16.2 / 18	25.1 / 25
	2	23.4 / 29.7	32.7 / 33.2
	3	43.4 / 43.8	46.5 / 50.2
800	1	23.3 / 16.3	23.6 / 21.1
	2	26.4 / 29	28.6 / 32.1
	3	23.7 / 27	29.7 / 32.3
900	1	-	-
	2	27.5 / 28.9	26.2 / 28.5
	3	17.9 / 19.3	19.3 / 25.5

Para una mejor visualización de los datos expuestos en la tabla anterior, en la zona de anexo se encuentran las comparaciones de los distintos módulos y coeficientes de una forma más directa. Para condensar los datos bajo un comportamiento general se obtienen valores de los módulos de Young globales de ambos materiales, resultando en la figura 4.23 en donde se

compara directamente el comportamiento general de ambas muestras, junto al error asociado a cada punto.

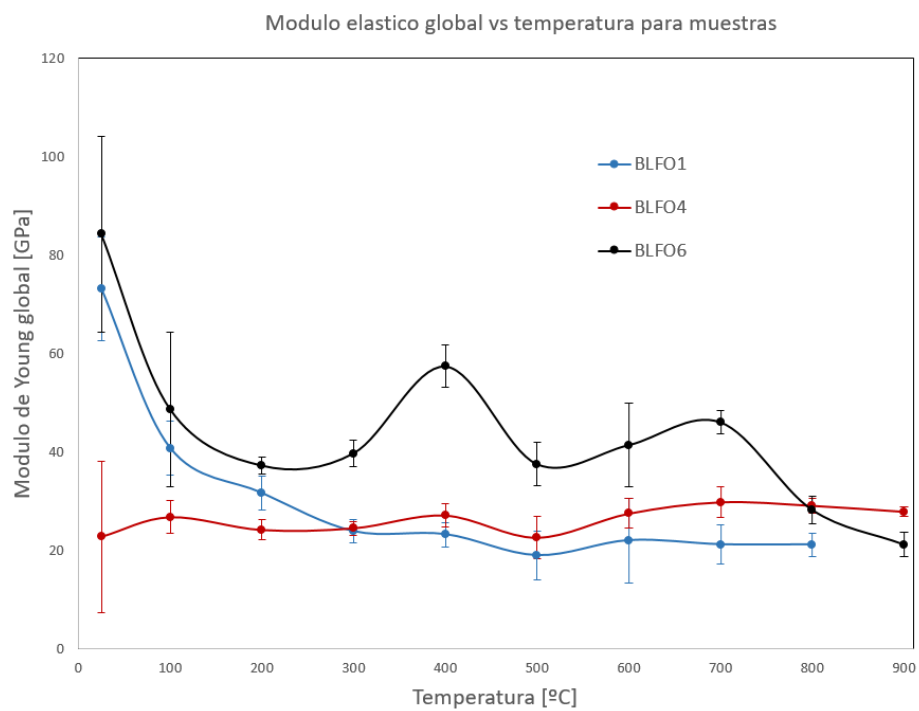


Figura 4.23: Comparación Módulo elástico global para muestras junto al error obtenido en los 2 ciclos.

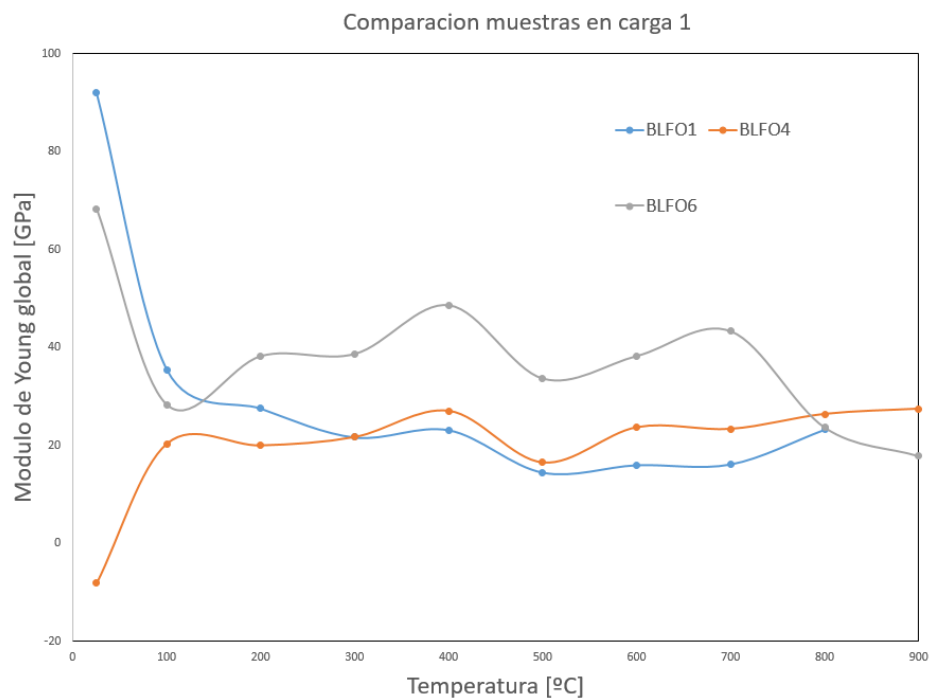


Figura 4.24: Comparación Módulo elástico ciclo 1 en carga para muestras.

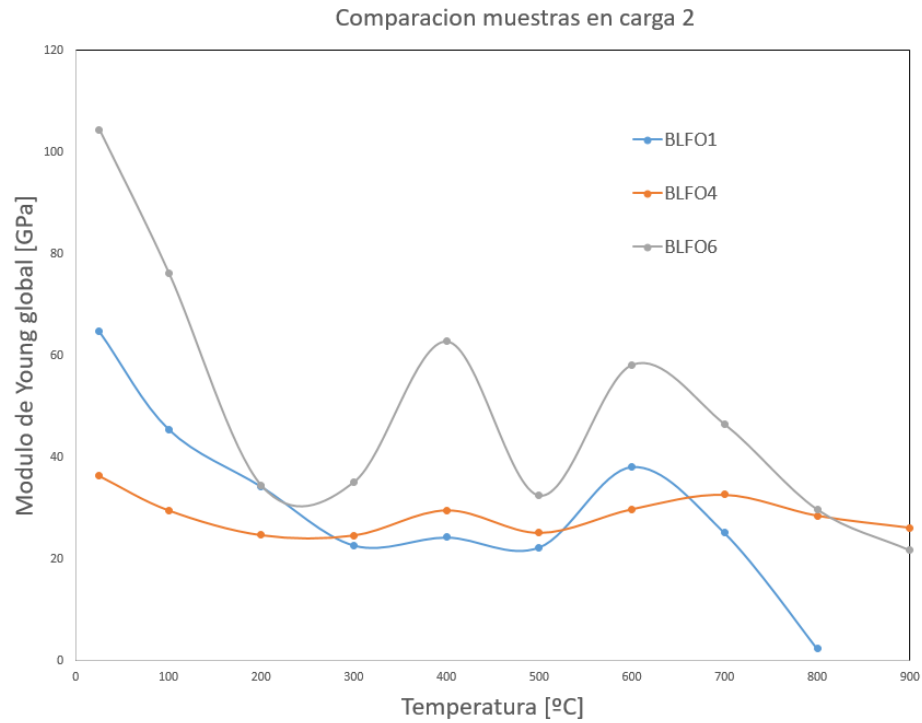


Figura 4.25: Comparación Módulo elástico ciclo 1 en descarga para muestras.

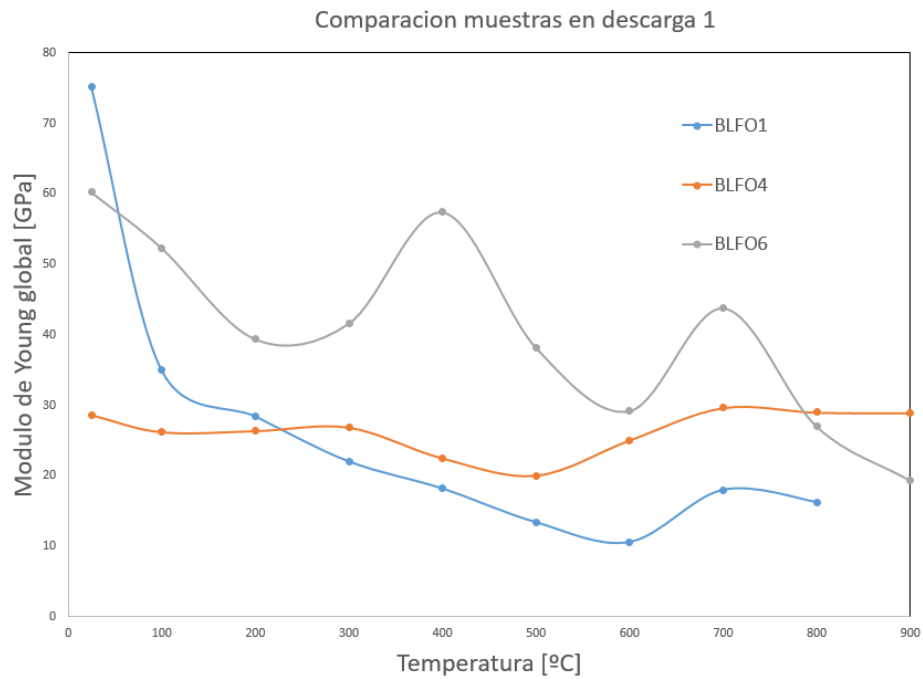


Figura 4.26: Comparación Módulo elástico ciclo 2 en carga para muestras.

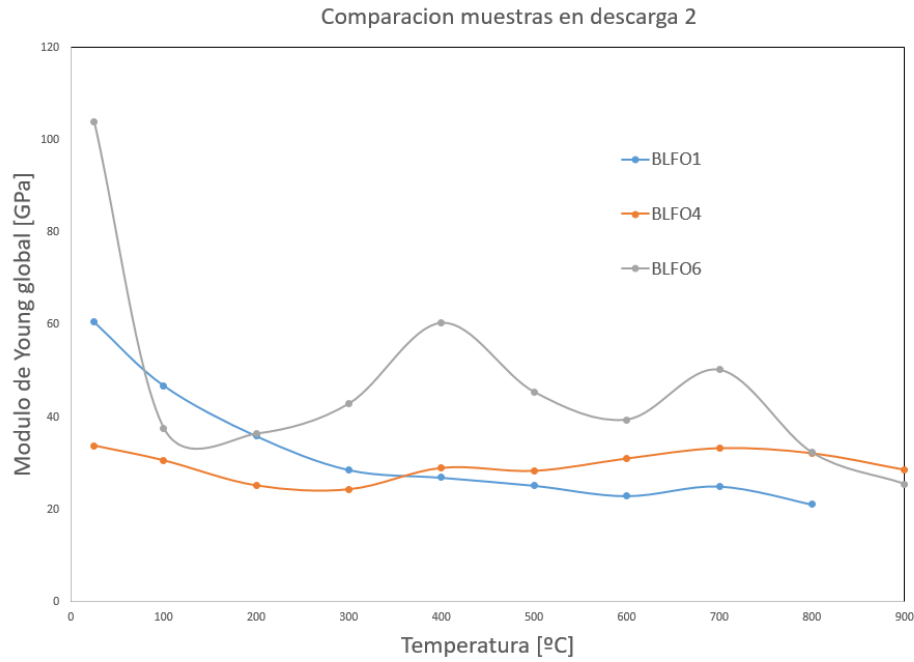


Figura 4.27: Comparación Módulo elástico ciclo 2 en descarga para muestras.

Los resultados obtenidos de XRD se encuentran en la siguiente imagen, agrupando 2 muestras después del ensayo (BLFO1 y BLFO4) y una muestra que no fue sometida a estos (BLFO0).

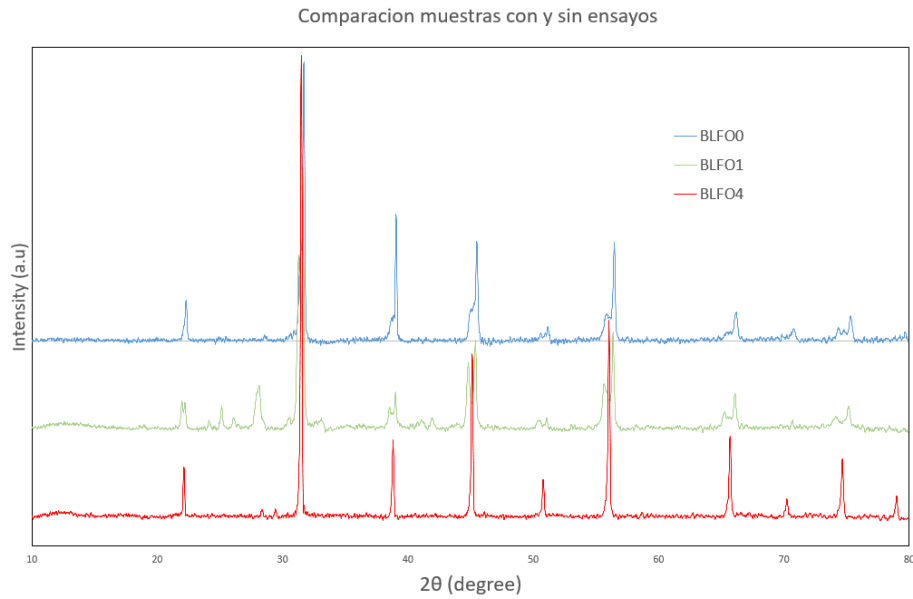


Figura 4.28: Comparación resultados de XRD para muestras 1 y 2 luego de ensayos y una muestra sin ensayos.

A continuación se muestran los resultados de XRD de las mismas muestras anteriores luego de realizarles un tratamiento térmico a 1250 °C por 30 minutos y disminuir la temperatura a 30 °C/h.

Comparacion muestras con y sin ensayos luego de tratamiento termico

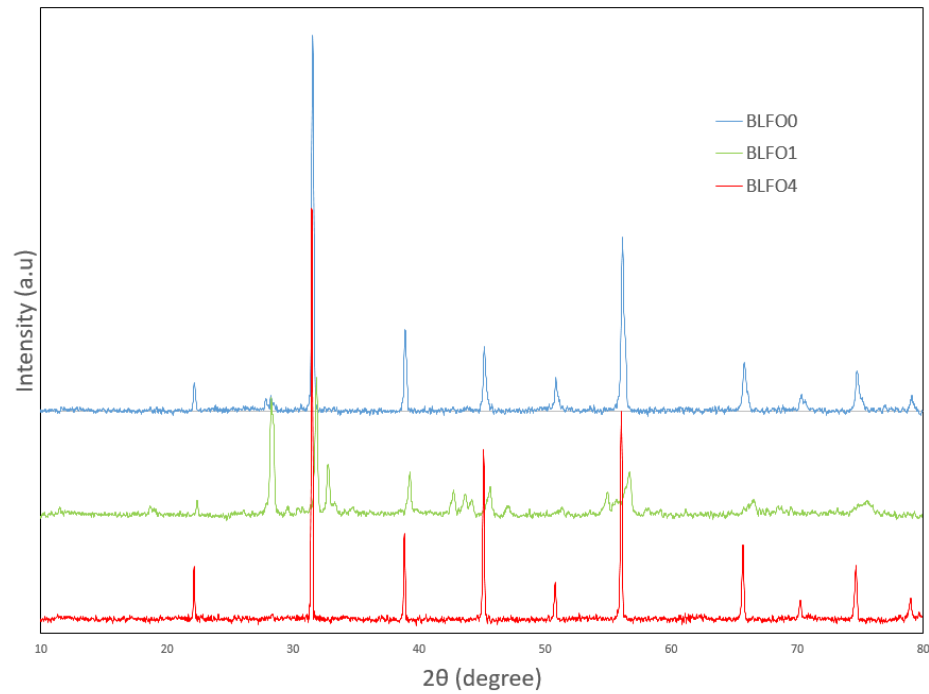


Figura 4.29: Comparación resultados de XRD para muestras 1 y 2 luego de ensayos y una muestra sin ensayos luego de un tratamiento térmico.

A continuación se mostrarán las imágenes obtenidas mediante microscopio de la microestructura de las muestras junto a la distribución de tamaño de los bordes de grano.

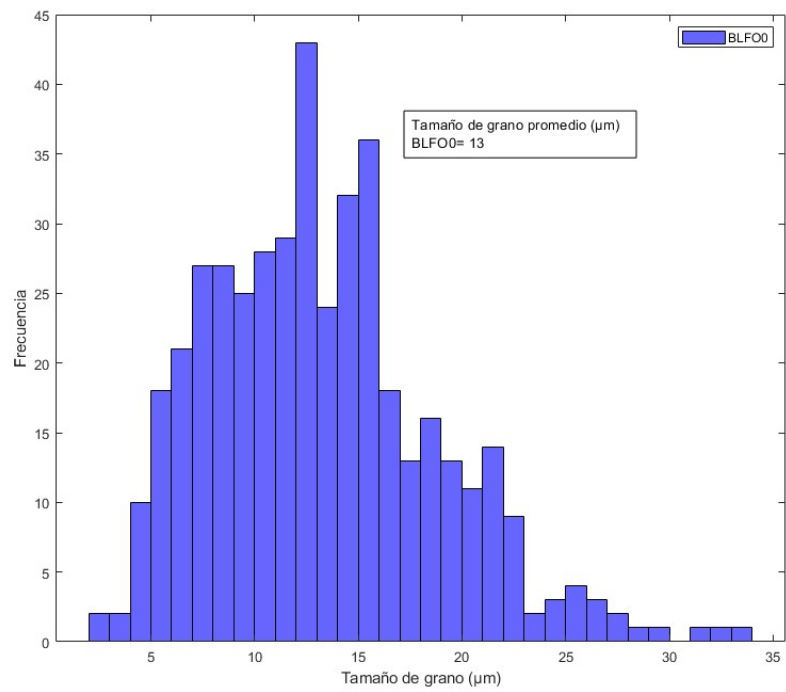
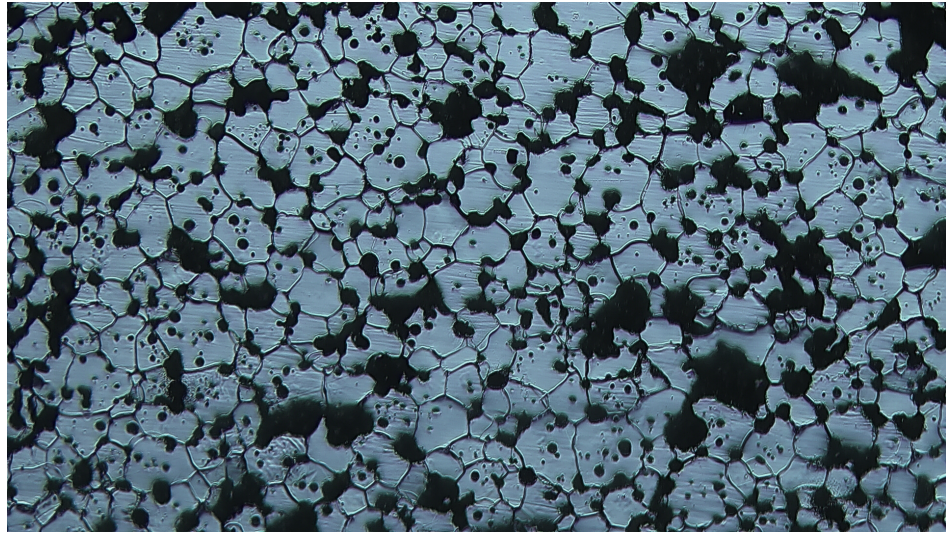


Figura 4.30: Microestructura y distribución de tamaño de granos para BLFO0.

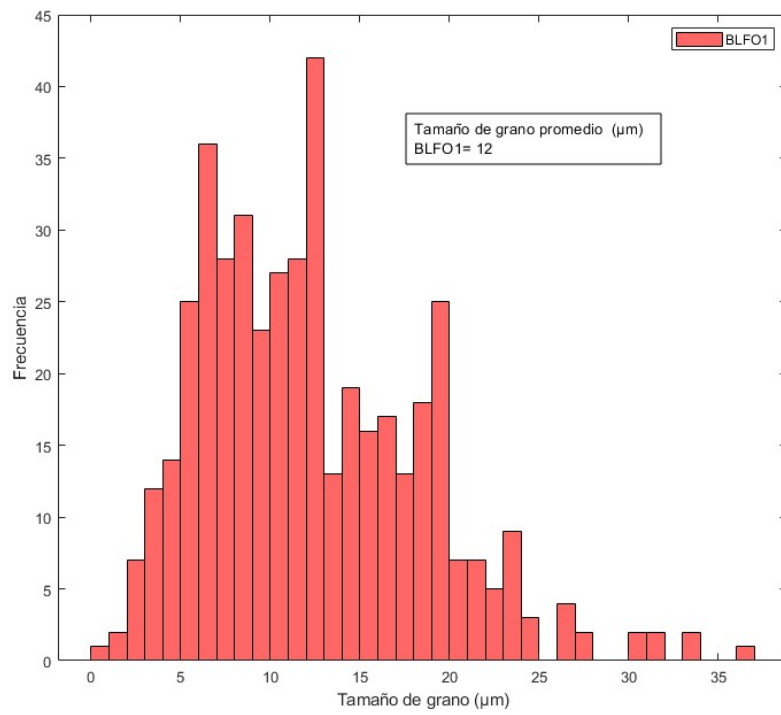
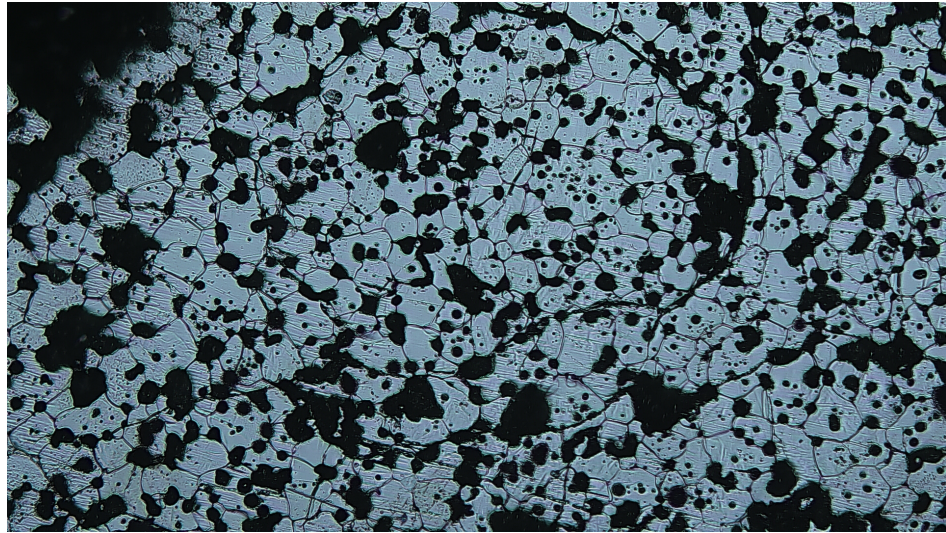


Figura 4.31: Microestructura y distribución de tamaño de granos para BLFO1.

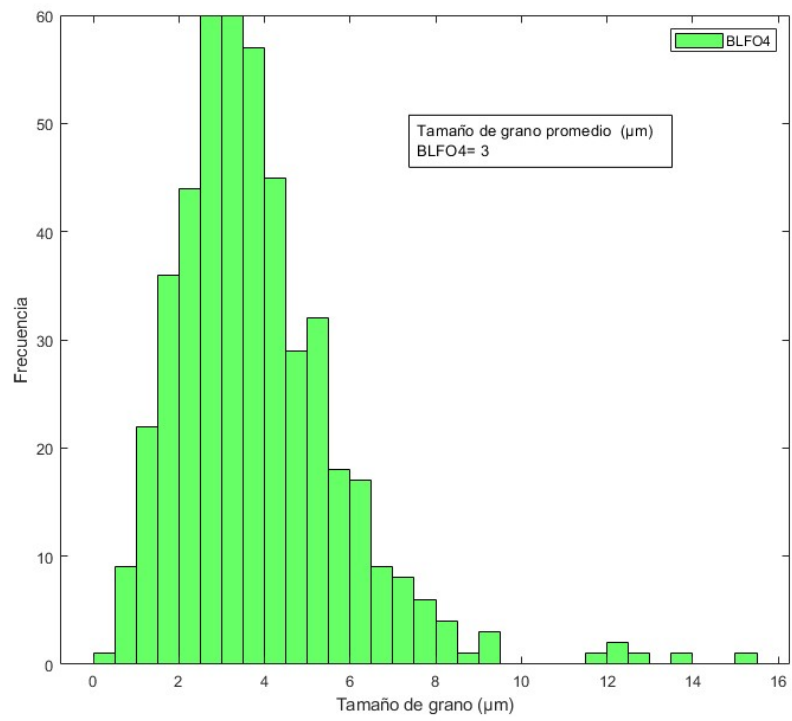
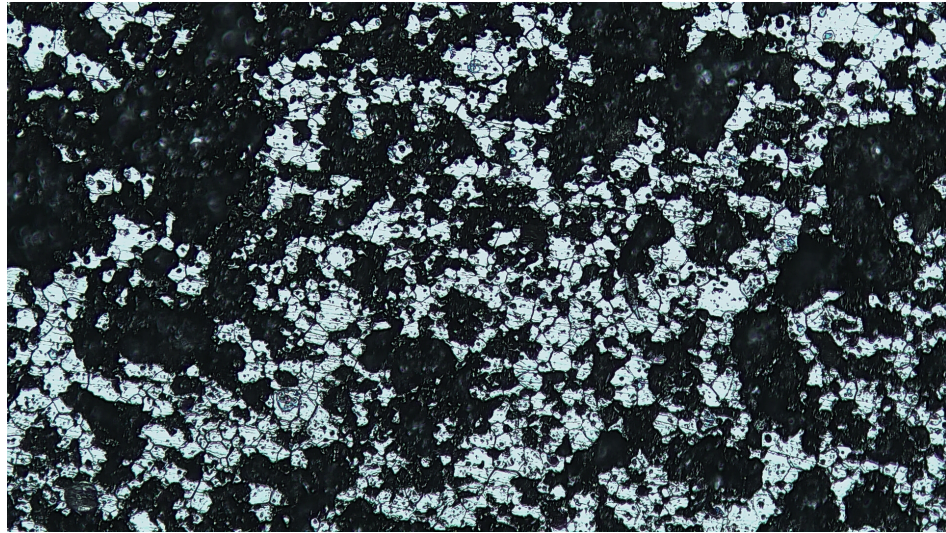


Figura 4.32: Microestructura y distribución de tamaño de granos para BLFO4.

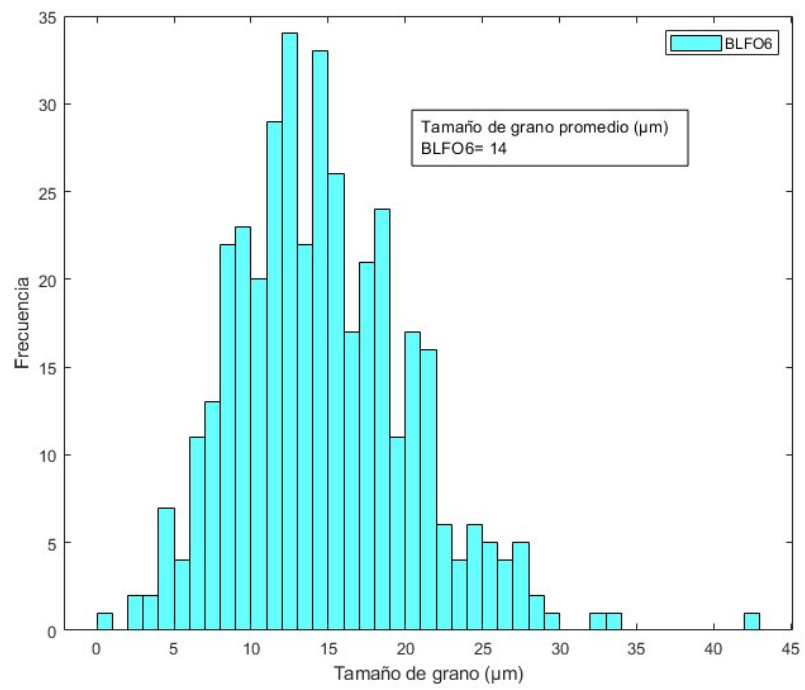
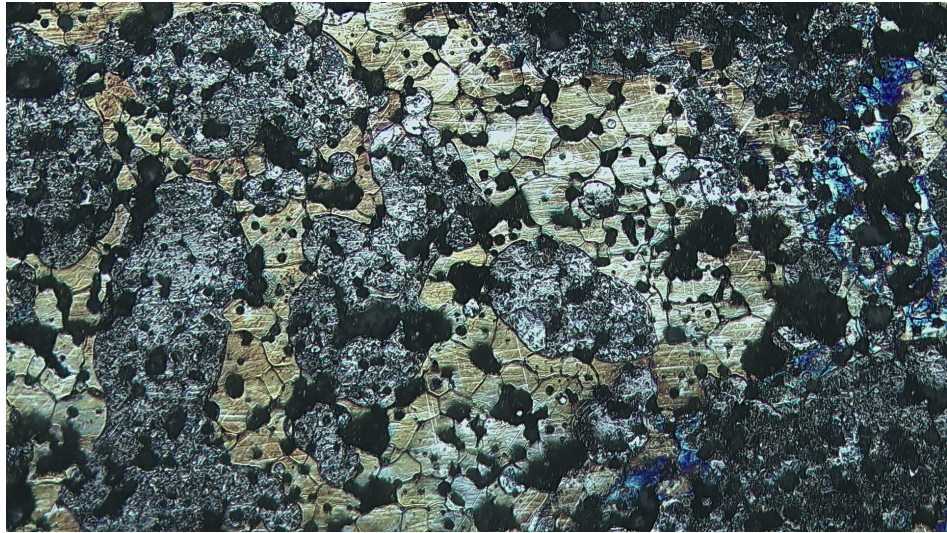


Figura 4.33: Microestructura y distribución de tamaño de granos para BLFO6.

Capítulo 5

Análisis de resultados

5.1. BNMO

En aras de la simplicidad, los resultados de los XRD presentados y analizados posteriormente serán solamente de los procesos de síntesis más relevantes, ya que estos serían teóricamente los resultados más cercanos a la perovskita $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ y de los que se rescata cierta información sobre el proceso de síntesis. Los patrones de difracción tanto del material base como de las muestras sintetizadas se encuentran en la zona de anexos, desde la figura A.2 hasta la A.12. A continuación se presentan las muestras a analizar junto a sus condiciones de síntesis.

Tabla 5.1: Nombres y condiciones de síntesis polvos.

N.º	Nombre	Clasificación	Estado anterior	Temperatura horno [°C]	Tiempo horno [h]
6	6 CA 2	Disco	5 CA 2	1200-1050	5-48
10	10 CA 3	Disco	9 CA 3	1200-1050	5-48
11	11 CA 3	Disco	8 CA 3	1200-1050	5-48
19	18 CA 2 (N6)	Disco re sintetizado	6 CA 2	1050	50
20	19 CA 3 (N10)	Disco re sintetizado	10 CA 3	1050	50
21	20 CA 3	Disco	17 CA 3	1050	50
22	21 CA 3	Disco	17 CA 3	1250-1060	5-48
23	22 CA 2	Disco	16 CA 2	1250-1060	5-48
25	18 CA (4)	Disco re sintetizado	18 CA 2	1050	24 (x4)
26	19 CA (4)	Disco re sintetizado	19 CA 3	1050	24 (x4)
28	20 CA (3)	Disco re sintetizado	20 CA 3	1050	24 (x3)
29	25 CA (4)	Disco	16 CA 2	1050	24 (x4)
30	26 EDTA (4)	Disco	24 EDTA	1050	24 (x4)

Comenzaremos por la muestra N.º 6 y seguiremos hacia abajo en el orden visto en la tabla 5.1. Los polvos obtenidos del gel para este disco sintetizado fueron hechos con las medidas casi exactas a las calculadas en la metodología y las temperaturas de calcinado y síntesis

fueron las más apegadas a la mayoría de la literatura, por lo que no es de extrañar que el material dominante esta vez si sea $Ba_7Nb_4MoO_{20}$, aunque presentando varias sub-fases. Por el contrario, los discos 10 y 11 fueron sintetizados con las mismas cantidades de materiales base, pero con el doble de cantidad de Ethylene Glycole. Esto hizo que la estructura del material sufriera cambios, como se ve en su composición química. Debido a esto, la presencia de $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ es bastante baja, sin haberse logrado sintetizar por completo. Cabe destacar que la estructura 10 es bastante más cristalina a la 11, producto de su mayor tiempo de calcinado.

Para ver la reacción del material al someterlo a sucesivos tratamientos térmicos, surgieron las muestras N.º 19 y 20, que fueron las muestras 6 y 10 nuevamente pasadas por el horno a 1050 °C por 50 horas, como muestra la tabla 5.1. En ambas muestras se vio un incremento sustancial de BNMO, por lo que se volvieron a someter a un tratamiento térmico, esta vez repitiendo este 4 veces, resultando en las muestras 25 y 26, en las que se encuentra el material buscado, aunque con bastante mayor cantidad y con coincidencias en todos los picos de XRD en la muestra 26, además de un grado de cristalinidad mucho mayor en esta muestra. A su vez, utilizando el mismo polvo base que la muestra 10, se sintetizó el disco 20, esta vez manteniendo la temperatura a no más de 1050 °C, resultado de inmediato un material con niveles altos de BNMO, un poco menores a los obtenidos con la muestra 26. Esta fue sometida a 3 tratamientos térmicos posteriores, resultando en la muestra 28, un material con niveles de BNMO muy similares a los de la muestra 26 y presentando las mismas sub-fases principales.

Por otro lado, las muestras que fueron sintetizadas a mayores temperaturas (sobre los 1200 °C), las muestras N.º 22 y 23, son las que presentaron los niveles más bajos de la perovskita buscada, por lo que viendo la tabla 5.1 y los resultados expuestos, es claro que las mejores temperaturas para la síntesis del material son las menores a 1100 °C, aunque conlleva la presencia de varias sub-fases difíciles de erradicar. Además, realizar varios procesos térmicos subsecuentes ayudan a aumentar la presencia del material en la muestra, aunque también aumenta la cantidad de las otras fases más prominentes en él. A su vez, la variación de las cantidades de los componentes primarios del proceso parecen impactar fuertemente la mezcla, como cabría esperar. Incluso la variación de simplemente el precursor de la reacción da resultados, si bien relativamente similares, lo suficientemente distintos para que sean valores relevantes. Algo curioso a resaltar es que, al contrario de los métodos de síntesis mediante reacción de estado sólido [9] [30] [32], las principales segundas fases encontradas no fueron las $Ba_5(Nb_4O_{15})$ y $Ba_3MoNbO_{8.5}$, sino las $Ba_6Nb_3O_{13.5}$ y $Ba_4Nb_2O_9$ en las muestras con mayor cantidad de BNMO. Lo que sí es concordante es la formación de $Ba_3MoNbO_{8.5}$ a altas temperaturas.

Pasando a observar la figura 4.2, que compara la muestra 26 con sus 2 estados anteriores (las muestras N.º 10 y 20), lo primero que puede observarse comparando la muestra 26 con las otras 2 es que la realización de un tratamiento térmico largo de 50 horas reduce el grado de cristalinidad de la muestra, aunque con el beneficio del aumento de BNMO y la reducción de algunas impurezas. Otro efecto claro de los recocidos es la disminución en la intensidad como en la cantidad de los picos en las muestras, mostrando que entre más tratamientos térmicos, más se ajustan los factores internos de la estructura para asemejarse a los de BNMO.

Finalmente, tenemos la figura 4.3 que nos muestra a 2 muestras sintetizadas con ácido cítrico y EDTA cada una (muestras 29 y 30 respectivamente), sintetizadas bajo las mismas condiciones para ver los posibles cambios en la muestra. Ambas presentan cantidades casi iguales de BNMO, siendo esta la principal fase y $Ba_4Nb_2O_9$ como secundaria. A pesar de presentar algunas subbases diferentes, viendo la figura A.13 podemos ver que las muestras son prácticamente iguales, con diferencias pequeñas en los factores internos de la estructura y la presencia de algunas fases.

Con lo anterior dicho y observando la figura 4.1, el proceso de síntesis que presenta el mayor nivel de pureza consiste en tener una temperatura de síntesis a $1050\text{ }^\circ\text{C}$ y hacer varios recocidos posteriores a una temperatura no superior a los $1100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, como es mostrado en [31]. Tiempos mayores a estos parecen ser contraproducentes e incluso disminuyen la cantidad total del material en la muestra, aunque este método también genera impurezas difíciles de eliminar.

5.2. BLFO

Las distorsiones y diferencias que pueden verse entre las imágenes 4.8 y 4.9 y 4.10 (o a menor tamaño en 5.1), que recopilan el desplazamiento axial para las 3 muestras, ocurren debido al cambio de equipo que hubo luego de someter la muestra 1 a ensayos.

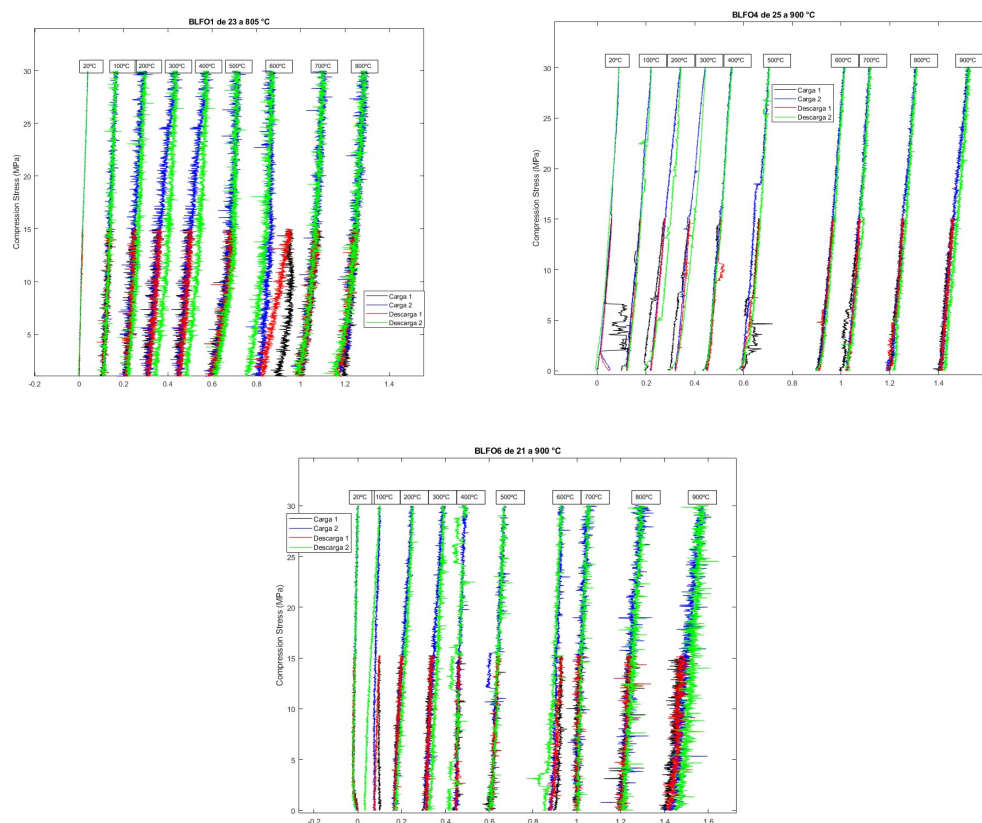


Figura 5.1: Recopilación de diagramas estrés vs. desplazamiento axial para muestras.

En la muestra 1, la presencia de ruido es debido a fugas de aire que existían en el horno. Por el contrario, al realizar los ensayos sobre la muestra 2 y 3, se utilizó un horno con una mayor precisión y más hermético, pero sobre una plataforma sensible a vibraciones, lo que causo el ruido y las pequeñas discontinuidades. Además, la existencia de microfisuras en la muestra 2 produjo saltos considerables en los datos medidos, como puede verse en los primeros puntos de la imagen 4.9. La presencia de las microfisuras y la porosidad de la muestra fueron observadas al momento de terminar los ensayos, al partirse esta en 4 trozos diferentes, además de notar la presencia de una cantidad mucho más elevada de poros ver figura 5.2) que en la muestra 1, 3 y BLFO0 bajo el microscopio (ver figuras 4.30 a 4.33). Por otra parte, la muestra 3 no presenta ninguna anomalía aparente, más que poseer un comportamiento anómalo a los 400 °C, probablemente producto del orden en el que se realizaron los ensayos (500 °C antes de los 400 °C), y errores de medición del equipo mismo. a pesar de esto, cabe recalcar que las otras 2 muestras sí presentan una leve subida de E en los 400 °C, pero mucho más tenue.

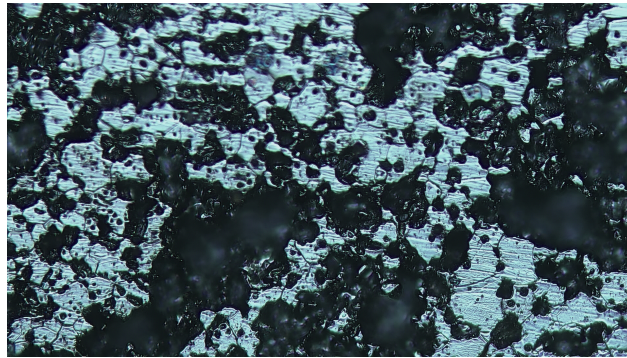


Figura 5.2: Estructura cristalina de BLFO4.

Observando las figuras 4.4 a 4.7 y B.1 a B.18 (ver 5.3 para ver una figura representativa), que nos muestran la comparación entre los desplazamientos axiales de las muestras, podemos ver que los ensayos que sufrieron mayor deformación es en donde la histéresis es más notable, pero casi todos los ensayos de las muestras 1 y 3 presentan cierto grado de histéresis, mientras que para la muestra 2 si bien presenta indicios de esto, es menos claro debido al ruido que presentan. Ahora, mirando la forma de las curvas de esfuerzo-deformación (centrándonos solamente en el segundo ciclo, que es el más claro y representativo) podemos ver que la fase de carga es relativamente lineal en la mayoría de los casos, mientras que en la descarga, al quitarse inicialmente presión sobre las muestras, estas van perdiendo su deformación lentamente y entre más baja el estrés aplicado, a mayor velocidad se va recuperando el material, formando un pequeño arco, en donde al inicio hay una mayor pendiente y entre más se baja, menor esta es. Esto refiriéndonos al comportamiento general de las 3 muestras, ya que existen algunos ensayos en donde esta tendencia no se cumple. Algo interesante a destacar ocurre a los 600 °C, en donde las muestras 1 y 3 se comportan de la misma manera atípica, retrocediendo en su deformación. Esto puede ser debido a variaciones en la temperatura del horno o puede ser un comportamiento regular del material, aunque la muestra 2 no exhibe el mismo comportamiento.

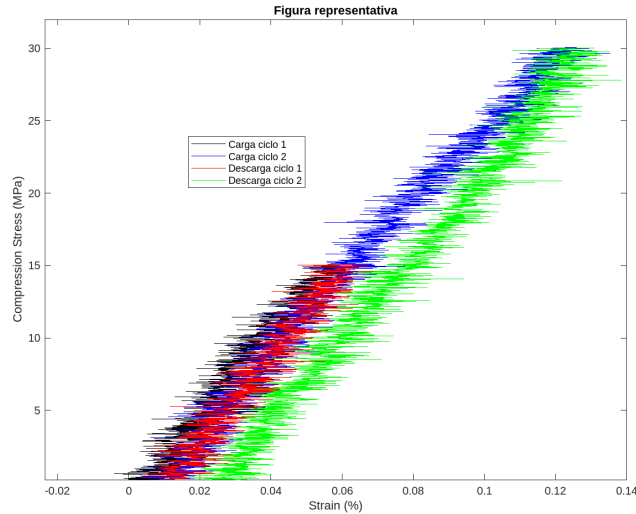


Figura 5.3: Figura representativa del desplazamiento axial muestras.

El Módulo de Young sufre una disminución luego de aumentar la temperatura en la muestra 1, contrario a lo que ocurre en la muestra 2, que muestra una tendencia más constante, con ligeras variaciones para estos valores, mientras que la muestra 3 sigue parcialmente el comportamiento de BLFO1, con la excepción a los 400 °C, como puede verse en las figuras de la 4.11 hasta 4.22, B.19 hasta B.46 y la tabla 4.4. Observando también las imágenes anteriores, podemos observar que, en general, entre más aumenta la deformación, los valores del Módulo de Young tienden a converger a un valor promedio, mostrando un comportamiento lineal de estos factores en las muestras, como cabría esperar de una estructura de perovskita cúbica estable, siendo los puntos que no siguen esta tendencia atribuidos a vibraciones y defectos de las muestras y equipo. De hecho, observando los valores de la tabla 4.4 y vemos los gráficos de dispersión de E, justamente en donde los gráficos no son lineales, es donde la muestra tiene comportamientos extraños y atípicos, además de no replicarse esta tendencia en las 3 muestras para ninguna de las temperaturas de ensayo, por lo que se descarta que sea el comportamiento regular del material. Ahora, si miramos la figura 4.23, que muestra el valor global del módulo elástico, podemos estimar el comportamiento general de E para las 3 muestras. Entre los 20 y 200 °C las muestras 1 y 3 se comportan de la misma manera, mientras que a partir de los 300 °C hasta los 700 °C las 3 muestras se comportan de manera similar, siendo la muestra 3 una versión aumentada del comportamiento de 1 y 2. También se puede ver que el Módulo de elasticidad es generalmente mayor en la muestra 1 que en la 2 hasta los 300 °C, en donde esta tendencia se invierte, si bien mantienen magnitudes similares al seguir aumentando la temperatura. También se puede notar que a partir de esta temperatura, si bien los valores de E fluctúan al aumentarse la temperatura, se mantienen sin demasiados cambios en su magnitud. A partir de los 800, las muestras 1 y 2 siguen de la misma forma anterior, pero BLFO6 disminuye sus valores hasta estar en el rango cercano a las otras 2 muestras, pero rompiendo su patrón de comportamiento.

Viendo la imagen 5.4 y la tabla 4.4, el comportamiento de la muestra 1 con respecto al valor de E en cada ciclo de carga y descarga es relativamente constante, manteniendo valores muy cercanos entre sí. Si bien hay puntos en donde el valor en la fase de carga es mayor al obtenido en la fase de descarga durante el ciclo 1, esto es probablemente debido a los efectos del ruido y a la dificultad de mantener la temperatura del horno de forma estable en algunos

ensayos, pero estas diferencias son pequeñas (exceptuando a la temperatura de 600 °C) y el material revela un leve nivel de endurecimiento en el segundo ciclo, en donde sufre un mayor nivel de deformación, por tanto, a primera vista parecería que la muestra 1 genera una cierta cantidad de dislocaciones al sufrir deformación. En la muestra 2 se puede observar que el Módulo de elasticidad en descarga es mayor en casi todos los casos, aunque la presencia de micro grietas y la gran porosidad del material produce la discrepancia en magnitud de E para el primer ciclo en carga y descarga en relación con el segundo ciclo, que podemos ver observando la imagen 5.5. Esto nos muestra el colapso de las micro grietas y zonas más porosas durante la fase de carga del primer ciclo, situación que no ocurre en el segundo, en donde la tendencia del material es similar a lo visto en BLFO1, pequeñas diferencias entre los valores de E en carga y descarga, lo que denota un pequeño endurecimiento de la muestra. Ahora, pasando a la muestra 3 (ver imagen 5.6), esta denota un comportamiento similar a las anteriores, es decir, una predominancia de un E mayor en el proceso de descarga con algunas excepciones.

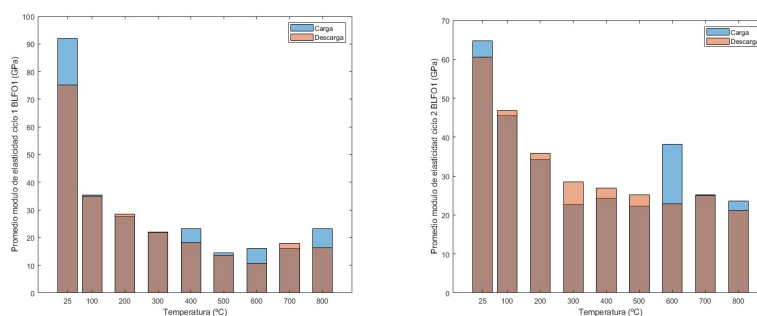


Figura 5.4: Gráfico de barras proceso carga-descarga para BLFO1 ciclos 1 y 2.

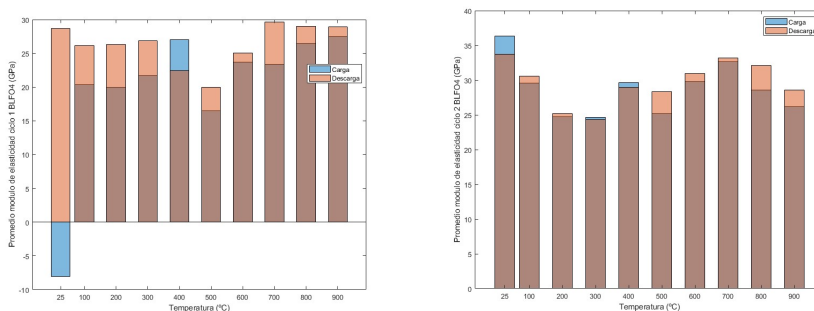


Figura 5.5: Gráfico de barras proceso carga-descarga para BLFO4 ciclos 1 y 2.

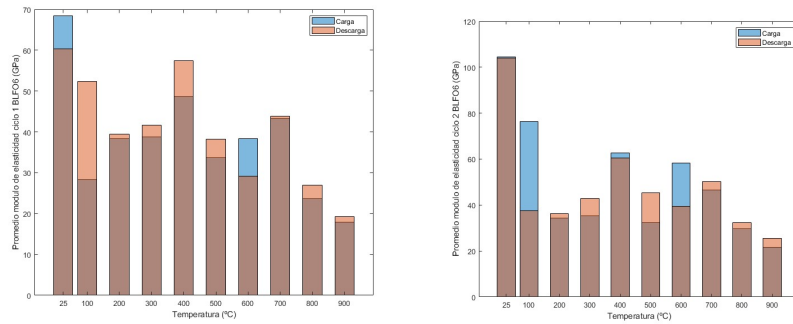


Figura 5.6: Gráfico de barras proceso carga-descarga para BLFO6 ciclos 1 y 2.

Comparando el comportamiento entre ciclos entre muestras (ver tabla 4.4 y figuras B.47 y B.48), se ve que, en general, el Módulo elástico es mayor en el ciclo 2, lo que tiene sentido debido al endurecimiento de la estructura luego de sufrir el primer ciclo. Una excepción destacable a esto ocurre a temperatura ambiente para las muestras 1 y 2, ambas muestras comportándose de forma atípica. Observando las figuras 4.11 hasta 4.14, se puede concluir que el comportamiento atípico de la muestra 2 es debido al probable colapso de una o varias micro grietas luego del primer ensayo, en cambio, no se detecta la presencia de ninguna anomalía aparente en la muestra 1. La muestra 3, si bien posee valores de descarga inferiores a los de carga en ambos ciclos, el valor de E en el segundo ciclo es mayor al del primero, por lo que dentro de todo se comporta con normalidad.

Observando las imágenes 4.24 a 4.27, que muestran la comparación directa entre los ciclos de las muestras, en el primer ciclo de carga y en el segundo ciclo en descarga, las muestras se comportan de forma muy similar a como es su comportamiento global visto anteriormente. Por otro lado, en el primer ciclo de descarga la muestra 1 y 3 sufren mayores fluctuaciones en sus valores, con un nuevo pico a los 600 °C. En el segundo ciclo de carga ocurre algo similar en la muestra 3, con el pico desplazándose a los 700, igual que en los demás gráficos, pero con una diferencia mayor con sus vecinos que en los demás. La muestra 1, en cambio, mantiene un descenso uniforme hasta los 600 °C, en donde aumenta ligeramente su valor. La muestra 2 posee un comportamiento relativamente estable y similar en todos los gráficos.

Observando la comparación de los XRD de las muestras vistas en la imagen 4.28, nos muestra que la muestra 1 genera una sub fase luego de los ensayos, al contrario de lo que ocurre con la muestra 2, que si bien cambian los valores de los picos de intensidad, no se genera ninguna sub fase. Esto ocurre por la velocidad de enfriamiento luego de ser finalizados los ensayos, debido a las fugas que existían en el horno 1, generando una disminución mucho más abrupta de la temperatura luego de apagado el horno. Esto queda evidenciado en 4.29, en donde luego de someter a las muestras a un tratamiento térmico y aumentar el periodo de enfriamiento, las muestras BLFO4 y BLFO0 no presentaron grandes cambios en su estructura, con BLFO0 dando un pequeño indicio de formarse la misma sub fase presente en BLFO1, aunque siendo prácticamente despreciable. También queda patente que una vez hayan aparecido las sub fases, un tratamiento térmico a una temperatura cercana a la de síntesis (1250 °C) no devuelve el material a su forma original, sino que aumenta y genera nuevas sub fases.

Finalmente, observando las figuras 4.30 a 4.33 podemos ver la distribución de tamaño de grano de las muestras. Como se dijo anteriormente, la muestra 2 poseía una gran cantidad de poros y defectos, estos pudiendo observarse a simple vista en la figura 4.32, además de presentar un tamaño de grano bastante menor al de la muestra sin ensayar y las otras 2 sometidas. Por otro lado, las otras muestras presentaron tamaños de grano bastante similares entre sí, por lo que en muestras normales deberían ser entre 12 y 14 micrómetros. Si comparamos esto con los resultados mostrados anteriormente, a priori un tamaño más grande de grano en las muestras les debería otorgar una mayor resistencia mecánica a bajas temperaturas, mientras que a altas ocurre lo opuesto.

Capítulo 6

Conclusiones

6.1. BNMO

El método químico de Sol-Gel no es actualmente viable para la síntesis de la perovskita $Ba_7Nb_4MoO_{20}$ con un grado alto de pureza. Son requeridas temperaturas menores a 1100 °C para obtener muestras con menos impurezas y aun con esto, el material presenta múltiples sub-fases, por lo que recocidos posteriores son requeridos para aumentar su pureza, aunque deben ser por tiempos inferiores a 50 horas, para mantener la cristalinidad de las muestras. Esto nos daría un nuevo método de síntesis, distinto al de creación de estado sólido, pero que aún presenta muchas dificultades y requiere una mayor investigación. Una de las más relevantes es encontrar la proporción precisa de materiales para la síntesis y las temperaturas exactas de calcinación y síntesis, para de esta forma disminuir las impurezas que aparecen junto al BNMO. Por esto aún es muy temprano para hacer uso de este método a la hora de querer crear un electrolito funcional, pero con un poco más de trabajo, estos inconvenientes podrían ser cada vez más mitigados, encontrando los puntos óptimos y las particularidades para este tipo de síntesis. Tras este experimento, las condiciones de síntesis parecen apuntar a varios procesos térmicos a 1050 °C por 24 horas, aunque quizás habría que ajustar las proporciones de los materiales primarios o incluso reemplazar algunos por otros más adecuados. Con esto dicho, se demostró que el cambio de Ácido cítrico por EDTA, que produce que la perovskita tenga más tiempo de formarse al aumentar la temperatura, no tiene un impacto significativo en la eliminación de impurezas, por lo que cambiar componentes por algunos más estables a altas temperaturas no parece ser el camino a seguir, pareciendo más relevantes las cantidades, los tiempos y temperaturas para obtener muestras con un nivel mayor de pureza.

6.2. BLFO

La tendencia general de BLFO al aumentar la temperatura en los ensayos es partir con un Módulo de Young alto a temperatura ambiente y luego ir disminuyendo hasta los 300 °C, a partir de donde los valores se mantienen en un rango similar. Este comportamiento es atribuido a la difusión atómica, en donde luego de pasar los 300 °C comienza a estabilizarse, produciendo que los valores de E no sufran cambios grandes. La muestra 2 no presenta este comportamiento de comenzar con un valor de E elevado, pero esto es debido al colapso de grietas durante los primeros ensayos y la muestra 3 posee valores más fluctuantes a partir de los 300 °C, pero de todas formas sigue la tendencia de las demás, solo que a una mayor escala, al menos hasta los 700 °C. También es fácil notar el aumento que ocurre en E en las

3 muestras (en algunas más pronunciado que en otras) a los 400 °C.

BLFO se comporta de forma lineal durante los ensayos y presenta un comportamiento típico en lo referido al aumento de E en los ciclos, esto es, el segundo ciclo posee valores mayores al primero, al igual que el proceso de descarga sobre el de carga. Esto nos muestra como se va endureciendo el material con cada ciclo.

El material también presenta histéresis en la mayoría de los ensayos y durante la fase de carga la deformación sigue una tasa relativamente constante de aumento cuando aumenta la presión y en descarga el material se recupera de la deformación lentamente al inicio y más rápido entre más se disminuye la carga, aunque esto requiere mayor experimentación para asegurar que es el comportamiento regular del material, al igual que se requiere mayor investigación para observar el comportamiento a 600 °C, en donde las muestras se comportan de formas atípicas y con discrepancias. De igual forma, el comportamiento anómalo de la muestra 1 al generar una segunda fase luego de los ensayos requiere mayor investigación para encontrar el motivo de que esto ocurra y proteger el posible cátodo en consecuencia.

BLFO muestra buenos valores de E, estando entre 60 y 100 [GPa] a temperatura ambiente (similar a los valores de E del aluminio y acero) y entre 20 y 40 [GPa] al subirse la temperatura (valores similares al del concreto y aleaciones de magnesio), por lo que tiene una integridad estructural suficiente como para aplicarse como cátodo en una SOFC. Contando lo visto bajo el microscopio y si ignoramos a la muestra 2, el material no presenta grandes defectos luego de su síntesis, presentando un tamaño de grano relativamente constante de entre 12 a 14 μm , por lo que en condiciones más controladas, la cantidad de grietas y defectos en los cátodos deberían ser mínimas, además de presentar un proceso de síntesis bastante sencillo y es simple sintetizar muestras puras. Por tanto, en términos estructurales, BLFO es viable para funcionar como cátodo de las SOFC.

Bibliografía

- [1] Ali Akbarifakhrabadi. (2022). "Materiales Avanzados para Celdas sólidas en Conversión de Energía: Introduction". [Universidad de Chile]
- [2] Ali Akbarifakhrabadi. (2022). "Materiales Avanzados para Celdas sólidas en Conversión de Energía: SOFCs". [Universidad de Chile]
- [3] Roman Andreev, Daniil Korona, Irina Anokhina y Irina Animitsa. (2022). "Proton and Oxygen-Ion Conductivities of Hexagonal Perovskite Ba₅In₂Al₂ZrO₁₃". [Materials 15]
- [4] Kaichuang Yang, Yuhao Wang, Lin Jiang, Yiqian Jin and Zhibin Yang. (2023). "Cobalt-free perovskite Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-δ} as efficient and durable oxygen electrode for solid oxide electrolysis cells". [International Journal of Hydrogen Energy]
- [5] Junmeng Jing, Ze Lei, Ziwei Zheng, Haoran Wang, Zhibin Yang and Suping Peng. (2022). "Tuning oxygen vacancy of the La_{0.95}La_{0.05}FeO₃ perovskite toward enhanced cathode activity for protonic ceramic fuel cells". [International Journal of Hydrogen Energy]
- [6] Ali Akbarifakhrabadi. (2022). Comportamiento Mecánico de los Materiales: THE STRUCTURE OF MATERIALS". [Universidad de Chile]
- [7] Ximena D., Jenny M., Jhon B.. (2013). "PREPARATION OF BARIUM/LANTHANUM DOPED PZT PEROVSKITES AND ASSESSMENT OF THEIR PHOTOCATALYTIC ACTIVITY". [Universidad del Quindío]
- [8] Masatomo Yashima, Takafumi Tsujiguchi, Yuichi Sakuda, Yuta Yasui, Yu Zhou, Kotaro Fujii, Shuki Torii, Takashi Kamiyama y Stephen J. Skinner. (2021). "High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite (High oxide-ion conductivity through the interstitial oxygen site in Ba₇Nb₄MoO₂₀-based hexagonal perovskite related oxides". [2021] [Nature Communications 12]
- [9] Sacha Fop, Kirstie S. McCombie, Eve J. Wildman, Jan M. S. Skakle, John T. S. Irvine, Paul A. Connor, Cristian Savaniu, Clemens Ritter y Abbie C. McLaughlin. (2020). "High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite". [Nature Materials 19]
- [10] Taito Murakami, Toshiya Shibata, Yuta Yasui, Kotaro Fujii, James R. Hester y Masatomo Yashima. (2022). "High Oxide-Ion Conductivity in a Hexagonal Perovskite-Related Oxide Ba₇Ta_{3.7}Mo_{1.3}O_{20.15} with Cation Site Preference and Interstitial Oxide Ions". [Small 18]
- [11] O.V. Bezdorozhev, I. V. Solodkyi, A. S. Ostroverkh, I. A. Morozov, Y. M. Ostroverkh, Yu. M. Solonin. (2022). "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF (Ba₁-Sr_x)₇Nb₄MoO₂₀ POWDERS FOR PROTON-CONDUCTING SOLID OXIDE FUEL CELLS". [INORGANIC CHEMISTRY]

- [12] SChi Chen, Dengjie Chen, Yang Gao, Zongping Shao and Francesco Ciucci. (2014). "Computational and experimental analysis of Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-d} as a cathode material for solid oxide fuel cells". [Journal of Materials Chemistry A]
- [13] Feifei Dong, Dengjie Chen, Yubo Chen, Qing Zhao and Zongping Shao. (2012). "La-doped BaFeO_{3-d} perovskite as a cobalt-free oxygen reduction electrode for solid oxide fuel cells with oxygen-ion conducting electrolyte". [Journal of Materials Chemistry]
- [14] Dengjie Chen, Chi Chen, Feifei Dong, Zongping Shao and Francesco Ciucci. (2014). "Cobalt-free polycrystalline Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-δ} thin films as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells". [Journal of Power Sources]
- [15] Kaichuang Yang, Yuhao Wang, Zhibin Yang, Yarong Wang and Chao Jin. (2020). "Degradation of cobalt-free Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-δ} cathode against CO₂-H₂O and Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-δ} modification". [International Journal of Hydrogen Energy]
- [16] José Juan Alvarado Flores. (2013). "Avances en el desarrollo de interconectores metálicos de celdas SOFC". [Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio]
- [17] MOGNI, L., ESQUIVEL, M., BAQUE, L., MONTENEGRO-HERNÁNDEZ, A., SERQUIS, A., ARCE, M., CHANQUIA, C., TROIANI H., NAPOLITANO F., BASBUS J., A. CANEIRO. (2015). "2 INTEGRACIÓN DE LA TECNOLOGÍA DE CELDAS DE ÓXIDO SÓLIDO REVERSIBLES A UNA PLANTA NUCLEAR PARA LA PRODUCCIÓN DE COMBUSTIBLE Y GENERACIÓN ELÉCTRICA". [CNEA]
- [18] Gonzalo Andrés Abarzúa Riquelme. (2022). "DESARROLLO DE UN PROTOTIPO DE STACK DE CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO". [UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN]
- [19] Radha Manoha. (2022). "Nanomateriales funcionales para recolectores de energía mecánica y sensores: Procesamiento de Nanomateriales y Nanocompuestos". [Universidad de Chile]
- [20] Donald R. Askeland and Wendelin J. Wright. (2017). "Ciencia e ingeniería de materiales: Técnicas de difracción del análisis de estructuras cristalinas". [Cengage Learning]
- [21] Instituto de química Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. (2022). "DRX". [Pontificia universidad católica de Valparaíso]
- [22] DIEGO ANTONIO HABERT VARGAS. (2015). "PROPUESTA DE NORMA DE ENSAYOS DE CARGAS CÍCLICAS SINUSOIDALES PARA HORMIGONES A COMPRESIÓN DIAMETRAL". [Universidad austral de Chile]
- [23] ZwickRoell. (2023). "Ensayo de compresión y máquinas de ensayos de compresión". [en línea]
- [24] Ali Akbarifakhrabadi. (2022). Comportamiento Mecánico de los Materiales: FERRO-ELASTICITY". [Universidad de Chile]
- [25] Ali Akbarifakhrabadi. (2022). "Materiales Avanzados para Celdas sólidas en Conversión de Energía: Fabrication processes". [Universidad de Chile]
- [26] E. García-González, M. Parras y J. M. González-Calbet. (1999) "Crystal Structure of an Unusual Polytype: 7H-Ba₇Nb₄MoO₂₀". [American Chemical Society]
- [27] A. E. Danks, S. R. Hall y Z. Schnepf. (2015). "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis". [Materials Horizons]

- [28] Sacha Fop, Kirstie S. McCombie, Eve J. Wildman, Jan M. S. Skakle, John T. S. Irvine, Paul A. Connor, Cristian Savaniu, Clemens Ritter y Abbie C. Mclaughlin. (2020). "High oxide ion and proton conductivity in a disordered hexagonal perovskite"(supplementary information). [Nature Materials 19]
- [29] George Harrington, Rotraut Merkle y Alexander Opitz. (2022). "Defects and Transport Mechanisms in Solid Electrolytes and Mixed Conductors". [en línea]
- [30] Susumu Nakayama. (2022). "Characteristics of electrolyte-supported SOFC single cells using hexagonal perovskite Ba₃MoNbO_{8.5} and Ba₇Nb₄MoO₂₀ ceramics". [Results in Materials]
- [31] Yuki Suzuki, Taito Murakami, Kotaro Fujii, James R. Hester, Yuta Yasui y Masatomo Yashima. (2022). "Simultaneous Reduction of Proton Conductivity and Enhancement of Oxide-Ion Conductivity by Aliovalent Doping in Ba₇Nb₄MoO₂₀". [Inorganic Chemistry]
- [32] Yuichi Sakuda, James R. Hester, Masatomo Yashima. (2022). "Improved oxide-ion and lower proton conduction of hexagonal perovskite-related oxides based on Ba₇Nb₄MoO₂₀ by Cr⁶⁺ doping". [Journal of the Ceramic Society of Japan]

Anexos

Anexo A.

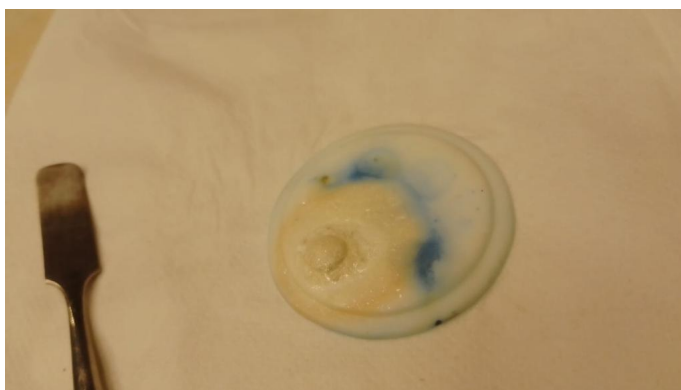


Figura A.1: Disco derretido.

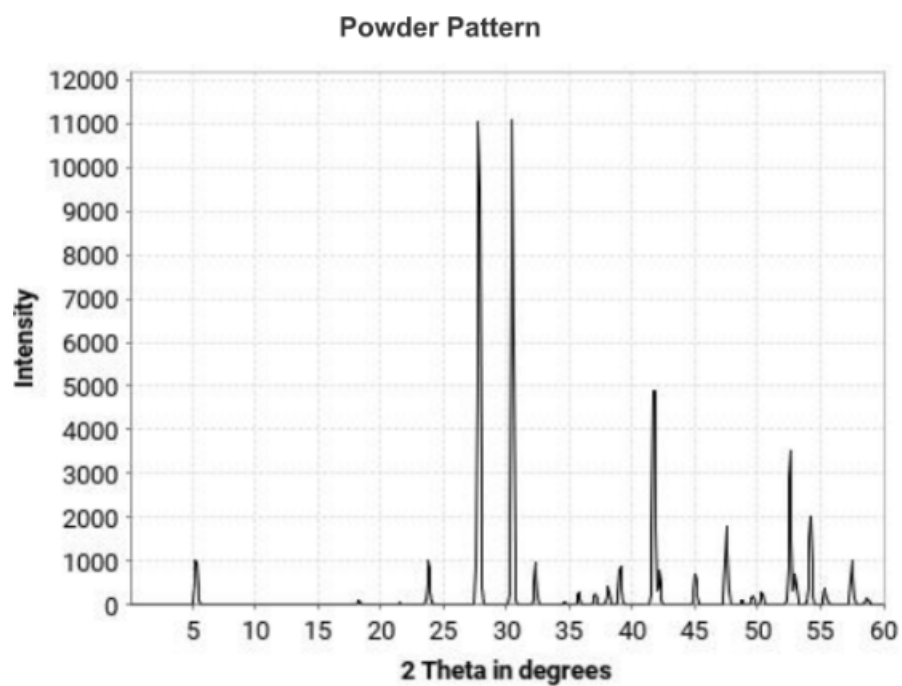


Figura A.2: Patrón de difracción Ba_7Nb_4MoO .

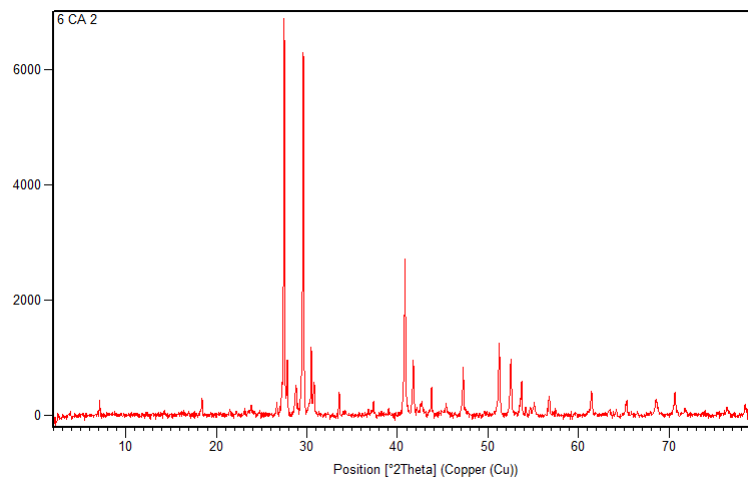


Figura A.3: Patrón de difracción muestra N.º 6.

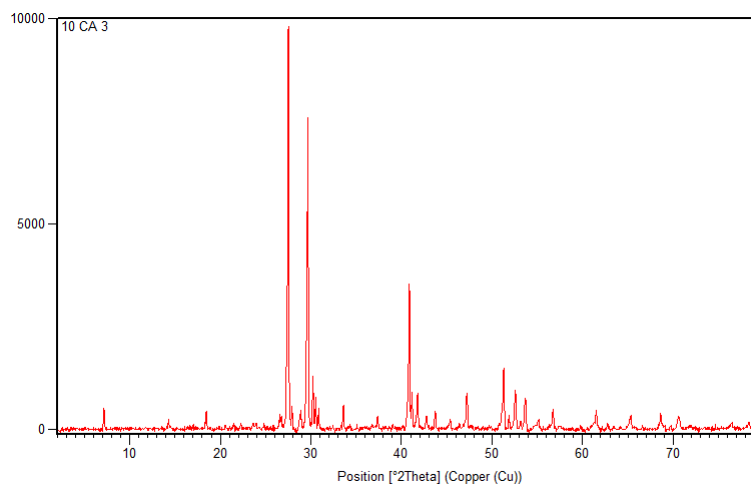


Figura A.4: Patrón de difracción muestra N.º 10.

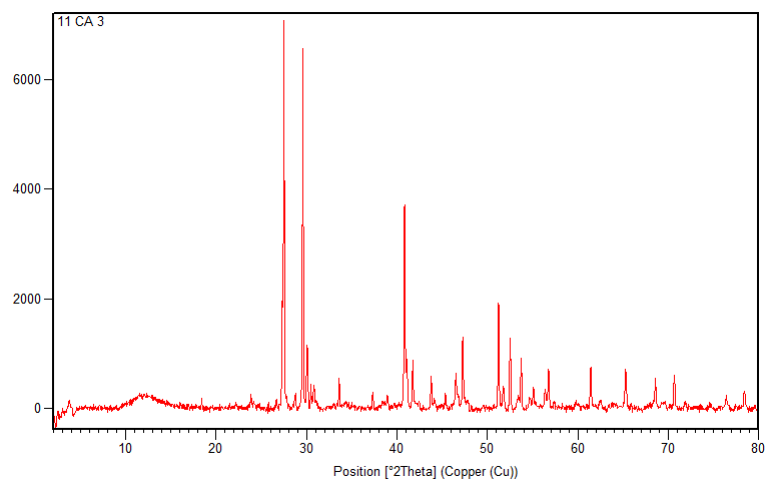


Figura A.5: Patrón de difracción muestra N.º 11.

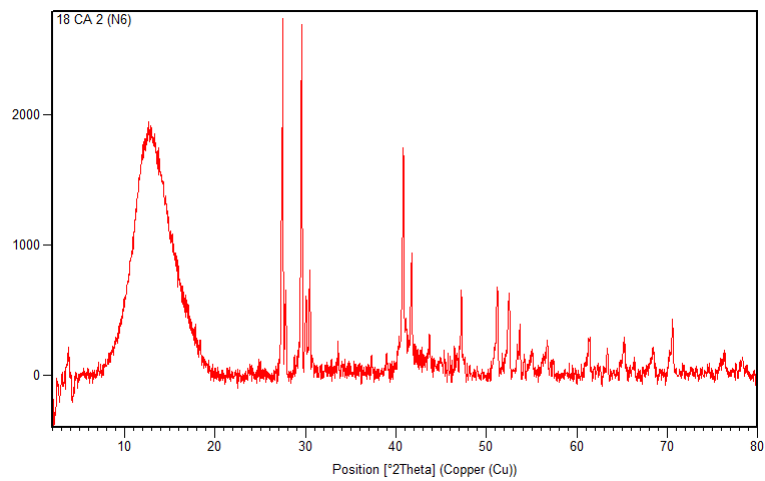


Figura A.6: Patrón de difracción muestra N.º 18.

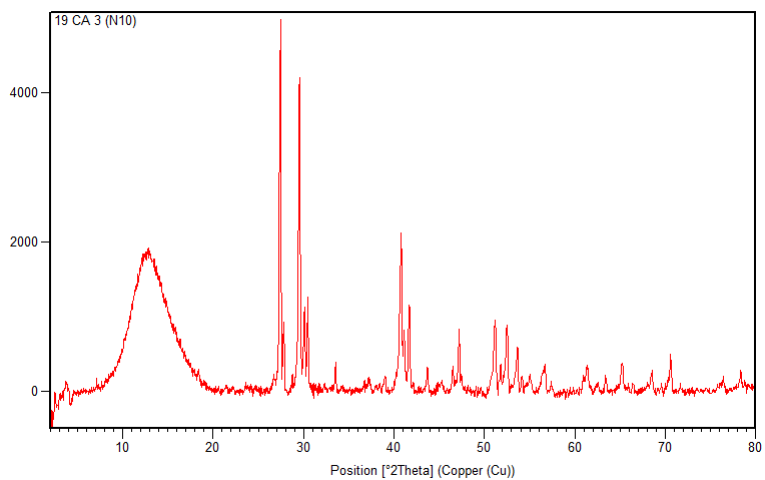


Figura A.7: Patrón de difracción muestra N.º 19.

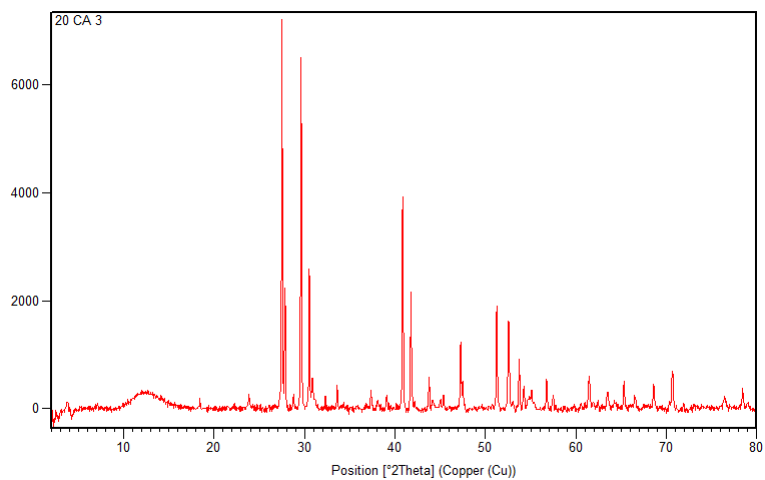


Figura A.8: Patrón de difracción muestra N.º 20.

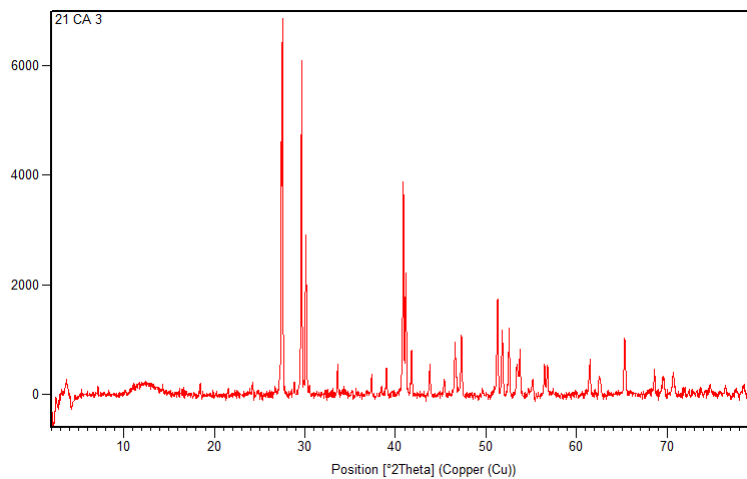


Figura A.9: Patrón de difracción muestra N.º 21.

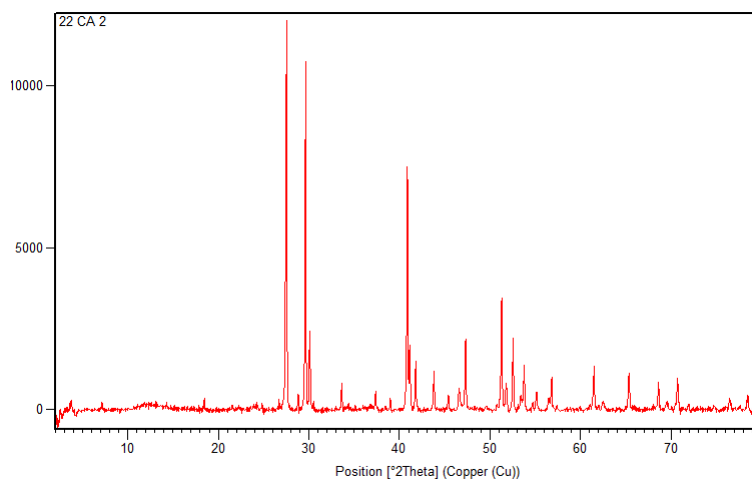


Figura A.10: Patrón de difracción muestra N.º 22.

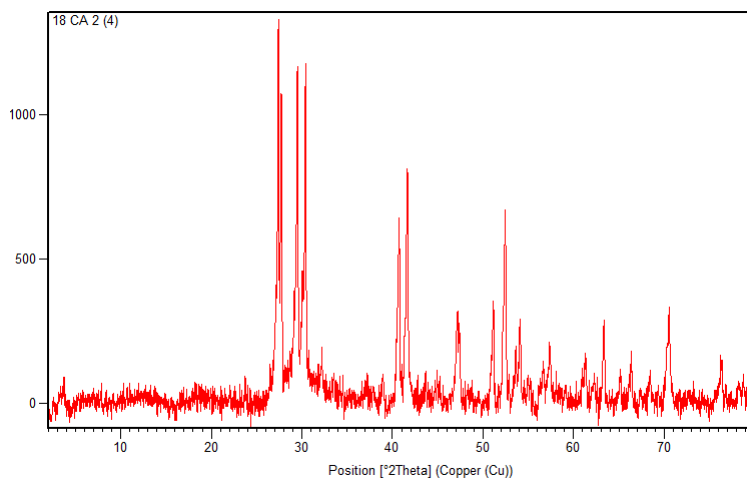


Figura A.11: Patrón de difracción muestra N.º 24.

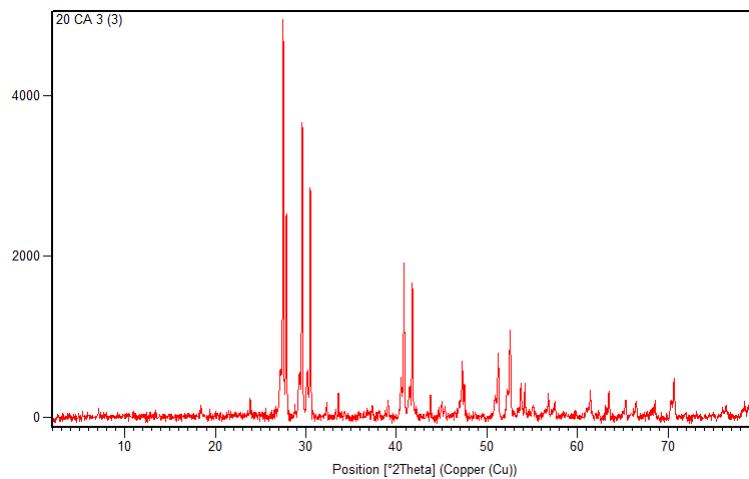


Figura A.12: Patrón de difracción muestra N.º 27.

Comparación síntesis con EDTA y CA

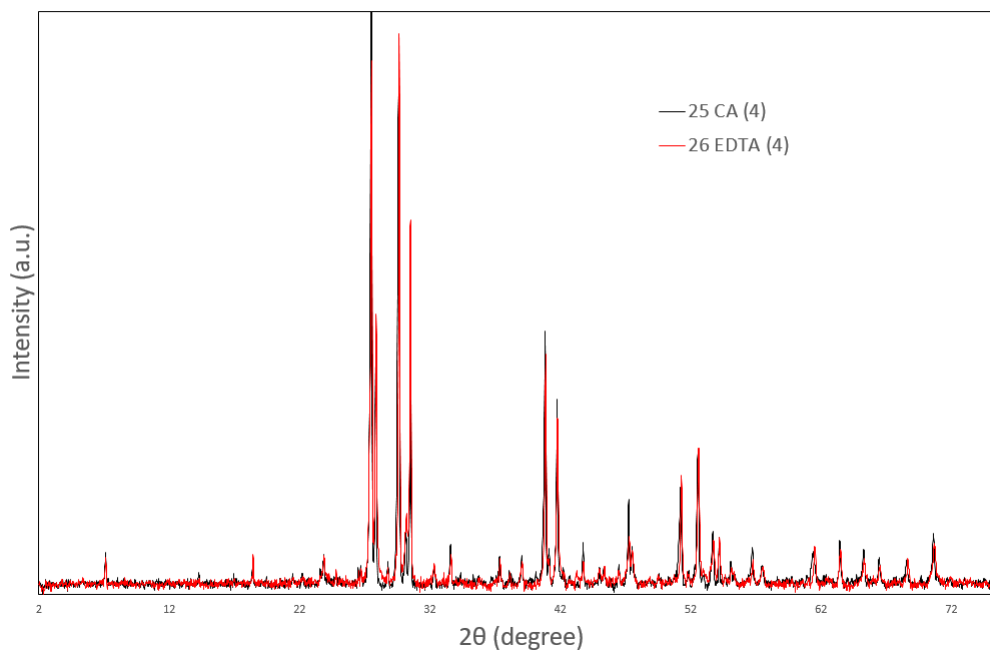


Figura A.13: Comparación directa entre muestras 28 y 29.

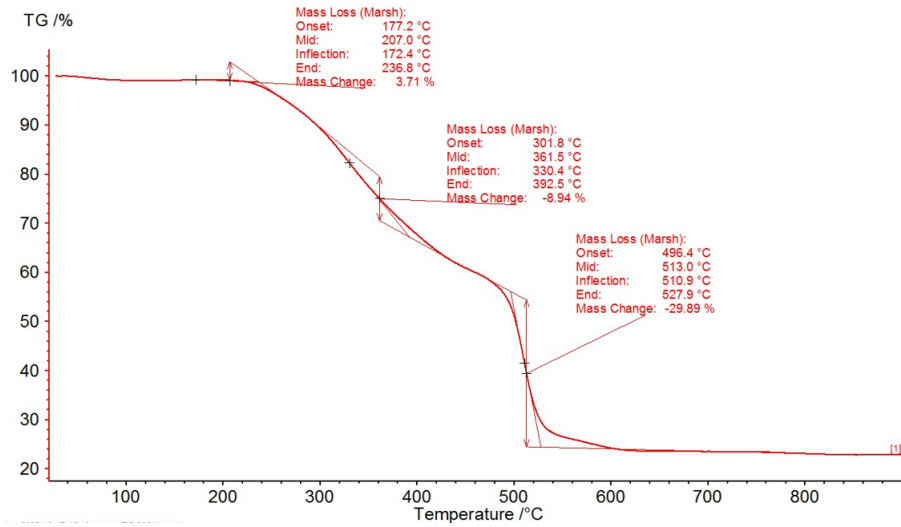


Figura A.14: Análisis TGA para EDTA.

Anexo B.

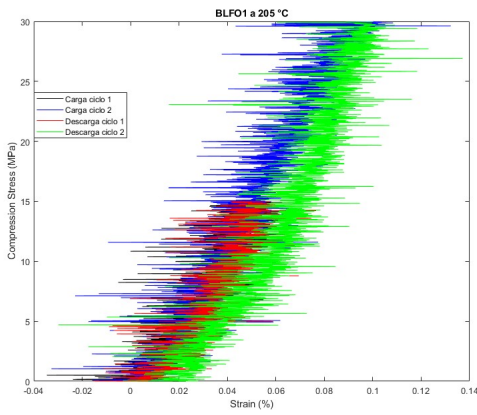


Figura B.1: Desplazamiento axial durante ensayo a 200° muestra 1.

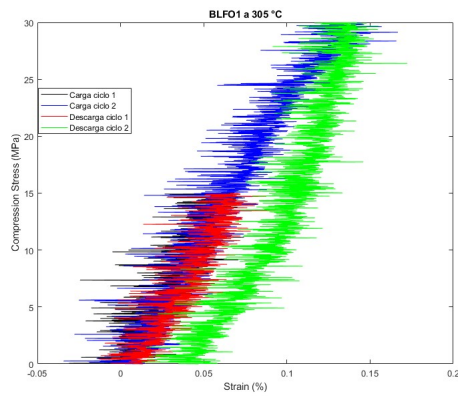


Figura B.2: Desplazamiento axial durante ensayo a 300° muestra 1.

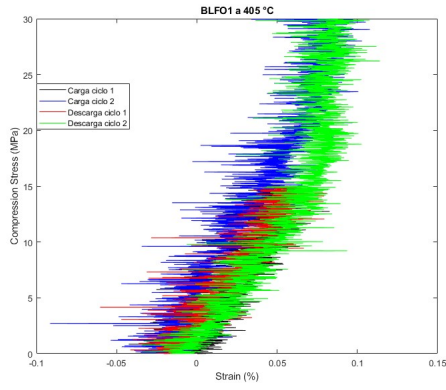


Figura B.3: Desplazamiento axial durante ensayo a 400° muestra 1.

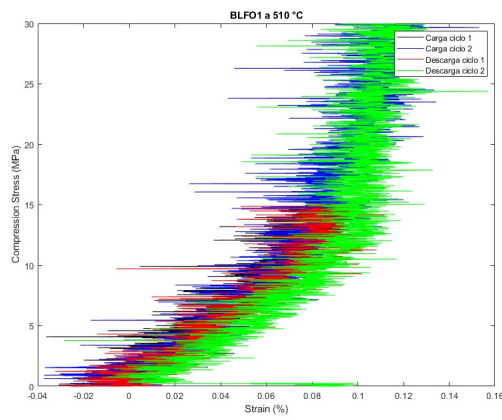


Figura B.4: Desplazamiento axial durante ensayo a 500° muestra 1.

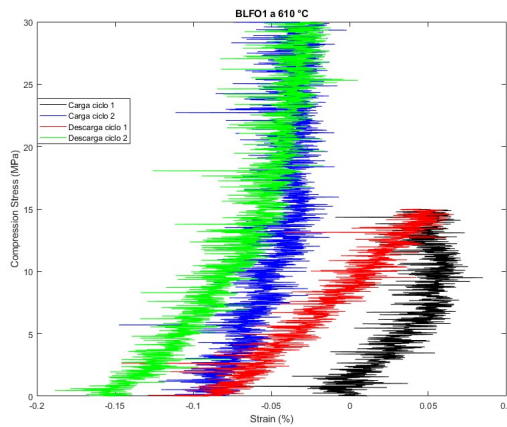


Figura B.5: Desplazamiento axial durante ensayo a 600° muestra 1.

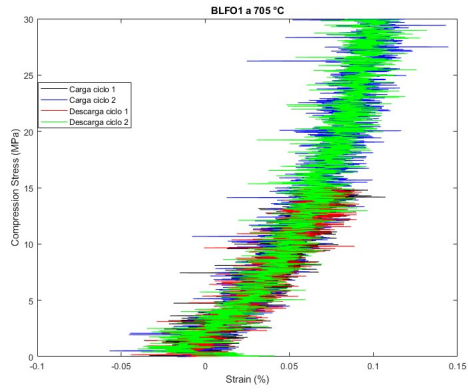


Figura B.6: Desplazamiento axial durante ensayo a 700° muestra 1.

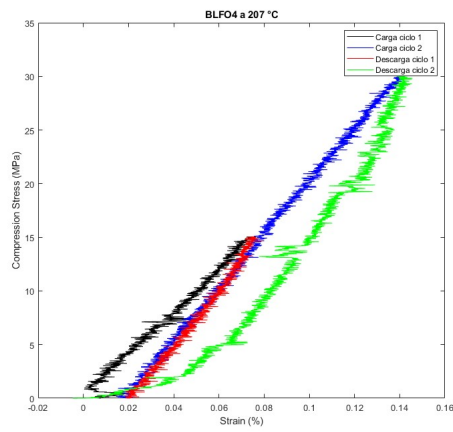


Figura B.7: Desplazamiento axial durante ensayo a 200° muestra 2.

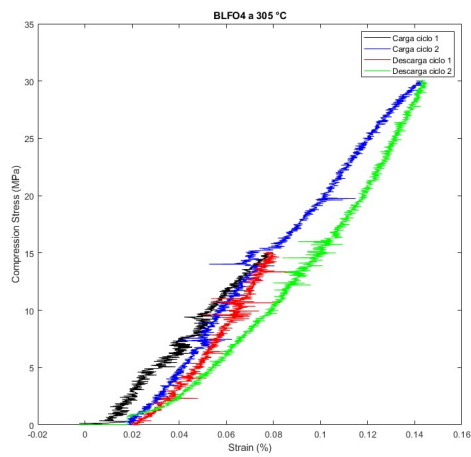


Figura B.8: Desplazamiento axial durante ensayo a 300° muestra 2.

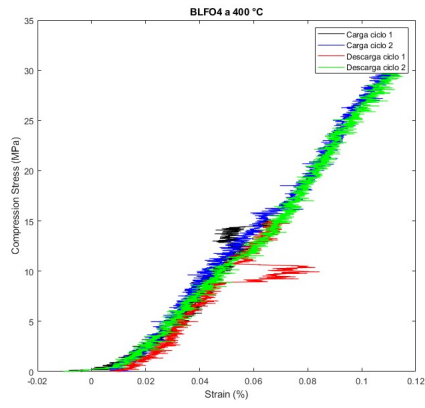


Figura B.9: Desplazamiento axial durante ensayo a 400° muestra 2.

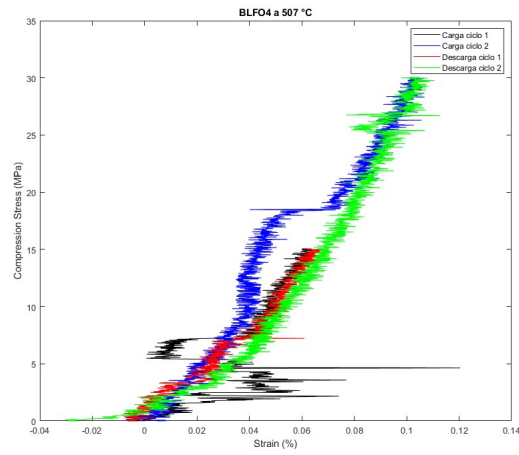


Figura B.10: Desplazamiento axial durante ensayo a 500° muestra 2.

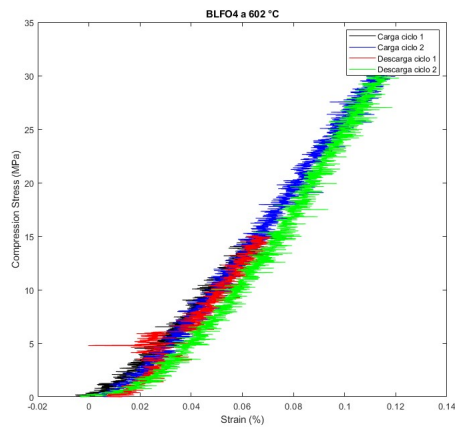


Figura B.11: Desplazamiento axial durante ensayo a 600° muestra 2.

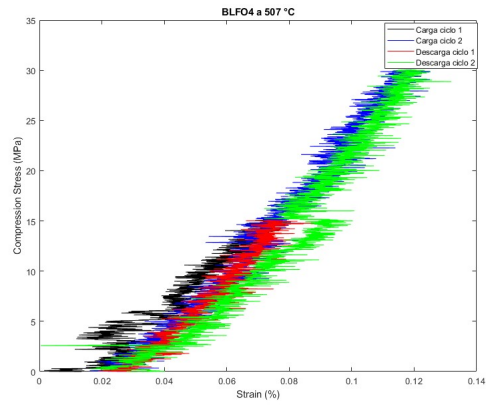


Figura B.12: Desplazamiento axial durante ensayo a 700^o muestra 2.

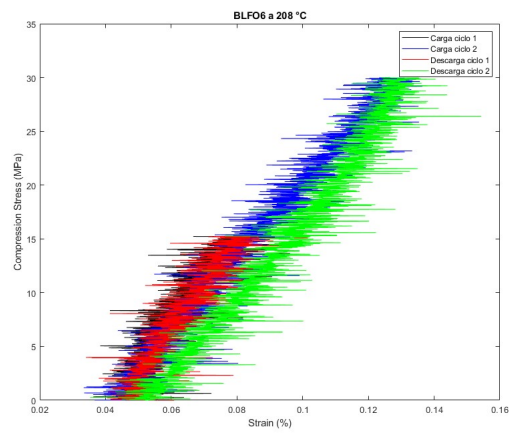


Figura B.13: Desplazamiento axial durante ensayo a 200^o muestra 3.

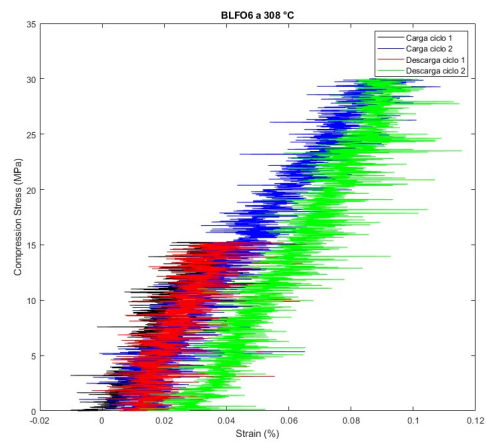


Figura B.14: desplazamiento axial durante ensayo a 300^o muestra 3.

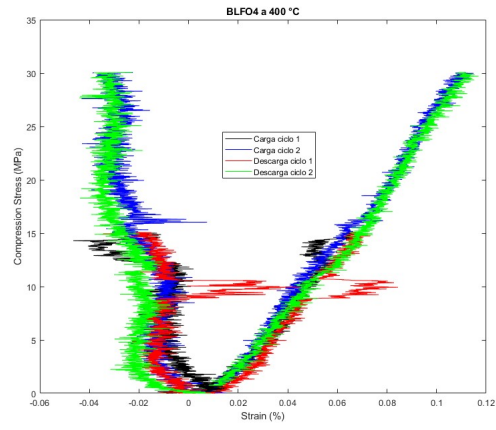


Figura B.15: Desplazamiento axial durante ensayo a 400^o muestra 3.

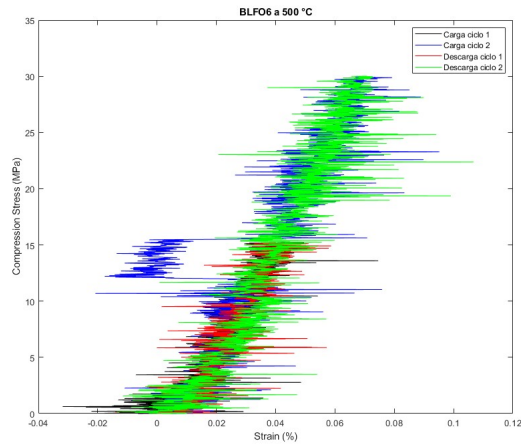


Figura B.16: Desplazamiento axial durante ensayo a 500^o muestra 3.

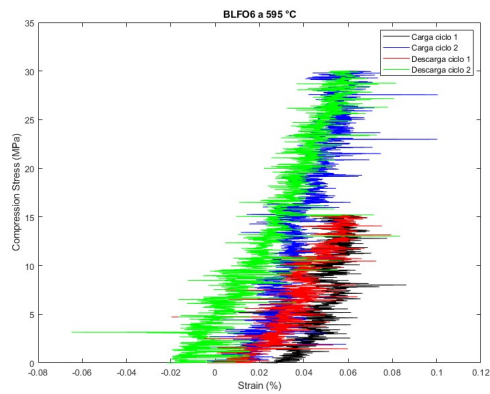


Figura B.17: Desplazamiento axial durante ensayo a 600^o muestra 3.

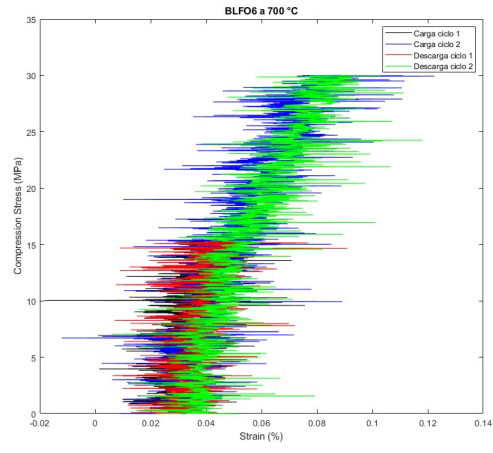


Figura B.18: Desplazamiento axial durante ensayo a 700° muestra 3.

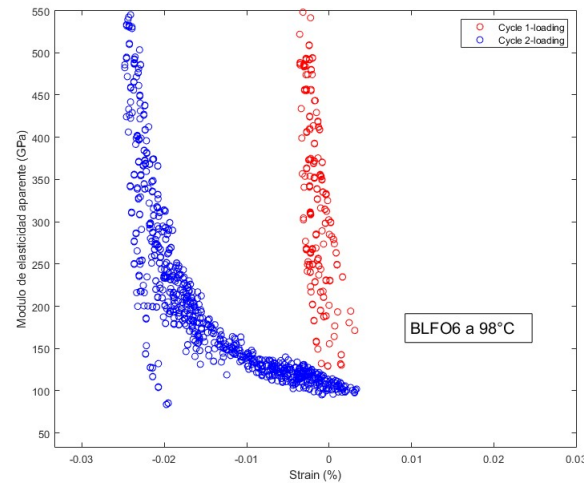
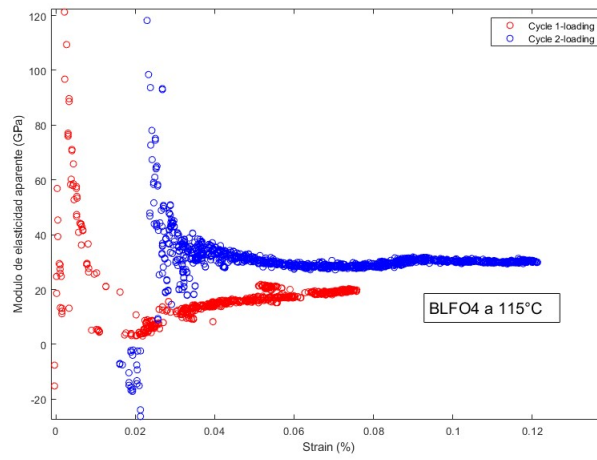
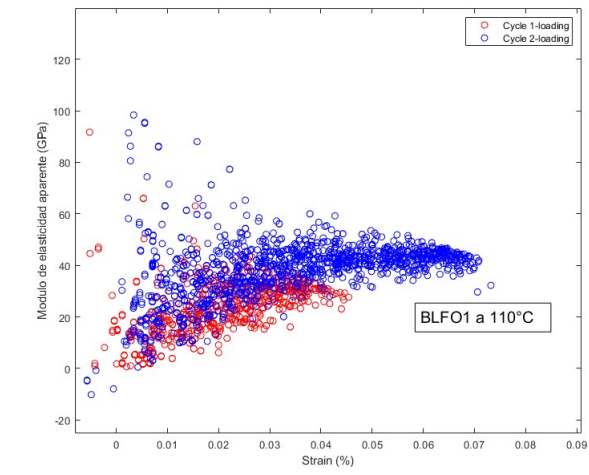


Figura B.19: Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 100 °C.

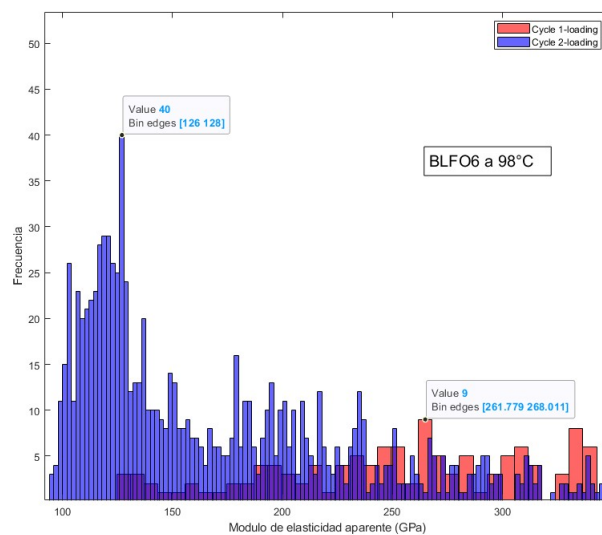
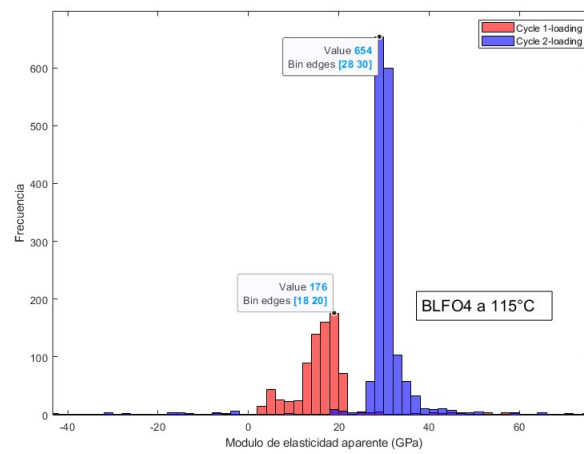
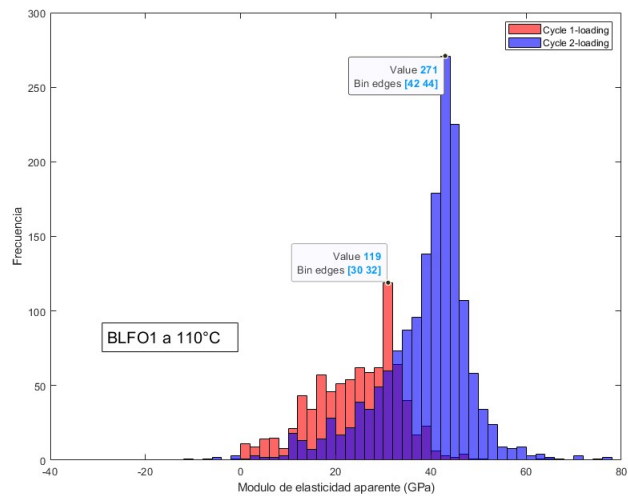


Figura B.20: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 100 °C.

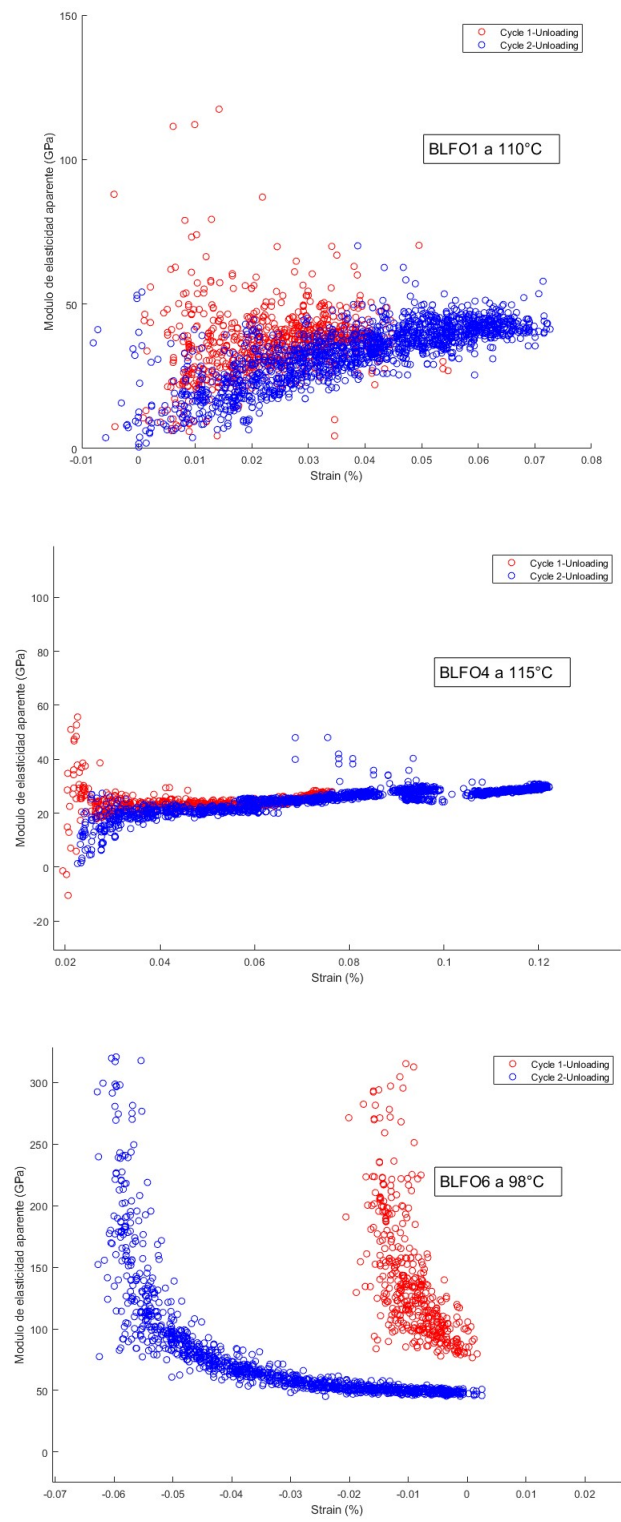


Figura B.21: Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 100 °C.

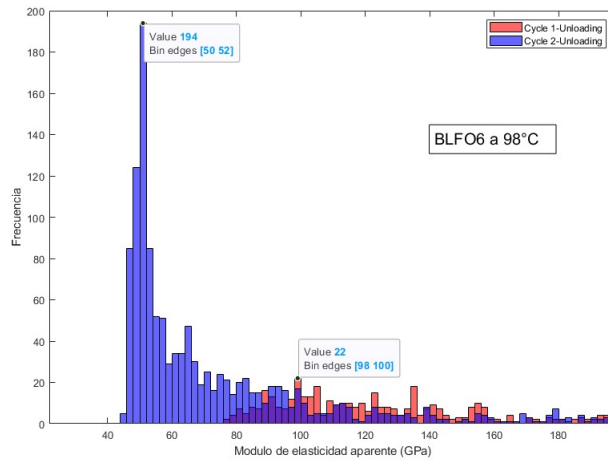
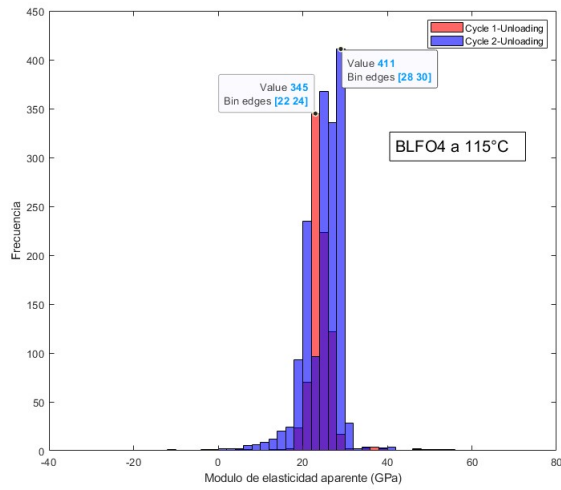
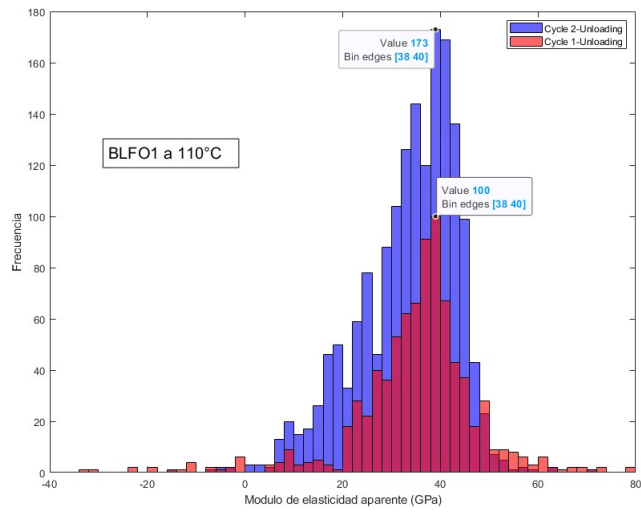


Figura B.22: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 100 °C.

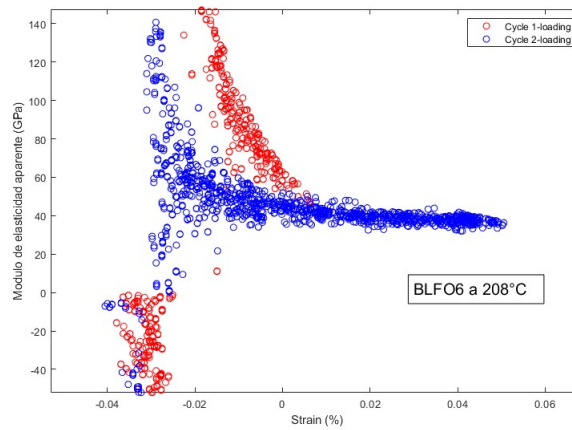
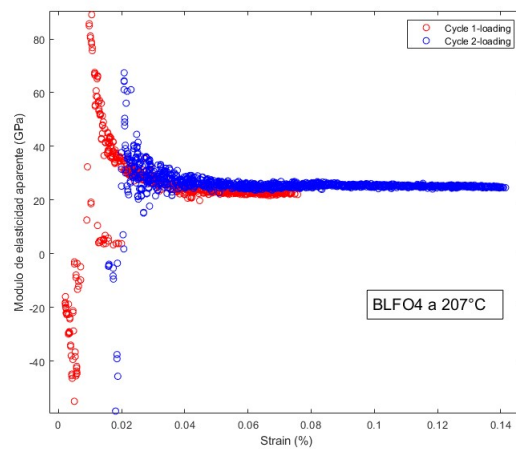
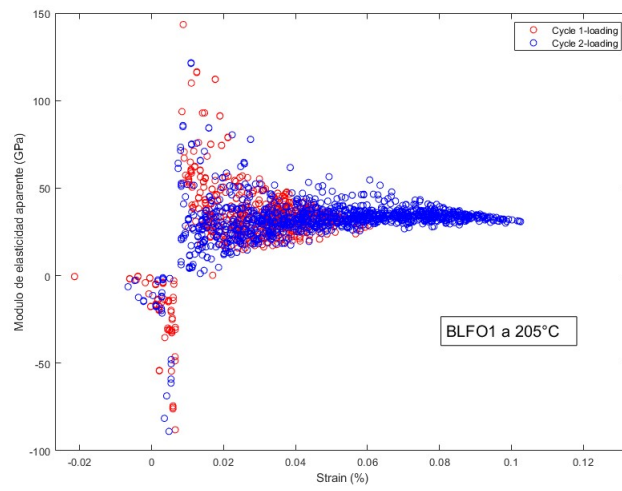


Figura B.23: Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 200 °C.

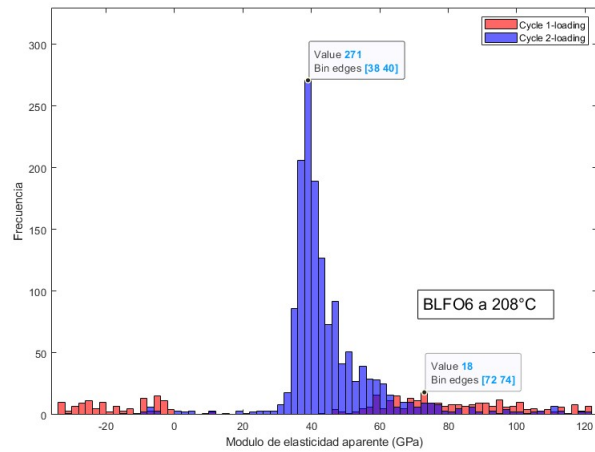
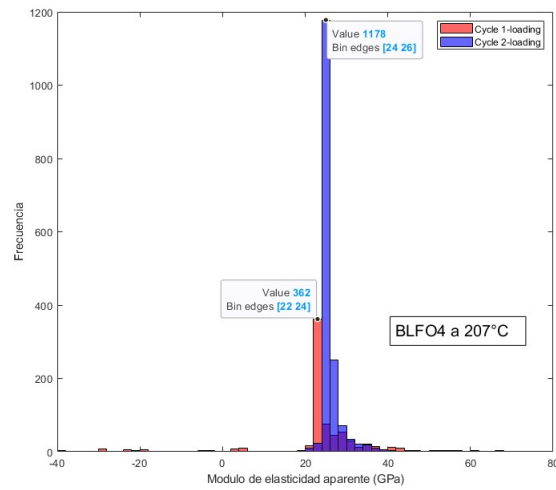
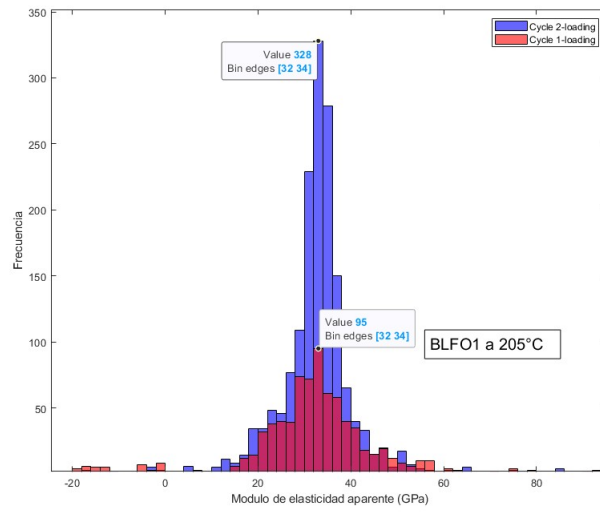


Figura B.24: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 200 °C.

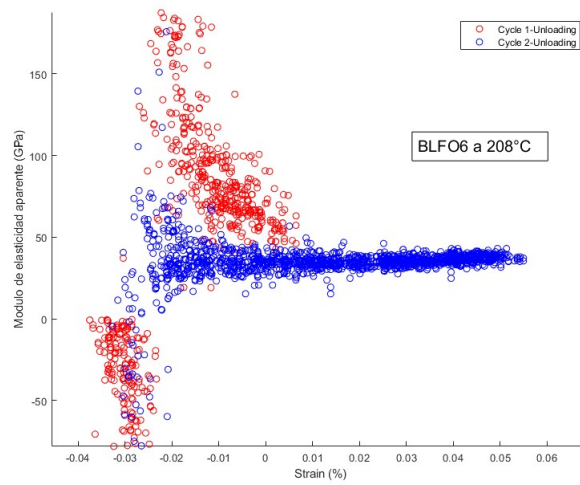
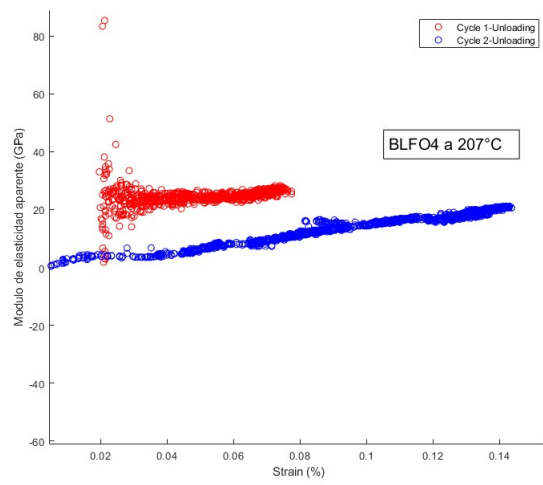
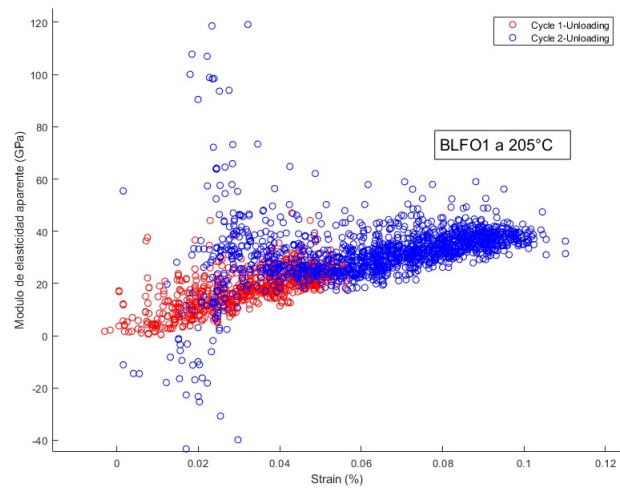


Figura B.25: Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 200 °C.

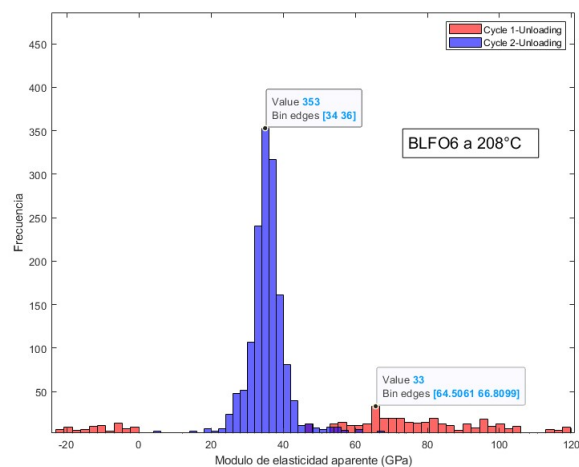
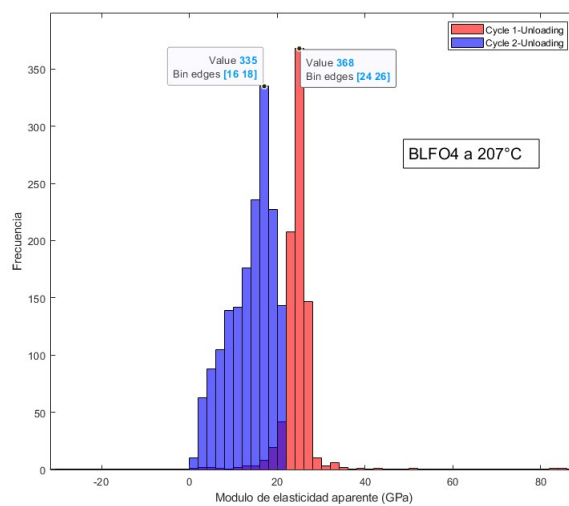
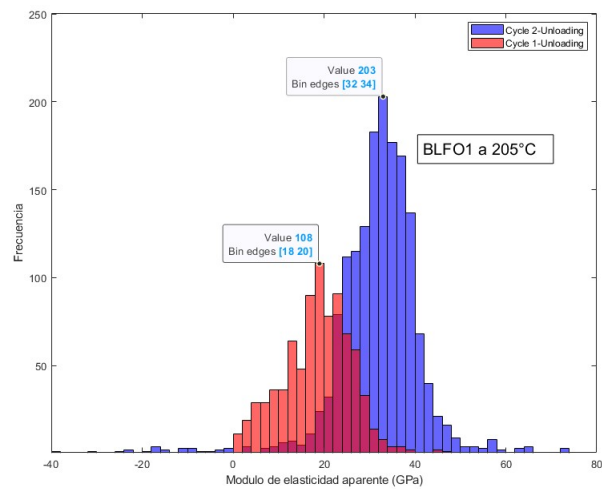


Figura B.26: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 200 °C.

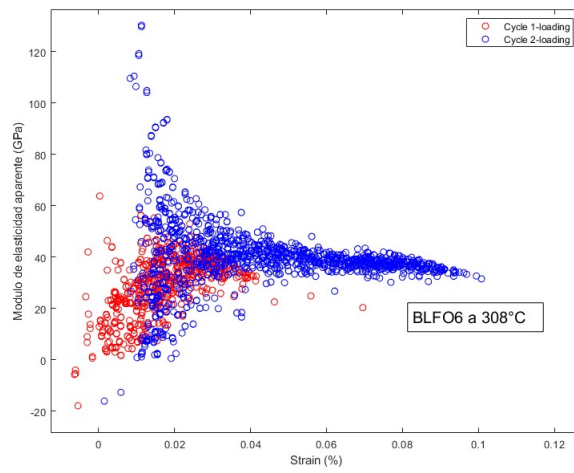
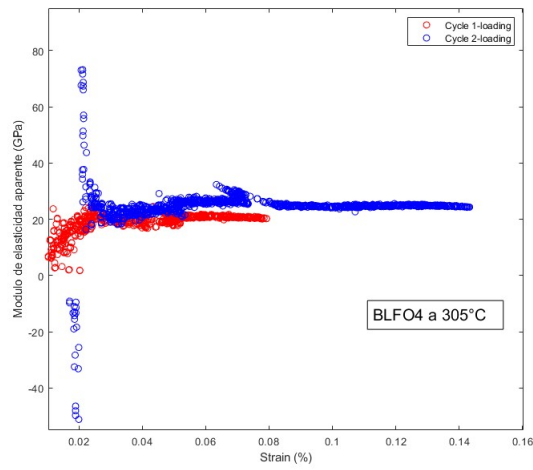
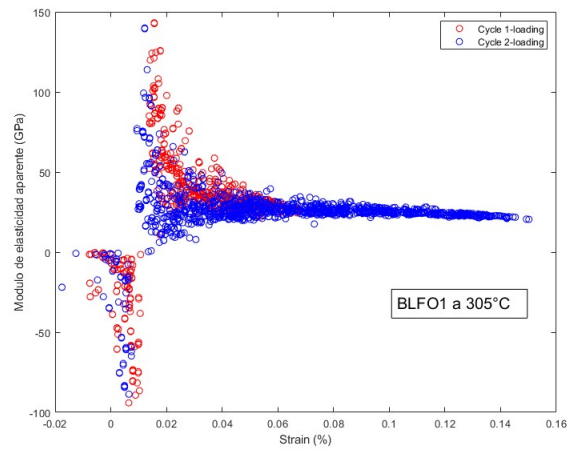


Figura B.27: Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 300 °C.

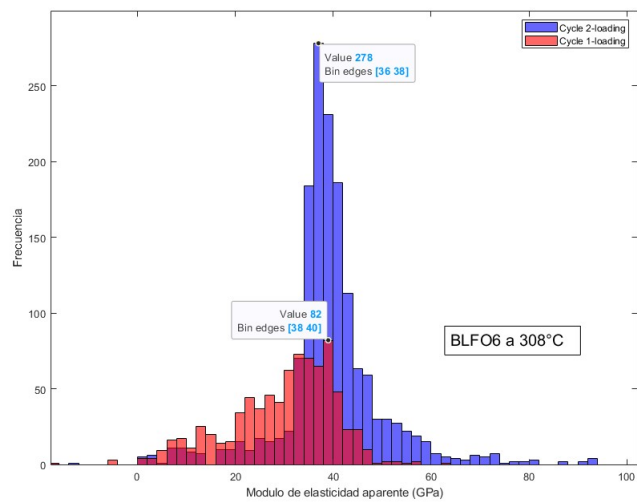
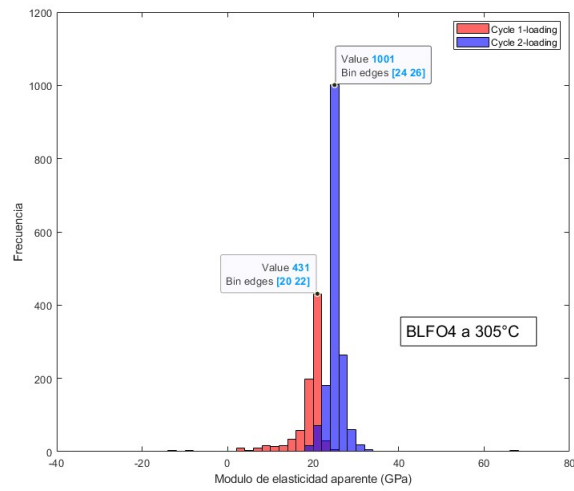
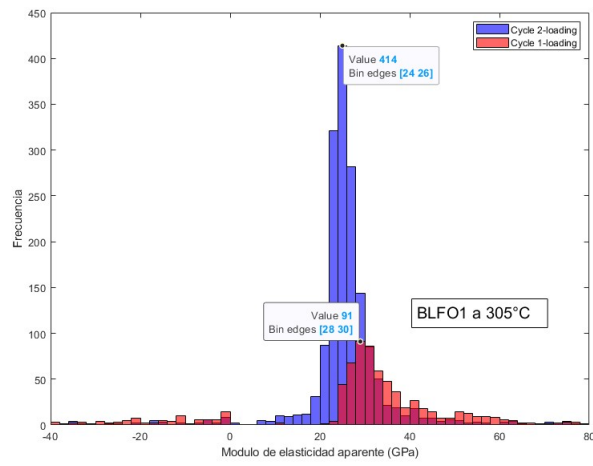


Figura B.28: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 300 °C.

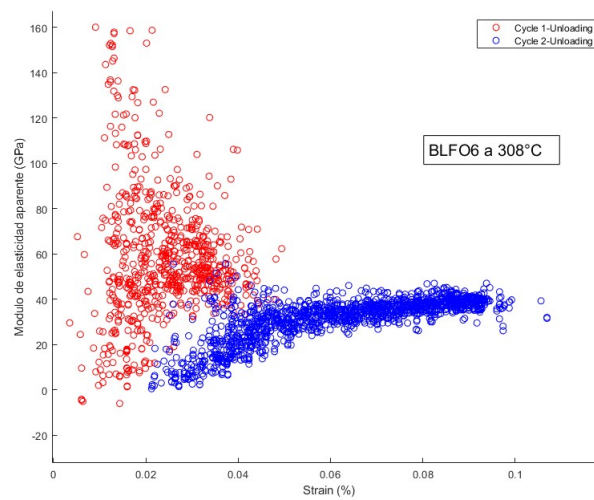
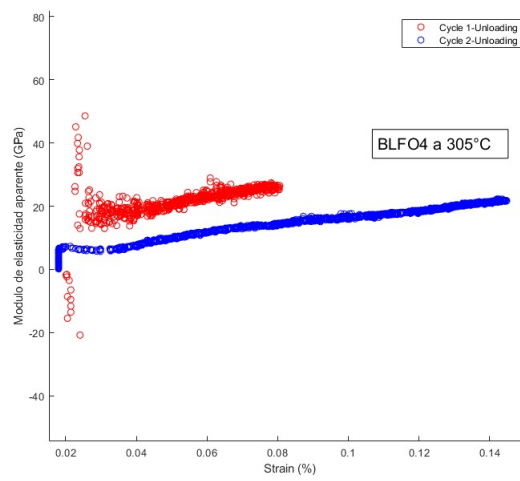
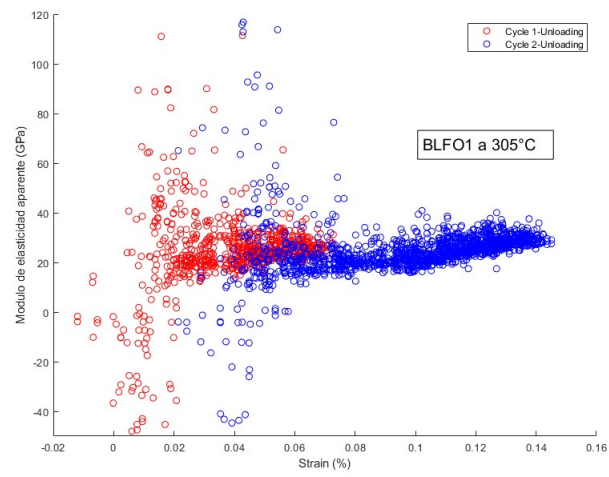


Figura B.29: Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 200 °C.

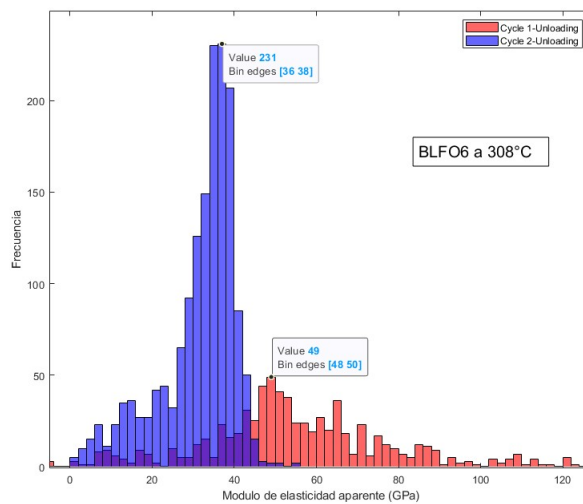
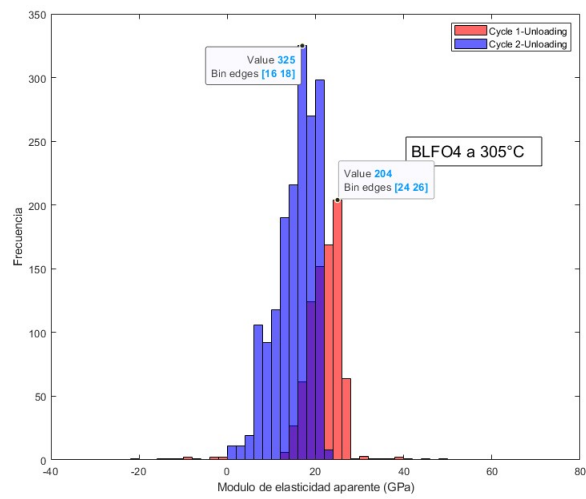
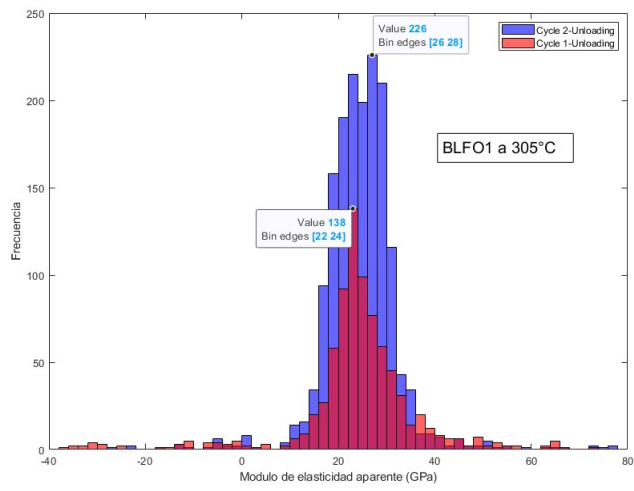


Figura B.30: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 300 °C.

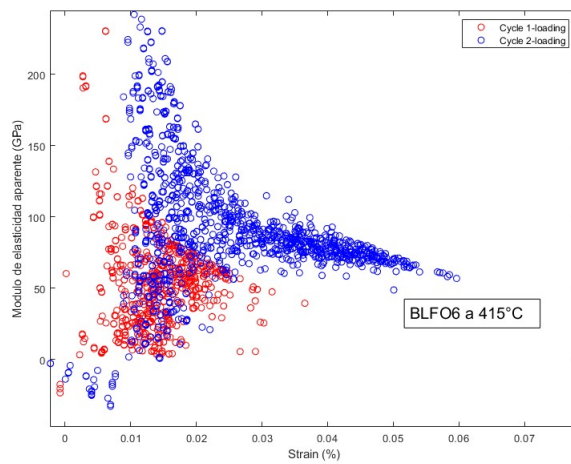
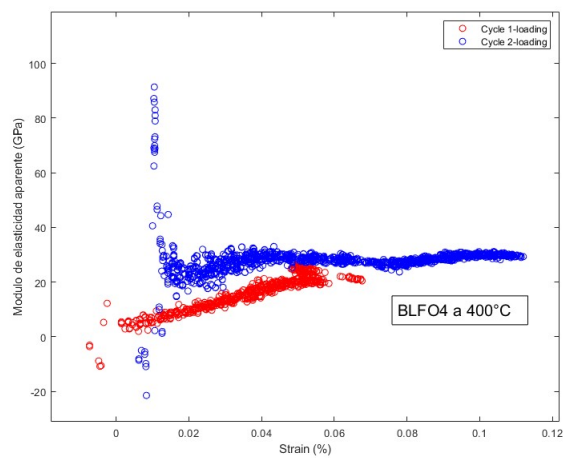
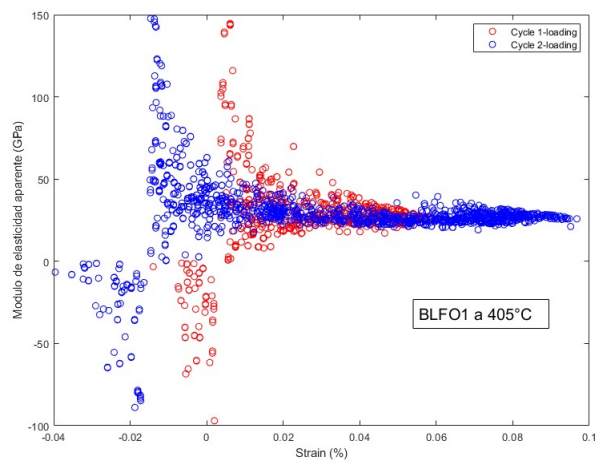


Figura B.31: Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 400 °C.

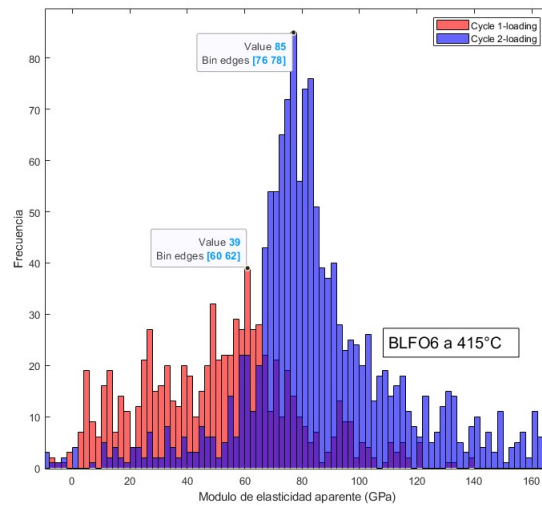
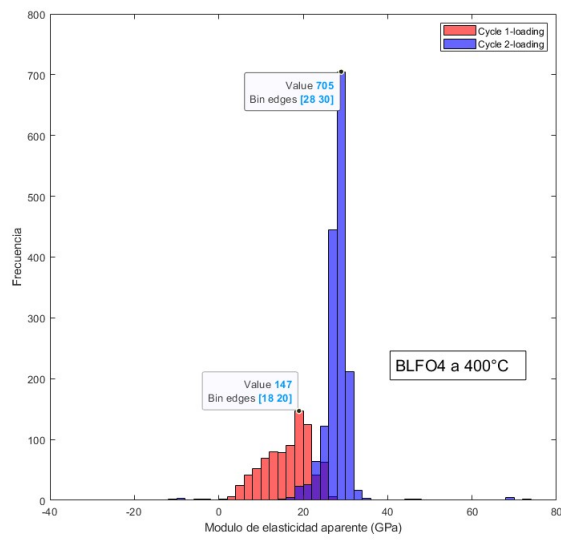
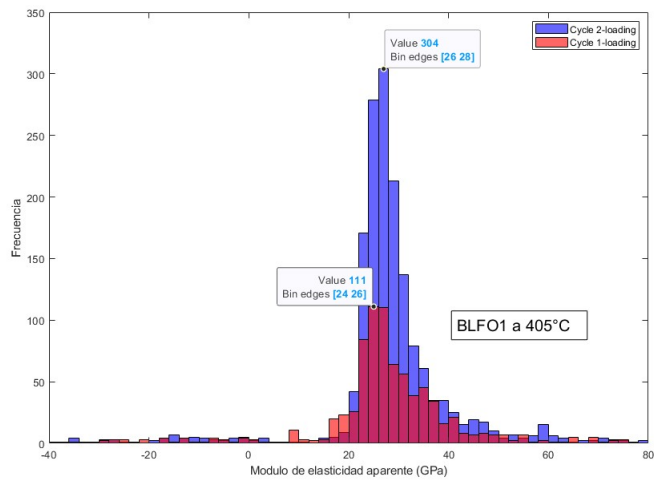


Figura B.32: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 400 °C.

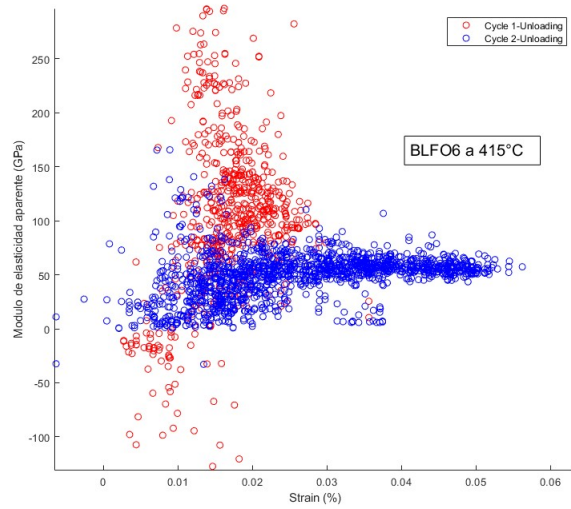
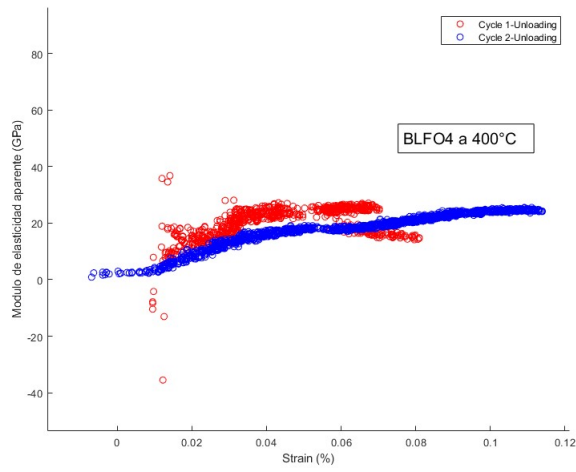
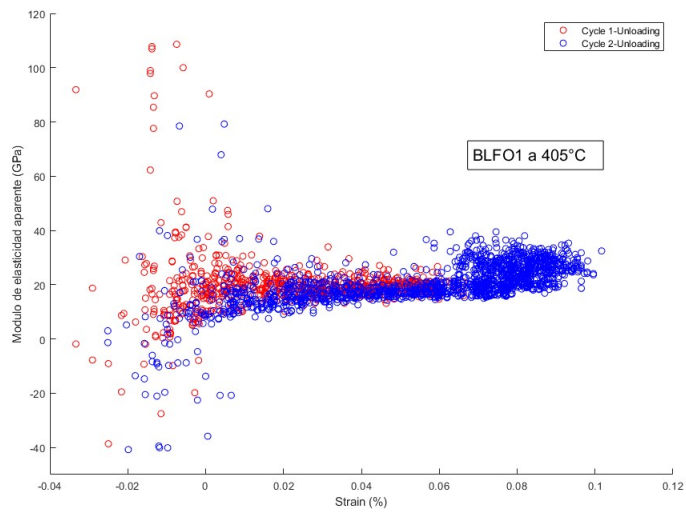


Figura B.33: Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 400 °C.

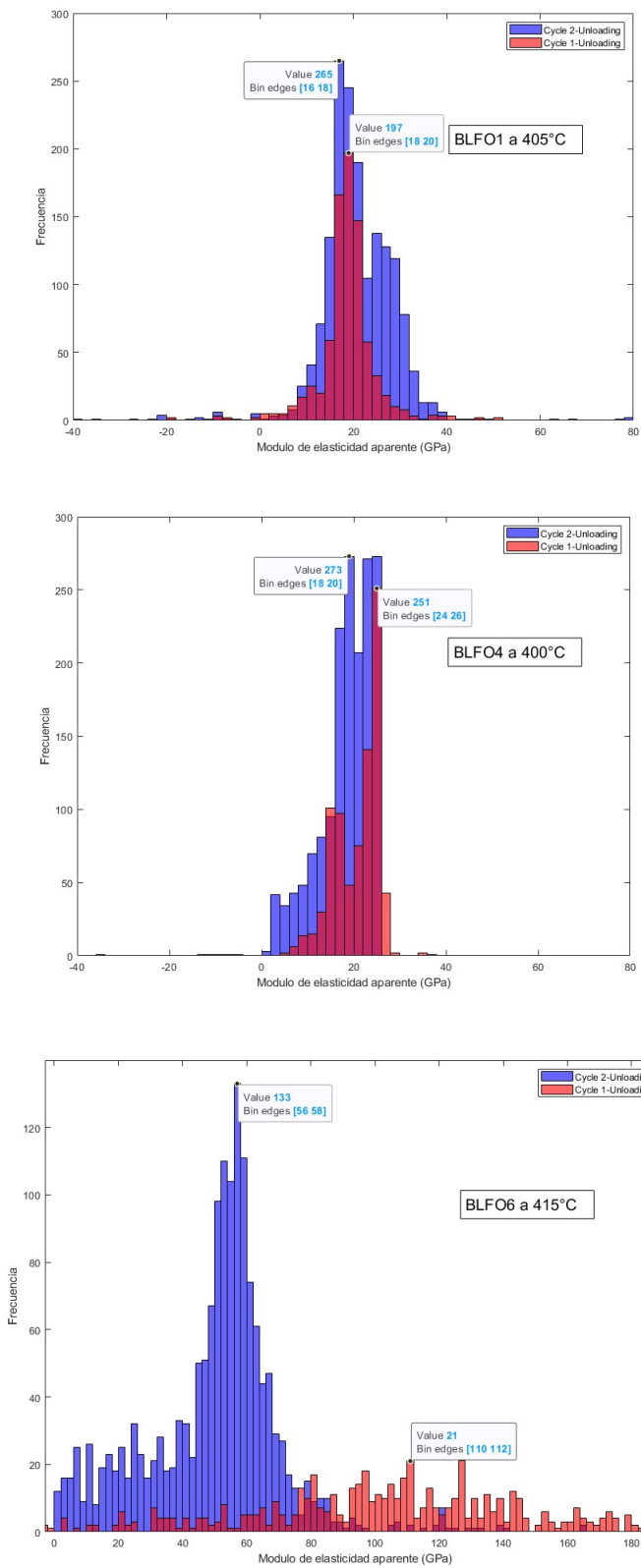


Figura B.34: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 400 °C.

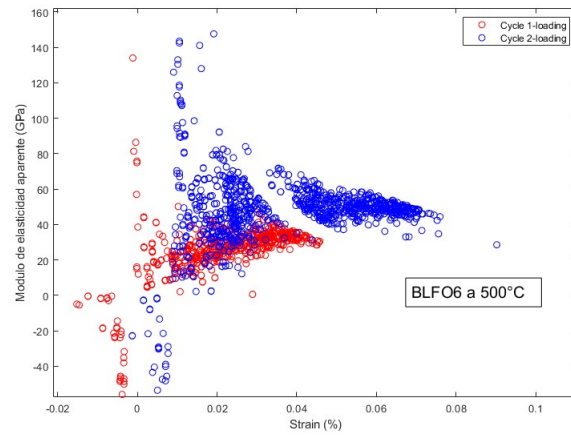
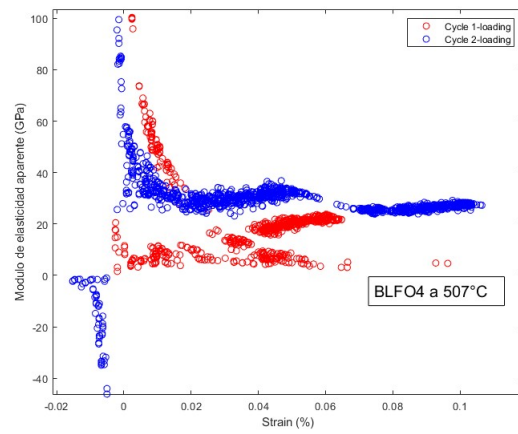
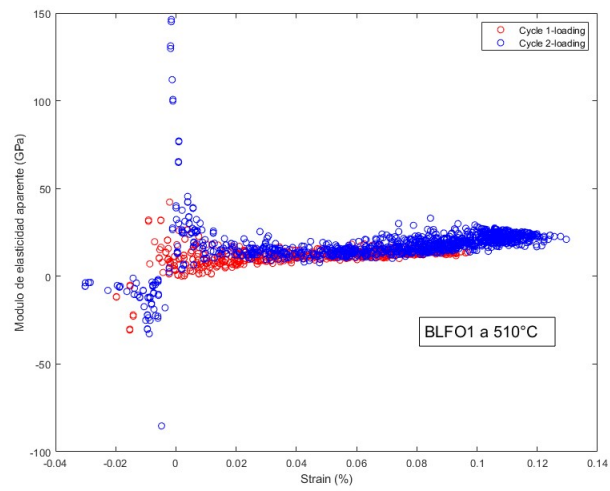


Figura B.35: Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 500 °C.

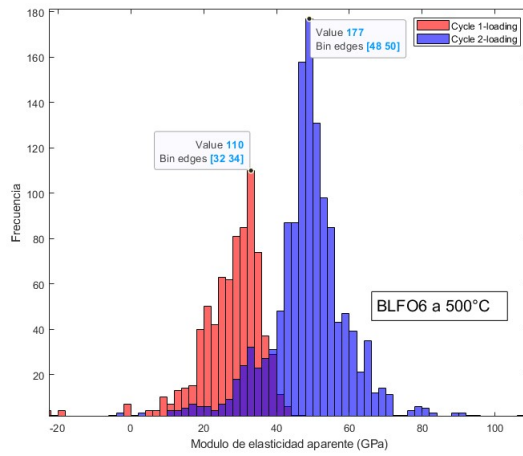
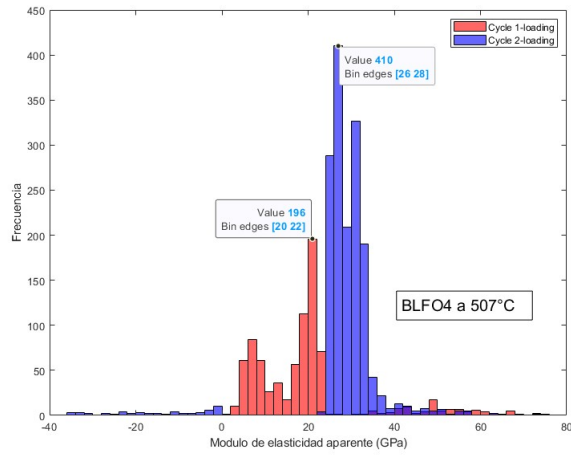
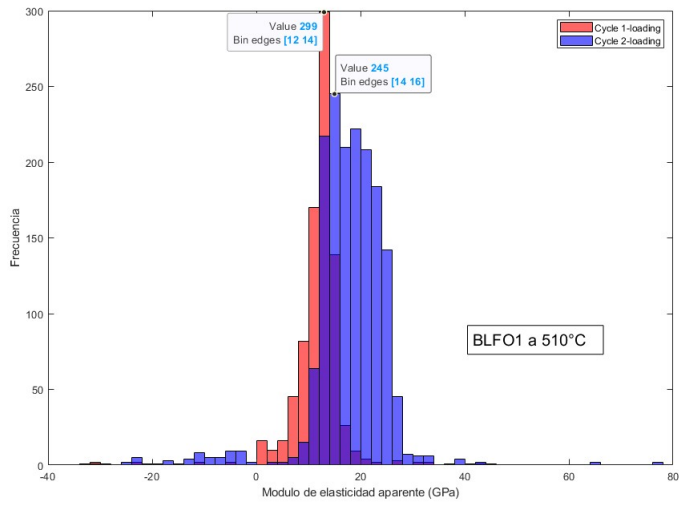


Figura B.36: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 500 °C.

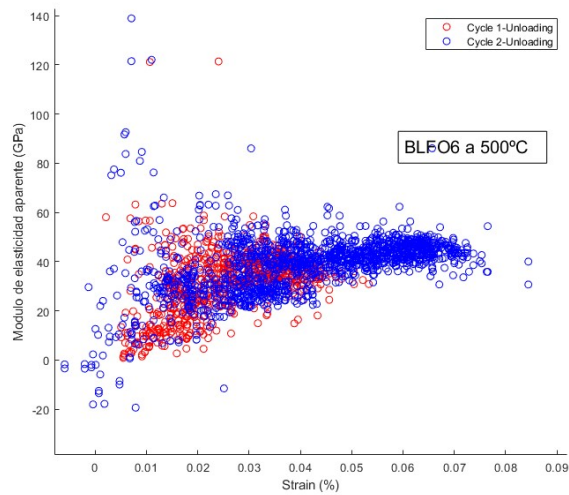
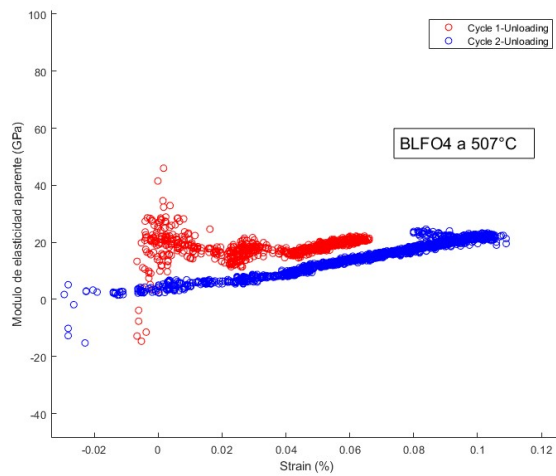
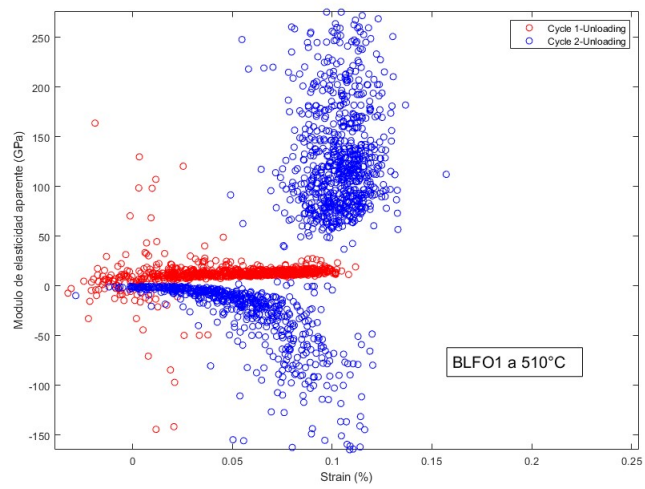


Figura B.37: Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 500 °C.

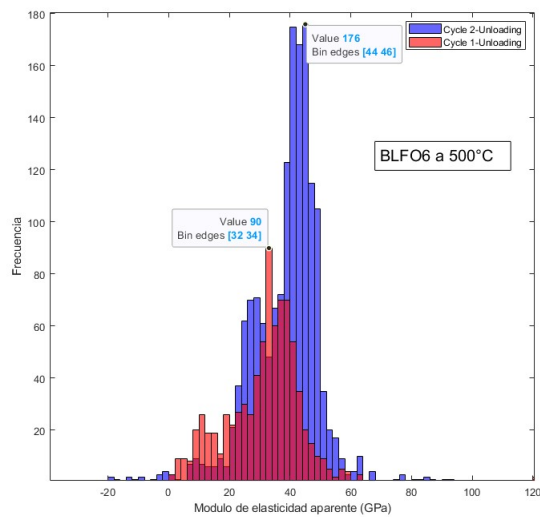
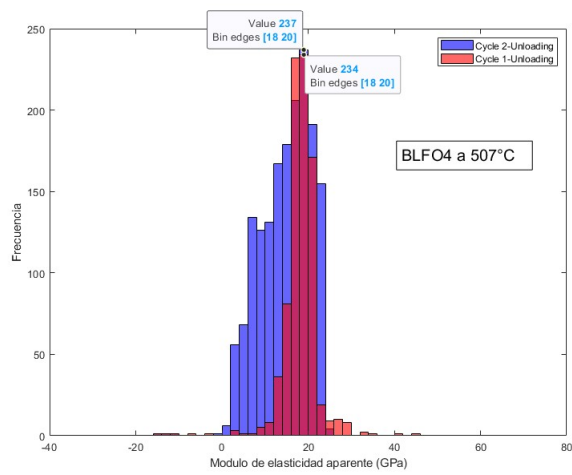
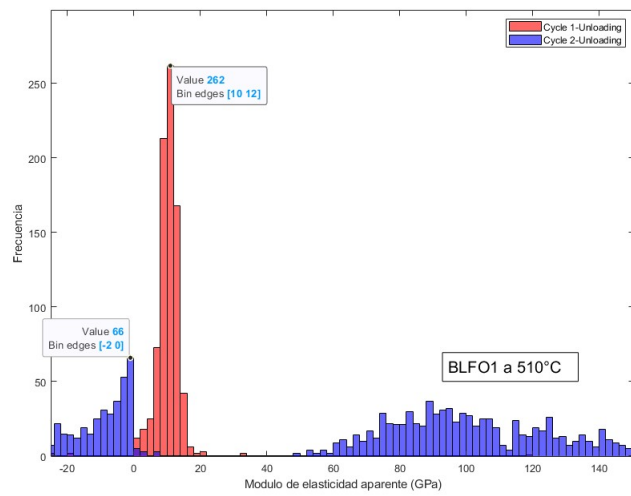


Figura B.38: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 500 °C.

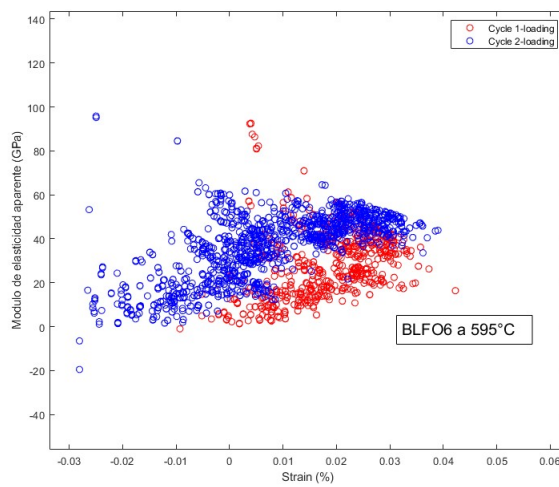
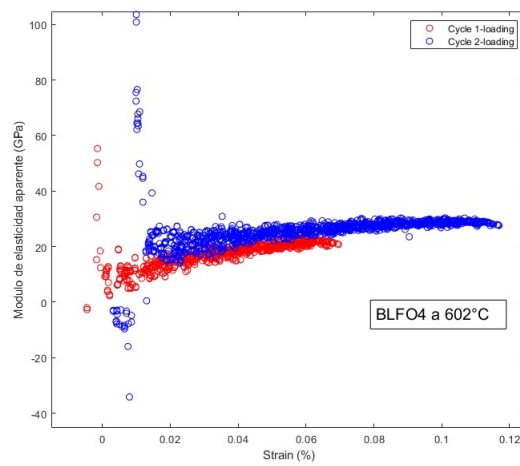
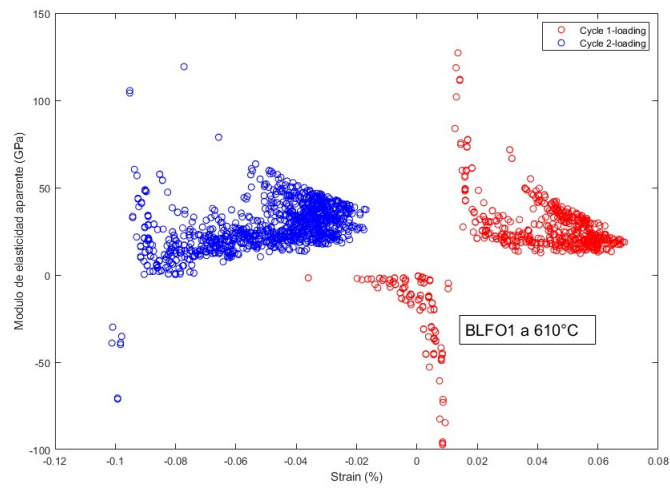


Figura B.39: Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 600 °C.

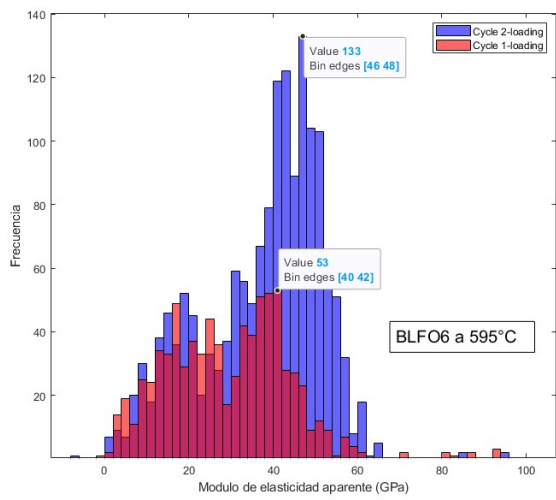
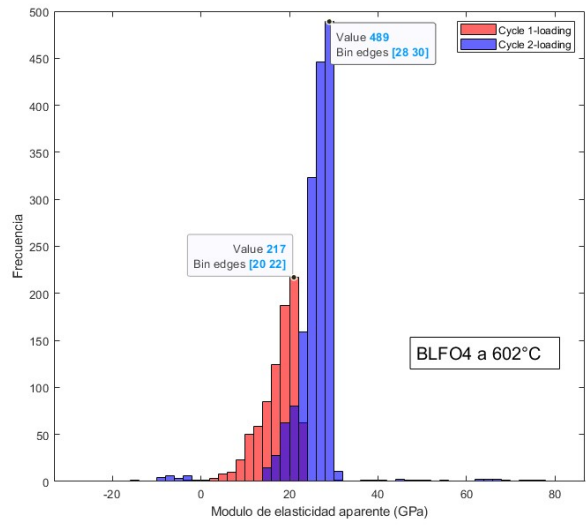
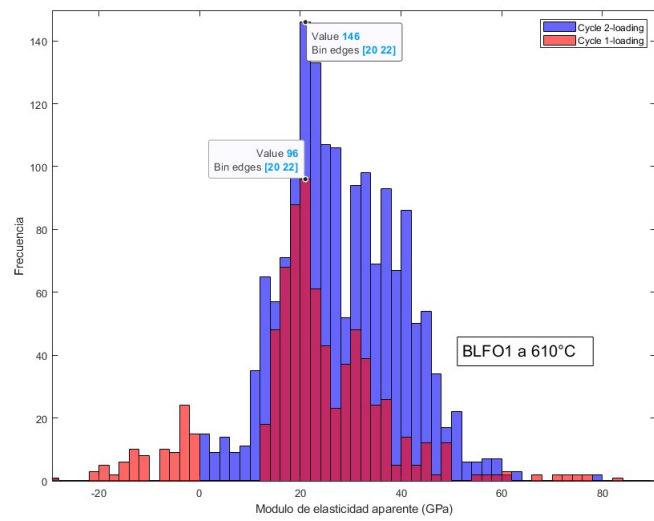


Figura B.40: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 600 °C.

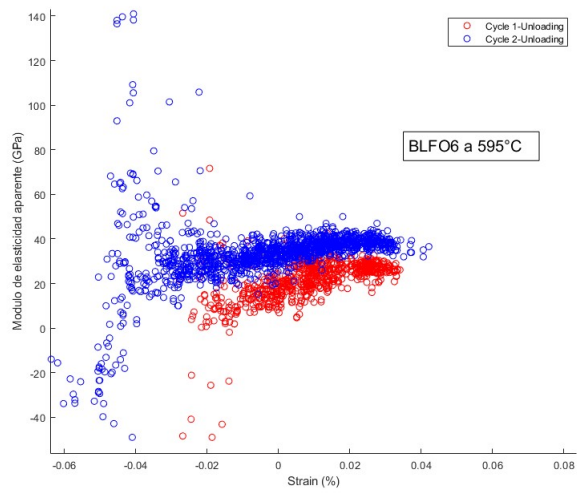
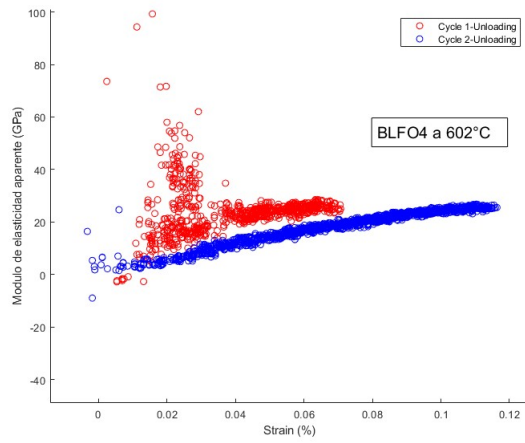
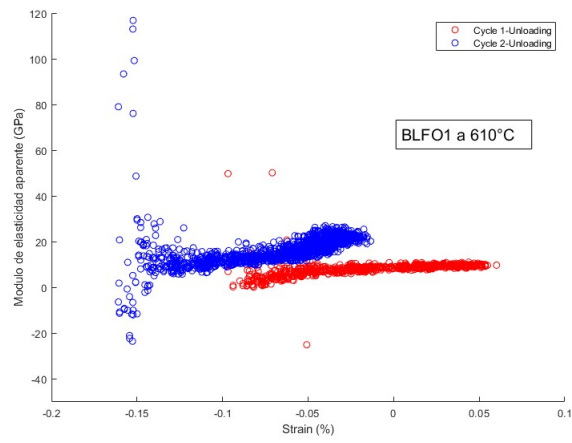


Figura B.41: Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 600 °C.

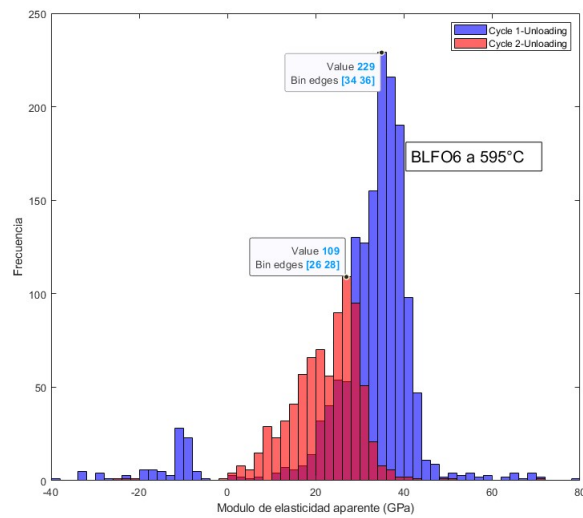
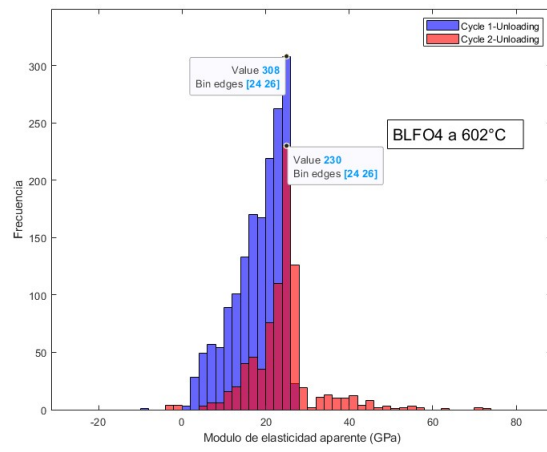
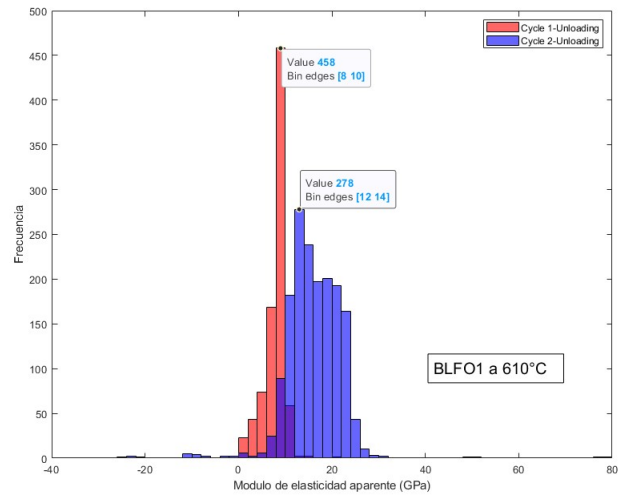


Figura B.42: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 600 °C.

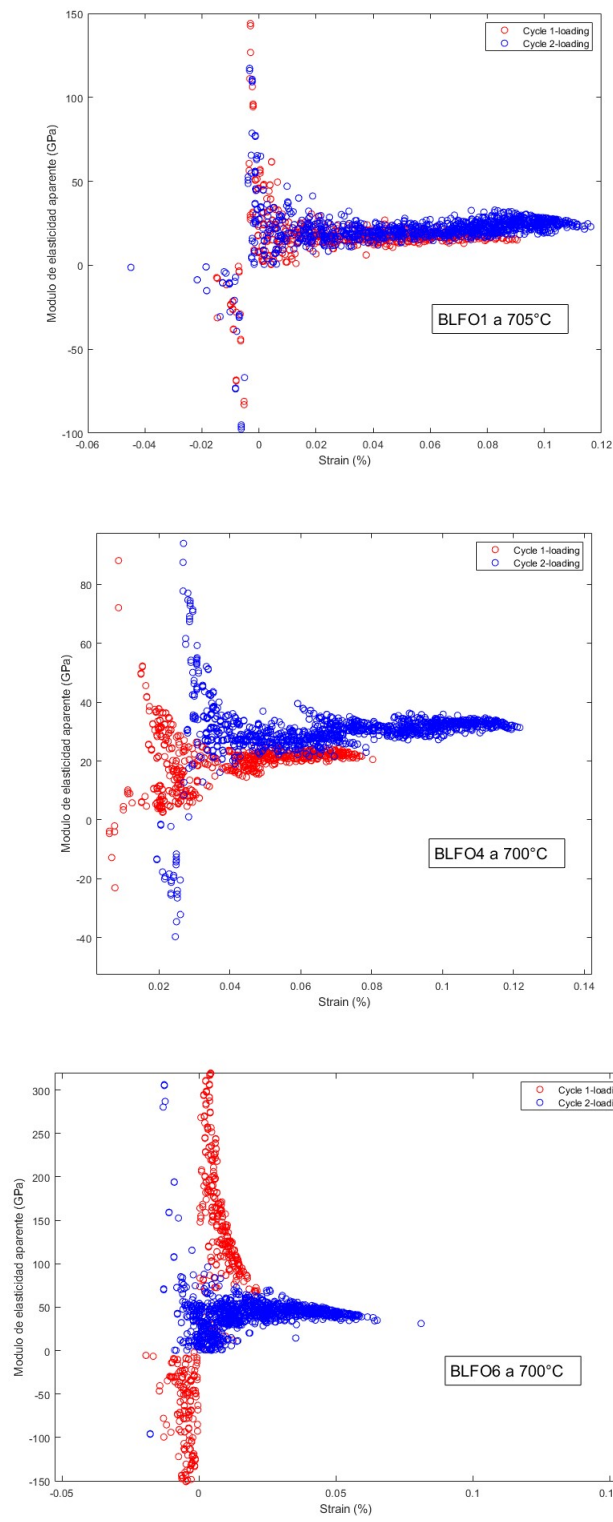


Figura B.43: Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 700 °C.

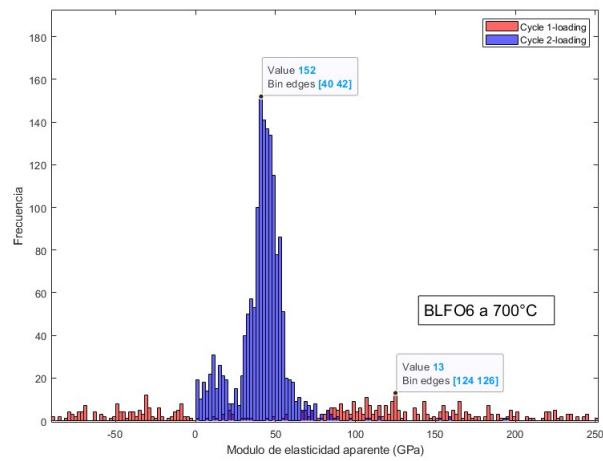
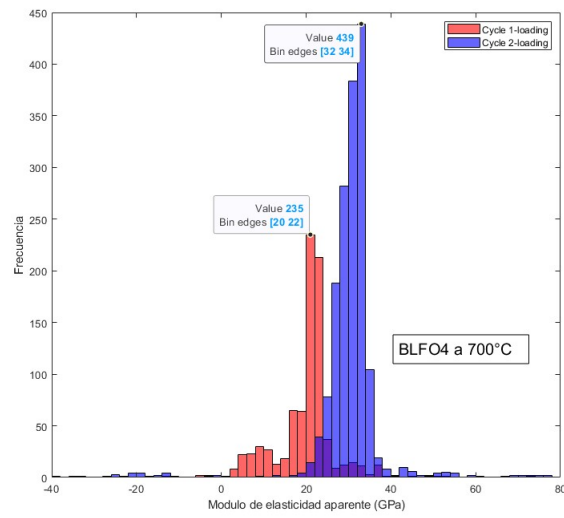
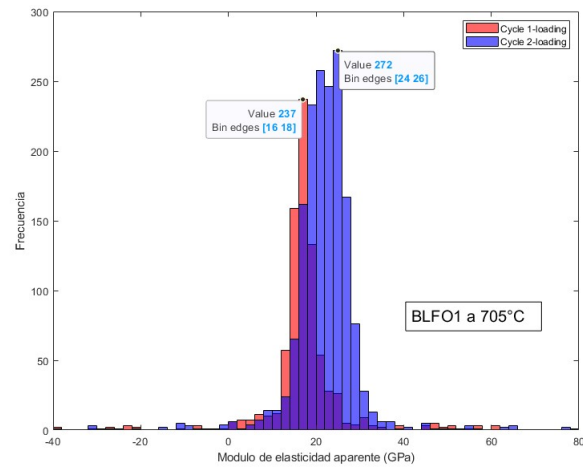


Figura B.44: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en carga para muestra 1, 2 y 3 a 700 °C.

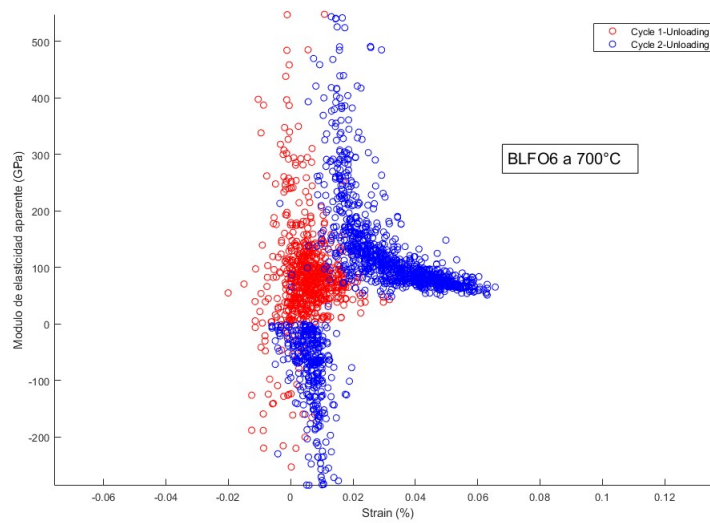
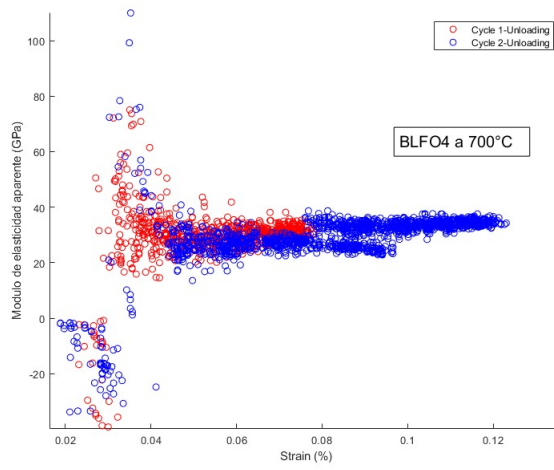
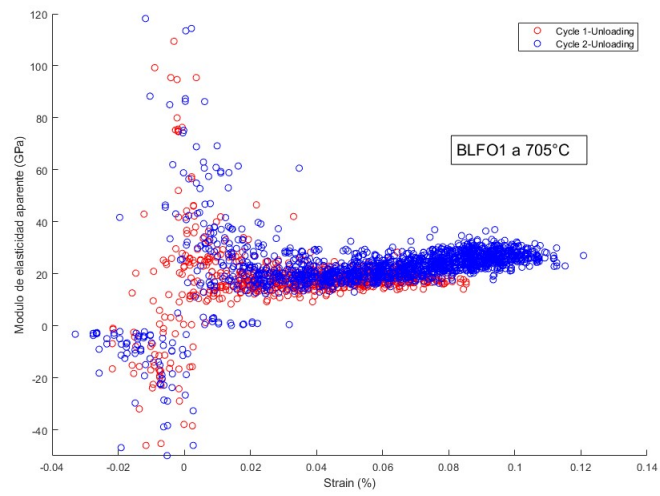


Figura B.45: Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 700 °C.

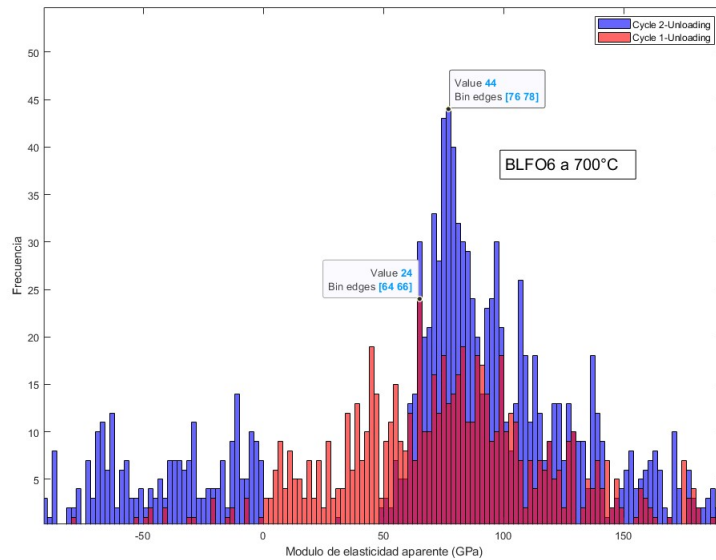
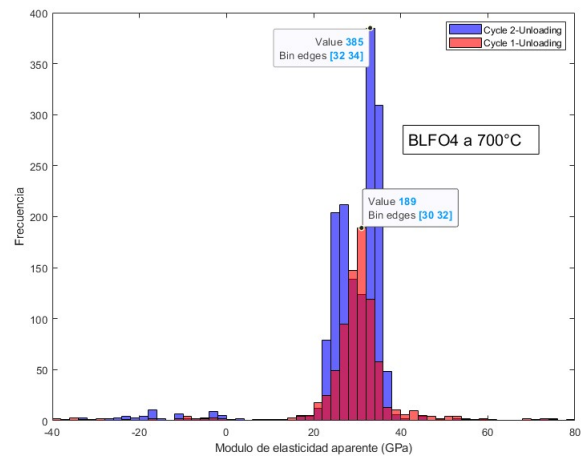
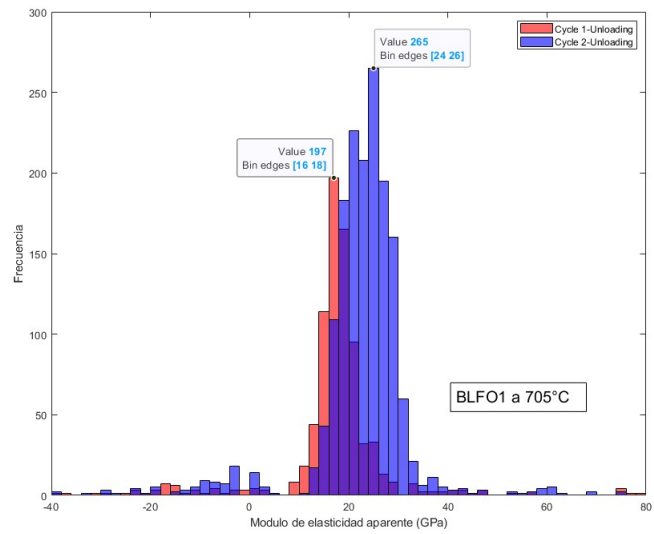


Figura B.46: Histograma de la distribución de puntos del Módulo de elasticidad en descarga para muestra 1, 2 y 3 a 700 °C.

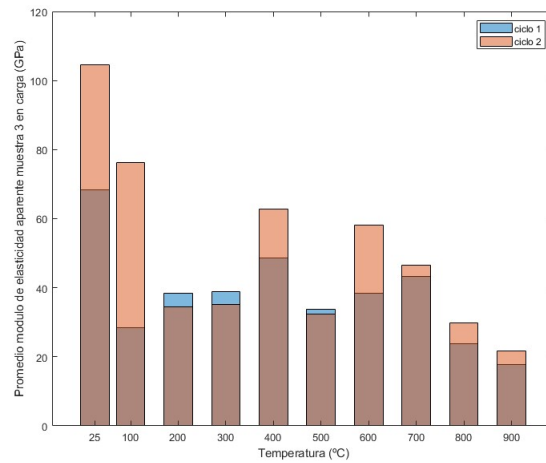
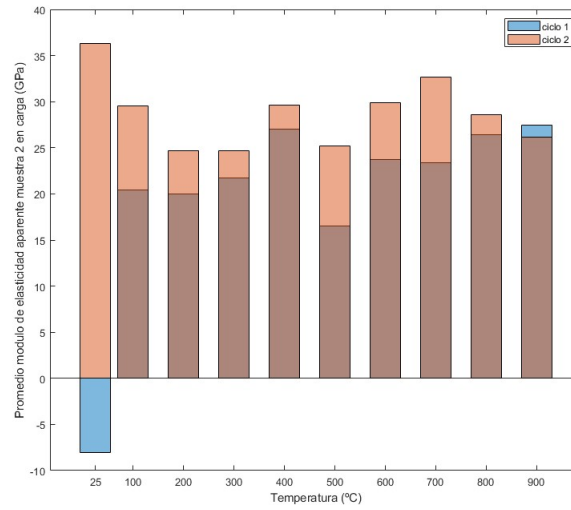
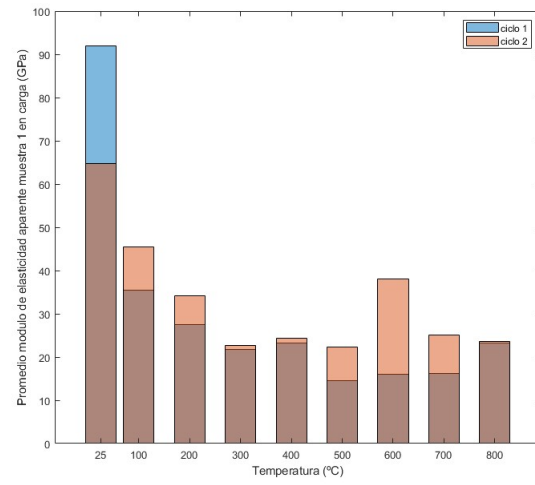


Figura B.47: Gráfico de barras del Módulo elástico para ambos ciclos en carga para BLFO1, BLFO4 y BLFO6.

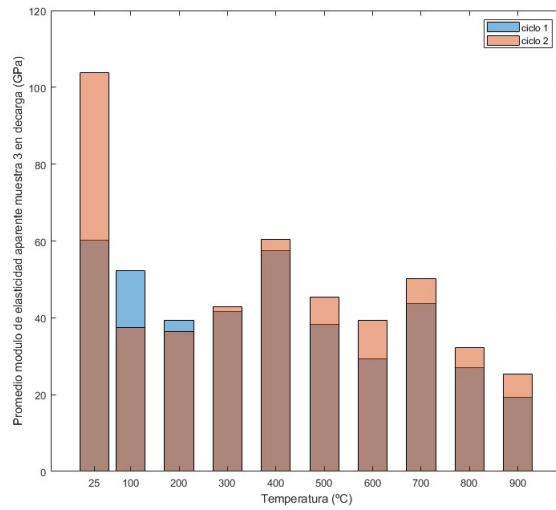
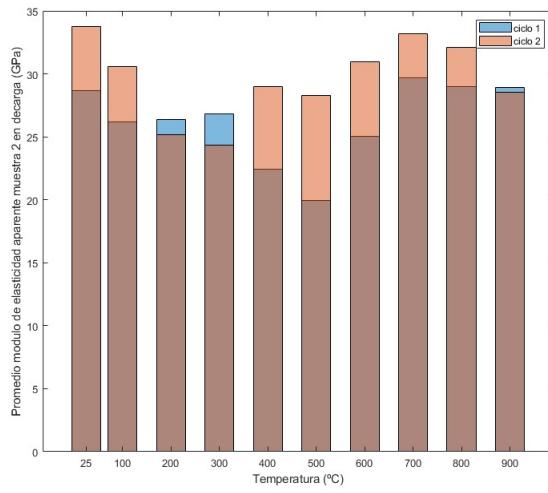
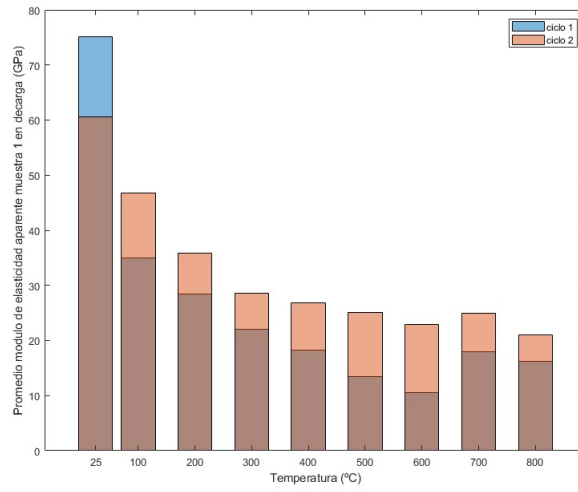


Figura B.48: Gráfico de barras del Módulo elástico para ambos ciclos en descarga para BLFO1, BLFO4 y BLFO6.