



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

**CARACTERIZACIÓN DE TERMOFLUENCIA DE $Ba_{0,95}La_{0,05}FeO_{3-\delta}$ (BLFO)
PARA CELDAS DE COMBUSTIBLES DE ÓXIDO SÓLIDO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL MECÁNICA

TANIA IGNACIA CORNEJO SUÁREZ

PROFESOR GUÍA:
ALI AKBARIFAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
VIVIANA MERUANE NARANJO
AQUILES SEPÚLVEDA OSSES

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

SANTIAGO DE CHILE

2024

CARACTERIZACIÓN DE TERMOFLUENCIA DE $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ (BLFO) PARA CELDAS DE COMBUSTIBLES DE ÓXIDO SÓLIDO

El desarrollo tecnológico y crisis climática actual, exigen el perfeccionamiento de métodos de generación energética amigables con el medio ambiente. Las celdas de combustible óxido sólido suponen una tecnología limpia para la obtención de electricidad, esta utiliza la reacción electroquímica de óxido reducción y emite una escasa cantidad de gases de efecto invernadero. Las condiciones de trabajo de estos equipos requieren componentes fabricados con materiales de alta resistencia térmica, conductividad eléctrica e iónica. Las perovskitas son materiales con fórmula química ABO_3 , dependiendo de los cationes A y B utilizados, adquirirá diferentes propiedades como aquellas requeridas por las celdas.

El objetivo de este trabajo es caracterizar el cerámico perovskita BLFO de acuerdo a su comportamiento de termofluencia o creep. También se estudiará el efecto del esfuerzo y temperatura en los ensayos, además de comparar su estructura y microestructura antes y después de las pruebas.

La síntesis de los polvos de BLFO se llevó a cabo con el método sol-gel, fabricando muestras en forma de barras. La caracterización mecánica se efectuó por medio de ensayos de termofluencia en compresión, cuantificando la deformación de las muestras con el método de correlación digital de imágenes. El análisis estructural se efectuó con un difractómetro, mientras que para la microestructura se utilizaron microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido. Todas las labores se realizan en las dependencias de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, requiriendo equipos del Departamento de Mecánica, Física y Química.

Entre los resultados de ensayos creep, se detecta un comportamiento anormal en la deformación de las muestras, ya que se presentan tasas de deformación negativas. Desde el análisis DRX se observa la aparición de una segunda fase luego de los ensayos. De acuerdo a lo anterior, no es posible atribuir los resultados de tamaño de grano obtenidos en el microscopio óptico, a la deformación del material. Con el microscopio electrónico de barrido se localizan la nueva fase en los bordes e interior de grano del material original, de acuerdo al análisis esta posee un mayor porcentaje de bario y lantano, considerando que el material se expande durante los ensayos, se presenta el óxido de lantano como candidato a segunda fase.

Se cumple el objetivo general y específicos del trabajo de investigación, el material BLFO fabricado se encuentra en un estado metaestable, debido a que entre 20MPa-40MPa de compresión y 700°C-900°C de temperatura su comportamiento mecánico y estructural es inestable. Igualmente se propone mejorar los métodos de fabricación de muestras y determinar los rangos funcionales específicos para la perovskita BLFO.

Agradecimientos

Gracias a mi familia, amigos y docentes que fueron parte de este proceso.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Objetivos	2
1.1.1. Objetivo General	2
1.1.2. Objetivos Específicos	2
1.2. Alcances	2
2. Antecedentes	3
2.1. Celdas de combustible óxido sólido	3
2.2. Termofluencia	4
2.2.1. Mecanismo de deformación	7
2.3. Perovskita	8
2.3.1. $BaFeO_{3-\delta}$	9
2.3.2. $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$	9
2.4. Método sol-gel	11
2.5. Difracción de rayos X	12
2.6. Correlación digital de imágenes	12
3. Metodología	14
3.1. Síntesis de polvos	14
3.2. Fabricación de muestras	16
3.3. Caracterización mecánica	17
3.4. Caracterización microestructural	21
3.5. Caracterización estructural	23
4. Resultados y análisis	24
4.1. Fabricación de muestras	24
4.2. Ensayos de termofluencia	25
4.2.1. Ensayos de 3 horas	25
4.2.1.1. Creep BLFO 1.1, 25MPa - 800°C	26
4.2.1.2. Creep BLFO 1.1, 25MPa - 900°C	26
4.2.1.3. Creep BLFO 4.1, 30MPa - 850°C	27
4.2.2. Ensayos de 24 horas	27
4.2.2.1. Creep BLFO 7.2, 20MPa - 700°C	27

4.2.2.2.	Creep BLFO 7.2, 30MPa - 700°C	28
4.2.2.3.	Creep BLFO 7.2, 40MPa - 700°C	29
4.2.2.4.	Creep BLFO 7.2, 20MPa - 800°C	29
4.2.2.5.	Creep BLFO 7.2, 30MPa - 800°C	30
4.2.2.6.	Creep BLFO 7.2, 40MPa - 800°C	30
4.2.2.7.	Creep BLFO 7.2, 20MPa - 900°C	31
4.2.2.8.	Creep BLFO 7.2, 30MPa - 900°C	31
4.2.2.9.	Creep BLFO 7.2, 40MPa - 900°C	32
4.2.3.	Comparación según periodos de tiempo	35
4.2.4.	Caracterización de termofluencia	35
4.3.	Difracción de rayos X	38
4.3.1.	Pre ensayos	39
4.3.2.	Post ensayos	41
4.3.2.1.	Muestra BLFO 1.1	43
4.3.2.2.	Muestra BLFO 4.1	46
4.3.2.3.	Muestra BLFO 7.2	47
4.3.3.	Exposición térmica	50
4.4.	Microscopio óptico	51
4.4.1.	Pre ensayos	51
4.4.2.	Post ensayos	53
4.4.3.	Comparación de tamaño de grano según dirección	55
4.5.	Microscopio electrónico de barrido	56
4.5.1.	Pre ensayos	56
4.5.2.	Post ensayos	58
5.	Conclusiones y comentarios	62
	Bibliografía	64
	Anexos	66
	Anexo A: Obtención de tasa de deformación	66
	Anexo B: Deformación térmica y deformación creep	75
	Anexo C: Resultados de análisis químicos en SEM	75

Capítulo 1

Introducción

A lo largo de los años la electricidad se ha convertido en un recurso indispensable para la vida, por ello se han desarrollado diferentes técnicas con el fin de generar energía, entre estas encontramos la conversión de energía térmica, cinética, mecánica o química a energía eléctrica, sin embargo, algunas de estas aplicaciones han contribuido a la crisis ambiental vigente. Las plantas termoeléctricas, han sido las principales responsables de la emisión de gases nocivos hacia la atmósfera por la quema de combustibles fósiles [1], utilizada en particular para la obtención de electricidad y calor [2]. Revertir esta situación requiere perfeccionar e implementar métodos que amplíen la matriz energética en pos del medio ambiente, opciones que sean capaces de satisfacer las necesidades de la población, al mismo tiempo que promueva la conservación del planeta .

Las celdas de combustible óxido sólido (SOFC), transforman energía electroquímica en energía eléctrica, específicamente empleando la reacción óxido reducción. Desde la oxidación del combustible y reducción del aire, se genera como desecho agua y escasas emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, tales como dióxido de carbono o metano. Las SOFC operan a altas temperaturas, rondando los 500°C - 900°C, por lo que se requieren materiales acorde a sus necesidades y que sean capaces de perdurar largos periodos de tiempo, para que su fabricación sea económicamente viable [3].

Las perovskitas son materiales compuestos por cationes A y B de la forma ABO_3 , con una correcta selección de estos elementos es posible desarrollar un material con resistencia a temperaturas elevadas y conductividad mixta: iónica y electrónica, propiedades óptimas para el proceso de óxido reducción. Se ha estudiado el comportamiento mecánico a altas temperaturas del material $BaFeO_{3-\delta}$ (BFO), el cual es un óxido cerámico de tipo perovskita con excelentes propiedades catalíticas, no obstante, ha presentado algunas desventajas en la aplicación de SOFC, sufriendo inestabilidad estructural a altas temperaturas [4]. Para mejorar sus propiedades y condiciones de operación, se ha investigado el dopaje de este material con otros elementos, entre estos tenemos el lantano. Por ello se propone el estudio de $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ (BLFO) por medio de ensayos creep en compresión para caracterizar

el comportamiento mecánico y estimar la factibilidad de su uso en celdas de combustible de óxido sólido.

La metodología de trabajo, consisten en sintetizar polvos del material BLFO con el método sol-gel, a partir de ellos se fabrican muestras en forma de barra, geometría utilizada para ensayos de esfuerzo compresivo. Las muestras se caracterizan de acuerdo a su estructura, utilizando difracción de rayos X, de esta forma es posible conocer el ordenamiento cristalino presente. En cuanto a la caracterización microestructural, se utiliza un microscopio óptico para observar los granos, además de un microscopio electrónico de barrido para análisis químicos superficiales puntuales. Las pruebas de termofluencia se llevan a cabo con una máquina de ensayos, a lo largo de estos se utiliza un horno para fijar la temperatura. La deformación del material, se registrar con una cámara utilizando el método de correlación digital de imágenes, posterior al ensayo, se procesan los datos en el programa Istra4D. Luego de los ensayos, se vuelve a caracterizar las muestras según estructura y estructura con las mismas técnicas.

1.1. Objetivos

1.1.1. Objetivo General

Caracterizar el material cerámico perovskita BLFO en cuanto a su comportamiento creep para su aplicación en celdas de combustible de óxido sólido.

1.1.2. Objetivos Específicos

- Estudiar el efecto de temperatura en comportamiento creep de BLFO
- Estudiar el efecto de esfuerzo en comportamiento creep de BLFO
- Comparar estructura y microestructura del material antes y después de los ensayos creep a altas temperaturas

1.2. Alcances

- Realizar ensayos creep con esfuerzo compresivo
- Realizar ensayos creep en rangos de 700°C - 900°C de temperatura y 20MPa - 40MPa de esfuerzo
- Realizar ensayos creep en periodos de 3 y 24 horas
- Ensayos creep del material se emplean bajo condiciones de aire no controladas

Capítulo 2

Antecedentes

2.1. Celdas de combustible óxido sólido

Las celdas de combustible óxido sólido (SOFC: Solid Oxid Fuel Cell) convierten energía electroquímica en eléctrica, estos equipos tienen su origen en el siglo XIX y son reconocidas por su alta eficiencia energética, generando incluso 1GW [3], lo cual duplica la generación de una planta de carbón [5].

Estos dispositivos generan electricidad mediante la reacción de óxido reducción (redox), la cual consiste en la interacción entre dos electrodos; un reductor o cátodo que capta electrones y un oxidante o ánodo que los cede. El combustible, que puede ser hidrógeno, metano o monóxido de carbono, se oxida al ingresar al ánodo, descomponiéndose en electrones e iones de hidrógeno, la electricidad se obtiene gracias a los electrones que fluyen desde el ánodo al cátodo por una vía conductora. Por otro lado, ingresa aire al cátodo, los iones de oxígeno se reducen debido a la presencia de electrones provenientes del ánodo, este ion se traslada hacia el ánodo, que al fusionarse con los iones de hidrógeno forman agua, este es un producto limpio y compatible con el medio ambiente, sumado a esto, la emisión de gases es bastante reducida. En la figura 2.1 se ilustra el funcionamiento descrito.

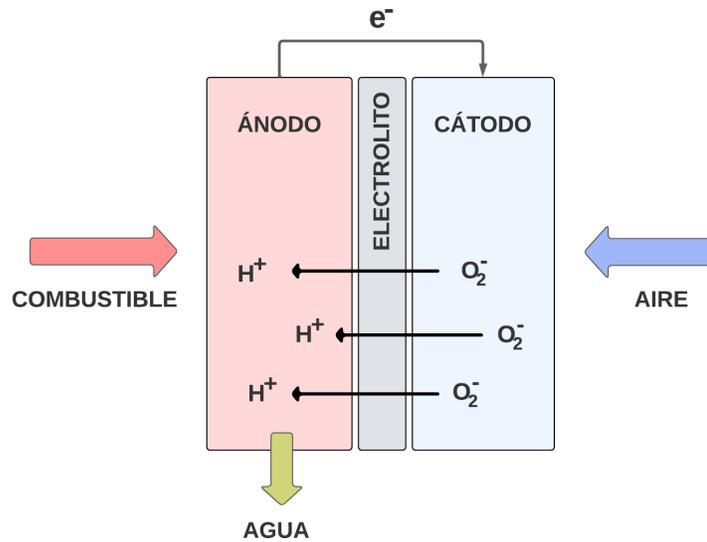


Figura 2.1: Diagrama funcionamiento de SOFC. (Elaboración propia)

Las condiciones operativas de las SOFCs implican altas temperaturas, de esta forma la obtención de electricidad es más eficiente, se eliminan impurezas y la actividad catalítica de los componentes incrementa, esto se traduce en que la oxidación del combustible y transferencia iónica ocurren de forma más rápida. Hay tres clasificaciones de celdas de óxido en cuanto a rangos operativos, para temperaturas entre 500°C - 750°C se considera baja, 750°C - 850°C intermedia y 850°C o más corresponde a operación alta [6].

Para construir una celda, se utilizan diferentes materiales que cumplan los requerimientos de cada ítem y sean compatibles entre si para que el equipo sea operativo de manera efectiva, debido a las exigencias operativas de las SOFC, su construcción implica costos significativamente altos. Los electrodos deben ser químicamente estables, conductores eléctricos y porosos para la difusión de oxígeno, mientras que el electrolito debe tener alta conductividad iónica, estabilidad química, mecánica y ser impermeable al combustible [3].

La aplicación de estos equipos es bastante amplia, desde dispositivos portátiles como celulares o computadores, hasta medios de transporte y usos industriales.

2.2. Termofluencia

La termofluencia o creep corresponde a la deformación de un material al ser sometido a un esfuerzo constante durante periodos de tiempo prolongados, mientras se aplican altas temperaturas [7]. Las temperaturas para inducir creep dependen de cada material, específicamente de su temperatura de fusión (T_f). Para que ocurra creep en elementos metálicos la temperatura debe ser mayor a $0,3 \cdot T_f - 0,4 \cdot T_f$, mientras que para cerámicos debe superar

$0,4 \cdot T_f - 0,5 \cdot T_f$ [10], de esta forma los átomos pueden moverse por difusión generando la deformación [9].

Para aquellos materiales que no sufren cambios en su estructura durante los ensayos creep, el comportamiento de la deformación en función del tiempo se describe como la curva de la figura 2.2, la cual se compone de 3 etapas.

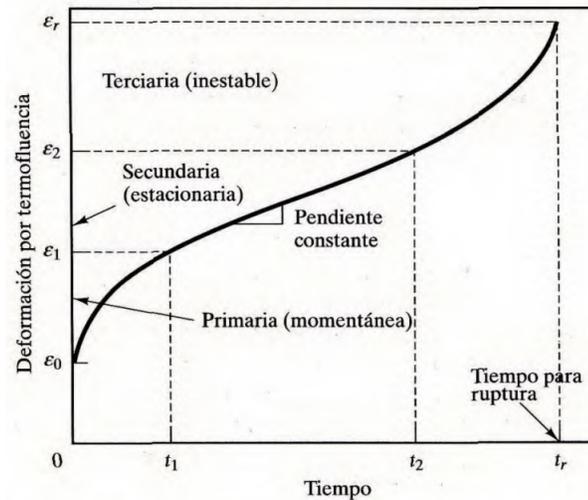


Figura 2.2: Curva de termofluencia [8].

- Etapa primaria: etapa de termofluencia transitoria, la velocidad de deformación inicial es elevada y decrece gradualmente.
- Etapa secundaria: en esta etapa estacionaria la tasa de deformación es constante, el cual recibe el nombre de Minimum Creep Rate (MCR).
- Etapa terciaria: la tasa de deformación de la muestra aumenta hasta llegar a la ruptura en el tiempo T_r .

El comportamiento ante variaciones de esfuerzo y temperatura en ensayos de termofluencia en un material estable se asimilan a la imagen 2.3, a medida que se ejecutan ensayos creep a mayor temperatura o esfuerzo, el porcentaje de deformación del material aumenta.

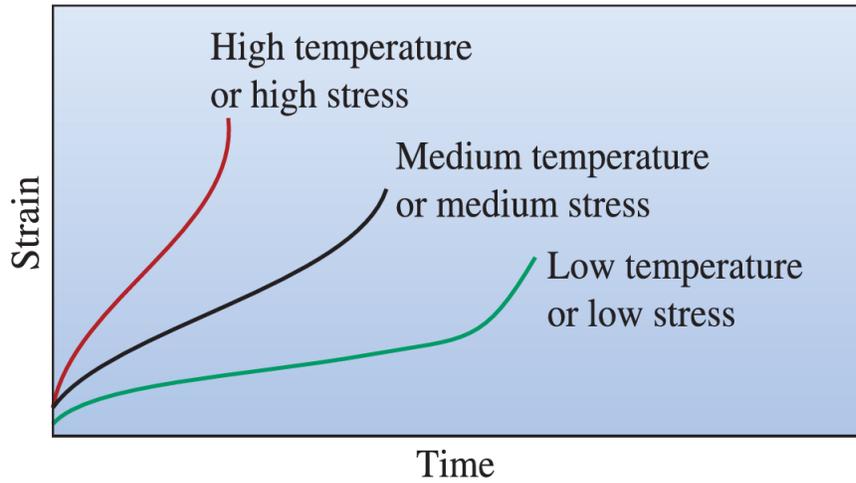


Figura 2.3: Variación de esfuerzo y temperatura en un ensayo creep [7].

Es posible conocer la tasa de deformación o strain rate de la etapa secundaria creep de un material utilizando la relación de Arrhenius especificada en la ecuación 2.1. La constante n corresponde al exponente de creep, el cual describe como varía la tasa de deformación en el tiempo, por otro lado, la constante Q indica la energía de activación de creep, es decir, la energía requerida para generar deformación. Ambos parámetros son específicos para cada material y se pueden obtener de manera experimental.

$$\dot{\epsilon}_{ss} = B\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.1)$$

Para determinar la constante n es necesario obtener los datos de diferentes ensayos de termofluencia a una misma temperatura y diferentes cargas. La pendiente de la línea de tendencia generada por los datos corresponderá al valor de n , tal como se muestra en la figura 2.4.a. De la misma forma se define $-Q/R$, con R la constante de gases ideales ($8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$), pero utilizando ensayos a carga constante y diferentes temperaturas, como en la figura 2.4.b.

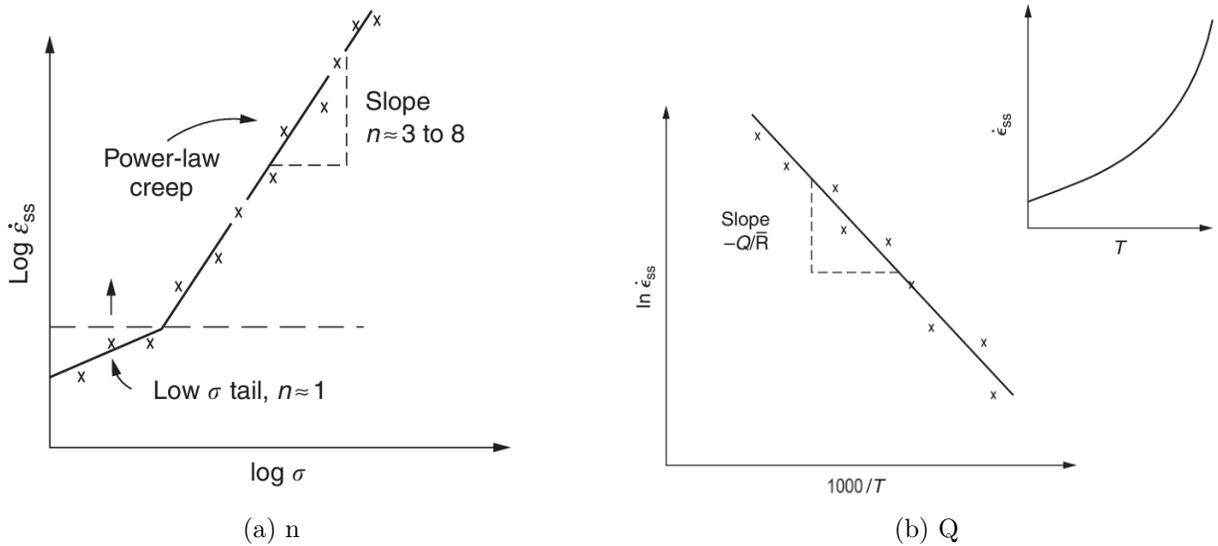


Figura 2.4: Gráficos para obtención de factores creep [10].

2.2.1. Mecanismo de deformación

Una vez que se caracteriza el comportamiento creep del material, específicamente conociendo el valor de n , es posible identificar el mecanismo de deformación de termofluencia. En aleaciones metálicas y cerámicos, existen dos grandes mecanismos: dislocación y difusión [9].

Cuando $n = 5$, la termofluencia ocurre por dislocaciones, no se conoce exactamente como se desplazan, pero se cree que sucede por el escalonamiento de las imperfecciones, realizando un movimiento hacia arriba, generando vacancias y con ello la deformación del material. Para un mayor entendimiento de este evento, se ilustra el movimiento de dislocaciones en la figura 2.5, entendiendo como vacancias el espacio sin átomos en la red tridimensional.

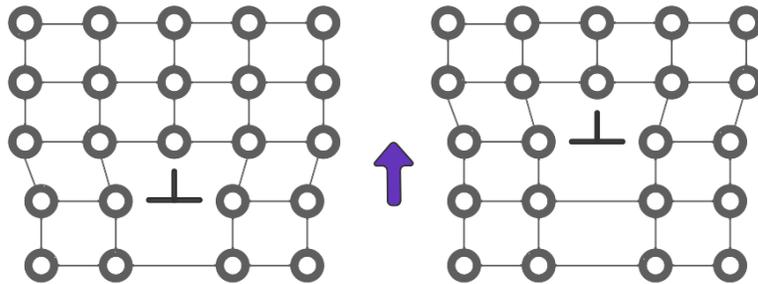
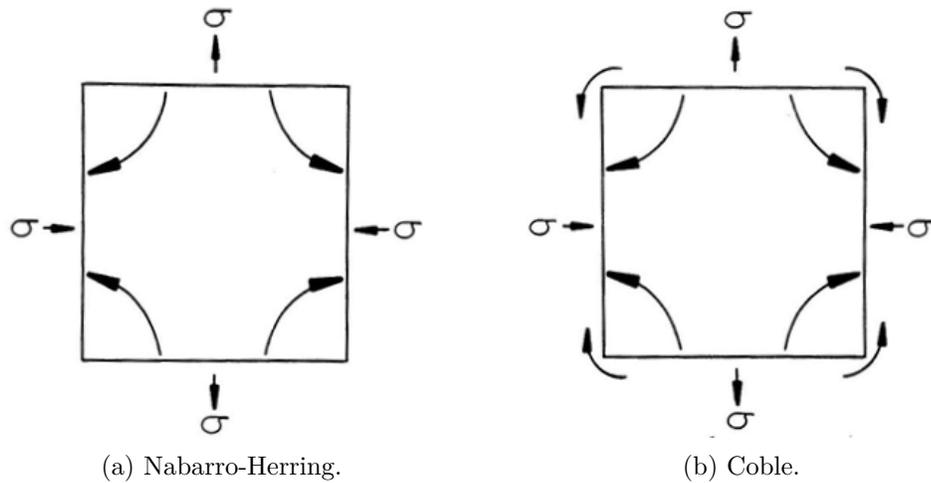


Figura 2.5: Mecanismo creep por dislocación. (Elaboración propia)

La termofluencia por difusión se genera debido al movimiento de vacancias, el cual puede ocurrir entre granos o a lo largo de los bordes de grano, estos mecanismos se conocen como Nabarro-Herring y Coble respectivamente, esto ocurre cuando n tiene valores entre 2 y 3.



(a) Nabarro-Herring.

(b) Coble.

Figura 2.6: Mecanismos creep por difusión [9].

2.3. Perovskita

La perovskita trióxido de titanio y calcio ($CaTiO_3$) es un mineral de tipo óxido y posee una estructura cristalina pseudocúbica. Debido a su particular fórmula química ABO_3 , también se denomina perovskita a todo material que posee esta composición, en donde A y B pueden ser diferentes cationes metálicos o semi-metálicos. Esta familia de materiales se construye de octaedros BO_6 , los cationes A se enlazan con iones O formando cuboctaédros, en conjunto se crea un ordenamiento cúbico con un catión A centrado en el cuerpo, cationes B centrados en los vértices y aniones O centrados en las caras [11], tal como lo ilustra la figura 2.7.

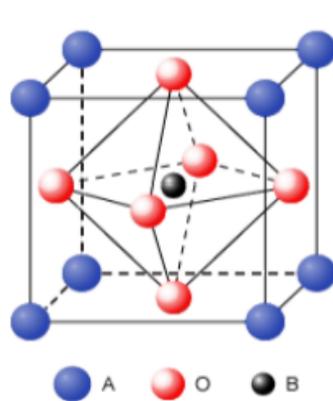


Figura 2.7: Estructura cristalina de materiales tipo perovskita [12].

Una propiedad que destaca a este material, es su flexibilidad, dependiendo de los elementos utilizados en los sitios A y B , puede adquirir diferentes propiedades mecánicas, es por ello que las perovskitas poseen tienen diversos campos de aplicación.

Dependiendo de las condiciones ambientales o perturbaciones, el ordenamiento cristalino del material puede deformarse, cambiando sus propiedades originales, cuando la estructura

cúbica se encuentra deformada, hablaremos de un material pseudo-perovskita. Con la tolerancia de Goldschmidt (ecuación 2.2) podemos conocer el nivel de distorsión de una perovskita.

$$t = \frac{(r_A + r_B)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.2)$$

Este factor utiliza los radios iónicos de los sitios A, B y O , a medida que t se acerca a 1, la estructura de la perovskita se asemeja más a una estructura cúbica ideal.

2.3.1. $BaFeO_{3-\delta}$

El óxido de ferrita de bario (BFO) corresponde a un material de tipo perovskita, posee una alta conductividad eléctrica, iónica y diferentes ordenamientos cristalinos dependiendo de la temperatura y condiciones atmosféricas [4] [14], debido a que es un cerámico, también posee alta resistencia térmica. Cuando BFO se encuentra en una fase cúbica, presenta una gran vacancia y movilidad de átomos de oxígeno, ofreciendo un comportamiento catalítico importante [14].

A altas temperaturas BFO adquiere una estructura cristalina cúbica inestable, que al enfriarse forma fases con baja simetría, tales como estructura hexagonal, tetragonal o monoclinica, transformándolo en un material con baja conductividad y comportamiento ferroelástico no lineal [4], sufriendo también cambios en su volumen [16]. El material BFO posee un rango de tolerancia de Goldschmidt que va de $1,044\text{\AA}$ a $1,076\text{\AA}$ [15].

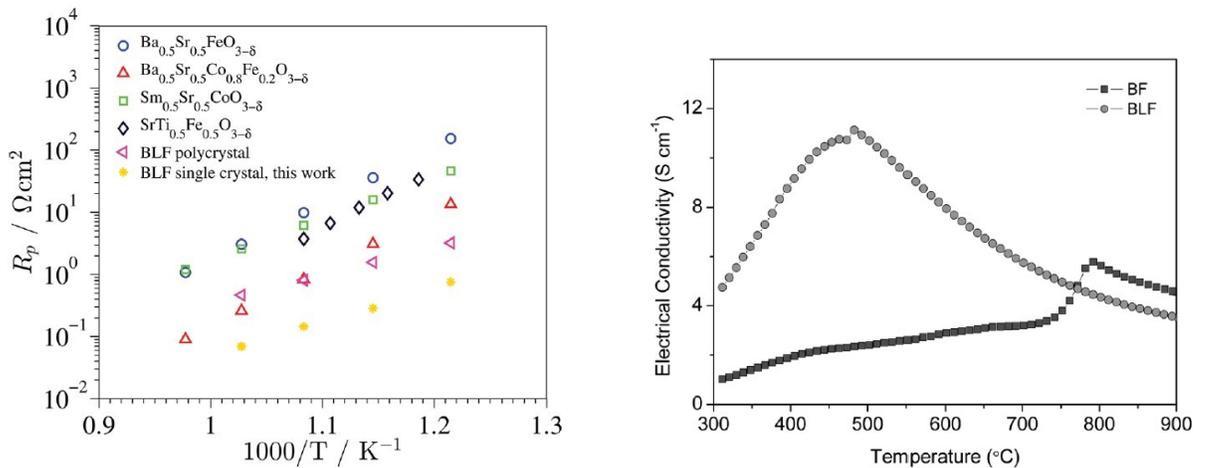
Para mejorar las propiedades del material respecto a los requerimientos de una SOFC, se propone realizar cambios en su estructura cristalina por medio del dopaje de elementos en la posición A o B de la perovskita, esto implica agregar nuevos elementos a la red cristalina, con el fin de que el material adquiera una estructura más estable ante la exposición a altas temperaturas, incluso logrando mejorar su resistencia térmica [4]. Una estructura cúbica posee mayor estabilidad estructural dado a que las vacancias se distribuyen de manera arbitraria en la red, optimizando el transporte de iones [19]. Cambios en el catión B , genera una reorganización y reestructuración en toda la red cristalina, lo cual modificaría las vacancias de oxígeno, por otro lado, modificar el catión A implicaría el mismo efecto en las vacancias, cambios en comportamiento redox del catión B y también un aumento en la conductividad eléctrica [19].

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

El cerámico tipo perovskita $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$ (BLFO), proviene del material BFO dopado con lantano en el sitio A . Se ha estudiado el material y su comportamiento al utilizarlo como cátodo en películas delgadas de celdas simétricas, en los que se afirma que BLFO es un buen candidato para aplicación en SOFC de media o baja operación, debido a su rendi-

miento electroquímico, revelando alta vacancia de oxígeno, baja rugosidad, y baja resistencia a polarización a altas temperaturas [13]. Fabricaciones previas, con método sol-gel muestran que este material posee estructura cúbica, con grupo espacial número 221 (Pm-3m) [17], parámetro de celda $a=4,016\text{\AA}$ y densidad calculada de $6,18[g/cm^3]$ [16].

Estudios anteriores indican que al dopar BFO con lantano, la estructura cristalina no cambia al exponerse a altas temperatura, se mantiene en una fase cúbica, adquiriendo una mayor estabilidad estructural [4]. Recordando la ecuación de tolerancia de Goldschmidt, al dopar BFO con lantano en el sitio A , r_A se reduce, puesto a que el radio iónico de La ($1,16\text{\AA}$) es menor al de Ba ($1,35\text{\AA}$), con ello t se acerca a 1, lo cual se traduce en una estructura cúbica mejorada. En comparación a otras especies e incluso su predecesora, al exponerse a altas temperaturas, BLFO presenta una baja resistencia a la polarización [18] y alta conductividad eléctrica [4], esto se observa en la figura 2.8.a y 2.8.b respectivamente. La incorporación del elemento reduce la conductividad del oxígeno debido a que el lantano posee un estado de valencia mayor que el bario, por ello el dopaje se debe realizar en una medida justa [18].



(a) Resistencia a la polarización de BLFO (BLF) y otros materiales. (b) Conductividad eléctrica de BFO (BF) y BLFO (BLF).

Figura 2.8: Comportamiento de diferentes materiales a diferentes temperaturas. [18].

En investigaciones anteriores se somete el material BLFO a ensayos creep por un periodo de 3 horas, desde los resultados se obtiene una tasa de deformación $0,67 \cdot 10^{-7} s^{-1}$, menor al obtenido por BFO en el mismo ensayo creep a 850°C y 25MPa de esfuerzo (figura 2.9), demostrando que el dopaje con lantano mejora la resistencia a deformación creep [4].

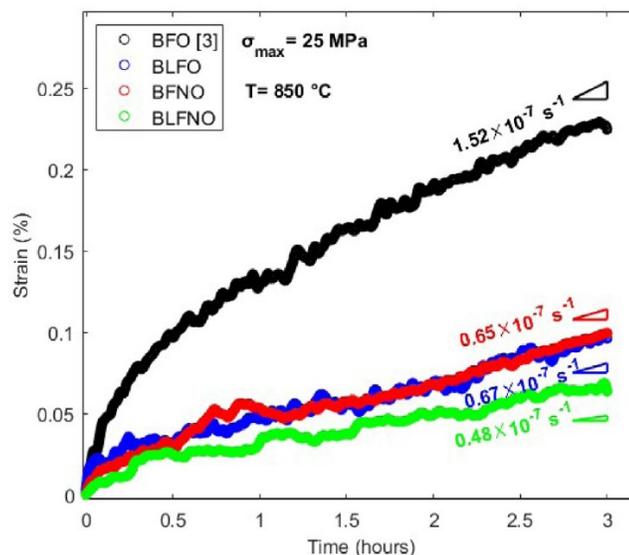


Figura 2.9: Deformación y tasa de fluencia de diferentes materiales [4].

Para que un material pueda ser utilizado de manera propicia en una SOFC, debe ser compatible con el resto de materiales que la componen, contar con alta conductividad y propiedades catalíticas. Se ha demostrado que películas delgadas de BLFO a temperaturas que rodean los 900°C, presentan alta permeabilidad al oxígeno, la conductividad eléctrica es elevada en un rango de 100°C a 450°C y es compatible con un electrolito de BZCY7 [19].

2.4. Método sol-gel

El método sol-gel es un proceso para la producción de nanopartículas sólidas inorgánicas a partir de precursores líquidos.

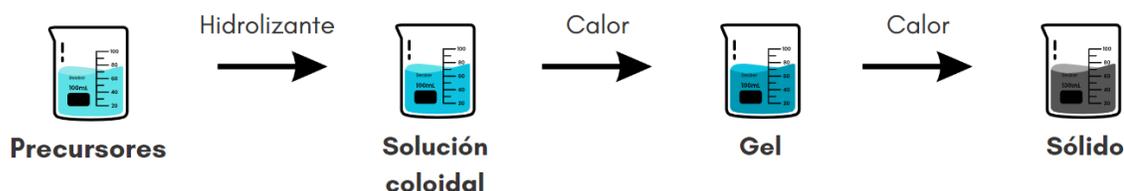


Figura 2.10: Esquema simplificado de método sol-gel. (Elaboración propia)

Esta técnica consiste en disolver partículas metálicas sólidas con un solvente, creando una solución coloidal, esta se compone de partículas dispuestas en otro elemento. Luego se agrega un hidrolizante o agua para llevar a cabo la hidrólisis para que los compuestos puedan reaccionar, las partículas sólidas forman una red unidas por los elementos en fase líquida. A continuación se aplica calor para condensar las sustancias líquidas, generando enlaces químicos para formar un gel o red tridimensional de sólidos, el cual se deja madurar hasta formar

un sólido. Finalmente el sólido obtenido se tritura, se calcina para eliminar residuos orgánicos, consolidar su estructura y propiedades.

Este método de fabricación de nanopartículas, además de generar productos con bajo porcentaje de impurezas, crea una mayor superficie en el producto final, potenciando sus propiedades como dureza, conductividad eléctrica y térmica [20]. Sin embargo, los precursores suelen ser bastante costosos por lo que el proceso debe ser eficiente y con un alto nivel de optimización de recursos.

2.5. Difracción de rayos X

La estructura de un material se refiere a la organización y disposición de los átomos, iones o moléculas en su forma más fundamental. Esta organización determina las propiedades macroscópicas del material. La estructura puede ser cristalina o amorfa, dependiendo de la disposición ordenada o desordenada de los componentes.

Una opción para definir la estructura, composición e incluso tamaño de grano de un compuesto es utilizando un difractómetro, esta herramienta proyecta rayos X a partir de un ánodo, direccionándolos hacia una superficie de cobre en donde se posiciona la muestra, los rayos difractarán con los planos del material y son leídos por un detector de rayos X. Cuando los rayos generan interferencias constructivas, entonces se registran peaks en el difractograma, siendo posible el cálculo de longitud de onda de los rayos con la ley de Bragg (ecuación 2.3), siendo d la distancia entre planos y θ el ángulo de incidencia entre los rayos y los planos cristalográficos. [21]

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (2.3)$$

2.6. Correlación digital de imágenes

La correlación digital de imágenes (DIC: Digital Image Correlation) es una técnica óptica para medir desplazamiento y deformación de una estructura, se basa en el seguimiento de patrones o puntos de referencia situados en la pieza por medio de imágenes tomadas con una cámara digital a lo largo del proceso de deformación. Para este proceso se define una matriz que registrará la deformación en distintas áreas de la pieza, esta matriz se define con el tamaño de cuadrante (*Facet size*) y el distanciamiento entre estos (*Grid spacing*), se recomienda que el valor de *Grid spacing* sea por lo menos un 20% menor al *Facet size*, así la matriz presentará una superposición de los cuadrantes, lo que permitirá un registro de datos mucho más completo. Utilizando un programa compatible con los datos, se calculan los vectores de desplazamiento de acuerdo a las variaciones de los conjuntos definidos en la superficie de la pieza [22].

Como se ilustra en la figura 2.11, la cámara se posiciona de forma perpendicular a la pieza de estudio, siendo siempre iluminada con luz artificial para no generar errores en los datos por cambios de iluminación.

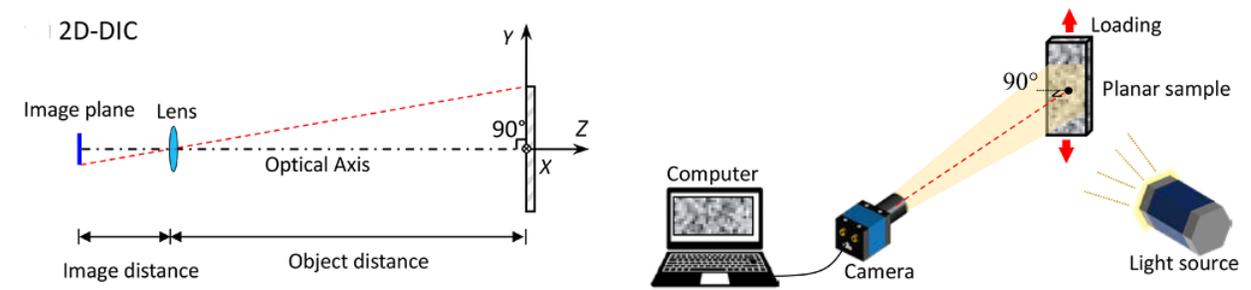


Figura 2.11: Configuración de instrumentos para análisis DIC [23].

Esta técnica ofrece resultados exactos y es conveniente para el estudio de fenómenos de deformación imposibles de captar por el ojo humano.

Capítulo 3

Metodología

En este capítulo se detalla la metodología a implementada para llevar a cabo el estudio del material BLFO. A modo general, las muestras de BLFO son fabricadas para luego estudiar su estructura y microestructura, se realizan los respectivos ensayos de creep y posteriormente otro análisis de estructura y microestructura para observar diferencias luego de la aplicación de esfuerzos y temperaturas correspondientes.

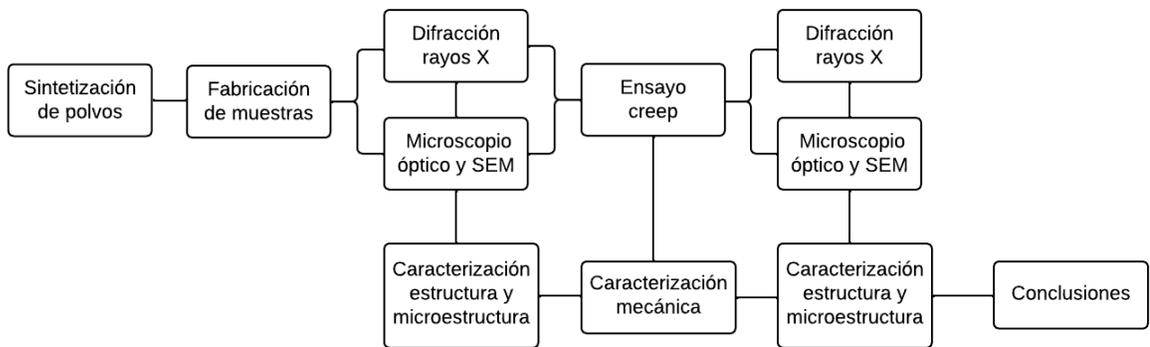


Figura 3.1: Esquema metodología del estudio.

3.1. Síntesis de polvos

La síntesis de polvos se realiza en el Laboratorio de Materiales Avanzados (AmLab), ubicado en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas (FCFM) utilizando el método sol-gel.

En primer lugar se miden los polvos de cada reactante de acuerdo a la proporción estequiométrica, cantidades específicas de ácido cítrico y etilenglicol en cada uno. Para una medición más exacta, se utiliza la balanza disponible en el laboratorio. Se fabrican los polvos de BLFO en dos ocasiones, utilizando cantidades de precursores o ingredientes tabulados en las tablas 3.1 y 3.2

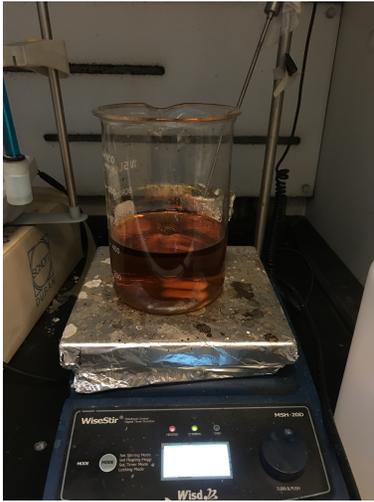
Tabla 3.1: Cantidades para síntesis de polvos primera etapa.

Reactante	Proporción molar	Cantidad[gr]	Ácido cítrico[gr]	Etilenglicol[gr]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1	26,933	12,808	12,414
Ba(NO ₃) ₂	0,95	16,551	12,168	11,793
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0,05	1,443	0,640	0,621

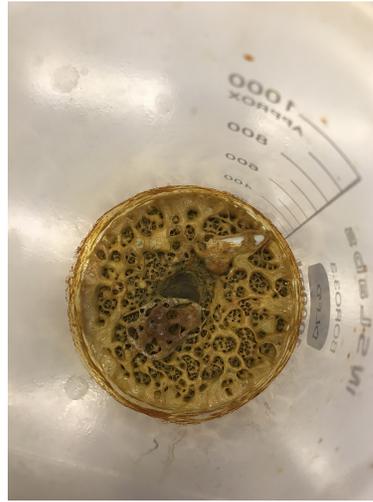
Tabla 3.2: Cantidades para síntesis de polvos segunda etapa

Reactante	Proporción molar	Cantidad[gr]	Ácido cítrico[gr]	Etilenglicol[gr]
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	1	20,200	9,606	9,310
Ba(NO ₃) ₂	0,95	12,413	9,126	8,845
La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	0,05	1,083	0,480	0,466

El nitrato de hierro se disuelve en 50ml de agua destilada utilizando el agitador magnético, se adiciona la cantidad de ácido cítrico pertinente disuelta en 50ml de agua destilada, para luego agregar el etilenglicol. Para el nitrato de bario, se disuelven los gramos respectivos en 150ml de agua destilada, se agrega el ácido cítrico disuelto en 50ml de agua destilada y se agrega el etilenglicol. Finalmente el nitrato de lantano se disuelve en 40ml de agua destilada, adicionando ácido cítrico disuelto en 70ml de agua destilada y al igual que los otros reactantes, se agrega la respectiva cantidad de etilenglicol. Una vez realizado el proceso para nitrato de hierro, bario y lantano se mezclan las tres soluciones en el mezclador magnético a 90°C (figura 3.9.a) hasta la formación del gel (figura 3.9.b). Se seca el gel en el horno a 200°C por 10 horas (figura 3.2.c). Las cenizas obtenidas se muelen en el mortero para luego ser calcinadas en el horno a 900°C durante 5 horas (figura 3.2.d). Los polvos obtenidos se muelen a mano en el mortero hasta obtener un polvo uniforme (figura 3.2.e).



(a) Mezclado de precursores.



(b) Gel.



(c) Gel deshidratado.



(d) Calcinación de polvos.



(e) Polvos BLFO reducidos.

Figura 3.2: Proceso de síntesis de polvos BLFO.

3.2. Fabricación de muestras

En primer lugar se pesa entre 10 a 20gr de agua destilada, esta se mezcla con una cantidad de alcohol de polivinilo (PVA) correspondiente al 2% de peso de agua destilada utilizada. La mezcla se disuelve en el agitador magnético entre 90°C a 93°C hasta obtener una solución transparente. Se mide una cantidad de PVA de 5% del peso del polvo de BLFO, este líquido se adiciona a los polvos por goteo con una jeringa, mientras se mezcla con el mortero.

En un molde rectangular de dimensiones 30x6mm (figura 3.3.a) se introducen 3,9gr de la mezcla, se compacta a una presión de 90MPa en el equipo ZWICK/ROEL Z100, disponible en el Laboratorio de Mecánica. Finalmente, el producto se posiciona en un crisol para realizar la síntesis en el horno a 1300°C durante 10 horas, con una tasa de calentado de 200°C/h y

tasa de enfriado de $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$.

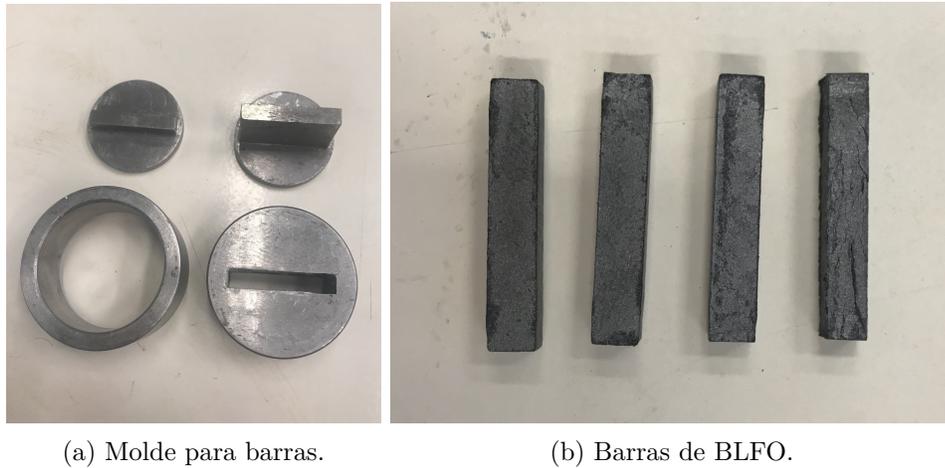


Figura 3.3: Fabricación de muestras.

Las barras se cortan en 3 tres partes iguales con una cortadora Buther, se pulen las caras laterales de todas las piezas con una lija de grano 600 y 1000, las caras superior e inferior se pulen con la cortadora para obtener una superficie rectificada. Finalmente se registran dimensiones con un micrómetro y peso con la balanza, para calcular su densidad.



Figura 3.4: Cortadora Buther.

3.3. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica del material BLFO, se realizará por medio de ensayos creep en compresión a diferentes esfuerzos, temperaturas y tiempos, por medio del equipo ZWIC-

K/ROEL 100 dispuesto en el Laboratorio de Mecánica. La deformación se cuantifica con el método DIC, utilizando una cámara Phantom 450 y el programa Istra4D para procesar los datos. Durante los ensayos de creep, el único factor ambiental a controlar corresponde a la temperatura, condiciones como presión y oxígeno corresponden a las propias del laboratorio. Las pruebas se realizan aplicando esfuerzos en un rango de 20MPa a 40MPa, temperaturas entre 700°C a 900°C y periodos de tiempo de 3 y 24 horas. En el caso de ensayos de 24 horas, se efectúan de manera continua para cada temperatura, el esfuerzo aplicado aumenta inmediatamente desde 20MPa a 30MPa y desde 30MPa a 40MPa.

Previo a los ensayos, se prepara la pintura Pyro-Paint TM 634-AL, esta consta de una parte líquida y otra sólida que deben ser mezcladas en una razón 1 a 3 de peso respectivamente. Las muestras se pintan con un cepillo, generando un patrón de puntos homogéneos en la cara a fotografiar (ver figura 3.5). La pintura se deja secar a temperatura ambiente durante 2 horas y luego se cura en el horno a 93°C por 2 horas.

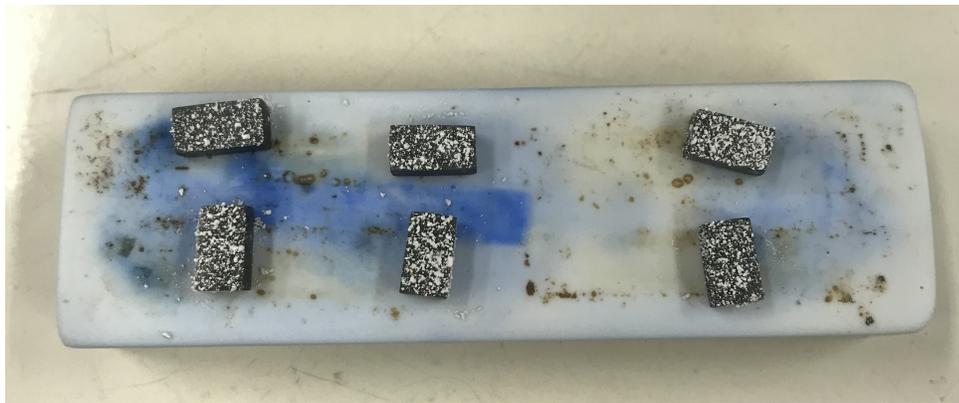


Figura 3.5: Muestras pintadas.

En la muestra a utilizar, se instala una semiesfera de cerámica en la cara superior para luego posicionarla en el centro de las barras de compresión de la máquina ZWICK/ROEL (ver figura 3.6). Se configura la máquina de ensayos con el software de control para efectuar un esfuerzo constante durante el respectivo periodo de tiempo, la carga a aplicar dependerá de las dimensiones de la muestra y esfuerzo. Para el cálculo de la carga a aplicar según el esfuerzo deseado, se utiliza la relación de la ecuación 3.1.

$$Carga[N] = \frac{Esfuerzo[MPa]}{\text{Área}[mm^2]} \quad (3.1)$$

En donde el área corresponde al área de la cara superior de la muestra, es decir, en la que se realiza la compresión.

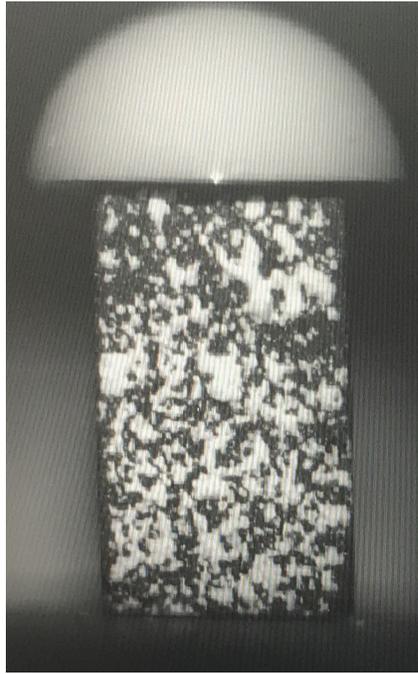


Figura 3.6: Muestra con semiesfera instalada en maquina de ensayo.

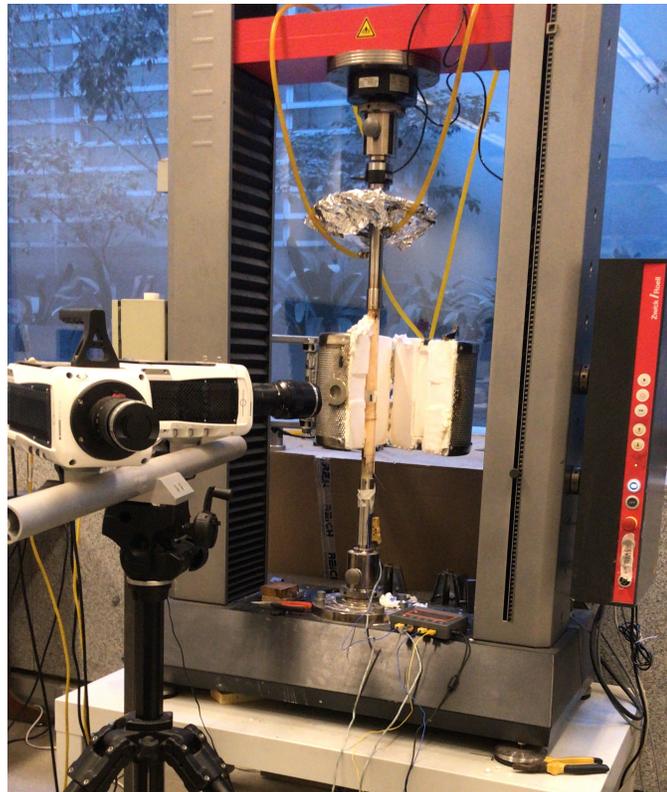


Figura 3.7: Máquina ZWICK/ROEL 100 con horno y cámaras Phantom 450.

Con la cámara encendida, se abre el programa Istra4D para configurar una máscara de-

finida con una matriz de *Facet size* de 27 píxeles y *Grid spacing* de 24 píxeles. Debido al limitado espacio del equipo y capacidades del programa Istra4D, se registra la deformación acontecida en los ensayos de 3 horas en solo una grabación, por otro lado, los de 24 horas se graban en 3 o 4 partes con una duración de 4 horas, considerando incondicionalmente el inicio y final del ensayo. Según lo anterior se determina la cantidad de imágenes o frames a registrar, siendo 10800 para los ensayos de 3 horas y 15300 para las secciones de los ensayos de 24 horas. No se modifica el enfoque de la cámara, ya que se utiliza la misma configuración preexistente de calibración para todos los ensayos. Se fija la temperatura deseada en el horno dejando estabilizar térmicamente la muestra durante 30 minutos. Se inicia la grabación de temperaturas en el termómetro, se comienza con el ensayo e inmediatamente después se inicia el grabado de imágenes en el programa Istra4D.

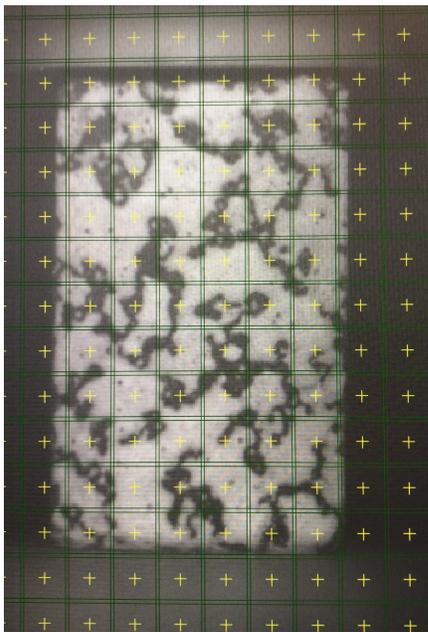


Figura 3.8: Visualización de matriz a utilizar en programa Istra4D.

Finalizado el ensayo se guardan las imágenes generadas, estas son procesadas en Istra4D, se exporta el archivo para ser procesado en un código Matlab, desde el cual es posible visualizar y analizar los resultados. Para una correcta continuidad de los datos de deformación de las secciones en los ensayos de 24 horas, se intercambia el primer frame de las secciones 2, 3 y 4 por el primer frame de la sección 1, así al procesar las imágenes, se mide la deformación de la muestra respecto a su dimensión inicial.

Con los datos de deformación en función del tiempo de diferentes ensayos se caracterizará el comportamiento creep del material calculando los factores n y Q . Para ello se grafica la tasa de deformación en función del esfuerzo en escala logarítmica, para ensayos a la misma temperatura, la pendiente de la línea de tendencia obtenida corresponderá al valor de n . En cuanto a los ensayos a mismo esfuerzo, se grafica el logaritmo natural de la tasa de

deformación en función del inverso de la temperatura, la pendiente obtenida de la línea de tendencia entre los puntos corresponderá al valor de $-Q/R$ en donde R corresponde a la constante de los gases ideales y tiene el valor de $8,314[J/mol \cdot K]$, por lo tanto es posible calcular Q . En la tabla 3.3 se detallan las unidades para el correcto calculo de los coeficientes y en la tabla 3.4 un resumen para la generación de los gráficos.

Tabla 3.3: Factores y unidades.

Factor	Símbolo	Unidad
Tasa de deformación	$\dot{\epsilon}$	s^{-1}
Esfuerzo	σ	MPa
Temperatura	T	K
Exponente creep	n	-
Energía de activación	Q	$kJ/mol \cdot K$

Una vez conociendo el valor del exponente creep, también será posible determinar el mecanismo de deformación creep presente en los ensayos.

Tabla 3.4: Gráficos para obtención de coeficientes creep.

Abscisa	Ordenada	Pendiente de la tendencia
$\log(\dot{\epsilon})$	$\log(\sigma)$	n
$\ln(\dot{\epsilon})$	$1000/T$	$-Q/R$

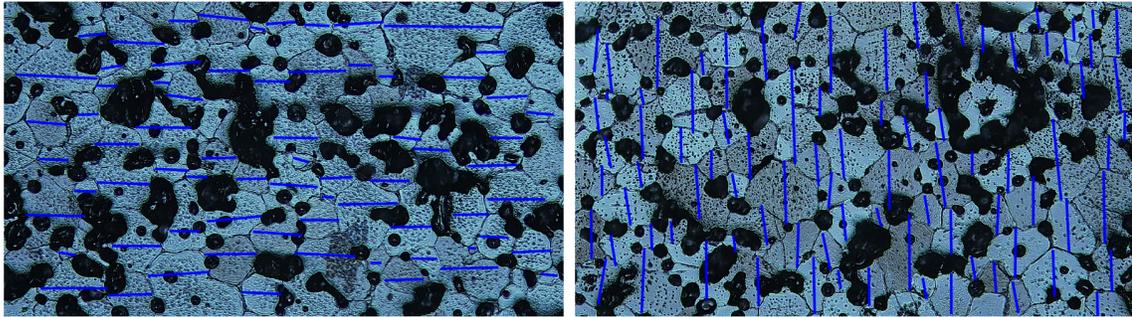
3.4. Caracterización microestructural

En la caracterización microestructural se utiliza un microscopio óptico (MO) y microscopio electrónico de barrido (SEM), proporcionados por el Departamento de Ingeniería Química ubicado en la FCFM. Este proceso se efectúa antes y después de los ensayos de termofluencia para determinar cambios en el material al ser sometido a esfuerzos y altas temperaturas.

Antes de la generación de imágenes en ambos instrumentos, se lija una cara de la muestra, en primer lugar con una lija de 1000, luego 1500 y 4000, para finalmente pulir con pasta diamantada de 0,05 micrones, esto elimina las rayas presentes en la superficie, permitiendo una mejor visualización de los granos. Posterior al pulido se realiza un tratamiento térmico en las muestras para que los bordes de grano sean visibles, este debe realizarse a $50^{\circ}C$ menos que la temperatura de síntesis, en el caso de BLFO el tratamiento térmico será de $1250^{\circ}C$ durante 30 minutos.

En el MO, se toman fotografías de los granos en diferentes aumentos, desde estas se miden las dimensiones de los granos en dirección de compresión y tensión utilizando un código MatLab preexistente, se carga la respectiva imagen y se delimita el tamaño de grano con el cursor, luego estos datos se exportan en formato Excel. En la figura 3.9 se observa la

medición de granos en dirección horizontal y vertical con el respectivo código.



(a) Granos en dirección de compresión.

(b) Granos en dirección de tensión.

Figura 3.9: Imágenes obtenidas de microscopio óptico para medición de granos.

Con el SEM se observan los borde de grano e incluso se realiza análisis químico puntuales, esta herramienta entrega imágenes mucho más detalladas de la superficie del material. En la imagen 3.10 se visualiza el monitor del microscopio electrónico de barrido, en donde se realiza un análisis químico seleccionando el área de interés y limitando los elementos químicos existentes, luego el programa utilizado genera un reporte con la composición química del punto seleccionado.



Figura 3.10: Análisis químico de muestra en SEM.

3.5. Caracterización estructural

Con el difractómetro disponible en el Departamento de Física de la FCFM, es posible determinar el ordenamiento y disposición de los átomos o iones del material para definir el tipo de estructura cristalina. Los datos se visualizan en el programa X'pertHighScore Plus, en donde se corrobora el sistema cristalino de BLFO y se observa si existe algún cambio en este luego de realizar los ensayos.

Esta tarea se lleva a cabo con la base de datos disponible para X'pertHighScore, en primer lugar se aplica la herramienta *Background* a los datos, se filtran los peaks de la placa de cobre en la que se dispone la muestra, conocidos como $k - \alpha_2$ y finalmente se elimina el ruido aplicando *Smooth*. Para identificar el material, se definen los peaks de los datos para luego correlacionarlos con los compuestos en la base de datos, para ello utilizamos la herramienta *Search&Match*, aplicamos las restricciones químicas del material, buscando patrones que solo dispongan de bario, lantano, hierro y oxígeno.

Para identificar el material de manera completa, se deben correlacionar todos los peaks a un patrón o material de la base de datos, de esta forma se determina la estructura cristalina o impurezas presentes de acuerdo a los peaks descritos por el difractograma. El nivel de coincidencia de los peaks del material con los de la base de datos de califica de acuerdo al *Score*, valor que va de 0 a 100, siendo 100 un *score* del 100 % de coincidencia, sin embargo, se considera la coincidencia de peaks con mayor intensidad como otro criterio para la elección de patrones.



Figura 3.11: Difractómetro Departamento de Física, FCFM.

Capítulo 4

Resultados y análisis

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y análisis para la fabricación de muestras, ensayos de termofluencia, estructura y microestructura.

4.1. Fabricación de muestras

En la tabla 4.1 y 4.2 se presentan las dimensiones y densidad obtenidas de la fabricación de muestras de BLFO para las dos etapas, siendo a el ancho, b longitud y h altura de cada pieza.

Tabla 4.1: Caracterización de muestras primera etapa.

Muestra	a[mm]	b[mm]	h[mm]	Peso[gr]	Densidad[gr/cm^3]
BLFO1.1	5,17	4,31	9,55	1,051	4,93
BLFO2.1	5,12	4,22	9,28	1,008	5,02
BLFO3.1	5,01	4,23	8,52	0,939	5,20
BLFO4.1	5,13	4,32	8,94	0,992	5,00
BLFO5.1	5,08	4,37	8,57	0,981	5,15
BLFO6.1	5,15	4,31	8,74	0,946	4,87
				Promedio	5,02
				Desviación	0,11

Tabla 4.2: Caracterización de muestras segunda etapa.

Muestra	a[mm]	b[mm]	h[mm]	Peso[gr]	Densidad[gr/cm ³]
BLFO1.2	4,73	4,37	9,07	0,872	4,65
BLFO2.2	4,52	4,12	8,00	0,679	4,55
BLFO3.2	4,47	4,37	9,03	0,857	4,85
BLFO4.2	4,78	4,23	8,24	0,763	4,57
BLFO5.2	4,33	4,11	7,04	0,582	4,63
BLFO6.2	4,87	4,24	6,51	0,626	4,65
BLFO7.2	4,74	4,74	7,67	0,811	4,69
BLFO8.2	4,37	4,17	7,85	0,663	4,62
Promedio					4,66
Desviación					0,08

De acuerdo a la caracterización de las muestras, existe una diferencia en la densidad obtenida, la densidad promedio calculada en la primera etapa resulta ser un 8,1 % mayor que en la segunda y la desviación de los datos también decrece. Esto se debe principalmente al proceso de fabricación de las muestras, moler manualmente los polvos sintetizados puede generar una diferencia en la densidad final de la pieza, además de otros múltiples factores involucrados que provocan variabilidad en las propiedades finales.

No es posible realizar un análisis respecto a las dimensiones de las muestras, puesto que estas se generan de manera aleatoria al lijar las caras.

4.2. Ensayos de termofluencia

Se presentan los resultados obtenidos de los ensayos de termofluencia en distintas muestras a diferentes esfuerzos, temperaturas y periodos de tiempo. Cada gráfico detalla la deformación, temperatura y tasa de deformación obtenida, cuyos valores se presentan en s^{-1} junto a un triángulo representativo de la pendiente de la curva. De igual forma se diferencia la deformación total de la deformación creep excluyendo la deformación térmica de acuerdo a las fórmulas en el anexo 5, estos datos se suavizan en el gráfico para una mejor comparación respecto a la deformación total.

4.2.1. Ensayos de 3 horas

En los ensayos creep con esfuerzo constante aplicado durante 3 horas, se utilizan las muestras de la primera etapa de fabricación.

4.2.1.1. Creep BLFO 1.1, 25MPa - 800°C

En el ensayo de 25MPa-800°C el comportamiento de BLFO es estable de acuerdo a la figura 4.1. La tasa de deformación es positiva, indicando una contracción del material ante compresión, este es un comportamiento esperado para el tipo de esfuerzo. La temperatura registrada se encuentra en un rango de 801°C a 803°C y la deformación térmica es despreciable, por lo que no se atribuyen cambios de porcentaje de deformación debido a la temperatura.

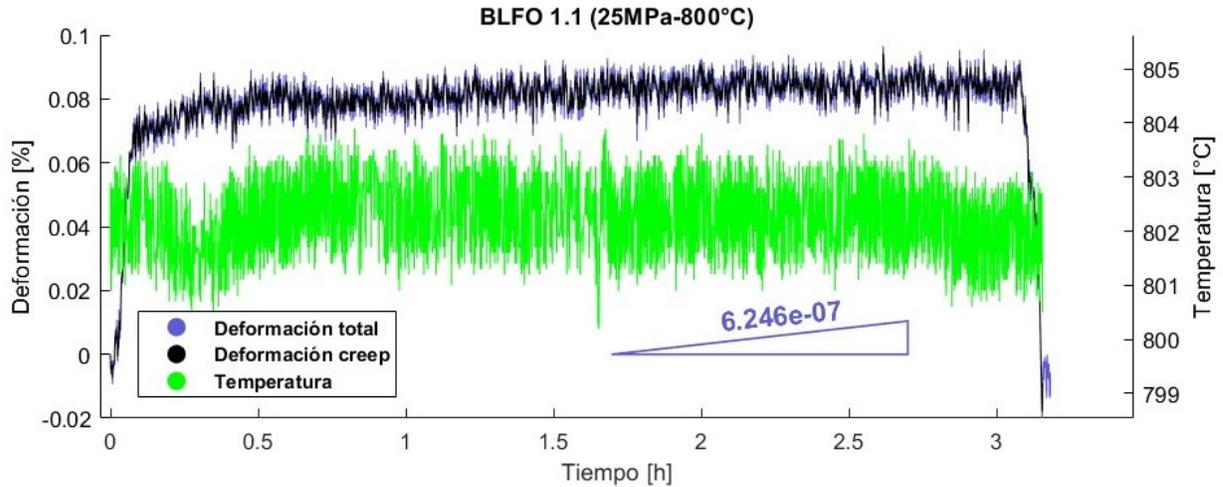


Figura 4.1: Resultados ensayo creep de 3 horas a 25MPa y 800°C.

4.2.1.2. Creep BLFO 1.1, 25MPa - 900°C

Desde la figura 4.2, se observa que el alza de deformación al inicio coincide con los máximos valores de temperatura. Sin embargo, la diferencia en la totalidad del ensayo es de aproximadamente 4°C, lo que sugiere que este fenómeno no es causado por la diferencia de temperatura. Respecto al ensayo anterior (figura 4.1), la deformación es correctamente superior dado el aumento de temperatura a 900°C. Según el registro de temperaturas, esta es superior a los 900°C, lo cual se debe a la configuración del horno; inicialmente, se esperaba alcanzar 900°C configurando a 960°C, pero el aparato alcanzó la temperatura designada.

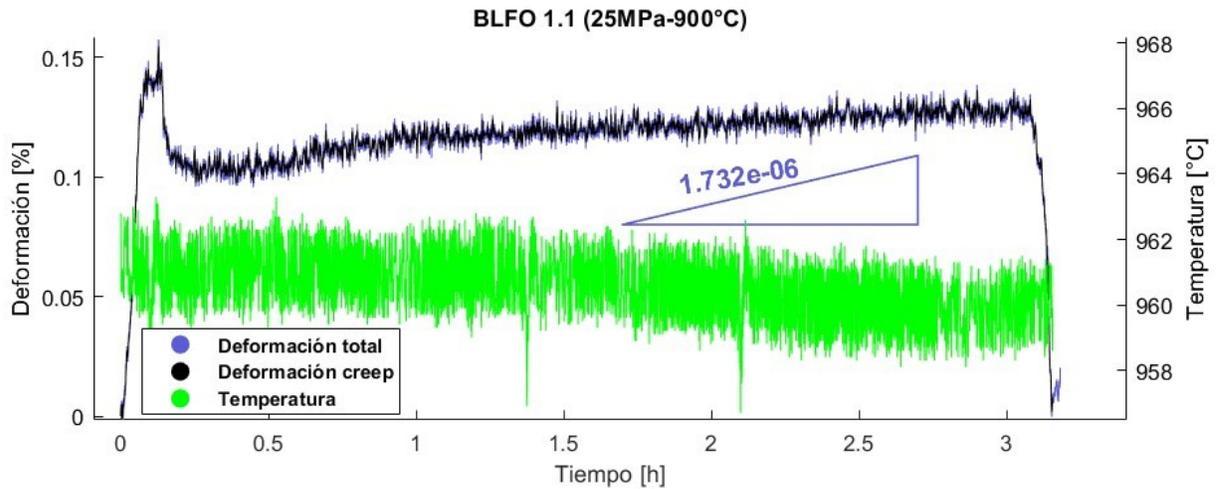


Figura 4.2: Resultados ensayo creep de 3 horas a 25MPa y 900°C.

4.2.1.3. Creep BLFO 4.1, 30MPa - 850°C

En el ensayo de 30MPa-850°C se cambia a la muestra 4.1. Los resultados de deformación graficados en la figura 4.3, muestran una mayor duración de la etapa primaria de creep, en comparación a las pruebas anteriores, la tasa de deformación disminuye de manera más lenta. Para este ensayo no hay registro de temperatura.

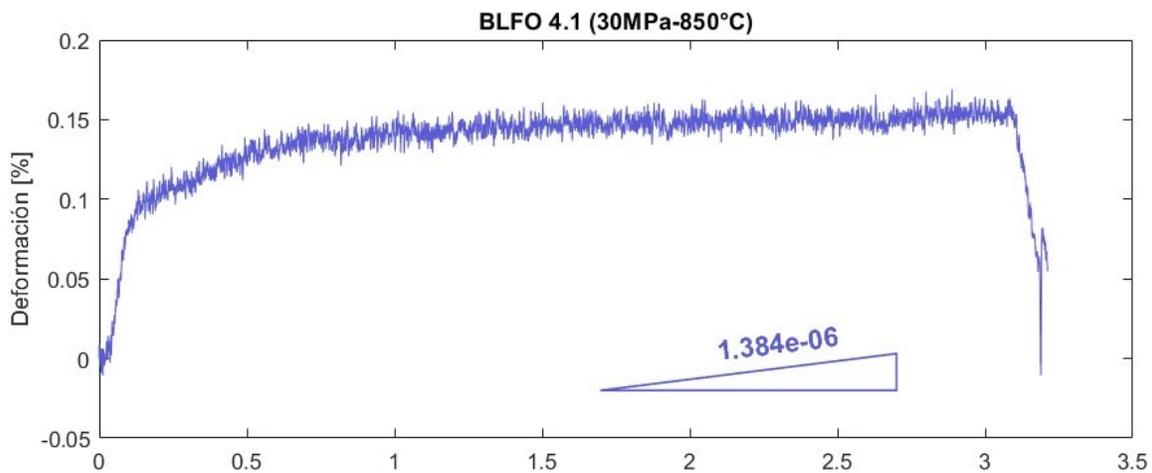


Figura 4.3: Resultados ensayo creep de 3 horas a 30MPa y 850°C.

4.2.2. Ensayos de 24 horas

En los ensayos creep con esfuerzo constante aplicado durante 24 horas, se utilizan las muestras de la segunda etapa de fabricación. Los resultados se presentan en orden cronológico.

4.2.2.1. Creep BLFO 7.2, 20MPa - 700°C

Desde la figura 4.4, se corrobora un comportamiento estable del material con una deformación con tendencia lineal. Si bien el strain rate aumenta desde la segunda a tercera

etapa, durante las últimas horas, este valor es menor al registrado en las primeras horas. De acuerdo al registro de temperatura, esta es estable y no perjudica el comportamiento de la deformación.

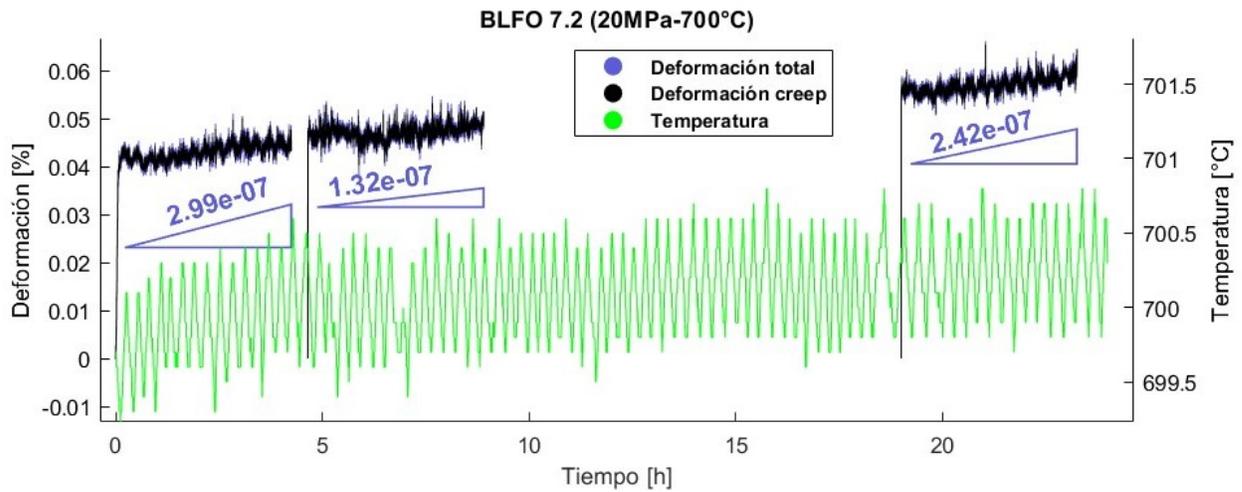


Figura 4.4: Resultados ensayo creep de 24 horas a 20MPa y 700°C.

4.2.2.2. Creep BLFO 7.2, 30MPa - 700°C

En la prueba a 30MPa registrada en la figura 4.5, se presenta un aumento de la tasa de deformación, a las 20 horas este decrece hasta adquirir un valor negativo, el cual indica una expansión del material, un comportamiento inusual al generar esfuerzo de compresión, por lo tanto en esta etapa se considera una conducta inestable. No se presentan fenómenos en la deformación a atribuir al cambio de temperatura puesta a que esta es casi constante, variando alrededor de 1°C.

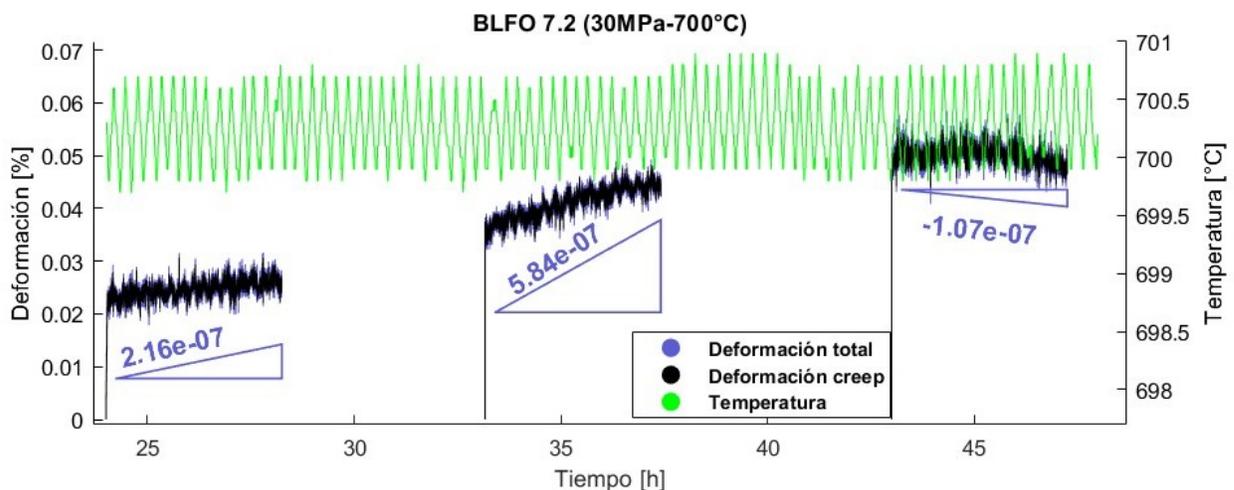


Figura 4.5: Resultados ensayo creep de 24 horas a 30MPa y 700°C.

4.2.2.3. Creep BLFO 7.2, 40MPa - 700°C

Con los datos de temperatura de la figura 4.6, se observa que el alza de deformación al inicio del ensayo, en esta misma instancia la temperatura desciende de 701°C a 700,5°C, diferencia insuficiente para generar cambios en la deformación. Respecto a la caída de deformación en la última sección de datos, esto tampoco es causado por el cambio de temperatura, puesto a que la variación de este solo disminuyó centésimas respecto a las secciones anteriores. En general la temperatura se mantiene estable.

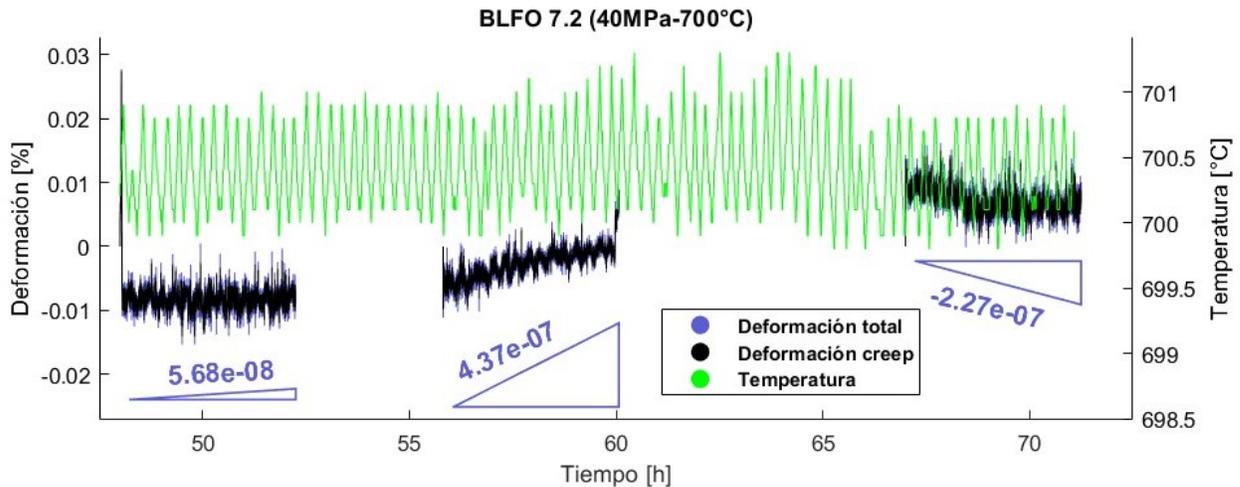


Figura 4.6: Resultados ensayo creep de 24 horas a 40MPa y 700°C.

4.2.2.4. Creep BLFO 7.2, 20MPa - 800°C

Se aprecia un leve peak al inicio del ensayo de 20MPa-800°C (figura 4.7), se descarta que el origen de esto sea el desplazamiento de la pieza por la carga aplicada, puesto que el descenso de este mismo perdura al rededor de 1 hora para luego adquirir un comportamiento lineal. Otra posible causa corresponde a cambios internos en el material o bien variación de la temperatura, es posible que esta no se haya estabilizado lo suficiente, ya que corresponde al primer ensayo de 800°C. Sin embargo, la diferencia aproximada de 1°C y los resultados de deformación creep, excluyen la deformación térmica como causa de este fenómeno. Para la sección 2 el comportamiento es lineal con un aumento en la tasa de deformación y luego de las 20 horas, se muestra una tasa de deformación negativa.

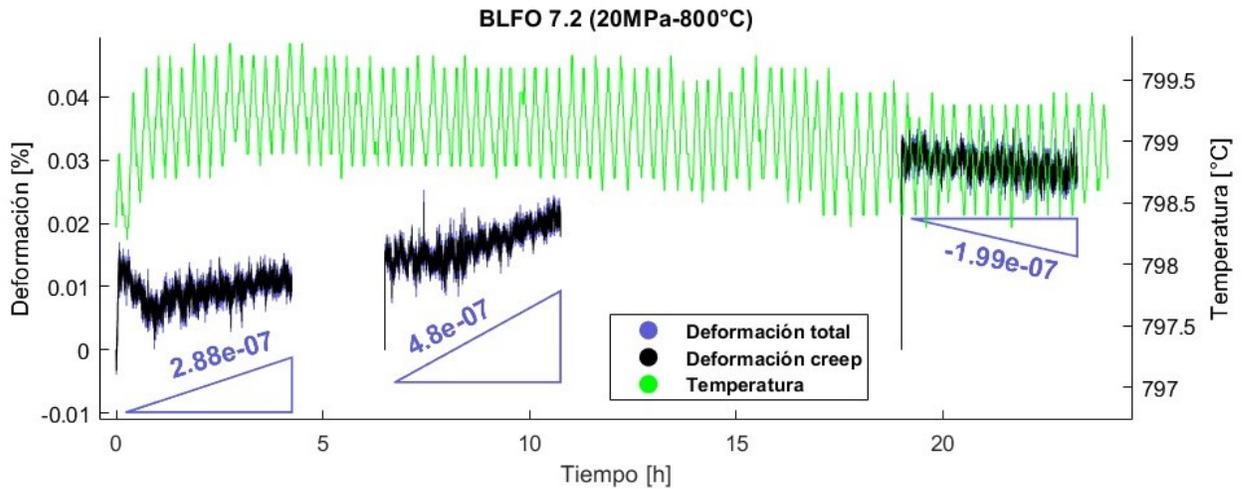


Figura 4.7: Resultados ensayo creep de 24 horas a 20MPa y 800°C.

4.2.2.5. Creep BLFO 7.2, 30MPa - 800°C

En las últimas 4 horas del ensayo a 30MPa-800°C (figura 4.8), se obtiene nuevamente un strain rate negativo. La temperatura es estable y no hay efectos en la deformación por expansión térmica.

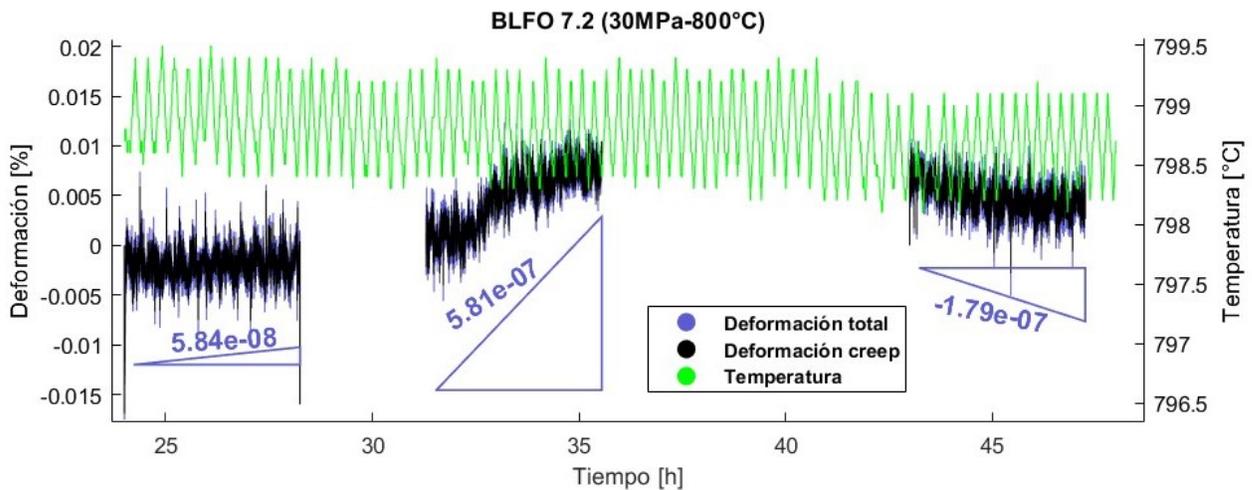


Figura 4.8: Resultados ensayo creep de 24 horas a 30MPa y 800°C.

4.2.2.6. Creep BLFO 7.2, 40MPa - 800°C

Desde la figura 4.9, donde se registran los datos del ensayo a 40MPa-800°C, si bien no se registra strain rate negativo, este sí se presentó. De acuerdo a la continuidad que debe existir entre la tercera y cuarta parte del registro de datos, hubo tasa de deformación negativa entre las 15 y 19 horas, periodo en que la temperatura comienza a descender alrededor de 2 o 3 centésimas. Esta pequeña diferencia de temperatura no genera deformación térmica, por lo que la deformación es generada meramente por creep.

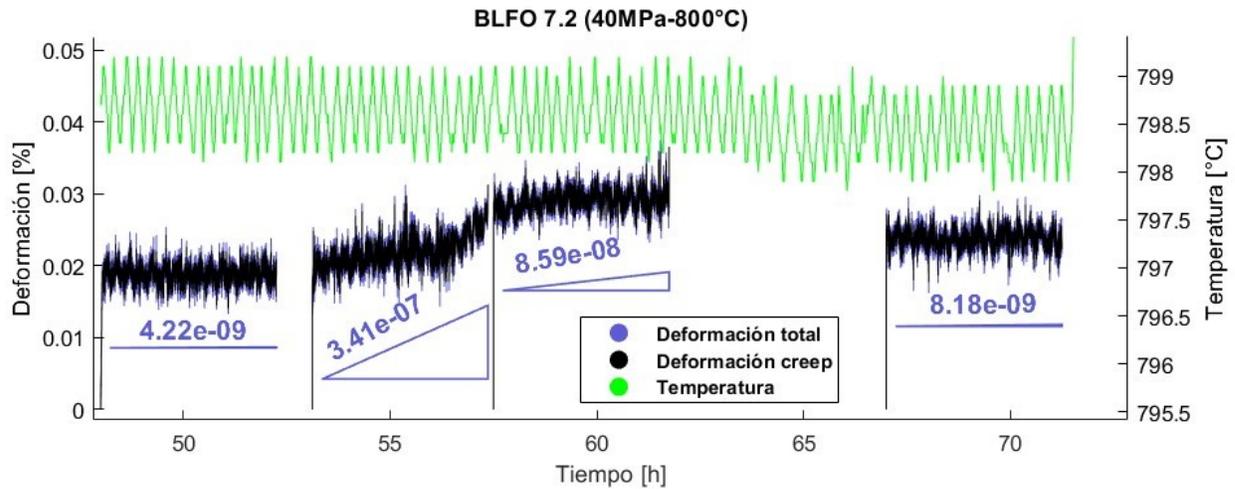


Figura 4.9: Resultados ensayo creep de 24 horas a 40MPa y 800°C.

4.2.2.7. Creep BLFO 7.2, 20MPa - 900°C

En el ensayo de 20MPa-900°C, según la figura 4.10, el comportamiento de BLFO es usual de acuerdo al tipo de carga compresiva, el strain rate para toda la prueba posee valores positivos y tiende a disminuir a medida que avanza el tiempo. Respecto a la temperatura, se observa una caída paulatina, alcanzando una diferencia cercana a los 8°C, a pesar de esta diferencia, el porcentaje de deformación presentó un comportamiento lineal que no es perturbado por deformación térmica.

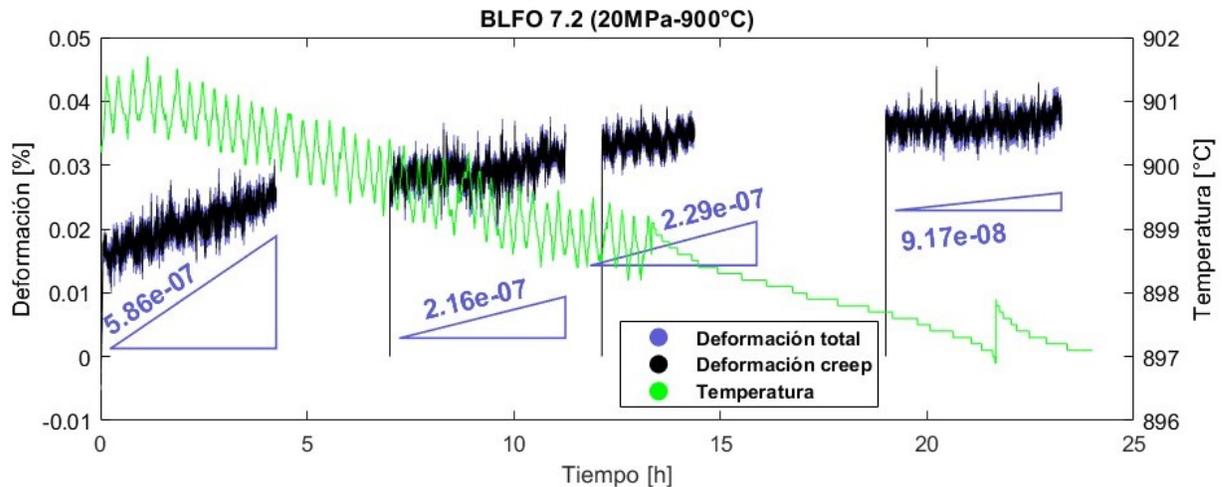


Figura 4.10: Resultados ensayo creep de 24 horas a 20MPa y 900°C.

4.2.2.8. Creep BLFO 7.2, 30MPa - 900°C

Al aplicar un esfuerzo de 30MPa y 900°C de temperatura, de acuerdo a la figura 4.11, BLFO se comporta de manera estable, presentando tasas de deformación positivas que disminuyen durante el ensayo. La temperatura continua decayendo alcanzando una diferencia de 3°C, lo cual no es suficiente como para afectar el decaimiento de deformación durante las

últimas horas.

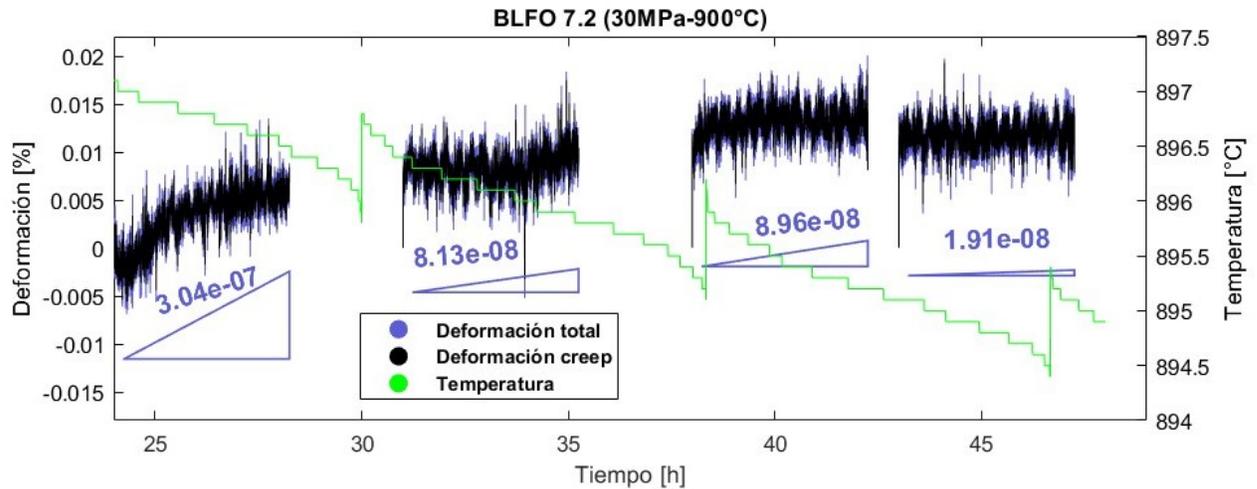


Figura 4.11: Resultados ensayo creep de 24 horas a 30MPa y 900°C.

4.2.2.9. Creep BLFO 7.2, 40MPa - 900°C

Respecto a la figura 4.12 el último ensayo de 24 horas presenta una disminución total de 2°C, al no contar con la totalidad de datos y la baja diferencia de temperatura, se espera un comportamiento lineal en la deformación de la muestra.

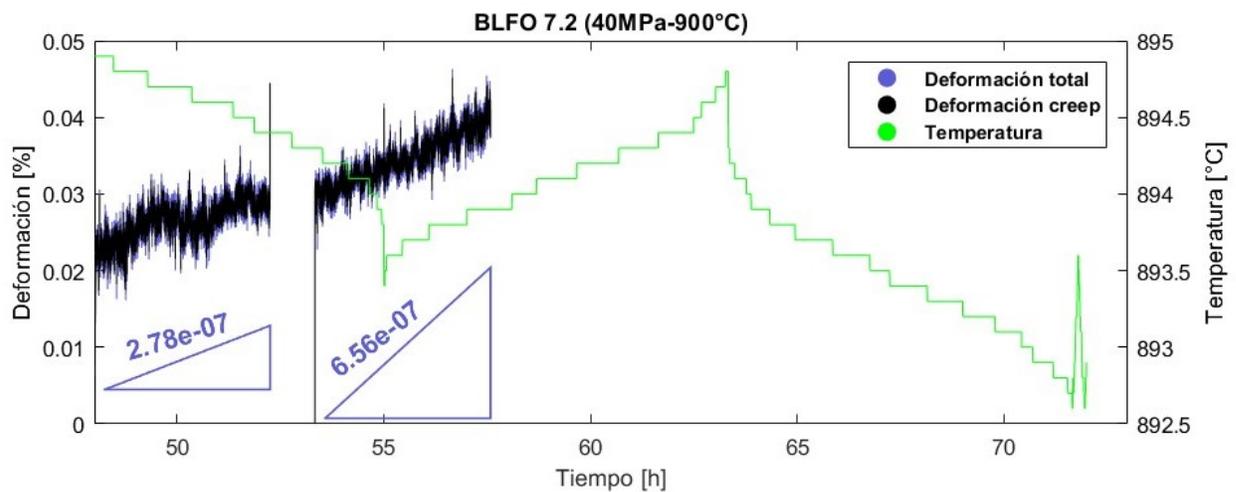


Figura 4.12: Resultados ensayo creep de 24 horas a 40MPa y 900°C.

En la tabla 4.3 se organizan las partes de los ensayos de menor a mayor según su tasa de deformación. Este factor tiende a disminuir con el tiempo, las partes 3 y 4, que representan las últimas horas, se ubican entre los valores más pequeños. Por otro lado, las secciones 1, 2 y ensayos de 3 horas, se registran las mayores tasas de deformación. También se observa que los strain rate negativos se concentran en las últimas 20 horas.

Respecto a la temperatura y esfuerzo en el ordenamiento de datos de la tabla 4.3, si bien

los ensayos con menor strain rate tienden a corresponder a mayores valores de esfuerzo o temperatura, a pesar de ello, esta no es una tendencia clara ni consistente.

Tabla 4.3: Ensayos ordenados de acuerdo a strain rate.

Esfuerzo [MPa]	Temperatura [°C]	Parte	Strain rate [s ⁻¹]
40	700	p3	-2,275,E-07
20	800	p3	-1,992,E-07
30	800	p3	-1,799,E-07
30	700	p3	-1,075,E-07
40	800	p1	4,222,E-09
40	800	p4	8,186,E-09
30	900	p4	1,913,E-08
40	700	p1	5,687,E-08
30	800	p1	5,841,E-08
30	900	p2	8,135,E-08
40	800	p3	8,595,E-08
30	900	p3	8,965,E-08
20	900	p4	9,173,E-08
20	700	p2	1,329,E-07
30	700	p1	2,160,E-07
20	900	p2	2,168,E-07
20	900	p3	2,291,E-07
20	700	p3	2,420,E-07
40	900	p1	2,789,E-07
20	800	p1	2,889,E-07
20	700	p1	2,998,E-07
30	900	p1	3,045,E-07
40	800	p2	3,419,E-07
40	700	p2	4,372,E-07
20	800	p2	4,800,E-07
30	800	p2	5,815,E-07
30	700	p2	5,842,E-07
20	900	p1	5,866,E-07
25	800	-	6,246,E-07
40	900	p2	6,565,E-07
30	850	-	1,384,E-06
25	900	-	1,732,E-06

En los gráficos 4.13, 4.14 y 4.15 se agrupan los ensayos realizados a cada temperatura de manera continua.

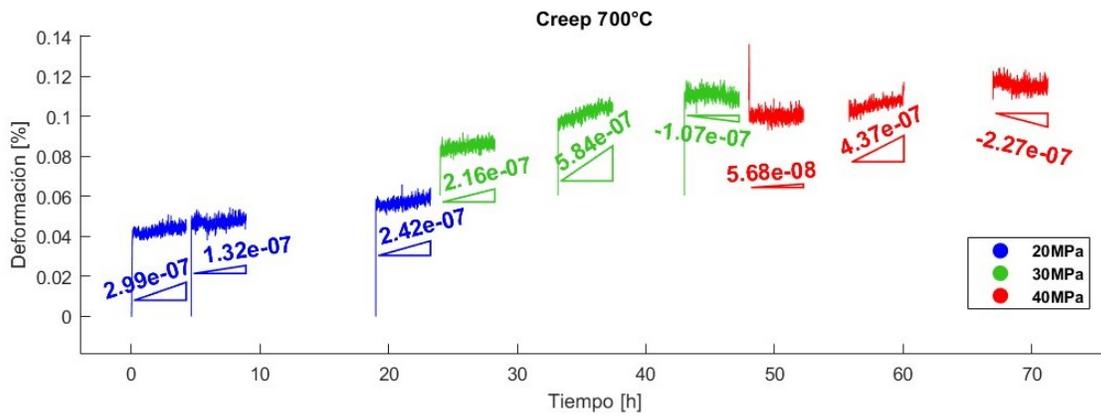


Figura 4.13: Creep a 700°C.

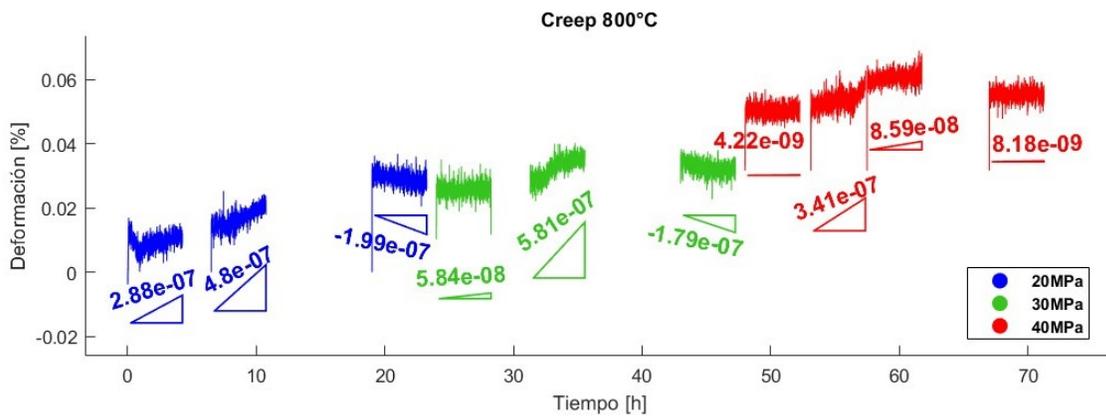


Figura 4.14: Creep a 800°C

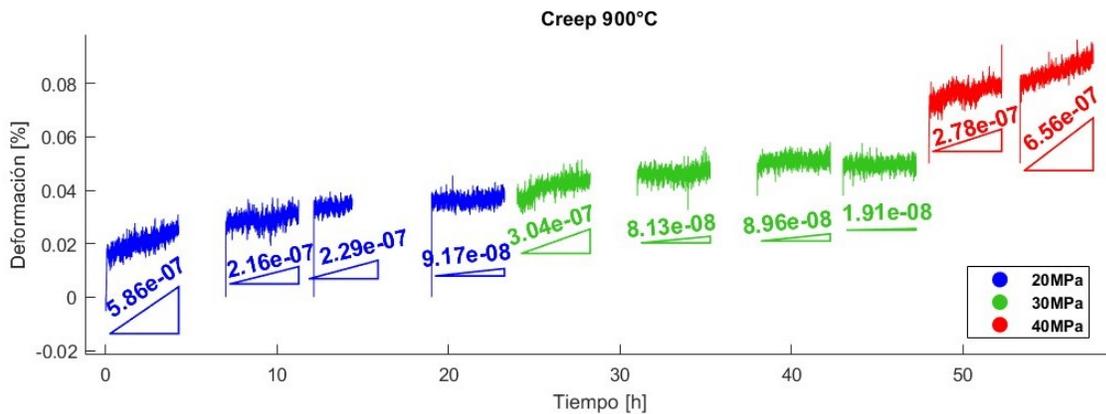


Figura 4.15: Creep a 900°C.

En la figura 4.13, 4.14 y 4.15, se ajusta verticalmente el porcentaje de deformación de los ensayos a 30MPa, posicionándolo en el promedio de los últimos 100 datos de deformación

registrados a los 20MPa, equivalentes a 96 segundos de ensayo. Esto se repite para los ensayos de 40MPa, ajustando la deformación de acuerdo a los últimos datos de los ensayos a 30MPa.

4.2.3. Comparación según periodos de tiempo

Para los ensayos de 3 horas, los resultados muestran un comportamiento estable de BLFO, incluso se cumple el aumento de deformación por aumento de temperatura. Es complejo comparar los resultados con estudios anteriores como "Effect of La³⁺ and Nb⁵⁺ on structural and mechanical properties of BaFeO" [4], puesto que en este se realiza un ensayo a 25MPa y 850°C obteniendo strain rate de $0,67 \cdot 10^{-7} s^{-1}$, configuración que no fue efectuada en el estudio actual. Sin embargo, este valor se asemeja a la tasa de deformación en 40MPa-700°C y 30MPa-800°C, de los cuales se obtuvo $5,681 \cdot 10^{-8} s^{-1}$ y $5,841 \cdot 10^{-8} s^{-1}$ respectivamente.

De todas formas, se considera que los resultados para ensayos creep de 3 horas no son relevantes, pues aquellos de 24 horas nos entrega información adicional sobre el comportamiento del material.

4.2.4. Caracterización de termofluencia

Para realizar una caracterización del comportamiento creep, se consideran los datos obtenidos en la primera y última parte de cada ensayo dada la coincidencia de los tiempos de registro. Se calcula la pendiente de la línea de tendencia para obtener n y Q .

Desde la figura 4.16, las pruebas con duración de 3 horas a 25MPa (800°C y 900°C) adquieren un notable distanciamiento de la tendencia, en comparación a los ensayos de 24 horas, esto corrobora la diferencia de resultados entre los dos periodos de tiempo. Para todas las temperaturas se calculan n negativo, incluso si se excluyen los datos de los ensayos a 25MPa. Los valores de exponente creep negativo no son resultados coherentes.

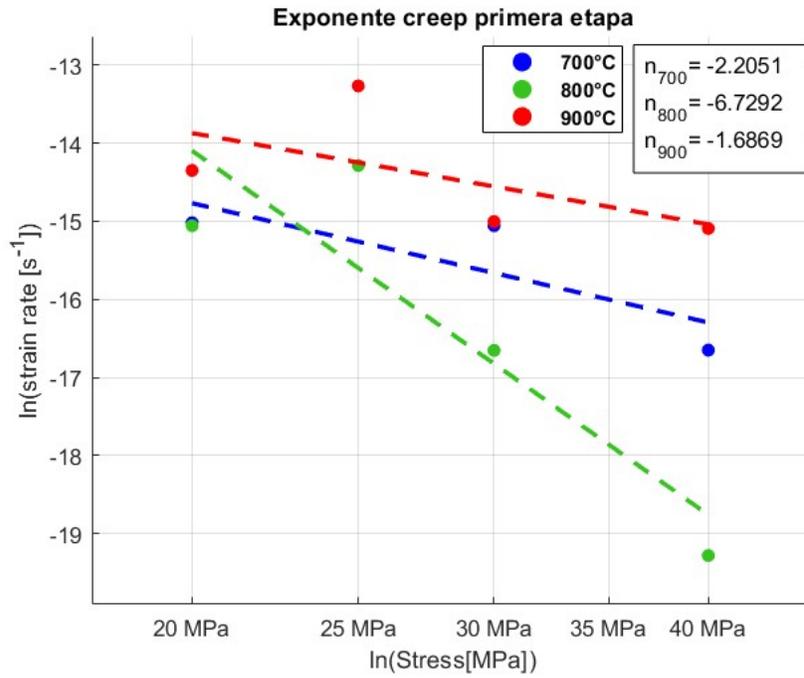


Figura 4.16: Exponente creep primeras 4 horas.

Analizando los resultados para las últimas etapas (figura 4.17), se obtienen valores de exponente creep negativos. Además se aprecia un alejamiento de la tendencia para 30MPa y 40MPa a los 700°C y 800°C, los cuales coinciden con la presencia de strain rate negativos.

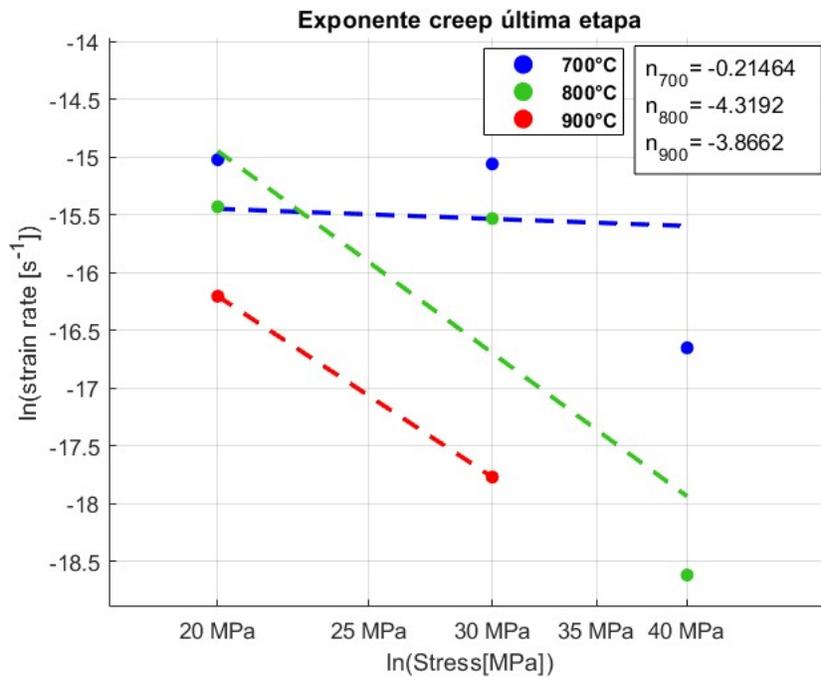


Figura 4.17: Exponente creep últimas 4 horas.

En los primeros registros de los ensayos, se obtiene diferentes valores para Q (figura 4.18),

excluyendo aquellos de 3 horas a 25MPa, los valores de energía de activación aumentan a medida que aumenta el esfuerzo de compresión. Respecto al ensayo de 3 horas a 30MPa-850°C, este se aleja de la línea de tendencia, constatando la diferencia entre los resultados de los ensayos con respecto a su duración. Se presenta una separación de la tendencia en los datos de los ensayos a los 700°C, tanto para los 30MPa como 40MPa, debido al strain rate negativo obtenido.

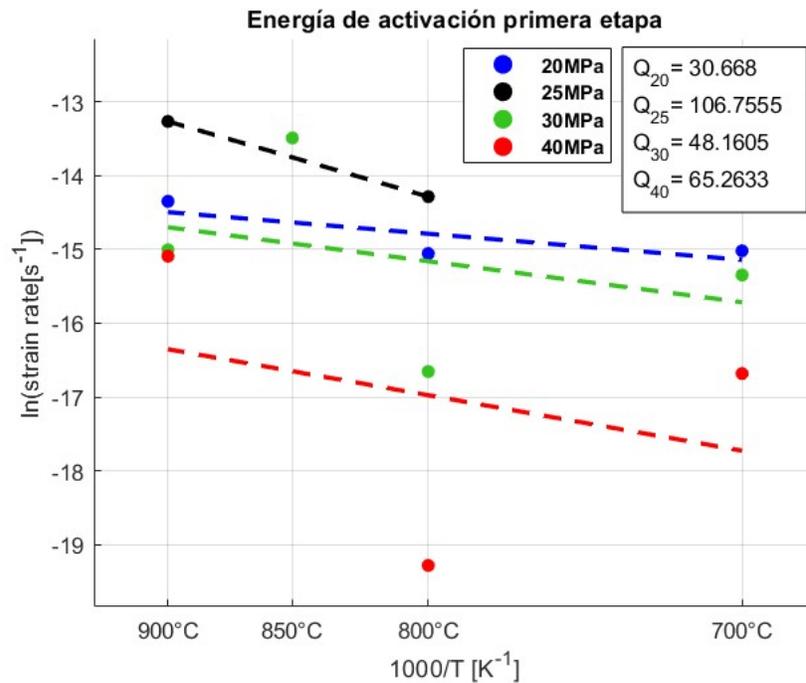


Figura 4.18: Energía de activación primeras 4 horas.

Para los datos de la última parte de los ensayos (figura 4.19), los resultados son completamente incongruentes, puesto que se obtienen valores negativos para la energía de activación, sin embargo, se observa una tendencia de este valor a disminuir a medida que aumenta el esfuerzo aplicado.

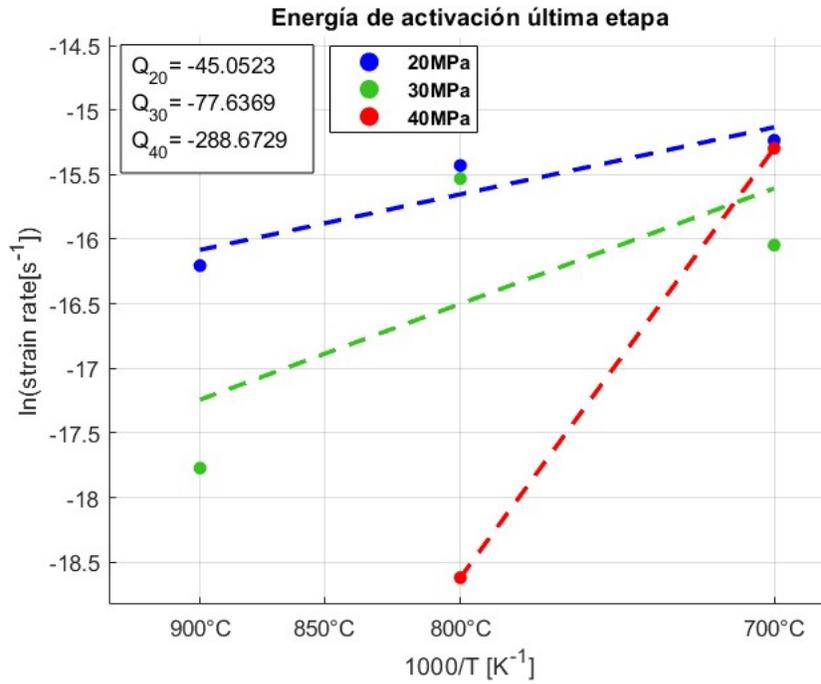


Figura 4.19: Energía de activación últimas 4 horas.

Se resumen los resultados obtenidos para la caracterización creep en las tablas 4.4 y 4.5

Tabla 4.4: Energía de activación obtenida de ensayos.

Esfuerzo [MPa]	$Q_{inicial}[kJ/mol \cdot K]$	$Q_{final}[kJ/mol \cdot K]$
20	30,668	-45,052
25	106,755	-
30	48,160	-77,636
40	65,263	-288,672

Tabla 4.5: Exponente de creep obtenido de ensayos.

Temperaturas [°C]	$n_{inicial}$	n_{final}
700	-2,205	-0,214
800	-6,729	-4,319
900	-1,683	-3.866

Los valores para el exponente de creep y energía de activación, no son congruentes, por lo tanto, no es posible determinar el mecanismo de deformación creep.

4.3. Difracción de rayos X

En esta sección se presentan los resultados obtenidos desde el difractómetro, para las muestras antes y después de los ensayos. Además se entregan los resultados de la coincidencia de

peaks de las muestras con los materiales de la base de datos, logrando definir la estructura cristalina presente en las muestras. Es importante recordar que en esta oportunidad la difracción de rayos X, solo nos entregará información acerca del ordenamiento cristalino de las muestras, los compuestos químicos solo se relacionan a los patrones debido a la base de datos.

4.3.1. Pre ensayos

En las figuras 4.20 y 4.21 se tienen los difractogramas obtenidos de las muestras sin ensayos, tanto para aquellas fabricadas en la primera como segunda etapa.

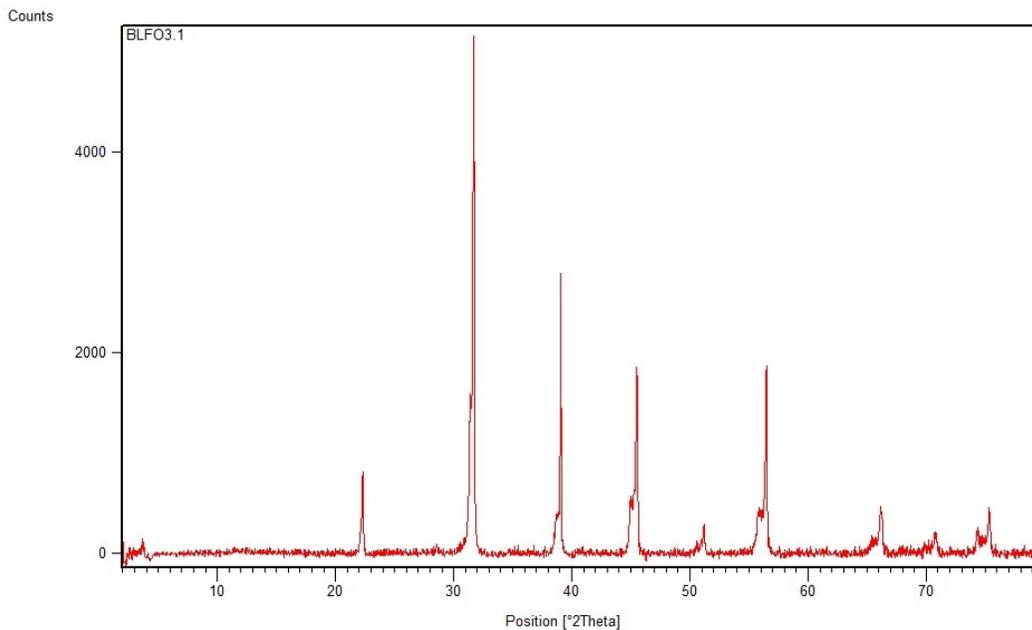


Figura 4.20: Difractograma BLFO 3.1 sin perturbación creep.

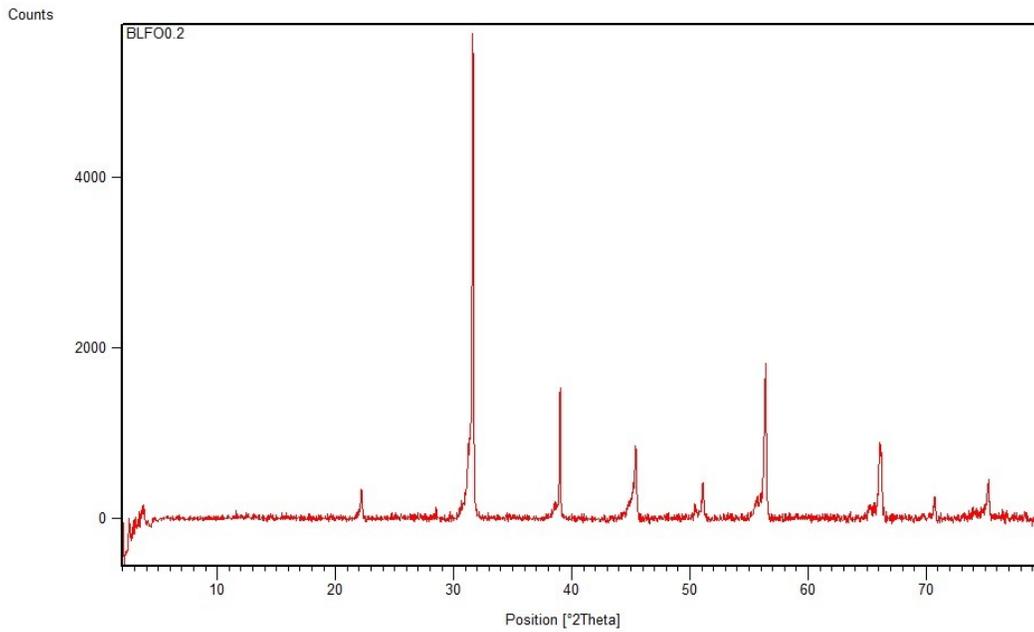


Figura 4.21: Difractograma BLFO 0.2 sin perturbación creep.

En las figuras 4.22 y 4.23 generadas en MatLab se muestra la correlación de peaks de las muestras con el patrón de $BaFeO_3$ (fase base) descrito en la tabla 4.6.

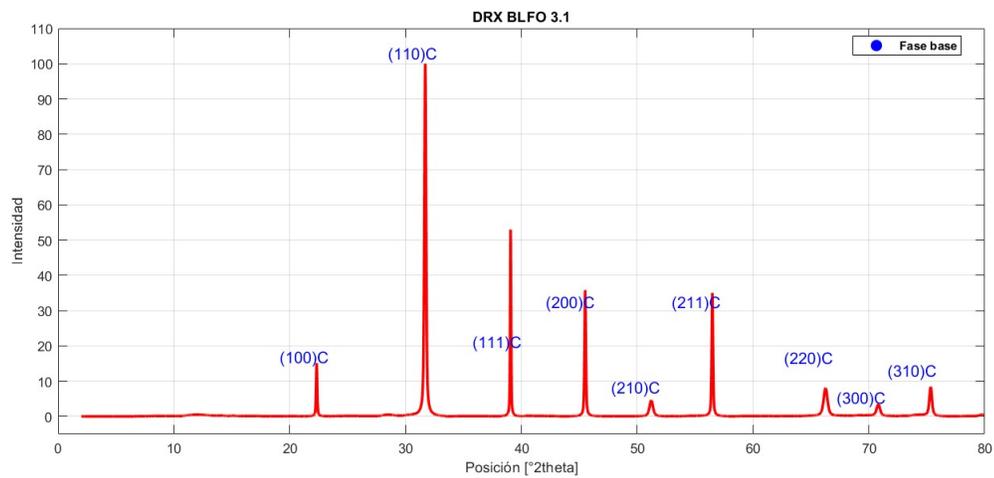


Figura 4.22: Correlación BLFO 3.1 sin perturbación creep.

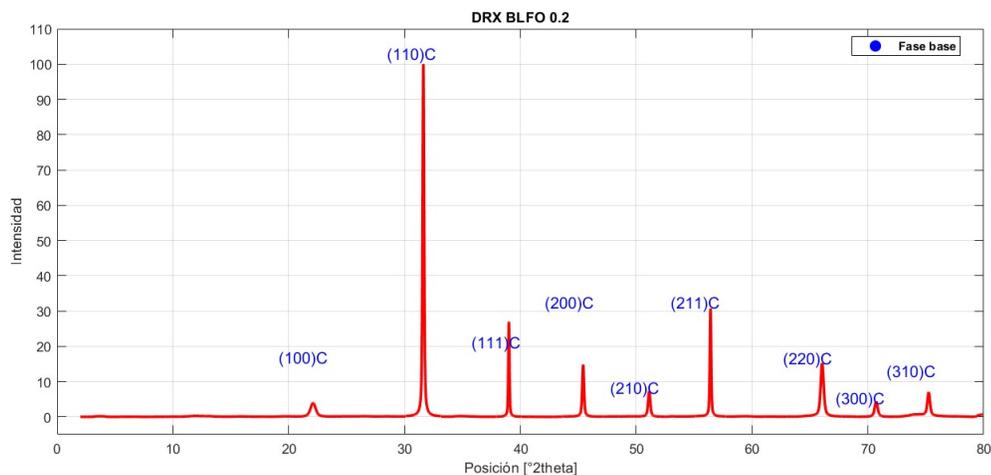


Figura 4.23: Correlación BLFO 0.2 sin perturbación creep.

Los resultados DRX de las muestras sin ensayos creep son correlacionados satisfactoriamente con el material óxido de hierro bario ($BaFeO_3$), el cual posee el mismo grupo espacial y estructura cristalina cúbica indicada en investigaciones anteriores del material "Fabrication and Mechanical characterization of $Ba_{1-x}La_xFe_{1-y}Nb_yO_{3-(0 \leq x \text{ AND } y \leq 0.1)}$ MIEC Perovskites" [19], esto indica un correcta fabricación de las muestras. En la tabla 4.6 se especifican los parámetros cristalográficos del patrón y por lo tanto, correspondientes también a las muestras.

Tabla 4.6: Características óxido de hierro bario como fase base.

Código de referencia	01-075-0426
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	Pm-3m
Número grupo espacial	221
a [Å]:	4,02
b [Å]:	4,02
c [Å]:	4,02
Densidad calculada [g/cm^3]	6,16
Volumen de celda [$10^6 pm^3$]	64,96

4.3.2. Post ensayos

A continuación se presentan los difractogramas de las muestras sometidas a ensayos creep.

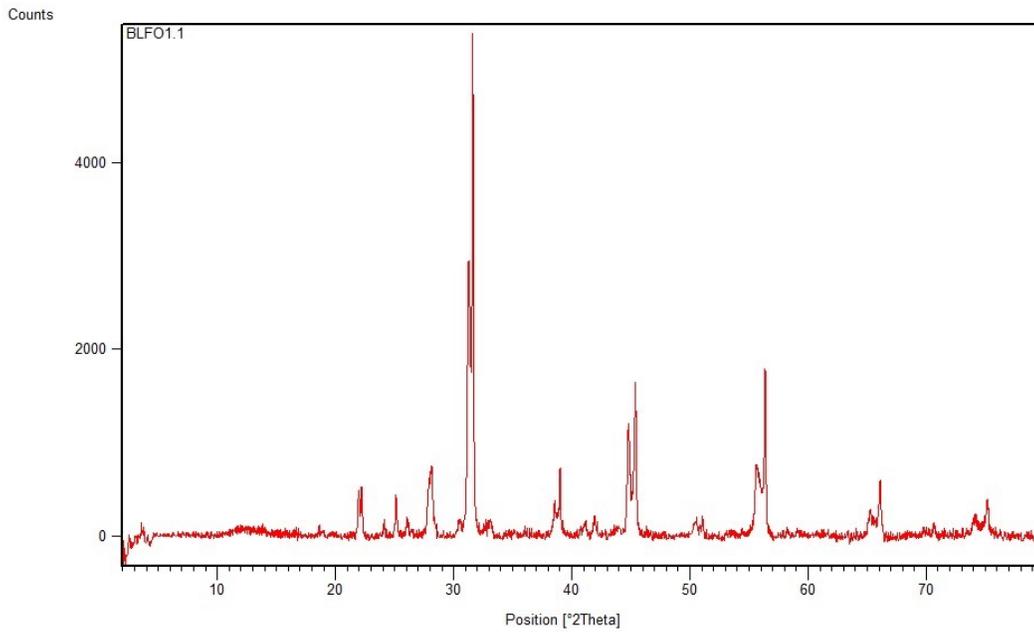


Figura 4.24: Difractograma BLFO 1.1 con perturbación creep y compresión cíclica.

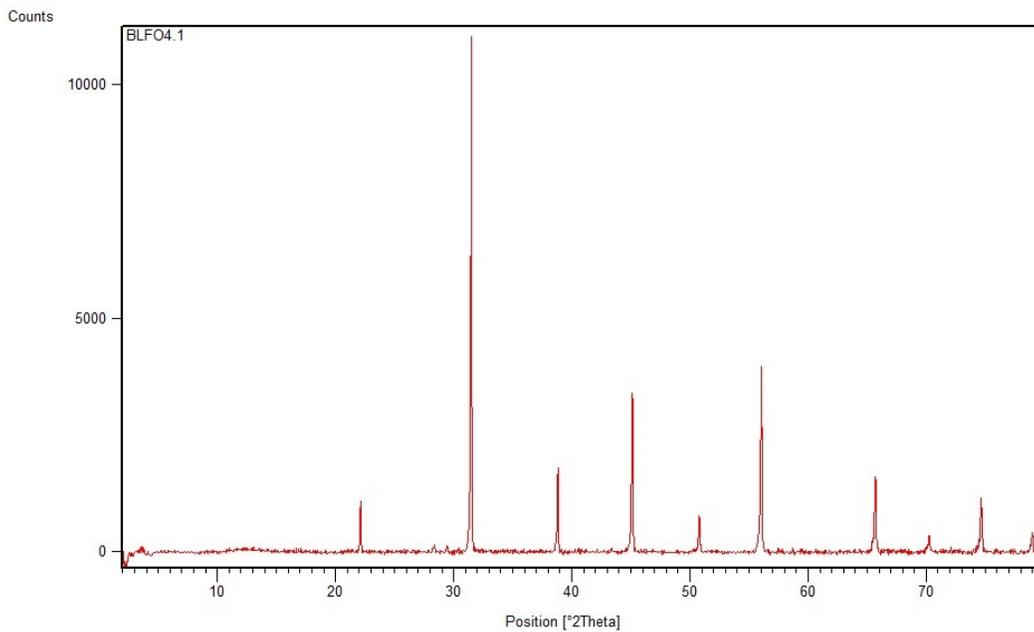


Figura 4.25: Difractograma BLFO 4.1 con perturbación creep y compresión cíclica.

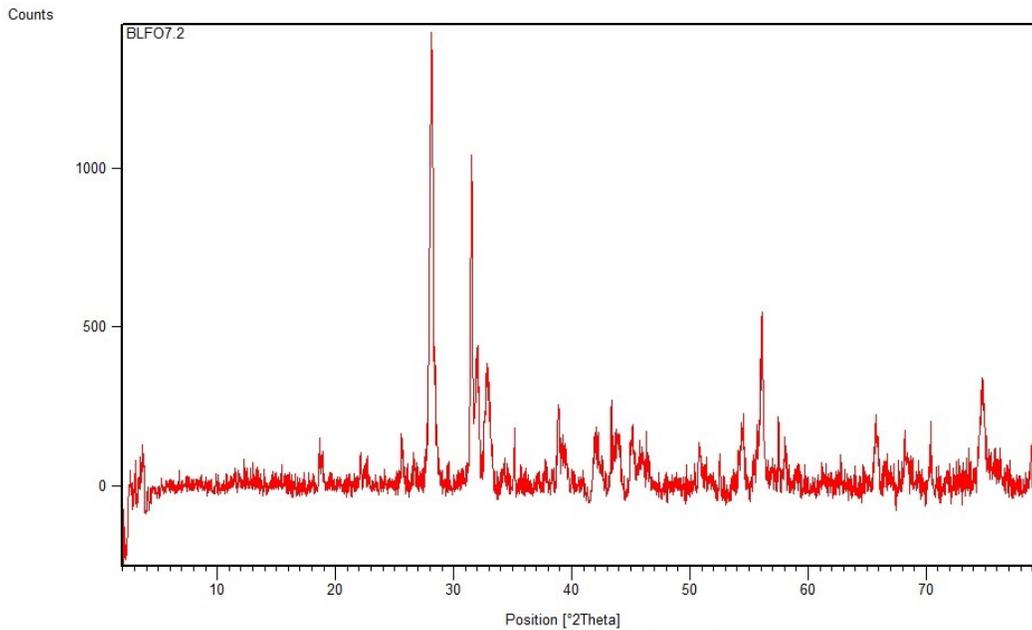


Figura 4.26: Difractograma BLFO 7.2 con perturbación creep.

En los resultados DRX de las muestras expuestas a ensayos creep se etiquetan aquellos peaks pertenecientes a la fase base óxido de hierro de bario y en el caso de presentarse, se especifican las impurezas presentes.

4.3.2.1. Muestra BLFO 1.1

Además de la compresión a 25MPa durante 3 horas a 900°C y 800°C, esta pieza BLFO 1.1 experimentó 10 ensayos de compresión cíclica, entre temperatura ambiente y 800°C. Debido a los peaks sobrantes presentes en la figura 4.27, se observa que existen impurezas en el material luego de realizar los ensayos. El comportamiento inusual al inicio del ensayo de 25MPa-900°C (figura 4.2), se puede atribuir a este cambio estructural.

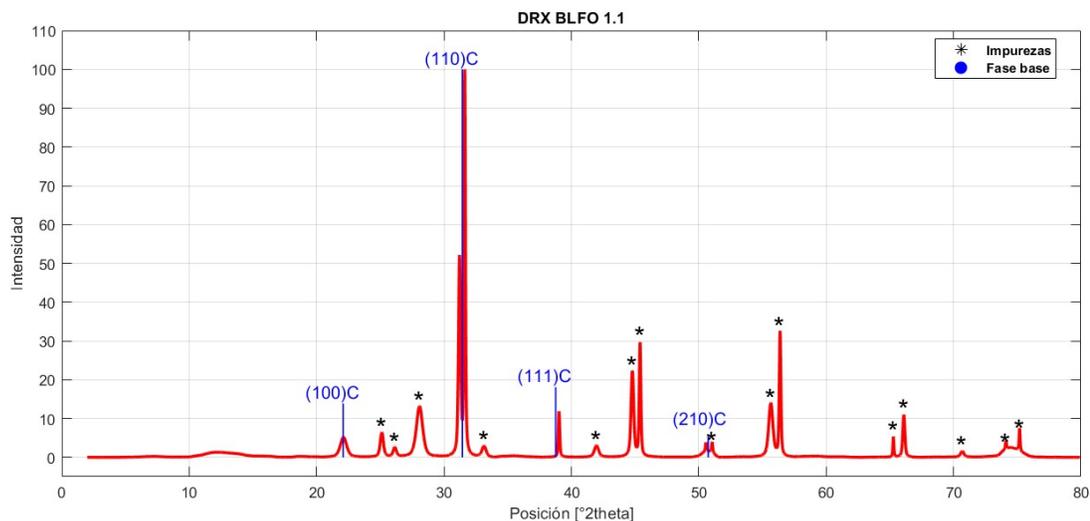


Figura 4.27: BLFO 1.1 correlacionado a fase base.

Se presentan los resultados de los patrones propuestos como segunda fase para BLFO 1.1, correspondientes a óxido de hierro bario lantano ($LaBa_2Fe_3O_{8.017}$) y óxido de hierro bario ($BaFeO_3$), los cuales poseen un alto nivel de coincidencia o *score* (figura 4.28). Se describen las características cristalográficas de los candidatos de segunda fase en las tablas 4.7 y 4.8 respectivamente.

No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical Formula	Score	Scale ...	Display Color	Quality	Crystal System
1	<input type="checkbox"/>	ICDD 01-075-0276	Barium Iron Oxide	Ba Fe O3	61	0,542	Black	C	Tetragonal
2	<input type="checkbox"/>	ICDD 00-050-1844	Barium Lanthan...	La Ba2 Fe3 O8...	69	0,960	Blue	S	Cubic

Figura 4.28: Nivel de coincidencia de los candidatos a segunda fase de BLFO 1.1.

En las figura 4.29 y 4.30 se grafican e identifican los peaks de la muestra correlacionados a los patrones candidatos a segunda fase.

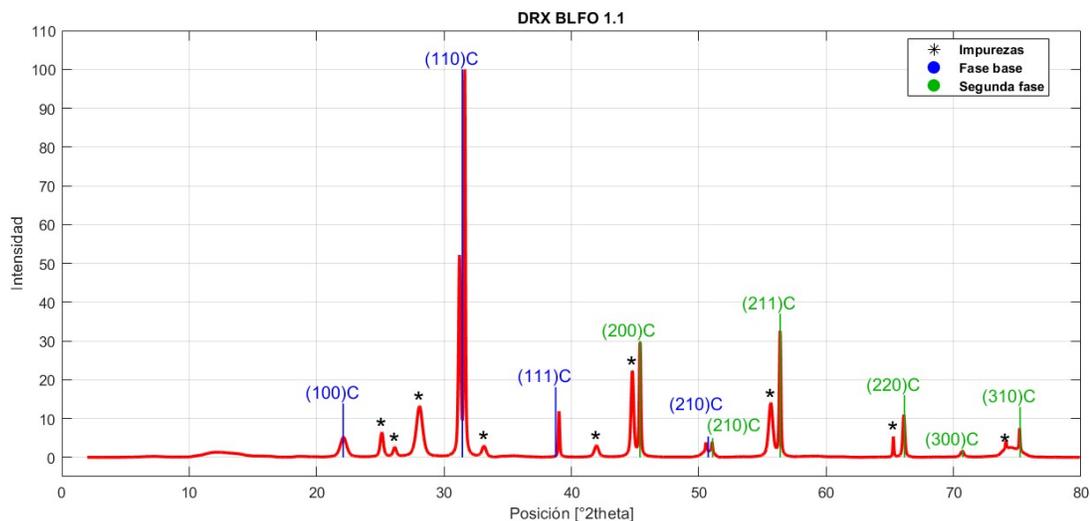


Figura 4.29: Óxido de hierro bario lantano ($LaBa_2Fe_3O_{8.017}$) como segunda fase para BLFO 1.1.

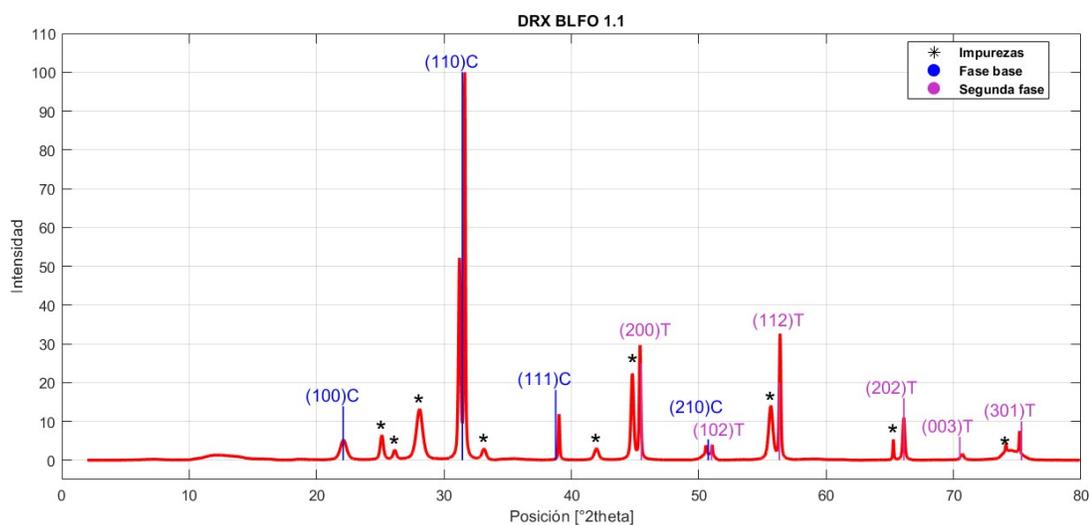


Figura 4.30: Óxido de hierro bario ($BaFeO_3$) como segunda fase para BLFO 1.1.

Si bien se proponen dos candidatos como segunda fase generada luego de los ensayos creep, desde las figuras 4.29 y 4.30 se observa que aun existen impurezas o peaks no identificados, esto nos indica que puede existir una tercera fase o bien la base de datos utilizada no incluye una estructura para cubrirlos de manera completa.

Tabla 4.7: Características óxido de hierro bario lantano como segunda fase.

Compuesto	Óxido de hierro bario lantano
Fórmula química	$LaBa_2Fe_3O_{8.017}$
Código de referencia	00-050-1844
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	Pm-3m
Número grupo espacial	221
a [Å]	3,99
b [Å]	3,99
c [Å]	3,99
Volumen de celda [$10^6 pm^3$]	63,64

Tabla 4.8: Características óxido de hierro bario como segunda fase.

Compuesto	Óxido de hierro bario
Fórmula química	$BaFeO_3$
Código de referencia	01-075-0276
Sistema cristalino	Tetragonal
a [Å]	3,98
b [Å]	3,98
c [Å]	4,00
Volumen de celda [$10^6 pm^3$]	63,60

Según la información dispuesta por las tablas 4.7 y 4.8, la segunda fase obtenida en la muestra BLFO 1.1 puede ser cúbica o tetragonal, si bien la fase cúbica posee un mayor nivel de coincidencia, este criterio no nos asegura que sea la estructura en cuestión. Viendo la posibilidad de que la segunda fase posea el mismo sistema cristalino y grupo espacial que la fase base, de todas formas esto genera inestabilidad en el material.

4.3.2.2. Muestra BLFO 4.1

De acuerdo a la figura 4.31, la muestra BLFO 4.1 expuesta a un ensayo creep de 30 MPa-850°C y 10 ensayos de compresión cíclica entre temperatura ambiente y 900°C, no presenta impurezas, ya que, no se existen peaks diferentes a los de la fase base definida. Se observa que algunos peaks se encuentran desplazados, esto quiere decir, que los parámetros de celda cambiaron su magnitud, por lo tanto si bien no cambió su estructura cristalina, esta sí sufrió una deformación.

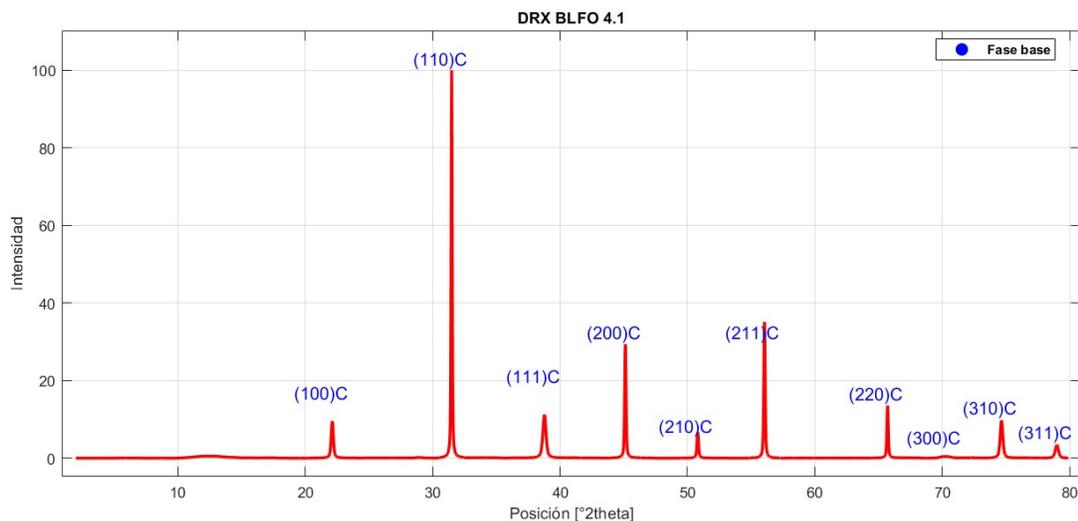


Figura 4.31: BLFO 4.1 correlacionado a fase base.

4.3.2.3. Muestra BLFO 7.2

La muestra BLFO 7.2, que experimentó 9 ensayos creep de 24 horas entre 20 MPa-40 MPa y 700°C-900°C, también presenta impurezas de acuerdo al difractograma y correlación con la fase base (figura 4.32). Se debe considerar que la difracción de esta muestra se realizó luego de aplicar un tratamiento térmico de 1250°C durante 30 minutos, hecho que pudo generar esta gran diferencia en la microestructura. Respecto a las muestras BLFO 1.1 y BLFO 4.1, esta presenta mayores cambios en su estructura cristalina.

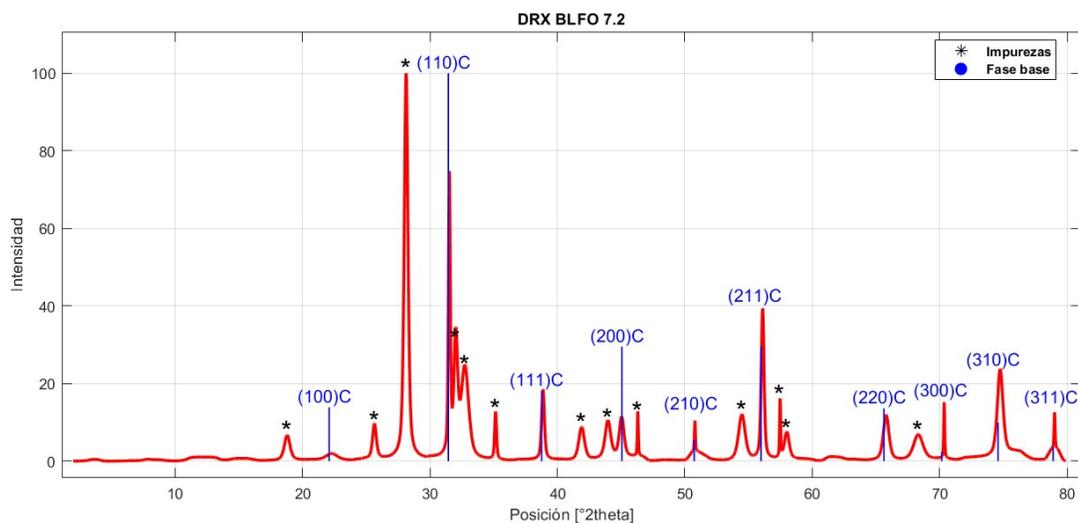


Figura 4.32: BLFO 7.2 correlacionado a fase base.

Para la muestra BLFO 7.2 se propone óxido de bario (BaO) y óxido de hierro bario ($BaFe_2O_4$) como candidatos a segunda fase, estos patrones son descritos en las tablas 4.9 y 4.10 respectivamente. En este caso, el criterio para seleccionar el patrón concordante, no es

el nivel de *score*, sino que la coincidencia de los peaks de BLFO 7.2 de mayor intensidad o altura con los peaks de los patrones en la base de datos.

No.	Visible	Ref. Code	Compound Name	Chemical F...	Score	Scale ...	Display Color	Quality	Crystal System
1	<input type="checkbox"/>	00-026-0159	Barium Iron Oxide	Ba Fe ₂ O ₄	20	0,276	Black	I;NAT	Hexagonal
2	<input type="checkbox"/>	01-074-1228	Barium Oxide	Ba O	20	0,610	Blue	C	Cubic

Figura 4.33: Nivel de coincidencia de los candidatos a segunda fase de BLFO 7.2.

En las figura 4.34 y 4.35 se grafican e identifican los peaks de la muestra correlacionados a los patrones candidatos a segunda fase.

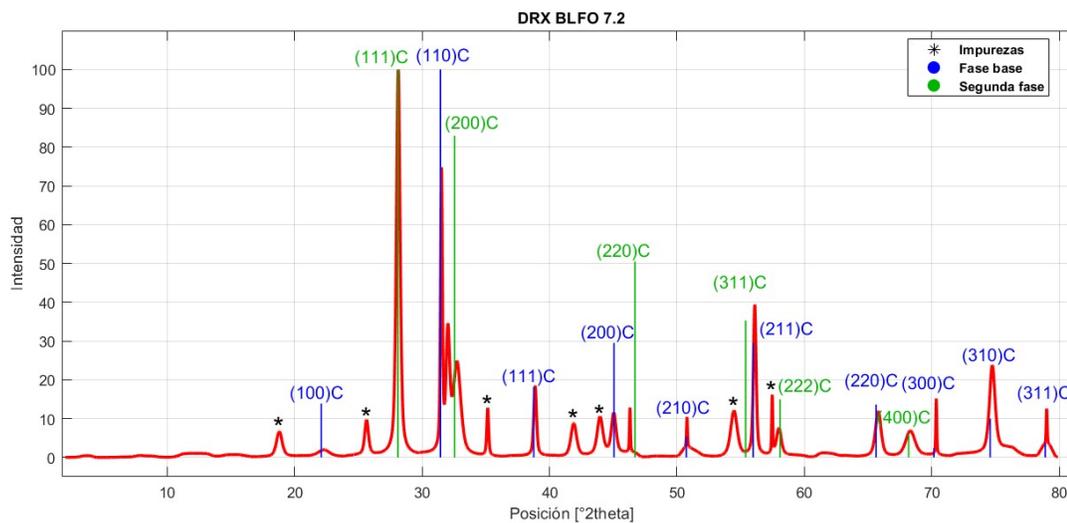


Figura 4.34: Óxido de bario (BaO) como segunda fase para BLFO 7.2.

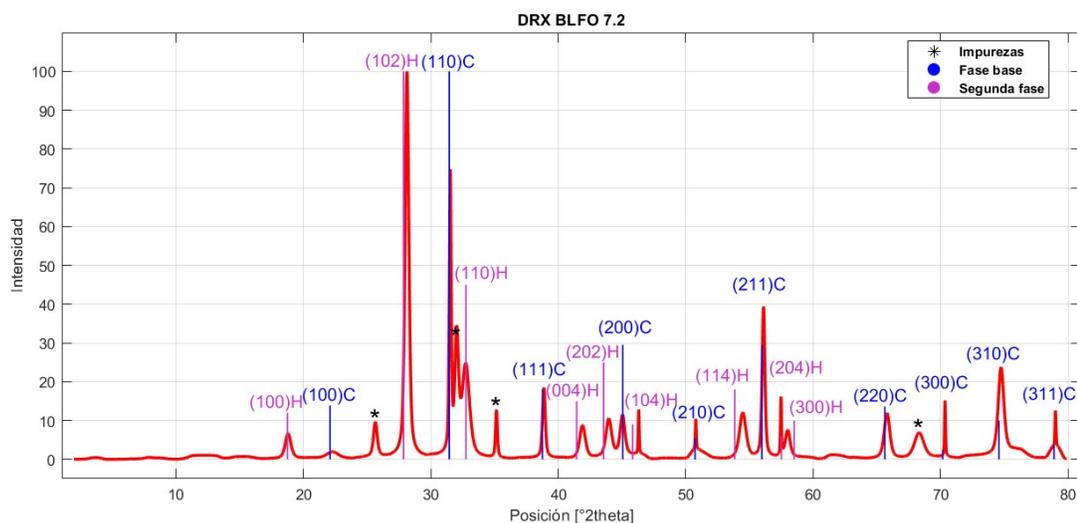


Figura 4.35: Óxido de hierro bario ($BaFe_2O_4$) como segunda fase para BLFO 7.2.

Tabla 4.9: Características óxido de bario como segunda fase.

Compuesto	Óxido de bario
Fórmula química	BaO
Código de referencia	01-074-1228
Sistema cristalino	Cúbico
Grupo espacial	F23
Número grupo espacial	196
a [Å]	5,49
b [Å]	5,49
c [Å]	5,49
Densidad calculada [g/cm^3]	6,13
Volumen de celda [$10^6 pm^3$]	166,01

Tabla 4.10: Características óxido de hierro bario como segunda fase.

Compuesto	Óxido de hierro bario
Fórmula química	$BaFe_2O_4$
Código de referencia	00-026-0159
Sistema cristalino	Hexagonal
a [Å]	5,46
b [Å]	5,46
c [Å]	8,71
Densidad calculada [g/cm^3]	4,62
Volumen de celda [$10^6 pm^3$]	225,12

Los candidatos tabulados en las figuras 4.9 y 4.10 indican que la segunda fase generada en la muestra BLFO 7.2 posee una ordenamiento cúbico o hexagonal. Sin embargo, como se observa en las figuras, no cubren de manera completa los peaks diferentes a la fase base, esto demuestra que existe una tercera fase o bien la base de datos no contiene un patrón que se adecue completamente a la segunda fase generada.

4.3.3. Exposición térmica

Para tener mayor información acerca del comportamiento de BLFO, se expone una muestra BLFO sin ensayos creep a 800°C durante 5 días.

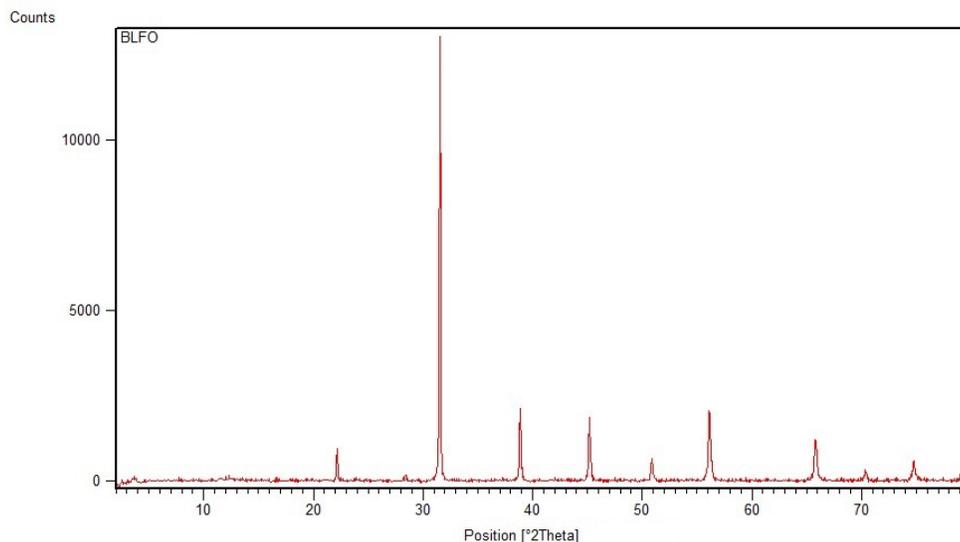


Figura 4.36: DRX muestra 800°C por 5 días.

Resultados de DRX de la figura 4.37, muestran que bajo esta exposición térmica, el material no sufre mayores cambios, los desplazamientos de peaks se pueden atribuir a deformaciones en la celda unitaria, pero no así en el sistema cristalino. Se debe considerar que a esta muestra no se le aplicó tratamiento térmico para visualizar los bordes de grano, por lo que este nivel de temperatura debe ser considerado como un factor promotor de la aparición de una segunda fase.

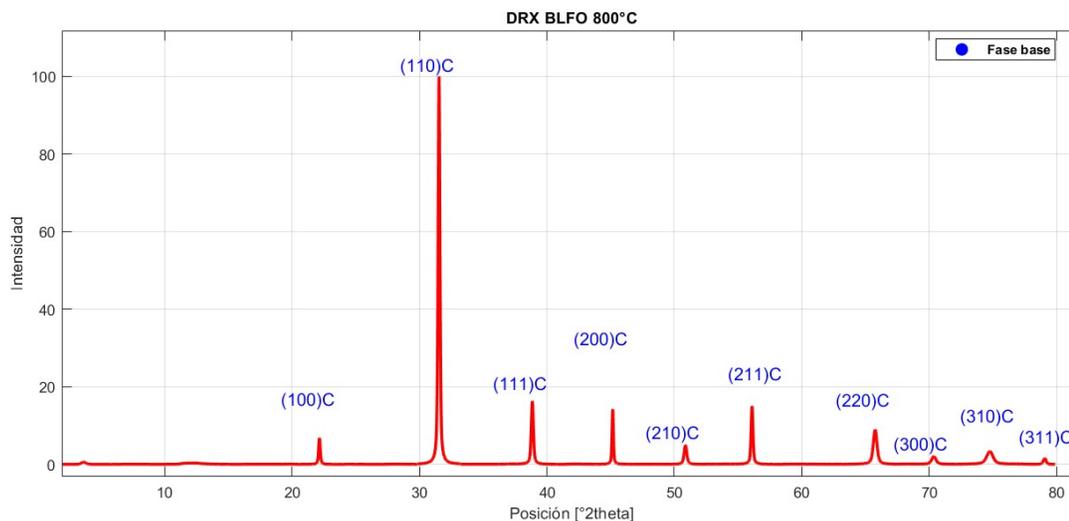


Figura 4.37: Muestra correlacionada a fase base.

En conjunto con análisis anteriores se afirma que para que existan cambios en la estructura de BLFO se requiere obligatoriamente una compresión, por lo visto en la figura 4.37, la temperatura no es suficiente para generar una segunda fase.

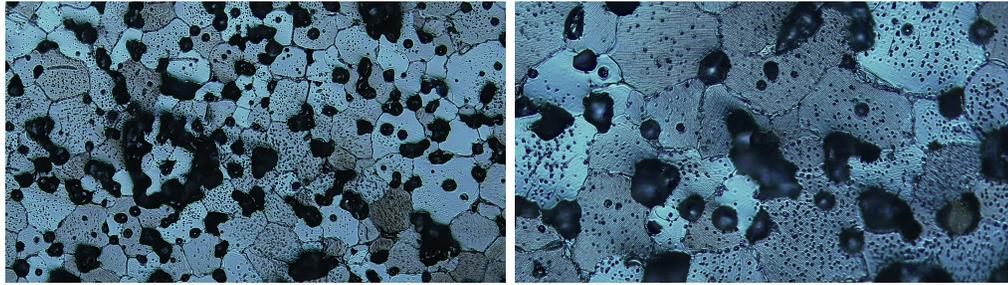
Desde las figuras anteriores 4.27, 4.31, 4.32 y 4.37, se observa que a medida que aumenta la exposición a ensayos creep, los muestras presentan una mayor cantidad de impurezas, por lo tanto podemos relacionar el cambio en su estructura cristalina a efectos de temperatura y compresión.

4.4. Microscopio óptico

Las muestras se observan en un microscopio óptico con aumentos de 10x, 20x y 30x. Este proceso se realiza con muestra fabricadas en la segunda, tanto para aquellas con perturbación y sin perturbación creep. Se considera un total de 1047 datos para la dimensión de grano en dirección de compresión y 728 datos para la dimensión en tensión. Se presentan algunas imágenes obtenidas del microscopio óptico y los datos de tamaño de grano generados.

4.4.1. Pre ensayos

En la figura 4.38 se observan los granos y poros presentes en la muestra.

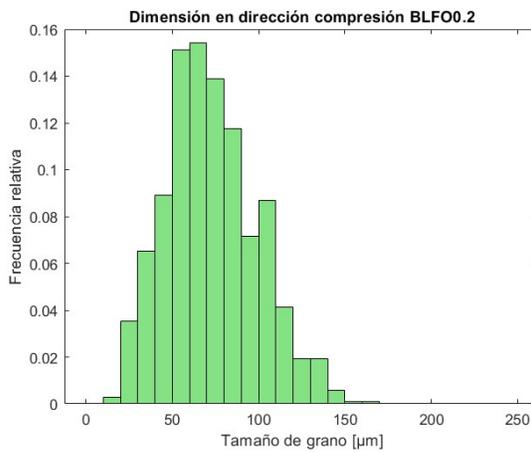


(a) Aumento 10x.

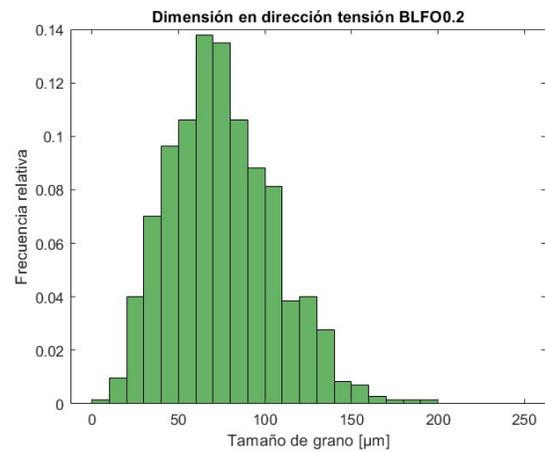
(b) Aumento de 20x.

Figura 4.38: Muestra BLFO 0.2.

En la figura 4.39, se muestran los histogramas generados para el tamaño de grano según dirección.



(a) Dirección compresión.



(b) Dirección tensión.

Figura 4.39: Histogramas tamaño de grano muestra BLFO 0.2.

Para una mejor visualización se superponen los histogramas de 4.39, en la figura 4.40, desde la cual se observa que la distribución de tamaño de grano tiene un comportamiento Gaussiano, específicamente, los granos en dirección de tensión tienen una mayor tendencia al tamaño medio. Sin embargo, no es necesario generar un análisis profundo de estos datos, ya que, debemos comparar como cambian luego de los ensayos de termofluencia.

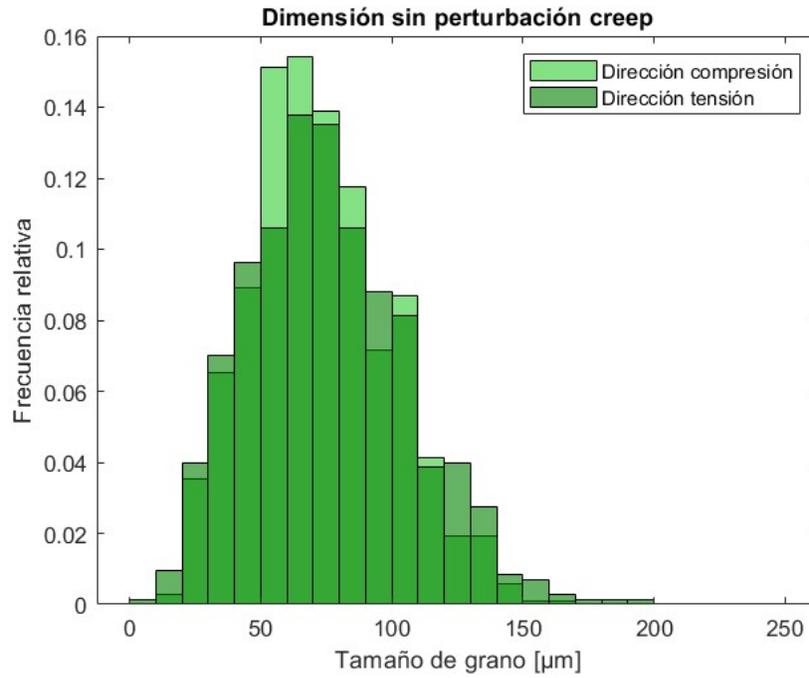
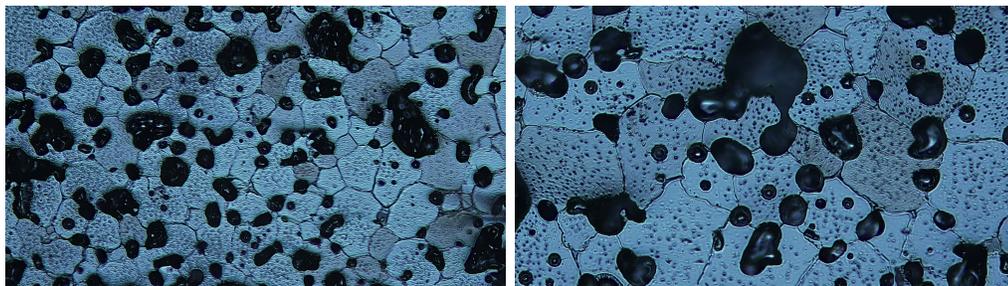


Figura 4.40: Comparación de tamaño de grano según dirección para muestra BLFO 0.2.

4.4.2. Post ensayos

Resultados para muestra BLFO 7.2 con ensayos creep.



(a) Aumento 10.

(b) Aumento de 20.

Figura 4.41: Muestra BLFO 7.2.

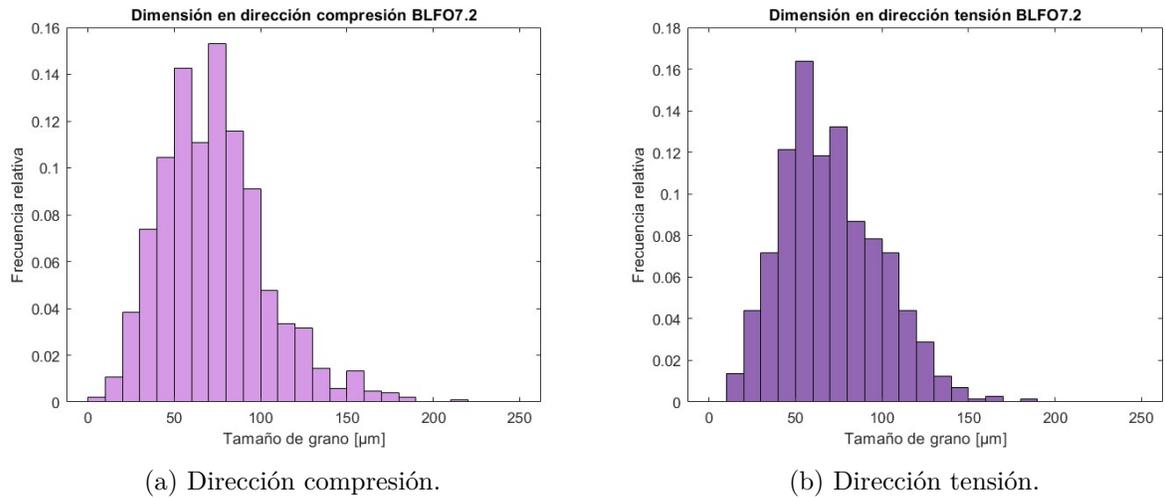


Figura 4.42: Histogramas tamaño de grano muestra BLFO 7.2.

Al igual que la muestra sin ensayos creep, se superponen los histogramas de la figura 4.42 en la figura 4.43. Luego de los ensayos creep los granos tienden a ser más grandes en la dirección de compresión, se espera que ocurra lo contrario debido a la dirección en que se aplica la fuerza, sin embargo, se generará un análisis más exacto agrupando los datos de acuerdo a la dirección de los granos.

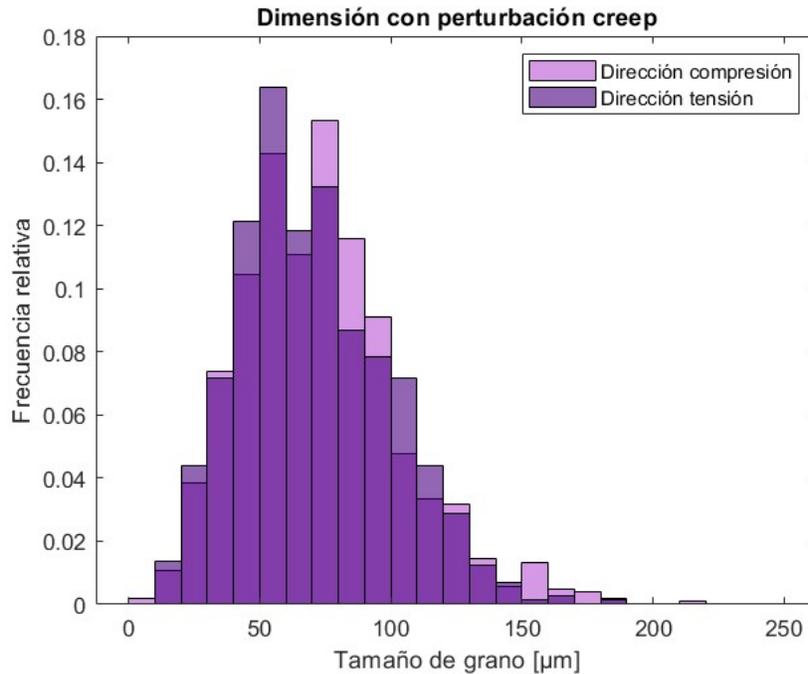


Figura 4.43: Comparación de tamaño de grano según dirección para muestra BLFO 7.2.

4.4.3. Comparación de tamaño de grano según dirección

Esta vez se agrupan los histogramas de acuerdo a la dirección de tamaño de grano, comparando que ocurre antes y después de los ensayos.

En la figura 4.44, se observa que los granos en dirección de tensión disminuyeron su tamaño luego de los ensayos de termofluencia, comportamiento incongruente al aplicar una compresión, puesto que en un material estable, el tamaño de grano debería aumentar en esta orientación.

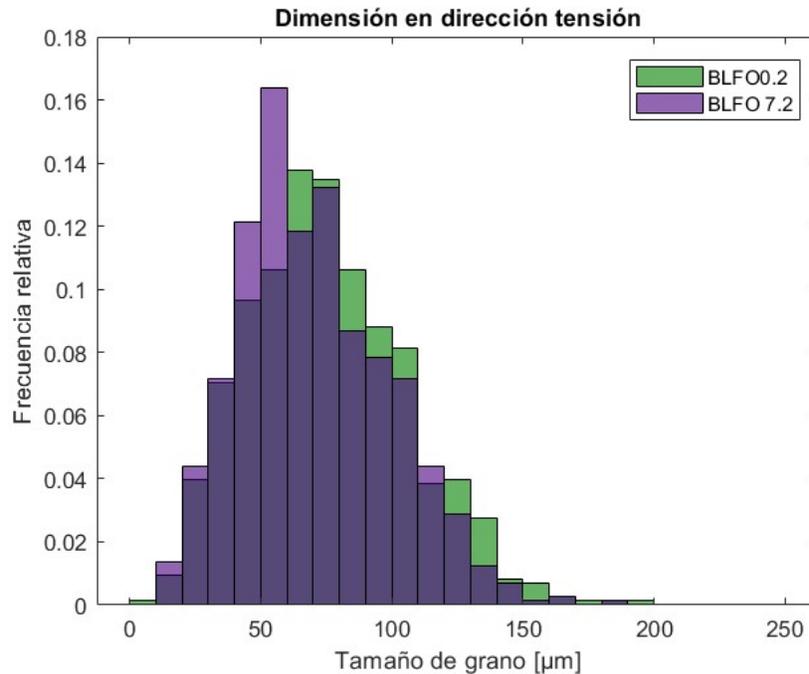


Figura 4.44: Comparación de tamaño de grano en tensión entre muestra con y sin ensayos.

Desde la figura 4.45 no se observa una tendencia clara para el tamaño de grano en dirección de compresión. Antes de los ensayos creep se presenta un comportamiento Gaussiano por parte de la dimensión en compresión, luego de las pruebas, los granos tanto aumentan como disminuyen su tamaño, por lo que la frecuencia de la media decae.

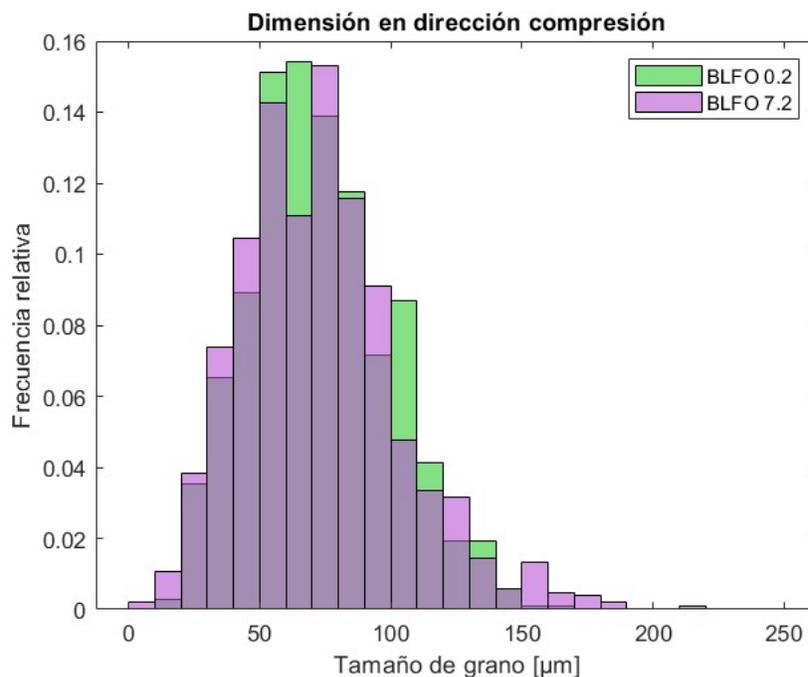


Figura 4.45: Comparación de tamaño de grano en compresión entre muestra con y sin ensayos.

A pesar de los análisis descritos, no es preciso atribuir estos cambios en las dimensiones de los granos a los efectos de deformación por creep, debido a que a lo largo de estos emerge una segunda fase, cuyos cristales o granos influenciaron en la variación de los datos.

4.5. Microscopio electrónico de barrido

Desde el microscopio electrónico de barrido se obtienen imágenes con mayor detalle, además es posible realizar un análisis químico específico en las áreas de interés. Se presentan los resultados desde SEM para muestras fabricadas en la segunda etapa, con y sin ensayos creep.

4.5.1. Pre ensayos

Resultados SEM para muestra BLFO 0.2 sin ensayos creep.

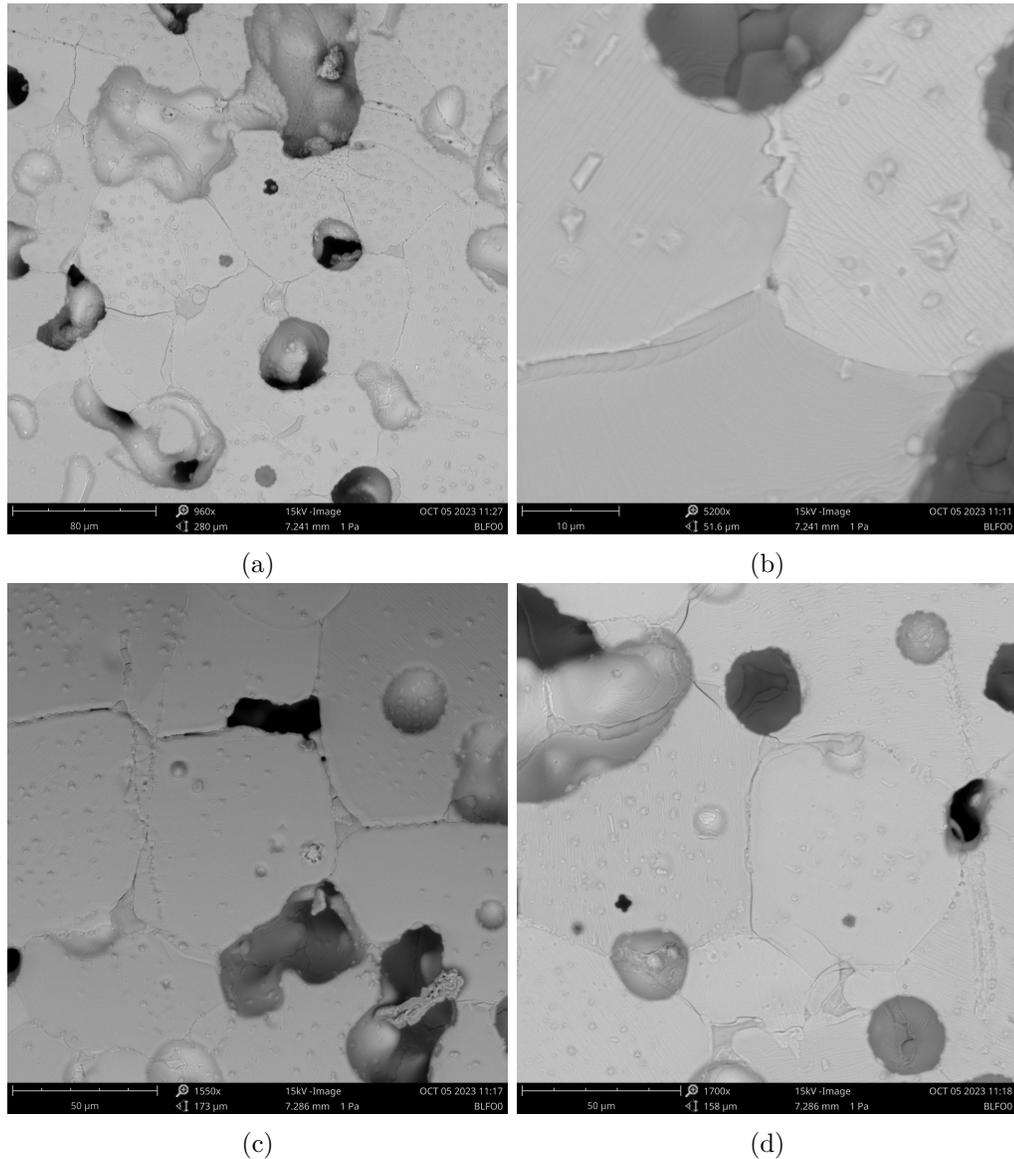
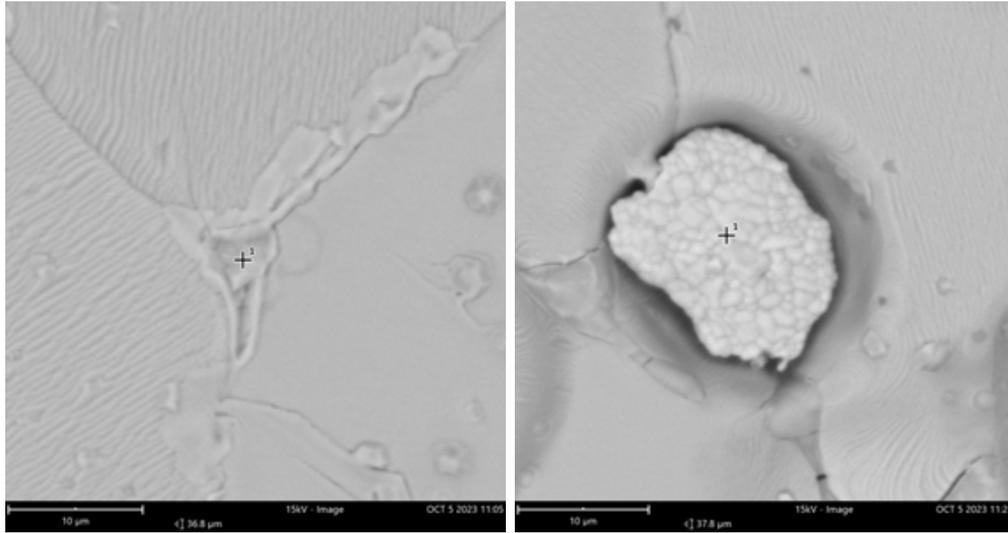


Figura 4.46: Imágenes SEM muestra BLFO 0.2 sin ensayos.

En las imágenes de la figura 4.46, para muestras sin ensayos creep, se identifican los bordes de grano del material. Desde la imagen 4.46.b, se observan líneas que continúan a los bordes de granos, estas corresponden a micro fracturas generadas por la expansión térmica, debido al rápido descenso de temperatura del horno luego de finalizar los ensayos.

Los resultados de análisis químico de la tabla 4.11 y 4.12, demuestran que existen impurezas con alta concentración de bario lantano y bario oxígeno respectivamente, los cuales pudieron ser generados por el tratamiento térmico realizado a las muestras, puesto que se sometieron a una temperatura muy elevada, solo 50°C menor a la temperatura de síntesis. Debido a que solo son residuos, no representan la estructura cristalina del material, sin embargo, no se descarta que estas pudieran generar la aparición de la segunda fase.



(a)

(b)

Figura 4.47: Análisis químico BLFO 0.2.

Tabla 4.11: Proporción atómica según análisis químico figura 5.10.a.

Elemento	Concentración atómica	Proporción real
Oxígeno (O)	51,47	60
Hierro (Fe)	20,38	20
Bario (Ba)	26,59	19
Lantano (La)	1,56	1

Tabla 4.12: Proporción atómica según análisis químico figura 5.10.b.

Elemento	Concentración atómica	Proporción real
Oxígeno (O)	64,43	60
Hierro (Fe)	0,56	20
Bario (Ba)	81,07	19
Lantano (La)	0,35	1

4.5.2. Post ensayos

Resultados SEM para muestra BLFO 7.2 con ensayos creep.

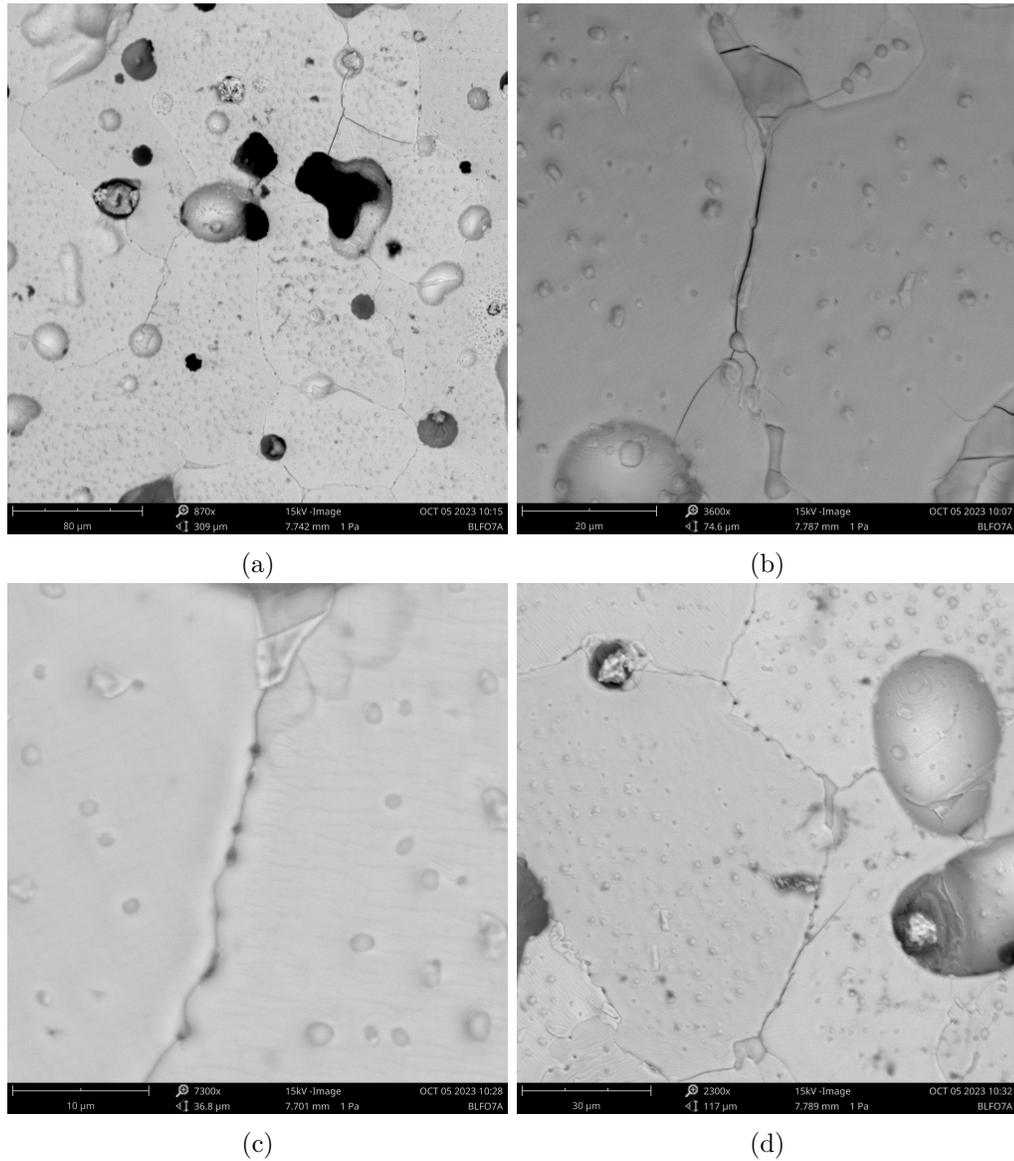
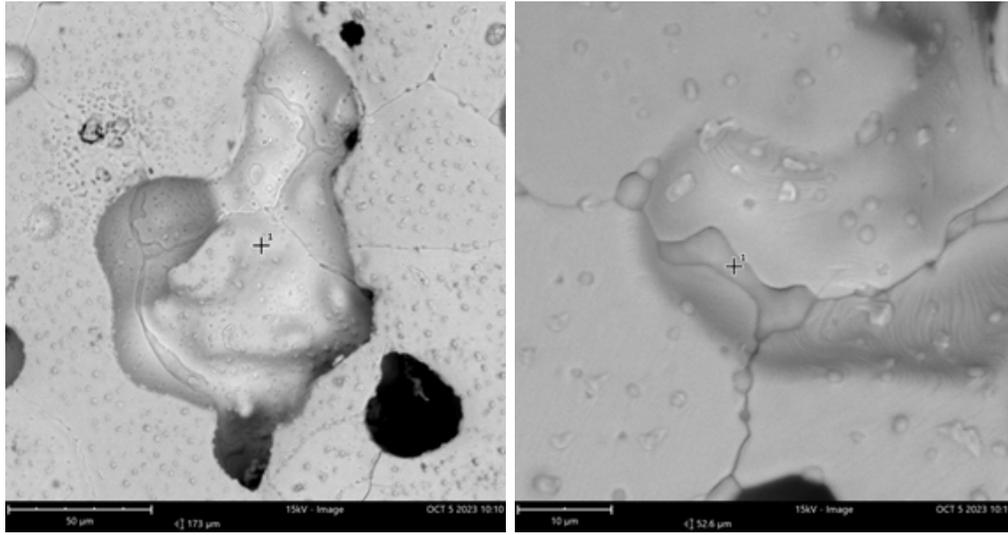


Figura 4.48: Muestra BLFO 7.2

Desde las imágenes de la figura 4.48, se aprecian manchas oscuras en los bordes de grano, estos representan porosidades que surgieron luego del tratamiento térmico que permitió visualizar los granos del material.

El análisis químico realizado a la muestra y la proporción atómica desde las tablas 4.13 y 4.14, existen una mayor concentración atómica de lantano, bario y hierro en comparación a la proporción teórica de $Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-\delta}$, de esta forma reafirmamos la aparición de una segunda fase en los bordes e interior de grano del material original. Lamentablemente, como son análisis puntuales, no es posible usar esta información para determinar la composición específica de la segunda fase.



(a)

(b)

Figura 4.49: Análisis químico BLFO 7.2.

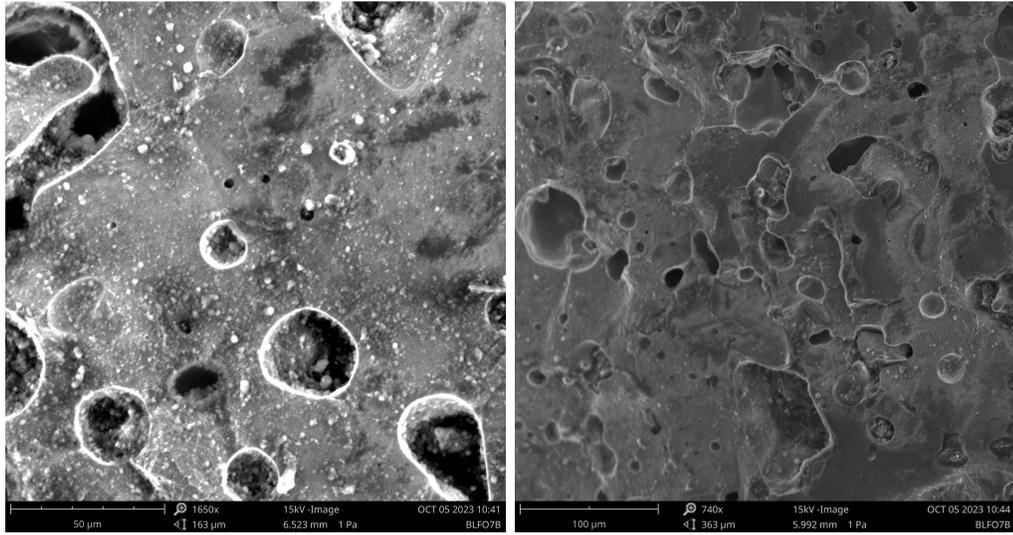
Tabla 4.13: Proporción atómica según análisis químico figura 4.49.a.

Elemento	Concentración atómica	Proporción real
Oxígeno (O)	57,58	60
Hierro (Fe)	16,93	20
Bario (Ba)	23,84	19
Lantano (La)	1,65	1

Tabla 4.14: Proporción atómica según análisis químico figura 4.49.b.

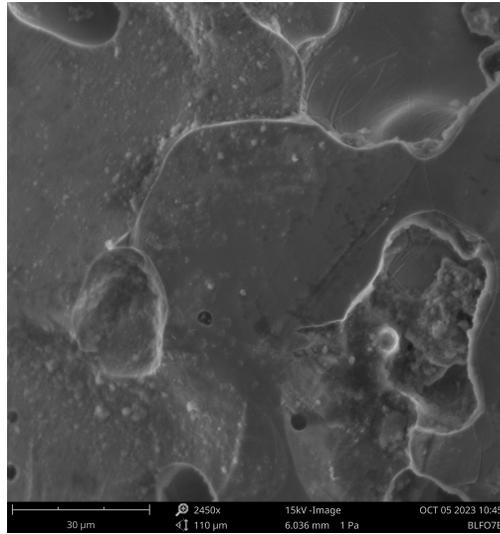
Elemento	Concentración atómica	Proporción real
Oxígeno (O)	38,20	60
Hierro (Fe)	22,85	20
Bario (Ba)	35,85	19
Lantano (La)	3,09	1

Finalmente se observa la fractura de la muestra BLFO 7.2 generada luego del análisis DRX. Desde las imágenes 4.50 se contemplan los bordes de grano y poros, esto indica que la fractura fue transgranular, es decir, que atraviesa los granos. Este tipo de fractura concuerda con los factores ambientales del evento, puesto que ocurrió a temperatura ambiente.



(a)

(b)



(c)

Figura 4.50: Fractura muestra BLFO 7.2

Capítulo 5

Conclusiones y comentarios

Como conclusión del trabajo de investigación, se cumplen los objetivos planteados. El material BLFO es caracterizado según su comportamiento creep, sometiéndolo a ensayos creep a diferentes esfuerzos y temperaturas, se compara la estructura y microestructura de las muestras antes y después de las pruebas. Si bien no es posible definir numéricamente el comportamiento creep de BLFO debido a su inestabilidad estructural, se tiene una noción del rango en que este cambia su estructura interna.

Entre los resultados de termofluencia, se registran tasas de deformación negativa en cuatro ocasiones, en el ensayo 20MPa-800°C, 30MPa-700°C, 40MPa-700°C y 40MPa-800°C. Debido a la metodología utilizada para la recopilación de datos se omiten porcentajes de deformación en ciertos periodos de tiempo, por lo que es posible que se presentara este comportamiento en otras oportunidades. Estos valores suponen un comportamiento inestable del material, puesto que ante una compresión debería comprimirse, en cambio el strain rate negativo obtenido, indica que la pieza se expande. Se descarta que este comportamiento sea producto de la temperatura, ya que, varía en bajas magnitudes y por ende la deformación térmica para todas las pruebas es despreciable. Luego, las tasas de deformación obtenidas se utilizan para calcular el exponente creep y energía de activación, obteniendo valores negativos para ambos factores, estos son resultados incoherentes desde los cuales no es posible determinar el mecanismo creep presente.

Los ensayos de termofluencia realizados por un periodo de 3 horas muestran un comportamiento estable del material para todos los casos, no obstante, de haber continuado el estudio con esta metodología, se llegarían a conclusiones incorrectas acerca del comportamiento del material. Se demuestra que el material es inestable a perturbaciones creep gracias a los resultados de los ensayos de 24 horas.

Los resultados de difracción de rayos X mostraron que aquellas muestras que no fueron expuestas a ensayos creep, poseen microestructura cúbica y grupo espacial 221, aprobando el método sol-gel y la fabricación del material por parte de la estudiante. La muestra BLFO

7.2 evidencia un cambio considerable en su estructura, esto se atribuye a la gran cantidad de ensayos creep aplicados y al tratamiento térmico para la visualización de granos. En el análisis estructural de la muestra BLFO 1.1 también se muestra la aparición de una segunda fase. Sin embargo, para ninguna de las muestras mencionadas fue posible determinar el sistema cristalino de manera completa, ya que algunos peaks no se logran vincular con los patrones de la base de datos utilizada, es por ello que se propone un par de candidatos para cada muestra. La presencia de una segunda fase apoya los resultados numéricos de n y Q , pues no es factible calcular estos factores si el material sufre cambios estructurales.

Las imágenes generadas por SEM, muestra que los ejemplares sufrieron microfracturas por expansión térmica, y los análisis químicos corroboran la presencia de fases diferentes a la fase base, específicamente granos con alto porcentaje de lantano. De acuerdo a estos resultados el candidato más acertado corresponde al óxido de lantano, puesto que es un compuesto de alta densidad que explicaría la expansión de las muestras. Es posible que exista más de una nueva fase, y para determinar su composición química es necesario recurrir a otro tipo de procedimientos y herramientas.

En conjunto los resultados demuestran que el material se encuentra en un estado metaestable, puesto que al exponerse a un rango de 20MPa a 40MPa de esfuerzo y 700°C a 900°C de temperatura, sufre cambios estructurales, llegando a una nueva estabilidad al final de los ensayos. Se propone el uso de BLFO en rangos operativos menores, los cuales coinciden con SOFC de bajas temperaturas, que trabajan entre 500°C y 750°C, de igual manera se aplicaría en el rango con mayor conductividad eléctrica (figura 2.8.b). Para futuras investigaciones, se sugiere un estudio específico de las condiciones de temperatura y esfuerzo en las que el comportamiento de BLFO sea estable y no ocasione aparición de una segunda fase, debido a que el material es altamente resistente a esfuerzo y temperaturas sin llegar a la fractura.

Durante el desarrollo del trabajo, surgieron algunas problemáticas en las actividades, que ralentizaron el proceso investigativo, tales como el lijado de muestras. Por ello es recomendable mecanizar este procedimiento de lijado y fabricación de polvos, ya que, moler los polvos a mano, genera cambios significativos en la caracterización de muestras. Si bien se registraron las instancias más importantes de los ensayos, sería mucho más beneficioso para el estudio conocer el comportamiento o porcentaje de deformación del material durante todo el proceso, para ello es recomendable mejorar las condiciones de almacenamiento del equipo en el Laboratorio de Mecánica, o utilizar un programa diferente a Istra4D. Además, realizar análisis químico y de fluorescencia a los polvos precursores ayudaría a prevenir la presencia de contaminantes que puedan afectar el comportamiento del material.

Bibliografía

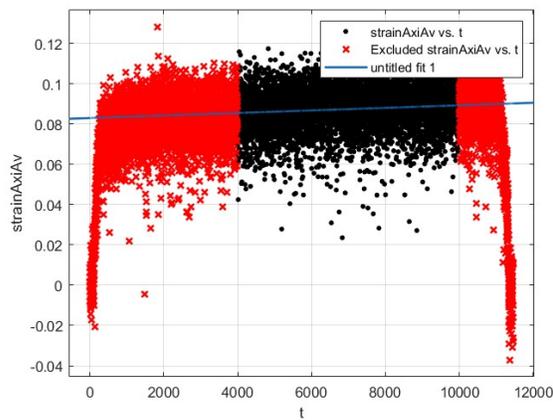
- [1] Foster, S., Elzinga, D. El papel de los combustibles fósiles en un sistema energético sostenible. Naciones Unidas, Crónica ONU. <https://www.un.org/es/chronicle/article/el-papel-de-los-combustibles-fosiles-en-un-sistema-energetico-sostenible> [Consultado: 07/06/2023].
- [2] IEA, Global CO2 emissions from energy combustion and industrial processes, 1900-2022, IEA, Paris Licence: CC BY 4.0
- [3] UnADM, División de Ciencias de la Salud, Biológicas y Ambientales. Introducción a las celdas de combustible.
- [4] Akbari-Fakhrabadi, A., Fábrega, G., Ochoa. P., Meruane, V., Valenzuela, P., Gacitúa, W.(2023). Effect of La³⁺ and Nb⁵⁺ on structural and mechanical properties of BaFeO. Journal of the European Ceramic Society.
- [5] Manyén-Mondragón, R. (2011). Celdas de combustible de Óxido Sólido...¿Una de las soluciones al problema energético?, Ide@s CONCYTEG, 6(72), pp 647-661.
- [6] Cervantes, C., Mora, J., Valdes, C., Gonzales, A. (2022). Celdas de combustible SOFC para Aprovechamiento de Gas Natural y Biogás, Universidad ECCI, Bogotá D.C, Colombia, pp 42.
- [7] Askeland, D. R. (2010). The science and engineering of materials. Monterey, CA: Brooks/Cole Engineering Division.
- [8] Mongonon, Pat L. Ciencia de los materiales: selección y diseño. Pearson Education, México 2001.
- [9] Evans, R.W. & Wilshire, B. (1993). Introduction to Creep. Department of Materials Engineering, University College, Swansea.
- [10] Ashcy, M. F., Jones, D. R. (2012). Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications, and Desing.
- [11] Blanco, M. C., Fuertes, V. C., & Carbonio, R. E. (2015). Hablemos de Perovskitas.
- [12] Vargas, R. A., Chiba, R., Andreoli, M., Seo, E. S. M. (2007). Síntese e caracterização dos pós de Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ e La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}FeyO₃.
- [13] Chen, D., Chen, C., Dong, F., Shao, Z., & Ciucci, F. (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*, 250, 188-195.
- [14] Dong, F., Chen, D., Chen, Y., Zhao, Q., Shao, Z.(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*
- [15] Liu, H., Zhu, K., Liu, Y., Li, W., Cai, L., Zhu, X., Cheng, M., Yang W.(2018). Structure and electrochemical properties of cobalt-free perovskite cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.*Electrochimica Acta*.
- [16] Yan, L., Ding, H., Zhu, Z., & Xue, X. (2011). Investigation of cobalt-free perovskite Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-δ} as a cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 196(22), 9352-9355.
- [17] Bae, H., Singh, B., Mathur, L., Hoon Joo, J., Songn, S. (2021). Defect Structure, Transport Properties, and Chemical Expansion in Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-δ}. *J. Electrochem.*
- [18] Chen, C., Chen, D., Gao, Y., Shao, Z., & Ciucci, F. (2014). Computational and experimental analysis of Ba_{0.95}La_{0.05}FeO_{3-δ} as a cathode material for solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(34), 14154-14163.
- [19] Anilbhaizalavadiya, S., Akbari, A., Meruane, V. (2022). Fabrication and Mechanical characterization of $Ba_{1-X}La_XFe_{1-Y}Nb_YO_{3-(0 \leq X \text{ AND } Y \leq 0.1)}$ MIEC Perovskites. *Universidad de Chile*.
- [20] Mosqueta, E., Rosas, N., Debut, A., Guerrero, V. H. (2015). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Dióxido de Titanio Obtenidas por el Método de Sol-Gel. *Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Materiales, Laboratorio de Materiales Cerámicos, Quito, Ecuador*
- [21] Aparicio, M. E., Carbajal, G.(2010). Utilidad de la difracción de rayos en las nanociencias. *Centro de Nanociencias y Nanotecnología. Universidad Nacional Autónoma de México*.
- [22] López, E., López, R., Dorado, R., Días, F. Aplicación de correlación digital de imágenes para el análisis de problemas de contacto. *Asociación Española de Ingeniería Mecánica*.
- [23] Bing, P. (2018). Digital image correlation for surface deformation measurement. *Meas. Sci. Technol.* 29 082001.

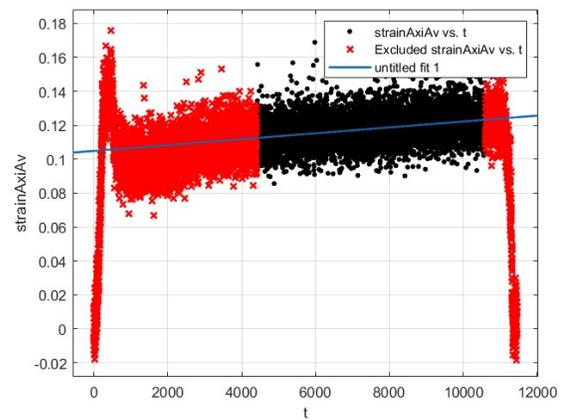
Anexos

Anexo A: Obtención de tasa de deformación

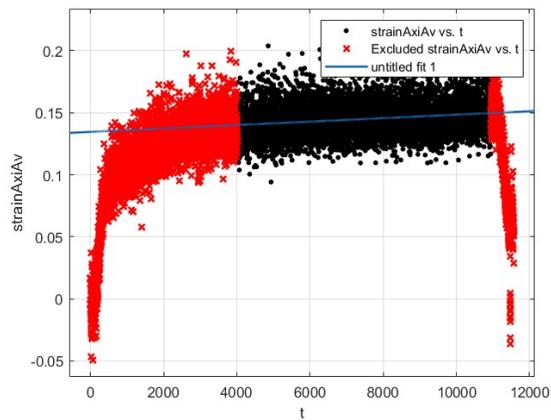
Se presenta la selección de datos para el cálculo de strain rate en Matlab con la herramienta *Curve Fitter*.



(a) Creep 25MPa-800°C.

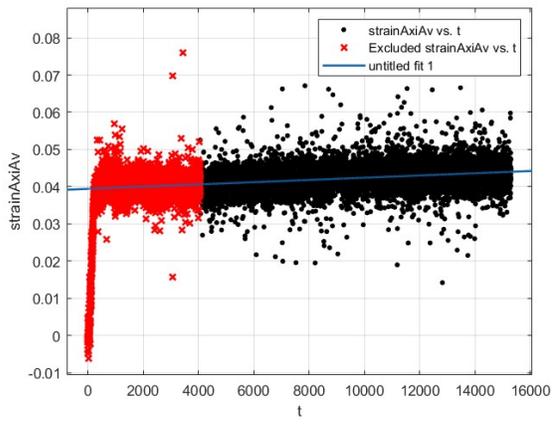


(b) Creep 25MPa-900°C.

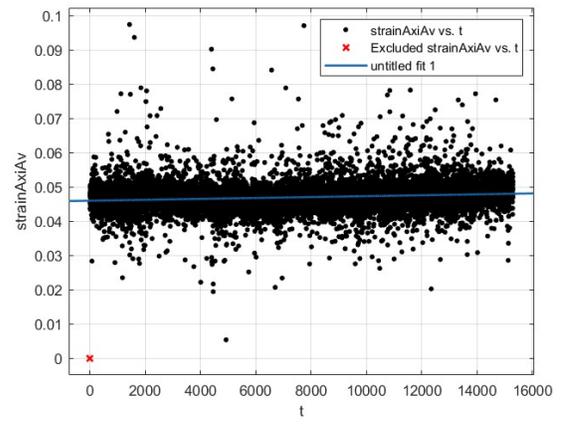


(c) Creep 30MPa-850°C.

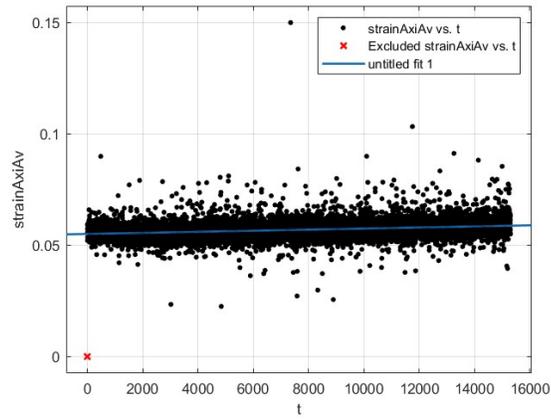
Figura 5.1: Ensayo de 3 horas.



(a) Parte 1.

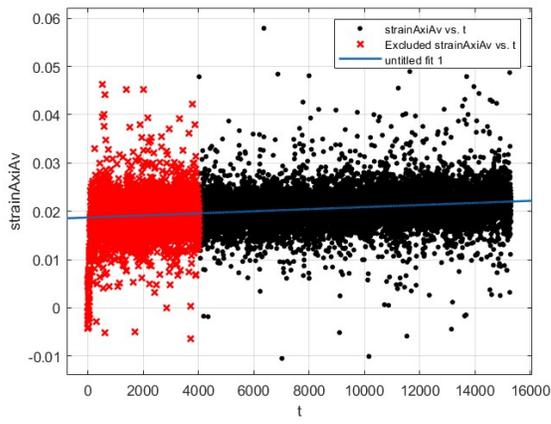


(b) Parte 2.

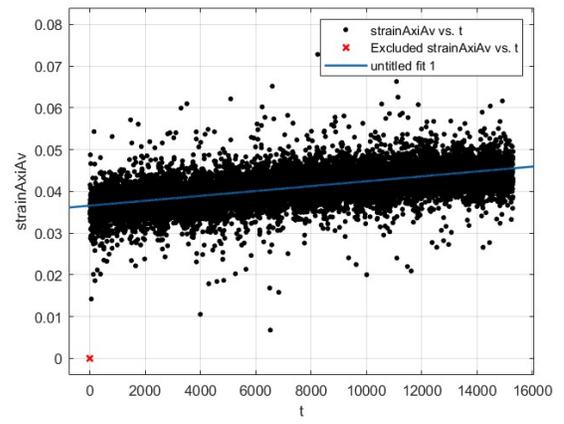


(c) Parte 3.

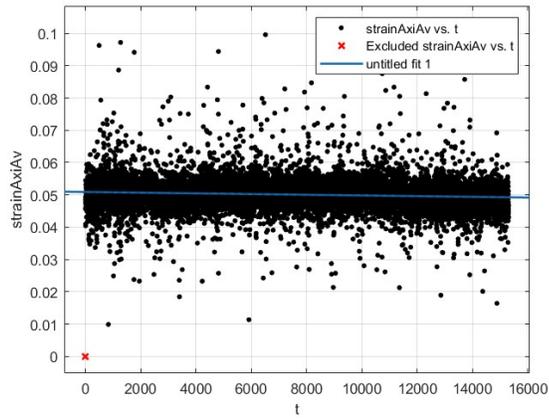
Figura 5.2: Ensayo de 24 horas a 20MPa-700°C.



(a) Parte 1.

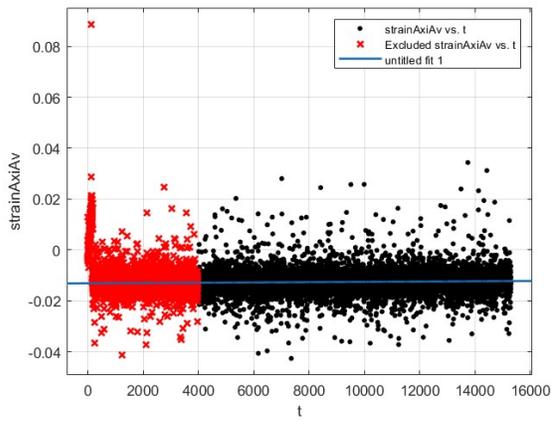


(b) Parte 2.

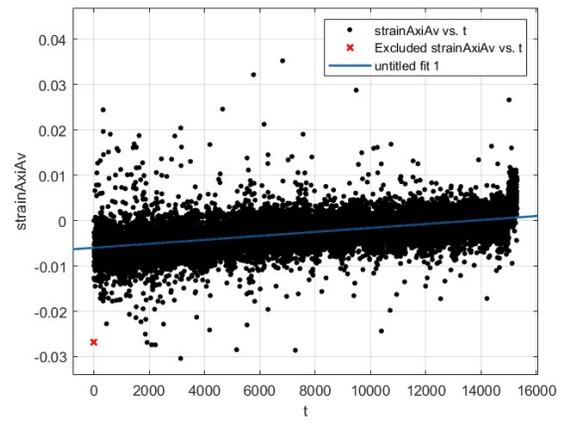


(c) Parte 3.

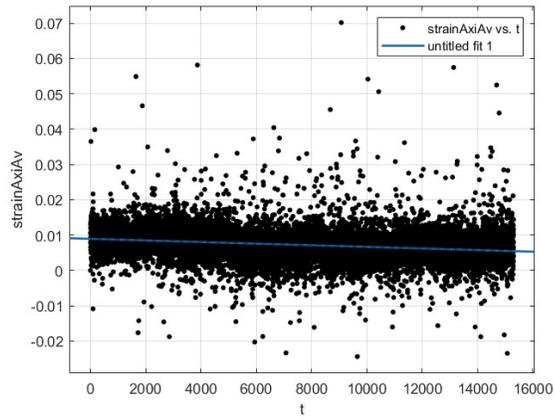
Figura 5.3: Ensayo de 24 horas a 30MPa-700°C.



(a) Parte 1.

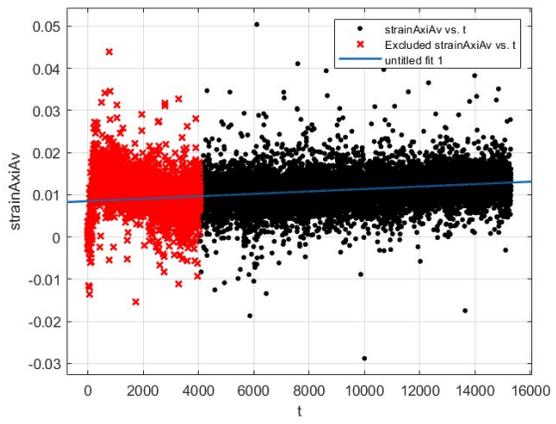


(b) Parte 2.

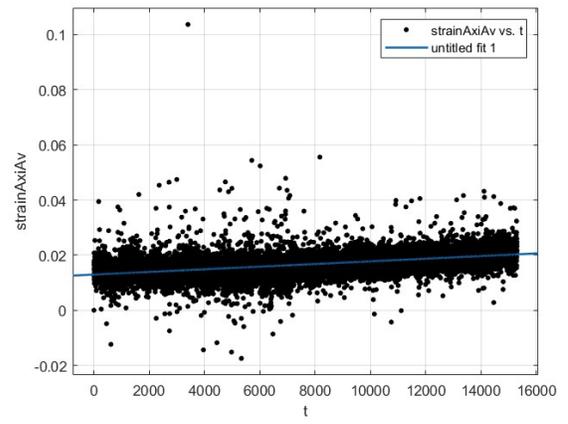


(c) Parte 3.

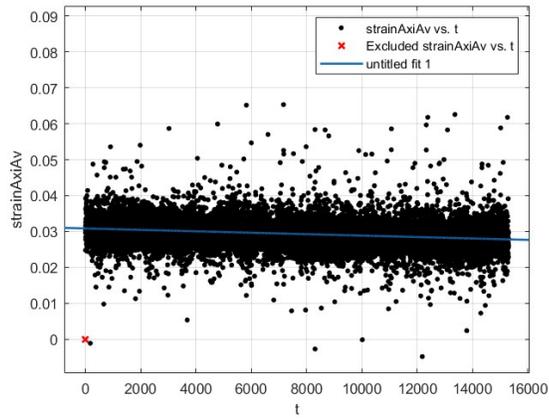
Figura 5.4: Ensayo de 24 horas a 40MPa-700°C.



(a) Parte 1.

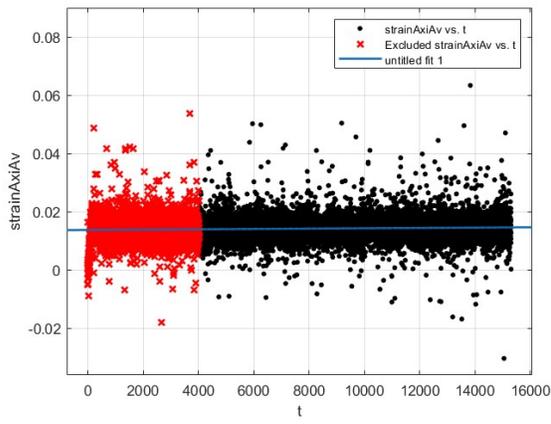


(b) Parte 2.

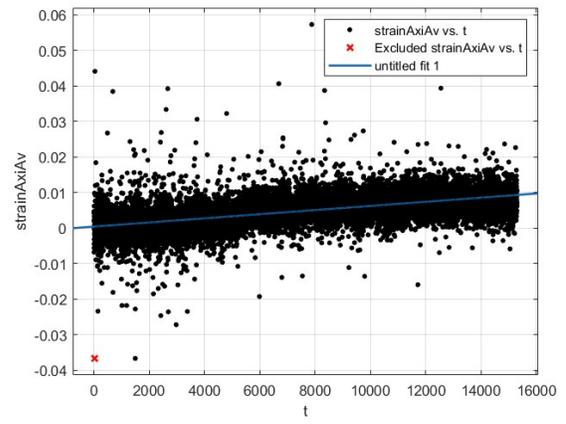


(c) Parte 3

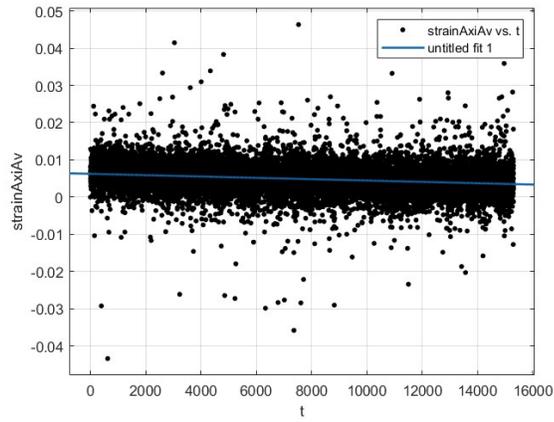
Figura 5.5: Ensayo de 24 horas a 20MPa-700°C.



(a) Parte 1.

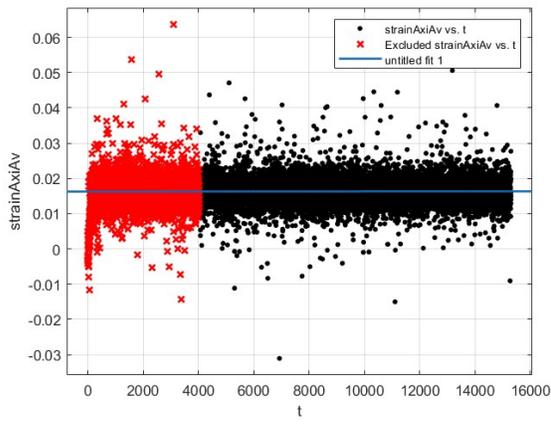


(b) Parte 2.

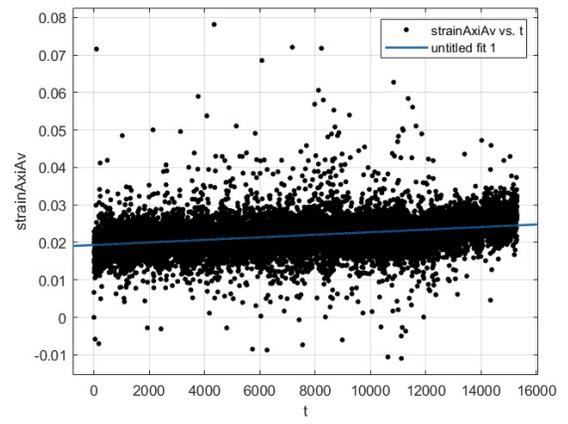


(c) Parte 3.

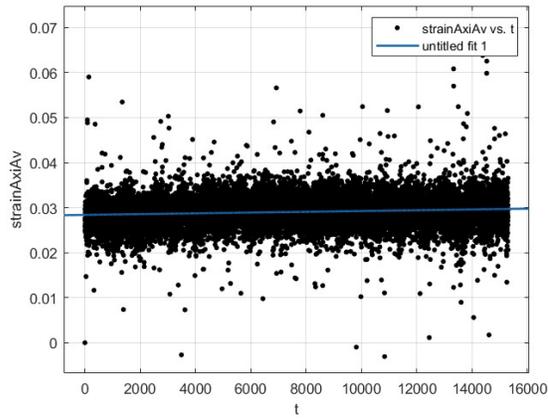
Figura 5.6: Ensayo de 24 horas a 30MPa-700°C.



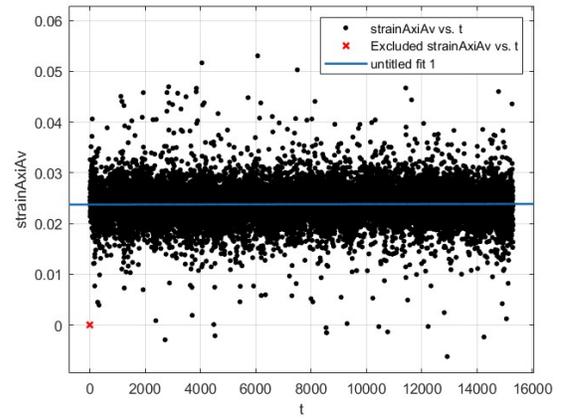
(a) Parte 1.



(b) Parte 2.

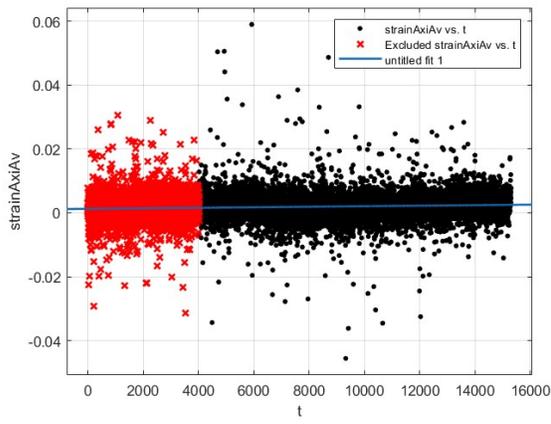


(c) Parte 3.

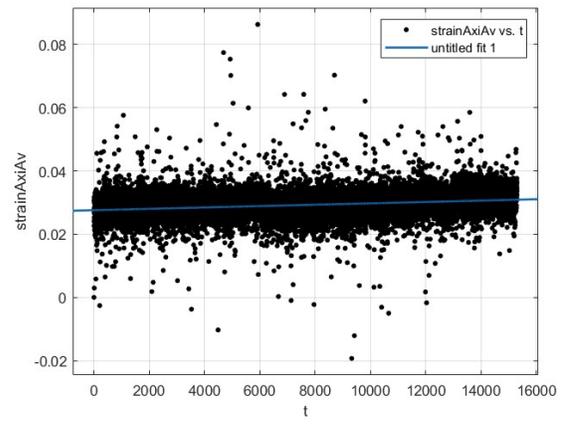


(d) Parte 4.

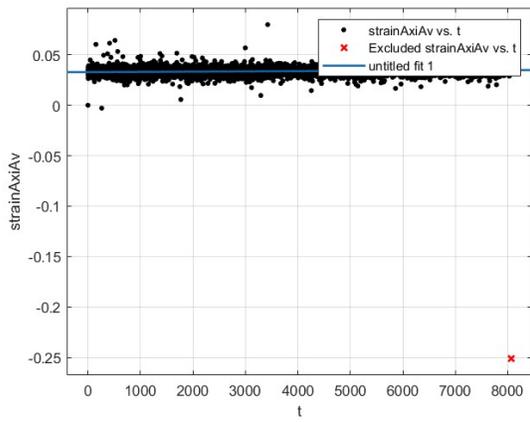
Figura 5.7: Ensayo de 24 horas a 40MPa-700°C.



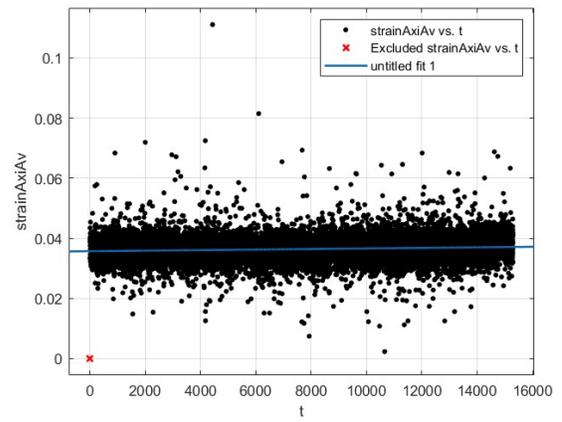
(a) Parte 1.



(b) Parte 2.

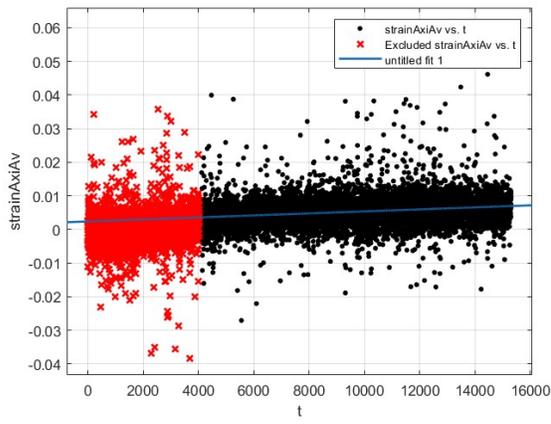


(c) Parte 3.

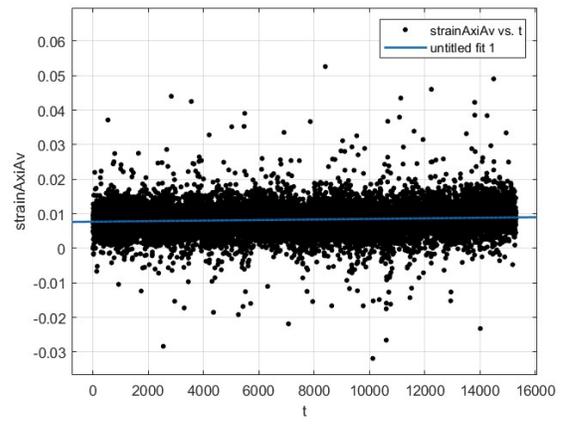


(d) Parte 4.

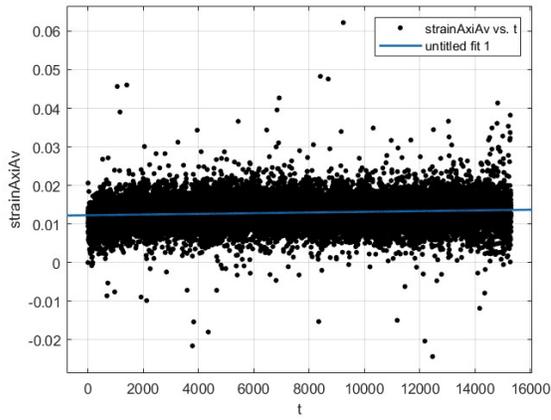
Figura 5.8: Ensayo de 24 horas a 20MPa-700°C.



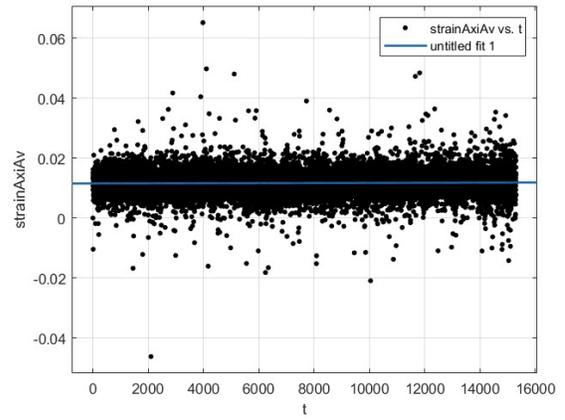
(a) Parte 1.



(b) Parte 2.

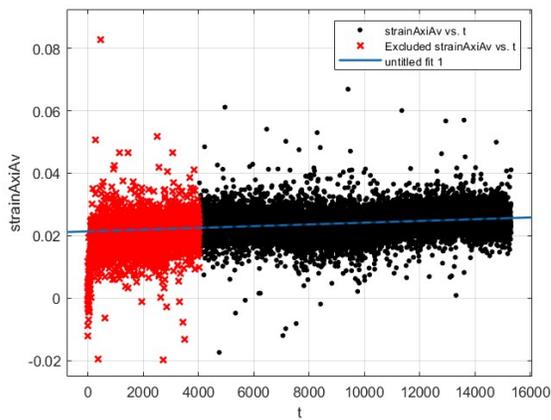


(c) Parte 3.

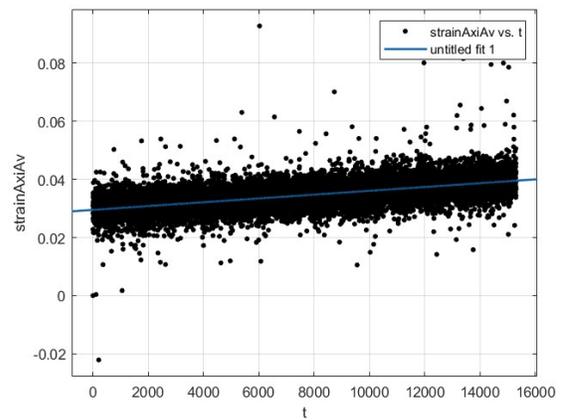


(d) Parte 4.

Figura 5.9: Ensayo de 24 horas a 30MPa-700°C.



(a) Parte 1.



(b) Parte 2.

Figura 5.10: Ensayo de 24 horas a 40MPa-700°C.

Anexo B: Deformación térmica y deformación creep

$$\varepsilon_{termofluencia} = \varepsilon_{total} - \varepsilon_{térmica} \quad (5.1)$$

$$\varepsilon_{térmica} = \alpha \cdot (T - T_0) \quad (5.2)$$

En donde α corresponde al coeficiente de expansión térmica, cuyo valor es $42 \cdot 10^{-6} [^{\circ}C^{-1}]$ entre $550^{\circ}C$ a $850^{\circ}C$ [4].

Anexo C: Resultados de análisis químicos en SEM

Tabla 5.1: Análisis químico puntual para muestra BLFO 0.2 desde figura 5.10.a.

Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	51.47	14.12
56	Ba L	Barium	26.59	62.64
26	Fe K	Iron	20.38	19.52
57	La	Lanthanum	1.56	3.72

Tabla 5.2: Análisis químico puntual para muestra BLFO 0.2 desde figura 5.10.b.

Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	64.43	17.56
56	Ba L	Barium	34.66	81.07
26	Fe K	Iron	0.56	0.53
57	La	Lanthanum	0.35	0.83

Tabla 5.3: Análisis químico puntual para muestra BLFO 7.2 desde figura 4.49.a.

Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	57.58	17.16
56	Ba L	Barium	23.84	60.97
26	Fe K	Iron	16.93	17.60
57	La	Lanthanum	1.65	4.27

Tabla 5.4: Análisis químico puntual para muestra BLFO 7.2 desde figura 4.49.b.

Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.	Weight Conc.
8	O	Oxygen	38.20	8.44
56	Ba L	Barium	35.85	68.00
26	Fe K	Iron	22.85	17.62
57	La	Lanthanum	3.09	5.93